



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS**  
**CENTRO DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS**  
**PÓS-GRADUAÇÃO EM AGRICULTURA E AMBIENTE**



**DRIÉLLE APARECIDA DE FREITAS**

**Adsorção de Tiametoxam em Caldo de Cana-de-Açúcar (*Saccharum spp*) por  
Carvão Ativado Nanomodificado e Determinação por Cromatografia Líquida de  
Alta Eficiência (CLAE-DAD)**

**ARARAS, SP**

**2019**



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS  
CENTRO DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS  
PÓS-GRADUAÇÃO EM AGRICULTURA E AMBIENTE



**DRIÉLLE APARECIDA DE FREITAS**

**Adsorção de Tiametoxam em Caldo de Cana-de-Açúcar (*Saccharum spp*) por  
Carvão Ativado Nanomodificado e Determinação por Cromatografia Líquida de  
Alta Eficiência (CLAE-DAD)**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Agricultura e Ambiente da Universidade Federal de São Carlos, *campus* Centro de Ciências Agrárias para obtenção do título de Mestre em Ciências.

**Orientadora:** Profa. Dra. Roberta Cornélio Ferreira Nocelli

**Coorientadora:** Profa. Dra. Elma Neide Vasconcelos Martins Carrilho

**ARARAS, SP**

**2019**

Aparecida de Freitas, Drielle

Adsorção de Tiametoxam em Caldo de Cana-de-Açúcar (*Saccharum spp*)  
por Carvão Ativado Nanomodificado e Determinação por Cromatografia  
Líquida de Alta Eficiência (CLAE-DAD) / Drielle Aparecida de Freitas. --  
2019.

60 f. : 30 cm.

Dissertação (mestrado)-Universidade Federal de São Carlos, campus  
Araras, Araras

Orientador: Roberta Ferreira Nocelli

Banca examinadora: Bruno Campos Janegitz, Marcos Yassuo Kamogawa

Bibliografia

1. Inseticida. 2. Adsorção. 3. CLAE-DAD. I. Orientador. II.  
Universidade Federal de São Carlos. III. Título.

Ficha catalográfica elaborada pelo Programa de Geração Automática da Secretaria Geral de Informática (SIn).

DADOS FORNECIDOS PELO(A) AUTOR(A)

Bibliotecário(a) Responsável: Maria Helena Sachi do Amaral – CRB/8

7083



---

**Folha de Aprovação**

---

Assinaturas dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a Defesa de Dissertação de Mestrado da candidata Driéle Aparecida de Freitas, realizada em 06/06/2019:

---

Profa. Dra. Roberta Cornélio Ferreira Nocelli  
UFSCar

---

Profa. Dra. Elma Neide Vasconcelos Martins  
UFSCar

---

Prof. Dr. Bruno Campos Janegitz  
UFSCar

---

Prof. Dr. Marcos Yassuo Kamogawa  
ESALQ/USP

## **DEDICATÓRIA**

À minha família, meus maiores exemplos.

Ao Antônio, meu eterno companheiro.

À minha filha Lisbela, o amor, a graça e a beleza da minha vida.

## AGRADECIMENTOS

Meus agradecimentos são os mais sinceros e profundos por todas as vivências experimentadas e a todos que cruzaram meu caminho durante essa trajetória e, por isso, agradeço:

À Deus primeiramente, pela graça da vida e bênçãos recebidas, além de amparar e acalmar meu coração em todos os momentos.

À professora doutora Roberta Cornélio Ferreira Nocelli pelas orientações recebidas, tanto profissionais como pessoais e por todos momentos compartilhados.

À professora doutora Elma Neide Vasconcelos Martins Carrilho pelas orientações recebidas, tanto profissionais como pessoais e pela enriquecedora vivência compartilhada durante essa trajetória tão importante e difícil. Para sempre serei imensamente grata por tudo que fez por mim. Muito obrigada, professora.

Aos membros da banca examinadora, pelo interesse e disponibilidade.

À Universidade Federal de São Carlos presente no Centro de Ciências Agrárias pelas estruturas proporcionadas e aos seus funcionários, desde a portaria à diretoria.

Ao Programa de pós-graduação em Agricultura e Ambiente (PPGAA) pela oportunidade de aprimorar meus conhecimentos e formação. Muito obrigada às secretárias também, que são fundamentais à organização e caminhar do programa.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela concessão da bolsa de estudos. Muito obrigada.

Aos colegas que cruzaram meu caminho durante as disciplinas, cursos, congressos, laboratórios e que de certa forma contribuíram para minha formação. Foram muitos e aos especiais, fica o meu obrigada, jamais esquecerei de vocês.

Às minhas amigas e aos meus amigos que sempre estão comigo e por mim, seja como for. Mariana, Barbara e Beatriz, como são belas as nossas companhias. Obrigada!

A todos os professores e educadores que me mostraram o poder de transformação através do conhecimento científico e paixão verdadeira pelo exercer da docência.

Aos alunos do Laboratório de Materiais Poliméricos e Biossorbentes (Lab-MPB) que lá desenvolvem seus trabalhos e que muito me ensinaram e ajudaram. Obrigada à

equipe da professora Roselena Faez, vocês são demais! Um agradecimento especial à Priscila Milani, pela amizade e ajuda durante meus desafios no mestrado e também à Julia Adorno Barbosa, que compartilhou comigo seus aprendizados tanto com os equipamentos do laboratório quanto sobre seu trabalho, sem isso e a ajuda dela, meu trabalho não teria tido essa proporção. Serei imensa e eternamente grata!

À professora doutora Roselena Faez pela concessão do uso de materiais e equipamentos do Lab-MPB.

Aos técnicos do Laboratório de Ensino de Química UFSCar/Araras, Yves, Leonardo e Humberto pelos auxílios oferecidos durante as análises de Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier e Espectroscopia de UV-Vis.

Em especial, à minha filha Lisbela, quem tanto amo e dedico todo meu amor e vida e que foi carinhosamente paciente, cuidadora e amiga durante os meses de mestrado, além de ser genuinamente gentil. Obrigada por tanto me ensinar, filha. Te amo para sempre.

Ao meu companheiro de vida Antônio, presente em todos os meus momentos de alegrias e tristezas, além de não deixar que eu perca minha essência. Obrigada, meu amor.

Aos meus pais que tanto me incentivaram e incentivam a buscar novos conhecimentos e ao meu irmão pela coragem de seguir seu sonho de realizar-se. Eles são as melhores pessoas desse mundo. Todo meu amor a vocês!

Aos meus sogros que tanto me ajudaram e ajudam com os cuidados de minha filha. Obrigada.

E todos aqueles que direta ou indiretamente contribuíram para a realização dessa etapa importante em minha vida, o meu muito obrigado.

*“Seja a mudança que deseja ver no mundo”*

Mahatma Gandhi



## SUMÁRIO

---

	<b>Página</b>
LISTA DE FIGURAS	i
LISTA DE TABELAS E QUADRO	iii
LISTA DE EQUAÇÕES	v
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS	vii
RESUMO	viii
ABSTRACT	ix
<b>1. INTRODUÇÃO</b>	<b>1</b>
<b>2. OBJETIVOS</b>	<b>3</b>
2.1. Objetivos específicos	3
<b>3. EMBASAMENTO TEÓRICO</b>	<b>4</b>
<b>3.1. Cana-de-açúcar</b>	<b>4</b>
3.1.1. Aspectos Gerais	4
3.1.2. Caldo de cana-de-açúcar	6
<b>3.2. Agrotóxicos</b>	<b>7</b>
3.2.1. Definição	7
3.2.2. Utilização de agrotóxicos no Brasil	7
3.2.3. Classificação dos agrotóxicos	8
3.2.4. Tiametoxam	9
3.2.4.1. Toxicidade do tiametoxam	10
<b>3.3. Cromatografia líquida de alta eficiência com detecção por arranjo de diodos (CLAE-DAD)</b>	<b>12</b>
3.3.1. Aspectos gerais	12
3.3.2. Determinação de agrotóxicos por CLAE-DAD	13
3.3.3. Tratamento de amostras para CLAE-DAD	14
3.3.4. Parâmetros de validação de método analítico	15
3.3.4.1. Seletividade	15
3.3.4.2. Efeito matriz	15
3.3.4.3. Linearidade	15
3.3.4.4. Limite de detecção (LD) e Limite de quantificação (LQ)	15
3.3.4.5. Tendência/Recuperação	16
3.3.5.6. Precisão/Repetibilidade	16
<b>3.4. Sorção por carvão ativado nanomodificado</b>	<b>16</b>
3.4.1. Sorção	16
3.4.2. Carvão ativado como adsorvente	18

3.4.3. Carvão ativado nanomodificado	19
3.4.4. Caracterização de materiais adsorventes	20
3.4.5. Isotermas de adsorção	21
3.4.6. Cinética de adsorção	23
<b>4. MATERIAL E MÉTODOS</b>	<b>25</b>
<b>4.1. Padrão TMX</b>	<b>25</b>
<b>4.2. Preparo de soluções</b>	<b>26</b>
<b>4.3. Aquisição das amostras</b>	<b>27</b>
<b>4.4. Condições cromatográficas operacionais</b>	<b>27</b>
<b>4.5. Parâmetros de validação do método analítico</b>	<b>28</b>
4.5.1. Seletividade	28
4.5.2. Efeito matriz	29
4.5.3. Linearidade	29
4.5.4. Limite de detecção (LD) e Limite de quantificação (LQ)	29
4.5.5. Tendência/Recuperação	30
4.5.6. Precisão/Repetibilidade	31
<b>4.6. Síntese de carvão ativado nanomodificado</b>	<b>31</b>
<b>4.7. Cinética de adsorção</b>	<b>32</b>
<b>4.8. Teste de capacidade de sorção do CA-NP para TMX e TMX-PF</b>	<b>33</b>
<b>4.9. Caracterização do carvão ativado nanomodificado</b>	<b>33</b>
4.9.1. Difração de raios X (DRX)	33
4.9.2. Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)	34
4.9.3. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	34
<b>5. RESULTADOS E DISCUSSÃO</b>	<b>35</b>
<b>5.1. Validação do método cromatográfico</b>	<b>35</b>
5.1.1. Seletividade	35
5.1.2. Efeito matriz	36
5.1.3. Linearidade	37
5.1.4. Limite de detecção (LD) e Limite de quantificação (LQ)	37
5.1.5. Tendência/Recuperação	37
5.1.6. Precisão/Repetibilidade	38
<b>5.2. Sorção por carvão ativado nanomodificado</b>	<b>39</b>
5.2.1. Estudo do efeito do tempo de contato do TMX com o CA-NP em caldo	39
5.2.2. Teste de capacidade de sorção do CA-NP para TMX e TMX-PF	41

5.2.3. Caracterização do carvão ativado nanomodificado	44
5.2.3.1. Difração de raios X (DRX)	45
5.2.3.2. Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)	47
5.2.3.3. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	48
<b>6. CONCLUSÕES</b>	<b>49</b>
<b>7. SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS</b>	<b>50</b>
<b>8. REFERÊNCIAS</b>	<b>51</b>
<b>9. ANEXOS</b>	<b>60</b>

## LISTA DE FIGURAS

	Pág.
<b>Figura 1</b> Imagem de planta de cultura cana-de-açúcar ( <i>Saccharum officinarum</i> )	4
<b>Figura 2</b> Áreas de cultivo de cana-de-açúcar mapeadas por imagens de satélite	5
<b>Figura 3</b> Esquema de um cromatógrafo a líquido de alta eficiência.	12
<b>Figura 4</b> Esquema do detector de arranjo de diodos – DAD	13
<b>Figura 5</b> Representação da célula unitária de magnetita	19
<b>Figura 6</b> Possíveis formas de isotermas de adsorção	21
<b>Figura 7</b> Aspecto granulométrico do TMX-PF	26
<b>Figura 8</b> Carvão ativado nanomodificado ou CA-NP	26
<b>Figura 9</b> Amostras de caldo de cana-de-açúcar	27
<b>Figura 10</b> Esquema empregado na síntese de carvão ativado nanomodificado	32
<b>Figura 11</b> Cromatogramas dos perfis de TMX em 254 nm na (A) ausência e (B) presença da matriz caldo de cana	35
<b>Figura 12</b> Cromatogramas dos perfis de TMX-PF (TMX-I) em 254 nm na (A) ausência e (B) presença da matriz caldo de cana	35
<b>Figura 13</b> Cromatograma do (A) eluente, (B) caldo <i>in natura</i> a 254 nm, (C) caldo de cana misturado a CA-NP, a 254 nm e (D) do eluente misturado a CA-NP, a 254 nm	36
<b>Figura 14</b> Curvas analíticas de TMX obtidas na (A) ausência e (B) presença da matriz caldo de cana	36
<b>Figura 15</b> Cromatogramas dos perfis de (A) 13 mg L <sup>-1</sup> de TMX-PF e (B) 0,45 mg L <sup>-1</sup> de TMX-PF em caldo de cana pós sorção por 50 mg de carvão ativado nanomodificado (CA-NP) em 254 nm	39
<b>Figura 16</b> Gráfico de cinética de sorção de 11,8 mg L <sup>-1</sup> de tiametoxam (TMX), em 40 mL de caldo de cana, por 100 mg de carvão ativado nanomodificado (CA-NP)	40
<b>Figura 17</b> Isoterma de adsorção de tiametoxam (TMX) por carvão ativado nanomodificado (CA-NP) em caldo de cana e os modelos teóricos de D-R, SIPS, Freundlich e Langmuir ajustados aos dados experimentais, n = 3	41
<b>Figura 18</b> Isoterma de adsorção de inseticida tiametoxam (TMX-PF) por carvão ativado nanomodificado (CA-NP) em caldo de cana	42

ajustada aos modelos de Langmuir, Freundlich, SIPS e D-R,  
n = 3

- Figura 19** Carvão ativado nanomodificado (CA-NP) sem (A) e com (B) ação de um ímã de neodímio 45
- Figura 20** Caldo de cana de açúcar em carvão ativado nanomodificado (CA-NP) sem (A) e com (B) ação de um ímã de neodímio, por 1 min 45
- Figura 21** Difratoograma de raios X de carvão ativado (CA) e nanocompósito magnético de carvão ativado e magnetita (CA-NP) 45
- Figura 22** Espectro de FTIR de carvão ativado (CA) e nanocompósito magnético de carvão ativado (CA-NP) 47
- Figura 23** Microscopia eletrônica de varredura de CA-NP (nanocompósito magnético de carvão ativado) com magnitudes (A) 2000x e (B) 5000x 48

## LISTA DE TABELAS E QUADRO

	Pág.
<b>Tabela 1</b> Composição da cana-de-açúcar e sólidos solúveis no caldo.	<b>6</b>
<b>Quadro 1</b> Classificação dos agrotóxicos quanto à toxicidade humana.	<b>9</b>
<b>Tabela 2</b> Características e propriedades químicas do TMX.	<b>10</b>
<b>Tabela 3</b> Exemplo de critério de aceitação para recuperação. ppb = partes por bilhão.	<b>16</b>
<b>Tabela 4</b> Potencialidades de CA-NP como material adsorvente de diferentes compostos orgânicos. CAs: diferentes carvões ativados.	<b>20</b>
<b>Tabela 5</b> Características do padrão TMX utilizado nesse trabalho.	<b>25</b>
<b>Tabela 6</b> Características do agrotóxico comercial TMX-PF Actara 250 WG®.	<b>25</b>
<b>Tabela 7</b> Condições cromatográficas utilizadas durante o desenvolvimento e aplicação do método.	<b>28</b>
<b>Tabela 8</b> Quantificação (média $\pm$ desvio padrão) de TMX na presença e ausência de caldo de cana de açúcar em estudos de efeito matriz. n = 3.	<b>37</b>
<b>Tabela 9</b> Resultados de linearidade das curvas analíticas de TMX na ausência e presença da matriz caldo de cana.	<b>37</b>
<b>Tabela 10</b> Valores de recuperação (tendência) obtidos com padrão analítico de TMX, em eluente.	<b>38</b>
<b>Tabela 11</b> Valores de recuperação (tendência) obtidos com padrão de TMX em matriz de caldo de cana. n = 3.	<b>38</b>
<b>Tabela 12</b> Teores de TMX determinados na presença da matriz de caldo de cana. n = 3.	<b>38</b>
<b>Tabela 13</b> Testes de adição de analito (TMX) e recuperação na ausência e presença da matriz caldo de cana.	<b>39</b>
<b>Tabela 14</b> Dados de cinética de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem da sorção de 11,8 mg L <sup>-1</sup> de tiametoxam (TMX) em 40 mL de caldo de cana, por 100 mg de carvão ativado nanomodificado (CA-NP). n = 3; q <sub>exp</sub> = 4,45 mg g <sup>-1</sup> .	<b>40</b>
<b>Tabela 15</b> Valores da capacidade de sorção experimental (CS <sub>exp</sub> ), parâmetros de isothermas e avaliação do erro $\chi^2$ para a sorção de TMX e TMX-PF por CA-NP. E.P. = Erro Padrão; D.P. = Desvio padrão.	<b>44</b>

**Tabela 16** Comparação entre os valores de  $2\theta$  de magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) segundo a ficha padrão JCPDF 88-0315 e os valores obtidos experimentalmente para carvão ativado nanomodificado (CA-NP).

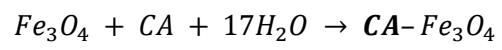
**46**

## LISTA DE EQUAÇÕES

		Pag.
<b>Equação 1</b>	$A + B \Leftrightarrow AB$	17
<b>Equação 2</b>	$\frac{C_e}{q} = \left( \frac{1}{q_{max} K_L} \right) + \left( \frac{C_e}{q_{max}} \right)$	22
<b>Equação 3</b>	$Q = \frac{C_0 - C_e \times V}{m}$	22
<b>Equação 4</b>	$\log_{q_e} = \log_{K_f} + \frac{1}{n} \log_{C_e}$	23
<b>Equação 5</b>	$\ln(q_e - q) = \ln_{q_e} - K_1 t$	24
<b>Equação 6</b>	$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} \times t$	24
<b>Equação 7</b>	$EM = \left[ \left( \frac{ca_{matriz}}{ca_{solvente}} \right) - 1 \right] \times 100$	29
<b>Equação 8</b>	$LD = \frac{3,3 \times s}{b}$	30
<b>Equação 9</b>	$LQ = \frac{10 \times s}{b}$	30
<b>Equação 10</b>	$T = \frac{\text{valor esperado}}{\text{valor observado}} \times 100$	30
<b>Equação 11</b>	$\text{Recuperação (\%)} = \left( \frac{C_1 - C_2}{C_3} \right) \times 100$	30
<b>Equação 12</b>	$CV = DPR = \left( \frac{DP}{CMD} \right) \times 100$	31
<b>Equação 13</b>	$DPR (\%) = \left( \frac{S_a}{x_m} \right) \times 100$	31
<b>Equação 14</b>	$FeSO_4 \cdot 7H_2O + 2FeCl_3 \cdot 6H_2O + 8NH_4OH$ $\rightarrow Fe_3O_4 + 6NH_4Cl + (NH_4)_2SO_4 + 17H_2O$	32



**Equação 15**



**32**

**Equação 16**

$$D_{hkl} = \frac{k \lambda}{\beta \cos \theta}$$

**46**

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

---

<b>ANVISA</b>	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
<b>CA</b>	Carvão Ativado
<b>CA-NP</b>	Carvão Ativado Nanomodificado
<b>CLAE-DAD</b>	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência com Detector Por Arranjo de Diodos
<b>CLAE-MS</b>	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência com Espectrômetro de Massas
<b>DL<sub>50</sub></b>	Dose Média Letal
<b>DRX</b>	Difração por Raios-X
<b>FAO</b>	Food and Agriculture Organization
<b>FE</b>	Fase Estacionaria
<b>FM</b>	Fase Móvel
<b>FTIR</b>	Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier
<b>IBAMA</b>	Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis
<b>INMETRO</b>	Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia
<b>LMR</b>	Limite Máximo de Resíduos
<b>MEV</b>	Microscopia Eletrônica De Varredura
<b>PARA</b>	Programa de Análise de Resíduo de Agrotóxicos em Alimentos
<b>pH<sub>Pcz</sub></b>	Ponto de Carga Zero
<b>QuEChERS</b>	Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged, Safe (rápido, fácil, barato, eficaz, robusto, seguro)
<b>SPE</b>	Solid Phase Extraction (extração em fase sólida)
<b>TMX</b>	Tiametoxam
<b>TMX-PF</b>	Tiametoxam – Inseticida

FREITAS, D. A. Adsorção de Tiametoxam em Caldo de Cana-de-Açúcar (*Saccharum spp*) por Carvão Ativado Nanomodificado e Determinação por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE-DAD). [Dissertação]. Araras, Centro de Ciências Agrárias, Universidade Federal de São Carlos; 2019.

## RESUMO

O cultivo da cana-de-açúcar é um dos mais antigos da civilização humana, sendo no Brasil, a espécie *Saccharum officinarum* a que apresenta maior importância para o setor sucroalcooleiro devido aos seus altos teores de sacarose. Com o tempo, diversos fatores e condições permitiram ao Brasil ser um dos maiores produtores dessa gramínea. Entretanto, para garantir grandes produtividades, altos níveis de agrotóxicos são aplicados nesta cultura, dentre os quais destaca-se o inseticida, neonicotinoide e sistêmico, tiametoxam (TMX). A sistemicidade de um agrotóxico é preocupante em cultivos que é possível o consumo de seus derivados. Portanto, considerando o caldo de cana-de-açúcar uma matriz alimentar e os riscos que resíduos de TMX possam oferecer, objetivou-se desenvolver e validar um método cromatográfico para quantificação deste agrotóxico, bem como avaliar sua remoção, em meio aquoso e em caldo de cana, por um nanocompósito de carvão ativado e magnetita (CA-NP), em ensaios de adsorção. A síntese de CA-NP foi realizada através do método de coprecipitação e o compósito foi caracterizado através de técnicas de caracterização. Após ensaios de adsorção em bateladas, TMX foi quantificado em cromatógrafo líquido de alta eficiência acoplado com detector de arranjo de diodos (CLAE-DAD). As condições operacionais cromatográficas foram: fase móvel acetonitrila:água (30:70); vazão da FM 1,0 mL min<sup>-1</sup>; coluna de separação C18; volume de injeção de amostra 20 µL, tempo de análise 6 minutos e comprimento de onda 254 nm. Os principais parâmetros de validação apresentaram resultados satisfatórios, sendo possível observar a seletividade do método para TMX tanto na ausência quanto na presença de matriz caldo de cana, com limites de detecção e quantificação 0,057 e 0,17 mg L<sup>-1</sup>, respectivamente, e tempo de retenção 4,6 minutos. O efeito de matriz não foi observado e r<sup>2</sup> das curvas analíticas na presença e ausência de caldo estiveram em torno de 0,9958 – 0,9985. Ensaios de recuperação apresentaram resultados entre 91 – 103% e coeficiente de variação entre 1,9 – 4,3%. A nanomodificação do CA-NP foi satisfatória e sua caracterização permitiu observar a efetiva impregnação da magnetita. A cinética de adsorção de TMX em caldo de cana por CA-NP foi mais ajustada ao tipo pseudo-segunda ordem, com r<sup>2</sup> de 0,9999, indicando processo de adsorção química. Os ensaios de capacidade de sorção (CS) tanto para TMX (padrão) e TMX-PF (inseticida) apresentaram valores experimentais de 13,3 e 65,7 mg g<sup>-1</sup>, respectivamente, e os melhores ajustes para os dados obtidos foram os modelos isotérmicos de Freundlich e SIPS para a sorção de TMX (r<sup>2</sup> = 0,9740 e 0,9716), e Langmuir e SIPS para TMX-PF (r<sup>2</sup> 0,9941 e 0,9943). Por fim, foi possível concluir que o método cromatográfico para a quantificação de TMX e TMX-PF em matrizes aquosas e de caldo de cana foi altamente satisfatório, sendo validado para seus principais parâmetros. A eficiência de CA-NP na sorção deste analito foi comprovada pelos excelentes valores de CS e cinética, indicando seu favorável emprego na remoção de TMX em matrizes complexas.

**Palavras-chaves:** Remediação Ambiental; Inseticida; Adsorção; Nanocompósito; CLAE-DAD.

## ABSTRACT

The cultivation of sugarcane is one of the oldest in human civilization. In Brazil the species *Saccharum officinarum* is of greater importance for the sugar-alcohol sector due to its high levels of sucrose. Over time, several factors and conditions allowed Brazil to be one of the largest producers of this cultivar. However, in order to guarantee high productivity, high levels of pesticides are applied in this crop, among which the neonicotinoid and systemic insecticide thiamethoxam (TMX) stands out. Systemic insecticides applied in crops are of great concern due to the possibility of the consumption of their derivatives by humans and animals. Therefore, considering the sugarcane juice a food matrix and the risks that TMX residues can offer, the objective of this work was to develop and validate a chromatographic method for quantification of this pesticide, as well as to evaluate its removal from aqueous and sugarcane juice media by a magnetic activated charcoal nanocomposite (AC-NP). The synthesis of AC-NP was performed by the coprecipitation method, and the composite was characterized by XDR, FTIR, and SEM. After TMX adsorption assays, the pesticide was quantified by High Performance Liquid Chromatography coupled with a diode array detector (HPLC-DAD) at 254 nm. The chromatographic operating conditions were: mobile phase acetonitrile:water (30:70) at 1.0 mL min<sup>-1</sup> flow rate; C18 column; sample injection volume 20 µL; and analysis time of 6 min. The main parameters of the validation presented satisfactory results, and the selectivity of the method for TMX was observed in both water and sugarcane media, with limits of detection and quantification of 0.057 and 0.17 mg L<sup>-1</sup>, respectively, and 4.6 min retention time. The matrix effect was not observed and  $r^2$  ranged from 0.9958 to 0.9985. Recovery tests presented results between 91 and 103%, and the coefficient of variation range was 1.9 – 4.3%. The nanomodification process was satisfactory and the characterization of AC-NP allowed to observe the effective impregnation of the magnetite. The TMX adsorption kinetics in sugarcane juice by AC-NP was a pseudo-second order type, with  $r^2$  of 0.9999, indicating a chemical adsorption process. The experimental sorption capacity (SC) for both TMX (standard) and TMX-FP (formulated product) were 13.3 and 65.7 mg g<sup>-1</sup>, respectively, and Freundlich and SIPS isothermal models best fit the TMX data ( $r^2 = 0.9740$  and  $0.9716$ ), while TMX-FP data were adjusted to Langmuir and SIPS ( $r^2 0.9941$  and  $0.9943$ ). Therefore, it was possible to conclude that the chromatographic method proposed for the quantification of TMX and TMX-FP in aqueous and sugarcane juice media was highly satisfactory, and validated for its main parameters. The efficiency of AC-NP in the sorption of this analyte was confirmed by the excellent values of SC and kinetics, indicating its favorable use in the removal of TMX from complex matrices.

**Keywords:** Environmental remediation; Insecticide; Adsorption; Nanocomposite; HPLC-DAD.

# 1. INTRODUÇÃO

---

O cultivo da cana-de-açúcar (*Saccharum spp*) é considerado como um dos mais antigos e importantes da civilização humana (NOVA CANA, 2019). O seu cultivo está presente em mais de 70 países e territórios diferentes (UNICA, 2015). No Brasil, a espécie *Saccharum officinarum* é cultivada desde 1530 devido aos seus altos teores de sacarose, porte elevado, colmos grossos e pouco teor de fibra (SANTOS et al., 2006).

Devido às condições edafoclimáticas, o Brasil se tornou o maior produtor de cana-de-açúcar, seguido por Índia e China (NOVA CANA, 2019). Segundo o boletim da Companhia Nacional de Abastecimento sobre o monitoramento agrícola da produção da cana-de-açúcar (CONAB), para a safra de 2018/2019 a estimativa em área cultivada será de aproximadamente 8,7 mil hectares e a produtividade deverá atingir quase 72 mil kg/ha (CONAB, 2018). Dentre os estados brasileiros produtores de cana-de-açúcar, o estado de São Paulo é o que mais se destaca, seguido por Minas Gerais e Goiás. Ele é responsável por quase 54% de toda produção nacional com aproximadamente 51,8% de seu território destinado a esse cultivo (CONAB, 2018; NOVA CANA, 2019).

A completa utilização da planta, a contribuição na economia e a utilização de agrotóxicos em grande escala podem ser fatores que contribuem para a expectativa de crescimento e alta produção no setor sucroalcooleiro (IBAMA, 2017). Sua utilização abrange os produtos obtidos através de processos industriais (açúcar e etanol) e os artesanais (rapadura, cachaça, mel de cana, caldo, etc.). O caldo de cana, por exemplo, é muito consumido como bebida nos países em que se encontra essa cultura e a utilização de agrotóxicos, devido a minimização dos prejuízos causados por pragas, doenças e plantas daninhas, garante a alta produtividade e contribui significativamente para o crescimento do setor.

Entretanto, apesar de assegurar a necessidade e demanda por alimentos, os agrotóxicos, apresentam diversos níveis de toxicidade. Em suas formulações encontram-se os ingredientes ativos e os inertes, os quais são para agir diretamente para controlar a praga e garantir o desempenho e a usabilidade do produto, respectivamente (EPA, 2017). Eles podem ser classificados de diferentes formas, uma delas é quanto a sua sistemicidade, ou seja, agrotóxicos sistêmicos são absorvidos pela planta e percorrem todo o sistema vascular durante sua ativação (SILVA; FAY, 2004).

Existem 85 ingredientes ativos registrados para uso no cultivo da cana-de-açúcar, segundo o Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA). Muitos dos produtos registrados para uso no cultivo de cana-de-açúcar são neurotóxicos, possuem efeito

negativo para a reprodução e/ou desenvolvimento e são ou possuem potencial de carcinogenicidade (SCHIESARI; GRILLISTSCH, 2011; MNIF et al. 2011).

O tiametoxam é exemplo de ingrediente ativo de um inseticida utilizado no cultivo da cana-de-açúcar para controlar a cigarrinhas-das-raízes (*M. fimbriolata*), uma das pragas encontradas nesta cultura (GALLO et al., 2002; RODRIGUES et al., 2010; GARCIA, 2013). Esse inseticida é um dos principais da classe dos neonicotinoides (MAIENFISCH et al., 2001) que tem como uma de suas principais características a sistemicidade.

Devido às características tóxicas do tiametoxam, tanto para seres vivos quanto para o meio, o uso de adsorventes como alternativas para sua remediação tem sido destacado. Entre estes, destaca-se o carvão ativado, o qual apresenta características e propriedades favoráveis a esse interesse (EL-SHEIKH et al., 2007). Entretanto, o mesmo apresenta alta interação com meios aquosos, a qual é minimizada a partir da magnetização do material adsorvente com magnetita (PANNEERSELVAM; MORAD; TAN, 2011). O carvão ativado nanomodificado, por sua vez, já foi utilizado para remoção e quantificação de analitos de interesse em amostras complexas e apresentou eficiência no tratamento (BARBOSA; LABUTO; CARRILHO, 2019).

Técnicas e métodos analíticos têm sido desenvolvidos com o intuito de analisar possíveis presenças de agrotóxicos em matrizes alimentares. Dentre as técnicas mais utilizadas, encontra-se a cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE), a qual é considerada como uma das mais precisas e eficientes na separação de espécies toxicológicas (COLLINS et al., 2006). Muitos detectores podem ser acoplados a essa técnica, porém, o arranjo de diodos é comumente utilizado para esses fins devido às vantagens relacionadas a obtenção dos resultados (CALDAS, 2011). Neste tipo de análise, alguns procedimentos prévios, como a diluição seguida de filtração da amostra, são necessários à CLAE-DAD para viabilizar o eficiente emprego da técnica, minimizando, assim, a presença de interferentes (ASSALIN et al., 2017; BARBOSA; LABUTO; CARRILHO, 2019).

A partir do exposto, é proposto a remoção de tiametoxam em meio aquoso e em caldo de cana-de-açúcar (*Saccharum spp*) por nanocompósito de carvão ativado e magnetita e determinação residual deste inseticida por cromatografia líquida de alta eficiência com detecção arranjo de diodos, após desenvolvimento e validação do método analítico.

## 2. OBJETIVOS

---

O objetivo geral desse trabalho foi o de desenvolver um método de determinação do agrotóxico tiametoxam em caldo de cana-de-açúcar (*Saccharum spp*) por cromatografia líquida de alta eficiência com detecção por arranjo de diodos (CLAE-DAD) e sintetizar e empregar um nanocompósito de carvão ativado como adsorvente para remoção deste inseticida em matriz aquosa e em caldo de cana pelo processo de adsorção.

### 2.1. Objetivos específicos

Os objetivos específicos deste trabalho foram:

- Desenvolver um método de determinação e quantificação de tiametoxam em matriz aquosa e em caldo de cana-de-açúcar por CLAE-DAD;
- Validar o método cromatográfico a partir de instruções de normas de validação;
- Sintetizar um adsorvente de carvão ativado e nanopartículas ferromagnéticas (CA-NP);
- Caracterizar o CA-NP por técnicas de Difração de Raios X (DRX), Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).
- Empregar o adsorvente CA-NP na sorção de tiametoxam em matrizes aquosas e em caldo de cana-de-açúcar, através de ensaios de capacidade e cinética de sorção em procedimentos por batelada.

### 3. EMBASAMENTO TEÓRICO

---

#### 3.1. Cana-de-açúcar

##### 3.1.1. Aspectos gerais

A cana-de-açúcar (Figura 1) é uma gramínea, botanicamente classificada na classe *Monocotiledonea*, família *Poaceae* e gênero *Saccharum*. Seu cultivo é considerado como um dos mais antigos da civilização e atualmente está presente em mais de 70 países e territórios diferentes (ÚNICA, 2015).



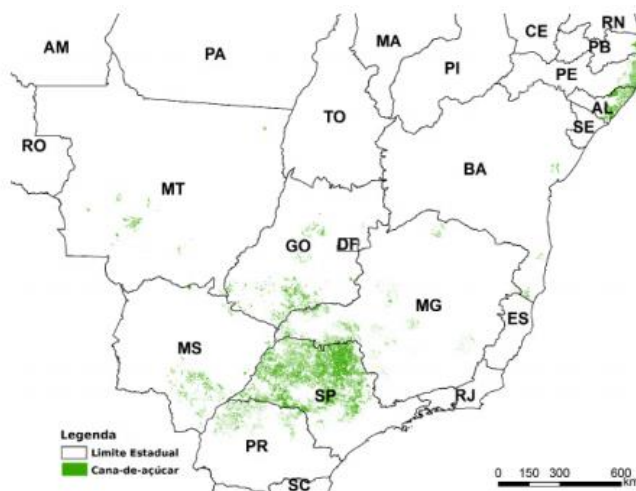
**Figura 1** – Imagem de planta de cultura cana-de-açúcar (*Saccharum officinarum*).  
**Fonte:** Porto, 2013.

No Brasil, estima-se que a produção de cana-de-açúcar tenha sido estabelecida entre os anos de 1530 a 1540 com instalações de pequenos engenhos movidos por cavalos ou bois e utilização de mão de obra escrava (SCHWARTZ, 1988). Inicialmente, a adaptabilidade da espécie *Saccharum officinarum* com as condições brasileiras permitiu seu intenso cultivo durante o período colonial, o que contribuiu eficazmente para o ciclo da economia canavieira no país durante quase dois séculos (SZMRECSÁNYI, 1979). Essa espécie ainda continua sendo a mais cultivada e explorada economicamente devido aos seus altos teores de sacarose, porte elevado, colmos grossos e pouco teor de fibra (EMBRAPA, 2010; SANTOS et al., 2006).

O Brasil é o maior produtor de cana-de-açúcar e fornecedor de açúcar, seguido por Índia e China, segundo dados da Food and Agriculture Organization (FAO, 2015). Para a safra de 2018/2019 a estimativa de produção e colheita de cana-de-açúcar é de 615,84 milhões de toneladas cultivados em aproximadamente 10.095,4 milhões de hectares.



De todos os estados brasileiros, o estado de São Paulo é o maior produtor no Brasil, com 51,8% (5.164,2 mil ha) do seu território destinado a cultura canavieira e responsável por 330,06 milhões de toneladas da safra 2018/2019, sendo isso, 53,6% de toda produção nacional (CONAB, 2018). A Figura 2 representa o mapeamento da cana-de-açúcar no Brasil.



**Figura 2** - Áreas de cultivo de cana-de-açúcar mapeadas por imagens de satélite.  
**Fonte:** CONAB, 2018.

A concentração do cultivo de cana-de-açúcar no estado de São Paulo é devida as características favoráveis a expansão das plantações e instalações de usinas, além das boas condições de clima e solo, adequadas infraestruturas de transportes, proximidades dos mercados consumidores e uma grande base de desenvolvimento científico e tecnológico (BNDES, 2008).

No Brasil, são aproximadamente 400 usinas de processamento de cana-de-açúcar, 70 mil produtores de matéria prima e mais de 350 municípios com a economia baseada no cultivo da cana-de-açúcar (INVESTTE, 2016). A maior parte das instalações é constituída por usinas de açúcar com destilarias anexas (aproximadamente 60% do total) e em média, 55% da cana brasileira são convertidos em álcool, e 45%, em açúcar (UNICA, 2015). Uma porcentagem inestimável e que contribui significativamente a economia e a ascensão do setor sucroalcooleiro é a produção e comercialização de produtos derivados dessa matéria-prima, como a cachaça, a rapadura, o mel e o caldo de cana. Ou seja, a alta produtividade da cana-de-açúcar pode ser justificada pela sua múltipla utilização. Essa planta é matéria prima para a produção de álcool e açúcar e seus resíduos são utilizados para geração de energia elétrica, fabricação de ração e fertilizantes. Além de também ser matéria prima para a fabricação de produtos artesanais como garapa, caldo de cana, açúcar mascavo, rapadura, melado e aguardente (AGROBYTE, 2010).

Segundo os dados do IBRAC, a cachaça é a bebida destilada mais consumida no Brasil (IBRAC, 2010), enquanto os produtos artesanais (melado e ou rapadura) são

importantes fontes de renda para produtores de cana-de-açúcar. Já o caldo de cana *in natura*, por exemplo, é tradicionalmente consumido pelas populações em países tropicais, como o Brasil e países da América Central (GARBELLINI, 2005).

### 3.1.2. Caldo de cana-de-açúcar

O caldo de cana é uma bebida energética devido ao alto teor de açúcar (TFOUNI et al., 2009). Está situado nos colmos (entrenós da cana-de-açúcar) e sua extração é feita de colmos limpos, maduros, sadios e que não sofreram queima. Em sua composição há uma grande variedade de compostos orgânicos e inorgânicos, destes 90% são açúcares (SPENCER; MEADE, 1967).

Os açúcares presentes no caldo são responsáveis por conservar todos os nutrientes da cana-de-açúcar, os quais variam conforme a cana que lhe deu origem (FAVA, 2004). Os parâmetros que influenciam a formação do perfil do caldo são: variedade da cana, tipo do solo, adubação, condições climáticas, grau de maturidade da cana, tipo de colheita, entre outros. Na Tabela 1 estão apresentadas as composições da cana-de-açúcar e sólidos solúveis no caldo.

**Tabela 1** - Composição da cana-de-açúcar e sólidos solúveis no caldo.

<b>Componentes da Cana-de-açúcar</b>	<b>Massa na cana-de-açúcar (%)</b>
<b>Água</b>	73-76
<b>Sólidos</b>	24-27
Sólidos solúveis	10-16
Fibra (seca)	11-16
<b>Constituintes do Caldo de Cana</b>	<b>Sólidos solúveis (%)</b>
<b>Açúcares</b>	75-92
Sacarose	70-88
Glicose	2-4
Frutose	2-4
<b>Sais</b>	3,0-4,5
<b>Ácidos orgânicos</b>	1,5-5,5
Ácidos carboxílicos	1,1-3,0
Aminoácidos	0,5-2,5
<b>Outros não açúcares orgânicos</b>	
Proteínas	0,5-0,6
Amido	0,001-0,100
Gomas	0,30-0,60
Ceras, gorduras, fosfolipídeos	0,05-0,15

Fonte: Chen; Chou, 1993.

Do ponto de vista comercial e industrial, o teor de açúcar (sacarose) presente no caldo não deve ser o único parâmetro a ser avaliado como qualitativo para a cana-de-açúcar,

estando todas as composições citadas relacionadas a qualidade da planta (PARANHOS, 1987).

## **3.2. Agrotóxicos**

### **3.2.1. Definição**

Os agrotóxicos são essenciais para assegurar a necessidade e demanda por alimentos, uma vez que as plantações podem ser afetadas por numerosas pragas, por doenças e pela competição de ervas daninhas (AMARO, 2003). Genericamente, eles são definidos como um vasto grupo de compostos químicos sintéticos ou naturais utilizados para controlar pragas e outras ameaças biológicas que atacam culturas agrícolas. (FENIK et al., 2011).

Os agrotóxicos também podem ser denominados como defensivos químicos, produtos fitossanitários, pesticidas, praguicidas e venenos, entre outros. Eles contêm ingredientes ativos e inertes em suas formulações. Os ingredientes ativos agem diretamente para controlar a praga, enquanto os ingredientes inertes são para o desempenho e a usabilidade do produto (EPA, 2017).

De acordo com FAO, a definição para pesticida é *“significa qualquer substância ou mistura de substâncias de ingredientes químicos ou biológicos destinados a repelir, destruir ou controlar qualquer praga, ou regular o crescimento da planta”*. De acordo com a legislação brasileira, através do Decreto nº 4.074, que regulamenta a lei 7802/1989, os agrotóxicos são definidos como *“produtos e agentes de processos físicos, químicos ou biológicos, destinados ao uso nos setores de produção, no armazenamento e beneficiamento de produtos agrícolas, nas pastagens, na proteção de florestas nativas ou plantadas, e de outros ecossistemas e de ambientes urbanos, hídricos e industriais, cuja finalidade seja alterar a composição da flora ou da fauna, a fim de preservá-las da ação danosa de seres vivos considerados nocivos, bem como as substâncias e produtos empregados como desfolhantes, dessecantes, estimuladores e inibidores de crescimento”*. (BRASIL, 2002). Para esse trabalho, o termo agrotóxico foi adotado conforme BRASIL (2002).

### **3.2.2. Utilização de agrotóxicos no Brasil**

Em São Paulo, para evitar prejuízos e garantir produtividade, de 2007 a 2012, por exemplo, intensificou sua taxa de consumo de agrotóxicos por hectare, partindo de 6,98 kg/ha para 44,63 kg/ha, dando ao estado de São Paulo o destaque de maior consumidor de agrotóxicos do Brasil (AGROFIT, 2012).

No ano de 2017, o consumo de agrotóxicos movimentou US\$ 10 milhões, 20% do mercado global. Foram 540 mil toneladas de ingredientes ativos de agrotóxicos foram

utilizados no Brasil, cerca de 50% a mais que no ano de 2010. Do total consumido, o estado de São Paulo foi responsável por 77.232,66 toneladas (IBAMA, 2017).

A cultura da cana-de-açúcar, por sua vez, está sujeita ao ataque de pelo menos 80 espécies de pragas e assume o terceiro lugar quanto a uso de agrotóxicos (SINDAG, 2010). Os agrotóxicos utilizados na produção da cana-de-açúcar garantem produtividade e evitam prejuízos causados pelas pragas, principalmente. Algumas pragas da cana-de-açúcar são observadas apenas após causarem danos, como besouros e cupins, outras podem atacar raízes, caule e folhas (ROSSETTO; SANTIAGO, 2008). Gallo e colaboradores (2002) mostraram que para cada 1% de intensidade de infestação da broca ocorrem prejuízos de 0,25% de açúcar, 0,20% de álcool e 0,77% de peso.

Outro impactante, é a contaminação dos produtos derivados da cana-de-açúcar, pesquisadores do Instituto de Tecnologia dos Alimentos, da Secretaria de Agricultura e Abastecimento de São Paulo analisaram 80 amostras de caldo e selecionaram 7 ingredientes ativos sistêmicos dos 64 totais permitidos à cana-de-açúcar. Nenhum resíduo foi detectado (TFOUNDI et al., 2019).

### **3.2.3. Classificação dos agrotóxicos**

Quanto à classificação, os agrotóxicos englobam uma série de substâncias de natureza química diversa, com diferentes ações e funções biológicas, o que possibilita diferentes classificações. Sendo assim, os agrotóxicos podem ser classificados quanto ao emprego, o modo de ação, a origem e a toxicidade (PERES; MOREIRA, 2003). O emprego dos agrotóxicos refere-se aos organismos alvo, como inseticidas (controle de insetos), fungicidas (controle de fungos), herbicidas (controle de ervas daninhas), raticidas (controle de ratos), entre outros, (RIBAS; MATSUMURA, 2009). O modo de ação refere-se ao processo de toxicidade da molécula do agrotóxico no organismo vivo, podendo ser inibidores ou neurotóxicos, por exemplo. A origem refere-se à classificação entre agrotóxicos inorgânicos ou orgânicos, sendo o segundo, o maior grupo. Os agrotóxicos orgânicos também são subdivididos em naturais e sintéticos. Os agrotóxicos sintéticos são os mais utilizados e são classificados conforme estrutura química (organoclorados, organofosforados, carbamatos, piretróides, entre outros) (SILVA; FAY, 2004).

A classificação quanto à toxicidade é outra importante classificação, que pode ser relacionada à saúde humana e ao meio ambiente (ecotoxicologia). Ela é expressa em valores referentes a Dose Média Letal ( $DL_{50}$ ), ou seja, é a dose necessária para matar 50% da população teste. A  $DL_{50}$  é usada para estabelecer medidas de segurança e com isso reduzir riscos que o produto pode apresentar à saúde humana. O Quadro 1 representa a classificação quanto a toxicidade.

**Quadro 1** - Classificação dos agrotóxicos quanto à toxicidade humana.

Classe toxicológica	Toxicidade	DL <sub>50</sub> (mg kg <sup>-1</sup> )	Faixa colorida
I	Extremamente tóxico	≤ 5	Vermelha
II	Altamente tóxico	entre 5 e 50	Amarela
III	Medianamente tóxico	entre 50 e 500	Azul
IV	Pouco tóxico	entre 500 e 5.000	Verde
-	Muito pouco tóxico	acima de 5.000	-

**Fonte:** WHO, 1990; OPS/WHO, 1996 – *Apud* Peres, 1999.

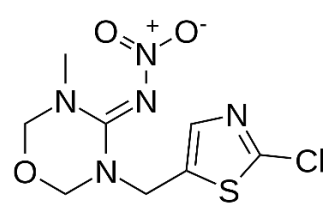
Outra grande distinção é quanto à sua ação não-sistêmica que ocorre por contato e ação sistêmica. Agrotóxicos não sistêmicos não penetram no tecido vegetal e, conseqüentemente, não são transportados pelo sistema vascular das plantas, como ocorre com os agrotóxicos sistêmicos (SILVA; FAY, 2004).

Os inseticidas sistêmicos se destacam devido ao seu amplo espectro de ação, o que garante sua importância agrícola e os agrotóxicos do grupo químico dos neonicotinóides são exemplos de inseticidas sistêmicos. Eles são derivados sintéticos da nicotina, um composto alcaloide encontrado nas folhas de diversas plantas, além do tabaco (NATIONAL PESTICIDE INFORMATION CENTER, 2010) e competem com a acetilcolina pelos receptores nicotínicos do sistema nervoso. No entanto, diferentemente da acetilcolina, os neonicotinóides não são degradados pela acetilcolinesterase, causando hiperexcitação e, conseqüentemente, a morte do inseto (GALLO et al., 2002).

#### 3.2.4. Tiametoxam

Tiametoxam (TMX) é um tipo de inseticida, neonicotinoide e sistêmico, que vem sendo comercializado desde 1988, juntamente com o tiaclopride, clotianidina e dinotefuram, os quais compõem a segunda geração dos neonicotinóides (MAIENFISCH et al., 2001). Os produtos comerciais contendo apenas TMX como ingrediente ativo são Actara® e Cruiser®. Tiametoxam é um composto cristalino e inodoro, de solubilidade relativamente alta em água, não ionizável e bastante polar. De acordo com Maienfisch e colaboradores (2001), o TMX é um composto bastante estável à hidrólise em pH 7,0, com meia-vida de 200 a 300 dias. Ele não apresenta dissociação em pH variando de 2 a 12, entretanto, é instável quanto à fotodegradação. Na Tabela 2 estão apresentadas algumas características e propriedades químicas do TMX.

**Tabela 2 - Características e propriedades químicas do TMX.**

<b>Grupo químico</b>	Neonicotinoide
<b>Estrutura molecular</b>	
<b>Nome químico (IUPAC)</b>	3 - [(2-cloro-1,3-tiazol-5-il) metil] -5-metil-N-nitro-1,3,5-oxadiazinan-4-imina
<b>Classe</b>	Inseticida
<b>Fórmula molecular</b>	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> ClN <sub>5</sub> O <sub>3</sub> S
<b>Número no CAS</b>	153719-23-4
<b>Massa molecular</b>	291,71
<b>Classe toxicológica</b>	III, medianamente tóxico
<b>Classe ecotoxicológica</b>	Produto perigoso
<b>Solubilidade em água</b>	4,1 g L <sup>-1</sup> (20 °C)

Fonte: ANVISA, 2008; Chemicalize, 2019.

O TMX pode ser aplicado em uma cultura através de pulverização, tratamento de sementes ou aplicação no solo. Por apresentar efeito bioativador, amplo espectro de ação, sistemicidade e versatilidade de aplicação, o TMX é largamente utilizado para proteção de grande número de culturas no Brasil (CASTRO, 2006). Este inseticida é indicado para o controle de pragas como moscas-brancas, cigarrinhas, tripés, etc., comuns em plantações de soja, algodão, café, feijão e cana-de-açúcar (ANTUNES-KENYON; KENNEDY, 2001; CARVALHO; PERLIN; COSTA, 2011).

#### 3.2.4.1. Toxicidade do tiametoxam

Quanto à toxicidade de TMX para mamíferos, a aguda é considerada baixa (DL<sub>50</sub> oral = 1563 mg kg<sup>-1</sup>; DL<sub>50</sub> dérmica = > 2000 mg kg<sup>-1</sup>) e a crônica é a partir do valor da Ingestão Diária Aceitável (IDA) para humanos, sendo apenas 0,02 mg kg<sup>-1</sup> (ANTUNES-KENYON; KENNEDY, 2001; ANVISA, 2008). O TMX é enquadrado na Classe III de toxicidade (medianamente tóxico) (MAIENFISCH et al., 2001).

Em relação à toxicidade de TMX a insetos, os quais não são o alvo da aplicação, como é o caso das abelhas, estudos têm apresentado que este inseticida é extremamente tóxico, sendo também associado ao declínio das abelhas pelo mundo. Um estudo de Carvalho e colaboradores (2009) concluíram que o TMX provocou 71% de mortalidade após uma hora de sua pulverização sobre as abelhas e 100% nove horas depois. Já os estudos de Antunes-Kenyon e Kennedy (2001) destacaram que, independente da forma de exposição das abelhas, TMX é extremamente tóxico.

Em outro estudo visando a análise de resíduos de neonicotinoides em leite bovino, devido à necessidade de monitoramento regular dos mesmos, procedeu-se análise multiresidual desta matriz, na qual determinou-se TMX, imidacloprido, acetamiprido e tiacloprido. Neste trabalho, usou-se CLAE-DAD para quantificação dos neonicotinoides e a extração foi realizada em fase sólida. As recuperações médias foram entre 85,1 - 99,7%, o coeficiente de determinação ( $r^2$ ) entre 0,99 e 1,0, e os limites de quantificação variaram entre 0,01 a 0,04 mg kg<sup>-1</sup>. Esse estudo possibilitou concluir que o método analítico desenvolvido é rápido, simples e sensível e, por isso, contribui eficazmente ao monitoramento de neonicotinoides em leite bovino (SECCIA et al., 2008).

A cinética de resíduos de TMX entre solo e batata foi avaliada após determinação dos mesmos por CLAE-DAD. Os níveis de fortificação foram entre 0,05 – 5,0 mg kg<sup>-1</sup> e os parâmetros recuperação e coeficiente de variação estavam dentro dos aceitáveis. O limite de detecção e quantificação foram estimados em 0,02 e 0,06 mg kg<sup>-1</sup>, respectivamente. Esse estudo possibilitou averiguar que após 6 dias, os resíduos de TMX estavam abaixo do LMR, o que por sua vez, contribui para o estabelecimento da dosagem de TMX nesses meios (ABD-AHRAHAN, 2014).

A importante determinação de resíduos de agrotóxicos em matrizes alimentares também foi considerada durante a avaliação do emprego da técnica de MEPS (Microextraction by a Packed Sorbent) na análise de agrotóxicos (tebutiuram, carbofurano, atrazina, metribuzim, ametrina e bifentrina) em caldo de cana-de-açúcar por GC-MS (cromatografia gasosa com detecção por espectrometria de massas (FUMES, 2015). Este estudo destacou a seletividade, linearidade e o limites que variaram de 2-10 µg L<sup>-1</sup> obtidos através da validação do método além de aplicabilidade da técnica para a devida finalidade.

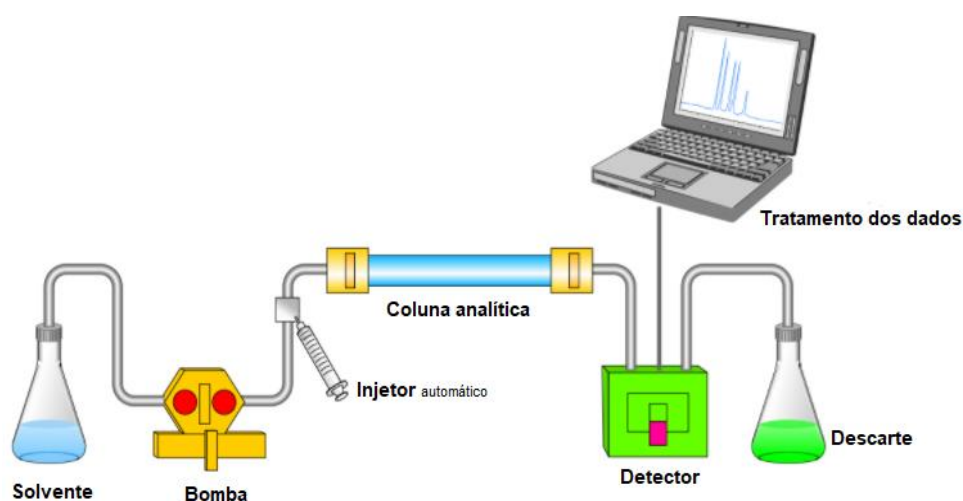
Por fim, Sampaio e colaboradores (2012), desenvolveram um método para quantificação de resíduos de agrotóxicos (2,4 D, diurom, fipronil, atrazina, simazina, carbofurano, clomazona, tiametoxam, imidacloprido, imazapique) em derivados da cana-de-açúcar (melado e caldo). As técnicas utilizadas foram CLAE-DAD e CL-ESI-MS/MS (cromatografia líquida de alta eficiência acoplada a espectrometria de massa de ionização por eletropulverização). Apesar da maior sensibilidade do método utilizando CL-ESI-MS/MS para a determinação dos analitos, os autores concluíram a eficiência de ambos na contribuição para monitoramento desses resíduos em matrizes consideradas alimentares.

### 3.3. Cromatografia líquida de alta eficiência com detecção por arranjo de diodos (CLAE-DAD)

#### 3.3.1. Aspectos gerais

A CLAE é uma técnica rápida, de alta resolução, precisão, exatidão, e vastamente empregada na separação de espécies toxicológicas (COLLINS et al., 2006). Nesta, duas fases cromatográficas são empregadas, a fase móvel (FM) e a fase estacionária (FE), que interagem seletivamente com as moléculas da amostra, eficientemente separadas por uma coluna cromatográfica (FE). A amostra é introduzida no sistema por uma válvula de injeção, e bombeada para a coluna por arraste pela FM por meio de uma bomba peristáltica até o detector para determinação da substância de interesse.

A resposta deste se trata da absorbância de luz pelo analito na amostra, ou seja, a absorbância da molécula de interesse, após receber a incidência de um feixe de luz com comprimento de onda específico resulta uma leitura que é diretamente proporcional à concentração do analito na amostra (COLLINS et al., 2006). A Figura 3 representa o esquema cromatográfico.

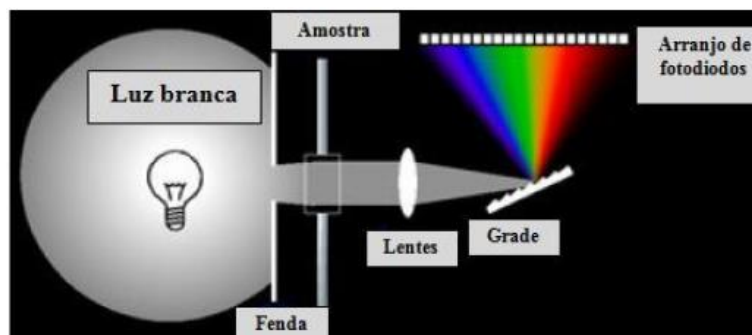


**Figura 3** – Representação esquemática de um cromatógrafo líquido de alta eficiência.  
**Fonte:** Modificado de G.I.T. Laboratory Journal – HPLC Analysis.

Entre os diversos detectores acoplados à CLAE utilizados para determinação de contaminantes em alimentos, como ultravioleta, fluorescência, espectrometria de massa e eletroquímico (CHEN et al., 2009; MAIA et al., 2008; RODRIGUES et al., 2010; KATAOKA, 2016), destaca-se o detector por arranjo de diodos (DAD), o qual apresenta diversas vantagens, como: qualidade da análise em relação à identidade do analito e à pureza do pico; seleção do comprimento de onda de maior absorbância; e obtenção de espectros tridimensionais (CALDAS, 2011).



O detector DAD é composto por uma lâmpada de deutério ou xenônio, onde a radiação emitida é colimada através de um sistema de lentes sobre a amostra. Em seguida, a radiação total passa através da célula contendo a amostra índice sobre uma grade de difração. Essa grade difrata a radiação a fim de separar os diferentes comprimentos de onda, que por sua vez, difratarão unicamente sobre um diodo de arranjo. O diodo transforma a radiação em corrente elétrica e a magnitude depende da intensidade da emissão, oferecendo como o resultado o espectro de absorbância (SCOTT, 2003; SKOOG et al., 2009). A Figura 4 representa o esquema do detector DAD.



**Figura 4** - Esquema do detector de arranjo de diodos – DAD.  
**Fonte:** Modificado de Scott, 2003.

Os detectores DAD têm amplas aplicações em determinações simultâneas empregados em diversos métodos de análises de resíduos de agrotóxicos. Topuz e colaboradores (2005) desenvolveram um método para determinação simultânea de fungicidas e herbicidas em suco de maçã, cereja e pêssigo. A extração foi realizada em fase sólida, a quantificação foi realizada por CLAE-DAD e os limites de detecção foram na faixa de 0,5 a 1,0  $\mu\text{g kg}^{-1}$ . Já os estudos de Seccia e colaboradores (2008), Sampaio e colaboradores (2012) e Abd-Alhraman (2014) mostraram a seletividade do detector DAD para o tiametoxam em matrizes diferentes.

### 3.3.2. Determinação de agrotóxicos por CLAE-DAD

A CLAE-DAD tem sido empregada comumente para determinação de resíduos de agrotóxicos principalmente em matrizes alimentares devido ao risco que os mesmos possam oferecer. Diversas matrizes alimentares, como mel (SAMPAIO et al., 2012) batata (ABD-ALHRAMAN, 2014) e leite (SECCIA et al., 2008) foram analisadas através de métodos cromatográficos para a determinação do neonicotinoide TMX.

Os resíduos de agrotóxicos em mel recebem atenção por serem considerados um bioindicador da toxicidade desses agrotóxicos em abelhas (CUNHA, 2016). Outro método para determinação de 2,4-D, diurom, fipronil e tiametoxam em mel de cana-de-açúcar também foi desenvolvido, utilizando-se extração por QuEChERS e quantificação por HPLC-

DAD e LC-ESI-MS/MS. Após otimização e validação do método, os limites de detecção foram 0,016-0,1 mg kg<sup>-1</sup> por HPLC-DAD e de 0,00016-0,0008 mg kg<sup>-1</sup> por LC-ESI-MS/MS (SAMPAIO et al., 2012).

A cinética de dissipação e os níveis de resíduos de tiametoxam em batata e solo sob condições de campo foram analisados através da aplicação do método de extração QuEChERS seguido de análise por CLAE-DAD. Os limites de detecção e quantificação foram 0,02 e 0,06 mg kg<sup>-1</sup>, respectivamente, e as amostras analisadas apresentaram resultados abaixo do LMR permitido (ABD-ALHRAMAN, 2014).

Por fim, a determinação de neonicotinoides (acetamiprida, imidacloprida, tiacloprida e tiametoxam) em leite bovino foi realizada com o intuito de contribuir para análise de rotina de resíduos de agrotóxicos em matriz alimentar foi possível através de um método em que a extração foi realizada em fase sólida e quantificações realizadas por CLAE-DAD. Os limites de quantificação calculados variaram de 0,01 a 0,04 mg kg<sup>-1</sup> para os analitos (SECCIA et al, 2008).

### 3.3.3. Tratamento de amostras para CLAE-DAD

O processo de tratamento de amostras, extração e/ou concentração de analitos viabiliza a eficácia da técnica CLAE, pois são processos que minimizam os interferentes das amostras (sujeiras) ou extraem e/ou concentram o analito de interesse em outro material para sua posterior quantificação (COLLINS et al., 2006).

O método de extração em fase sólida (SPE, do inglês, *solid phase extraction*) (JARDIM, 2010) e o método QuEChERS (do inglês, *quick, easy, cheap, effective, rugged, safe*) (CABRERA et al., 2012; DIONISIO et al., 2010) são comumente utilizados para esses fins, entretanto também existem métodos de injeção direta, onde as amostras são injetadas para análises sem tratamento prévio (ASSALIN, et al., 2017).

A injeção direta da amostra significa que não foi realizado pré-concentração ou etapa de limpeza. Estudos de Assalin e colaboradores (2017) desenvolveram um método multiresíduo de 32 agrotóxicos seguido de quantificação por CLAE-MS. Apesar de baixos limites de quantificação, a injeção direta permitiu recuperações de 90%.

Outro procedimento comumente utilizado é a diluição e filtração da amostra como tratamento prévio, o mesmo pode ser aplicado com o objetivo de interferir minimamente na amostra, além de simplificar o método.

### **3.3.4. Parâmetros de validação de método analítico**

Os parâmetros de validação do método foram baseados no documento de caráter orientativo sobre validação de métodos analíticos do Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia (INMETRO) (DOQ-CGCRE-008 2016) que tem por objetivo confirmar que o método é apropriado para o uso proposto, ou seja, a validação assegura a confiabilidade dos resultados. Os parâmetros selecionados foram: seletividade; efeito matriz; linearidade; limite de detecção e limite de quantificação; tendência/recuperação; e precisão/repetibilidade.

#### **3.3.4.1. Seletividade**

A seletividade é o grau em que o método pode quantificar o analito na presença de outros analitos, matrizes ou de outro material potencialmente interferente (AOAC, 2002). Isso garante que o pico de resposta seja do analito de interesse (RIBANI et al., 2004).

#### **3.3.4.2. Efeito Matriz**

O efeito matriz, por sua vez, refere-se aos componentes presentes na amostra que interferem no desempenho da medição. Esses interferentes podem aumentar ou reduzir o sinal, comprometendo o resultado (INMETRO, 2016).

#### **3.3.4.3. Linearidade**

A quantificação requer que se conheça a dependência entre a resposta medida e a concentração do analito, ou seja, a linearidade de um procedimento analítico é a sua habilidade (dentro de uma dada faixa) em obter resultados os quais são diretamente proporcionais à concentração do analito na amostra (ICH, 2005). A linearidade pode ser avaliada através do coeficiente de correlação linear ( $r^2$ ) da curva analítica o qual é aceitável quando se obtém um valor igual ou maior a 0,99.

#### **3.3.4.4. Limite de detecção (LD) e Limite de quantificação (LQ)**

O LD é o mínimo detectável e diferenciável do sinal-ruído, ou seja, o LD de um procedimento analítico individual é a menor quantidade de analito na amostra que pode ser detectada, mas não necessariamente quantificada sob as condições estabelecidas para o ensaio (ICH, 2005; INMETRO, 2016).

O LQ, por sua vez, é o mínimo quantificável pelo método, ou seja, o LQ de um procedimento analítico individual é a menor quantidade do analito na amostra que pode ser quantitativamente determinada com precisão e exatidão aceitáveis (ICH, 2005; INMETRO, 2016).

### 3.3.4.5. Tendência/Recuperação

Um dos processos normalmente utilizados para avaliar a tendência de um método é o uso de materiais de referência certificados (MRC), podendo ser analisada por ensaios de recuperação. Os ensaios de recuperação são realizados com amostras fortificadas com quantidades conhecidas e o critério de aceitação da recuperação é atrelado ao nível de concentração estabelecido para o estudo conforme os exemplos da Tabela 3.

**Tabela 3** - Exemplo de critério de aceitação para recuperação. ppb = partes por bilhão; ppm = partes por milhão.

Analito (%)	Razão do analito	Unidade	Recuperação média (%)
100	1	100%	98 – 102
10	10 <sup>-1</sup>	10 %	98 – 102
1	10 <sup>-2</sup>	1 %	97 – 103
0,01	10 <sup>-3</sup>	0,1 %	95 – 105
0,001	10 <sup>-4</sup>	100 ppm	90 – 107
0,0001	10 <sup>-5</sup>	10 ppm	80 – 110
0,00001	10 <sup>-6</sup>	1 ppm	80 – 110
0,000001	10 <sup>-7</sup>	100 ppb	80 – 110
0,0000001	10 <sup>-8</sup>	10 ppb	60 – 115
0,00000001	10 <sup>-9</sup>	1 ppb	40 – 120

Fonte: AOAC, 2012.

### 3.3.4.6. Precisão/Repetibilidade

A precisão pode ser avaliada em função da repetibilidade, por exemplo, e usualmente é expressa pelo desvio padrão e ou coeficiente de variação (INMETRO, 2016). A repetibilidade é um dos parâmetros utilizados para avaliar a precisão e é definida como grau de concordância entre os resultados.

## 3.4. Sorção por carvão ativado nanomodificado

### 3.4.1. Sorção

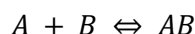
O termo “sorção” pode ser utilizado tanto para adsorção quanto para absorção. Entretanto, absorção é um mecanismo em que ocorre a incorporação de uma substância que se encontra em um estado e se insere a outra substância de um outro estado diferente, por exemplo, líquidos serem adsorvidos por um sólido ou gases serem adsorvidos em meio aquoso. A adsorção é um processo físico-químico em que ocorrem ligações de íons ou moléculas em superfície de outra molécula, ou seja, é a mobilidade de uma substância do meio aquoso (fase líquida) para uma fase sólida (LIMOUSIN et al., 2007).

O processo de adsorção foi observado pela primeira vez no século XVIII. Bailey et al. (1999) realizaram um levantamento sobre as potencialidades de adsorventes na remoção

de metais pesados com o intuito de indicar a utilização dos mesmos em escala industrial. Foi possível destacar os baixos custos e os elevados níveis de remoção. Desde então, a adsorção tornou-se um método de separação e purificação muito aplicado para tratamento da contaminação de poluentes orgânicos e inorgânicos. Um exemplo é o tratamento realizado por indústrias para reduzir efluentes tóxicos (MOREIRA, 2008).

Geralmente os adsorventes são sólidos com partículas porosas, característica essa que favorece a adsorção devido a mesma concentrar-se sobre a superfície externa. A espécie que se acumula na interface do material é normalmente denominada de *adsorvato* ou *adsorbato* e a superfície sólida na qual o adsorvato se acumula, de *adsorvente* ou *adsorbente* (RUTHVEN, 1984; CARVALHO, 2010).

Sobre os processos de separação por adsorção, pode-se afirmar que os mesmos estão baseados em três mecanismos distintos, o estérico, os de equilíbrio e os cinéticos. A adsorção de moléculas pode ser representada como uma reação química (Equação 1).



#### Equação 1

Onde: *A*: adsorvato

*B*: adsorvente

*AB*: adsorvato adsorvido

Os adsorvatos permanecem adsorvidos na superfície do adsorvente pela ação de diversos tipos de forças químicas como: ligações de hidrogênio, interações dipolo-dipolo e forças de London ou Van der Waals. Após interação entre o adsorvato e o adsorvente, as forças residuais criam um campo de forças que atrai e aprisiona a molécula.

A escolha do material a ser utilizado é um quesito importante no processo de adsorção. Existem diversos materiais aplicados nesses processos, entre os quais podemos destacar algas (CARRILHO; GILBERT, 2000; CARRILHO et al., 2002; CARRILHO et al., 2003; MAGRO et al., 2013), levedura (JOSÉ et al., 2019; DEBS et al., 2019; LABUTO et al., 2018), bagaço de cana de açúcar e raízes de plantas (MILANI et al., 2018), cascas de coco verde (DA SILVA et al., 2013).

Os carvões ativados (CAs) também oferecem diversas aplicabilidades em processos de adsorção, e muitas biomassas com alto teor de carbono podem ser transformadas em carvão ativado. Como exemplo, tem-se cascas de coco, carvões minerais, madeiras, sementes ou caroços de frutos, etc (CLAUDINO, 2003). Em relação à remoção de contaminantes como agrotóxicos, empregando CA como adsorvente, pode-se reportar

estudos os quais avaliaram a remoção destes em águas (MEZZARI, 2002; GUPTA et al., 2011; SALMAN et al., 2011; COELHO et al., 2012; LOUREIRO, 2012; e SANTOS et al., 2013).

#### **3.4.2. Carvão ativado como adsorvente**

Adsorção por carvão ativado (CA) é, geralmente, resultado de atração por forças atrativas de Van der Waals, caracterizando um processo de adsorção física entre adsorvente e adsorvato (FREITAS et al., 2005). Por ser um material facilmente obtido, CA tem sido aplicado no tratamento e remediação de diversas matrizes contaminadas (COUTINHO et al., 2000; HARO, 2013). Este material é uma forma de carbono elementar de baixa cristalinidade devido à falta de ordem em suas estruturas, de base grafítica com alta capacidade de adsorção de diversas substâncias, caracteriza-o como eficiente adsorvente (SNOEYINK et al., 1967).

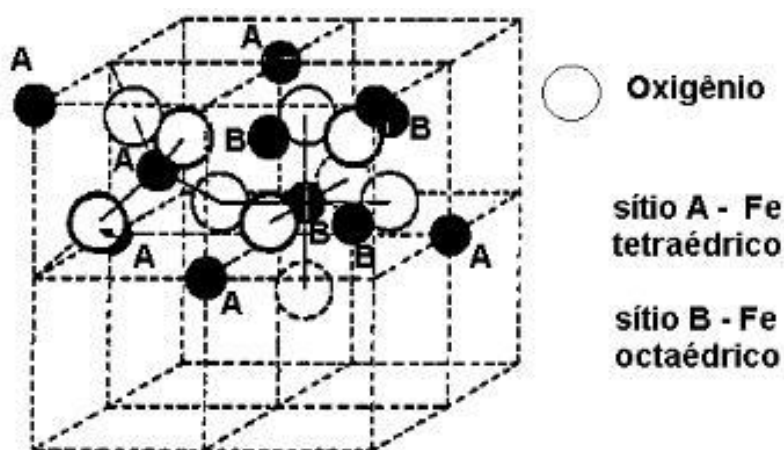
Coelho e colaboradores (2012) analisaram o emprego de carvão ativado para remoção de atrazina (herbicida) em água de abastecimento público. Neste estudo, o material foi caracterizado e testado em ensaios de adsorção nos quais obteve-se capacidade de sorção de 104,7 mg g<sup>-1</sup> de atrazina por grama de CA. Santos e colaboradores (2013) avaliaram a remoção do herbicida bentazon de soluções aquosas através do uso de materiais adsorventes, dentre eles resinas catiônicas, óxido de alumínio, sílica gel e carvão ativado de pinheiro. Os testes foram realizados utilizando soluções do herbicida com concentrações de 50 e 100 mg L<sup>-1</sup> em e pH 7. Os autores concluíram que CA obtido do pinheiro foi o adsorvente mais eficiente, apresentando capacidade de sorção de 105,95 mg g<sup>-1</sup>.

Martín-Gullón e Font (2001) também analisaram uma remoção de atrazina em água com diferentes fibras de carbono ativado. Esse estudo permitiu observar que o carvão altamente ativado foi o qual apresentou melhor resultado devido a ampla microestrutura aberta do adsorvente. Foo e Hameed (2010) discutiram as potencialidades da aplicação do carvão ativado para remoção de resíduos de pesticidas via processo de adsorção e concluiriam favoravelmente sobre essa crescente e poderosa aplicação. Gupta e colaboradores (2011) também analisaram a remoção de metoxicloro, metilparatião e atrazina através do emprego de carvão ativado proveniente de resíduos de pneus de borracha. Para esse estudo utilizaram-se soluções de 12 mg L<sup>-1</sup>, 60 minutos para o tempo de contato e pH igual a 2, permitindo obter resultados de remoção entre 88,9 a 112,0 mg g<sup>-1</sup>.

### 3.4.3. Carvão ativado nanomodificado

Carvão ativado modificado com nanopartículas ferromagnéticas ou carvão ativado nanomodificado (CA-NP), por sua vez, é um material modificado em escala nanométrica através da impregnação de magnetita no carvão ativado. Essa modificação permite a obtenção de um material com propriedades que facilitam sua remoção de soluções aquosas devido a suas novas propriedades paramagnéticas.

A magnetita, então, é um óxido magnético formado por íons de  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$  de fórmula molecular  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  e estrutura cristalina cúbica (Figura 5), formada por sítios tetraédricos (representados pela letra A), e octaédricos (letra B). Cátions  $\text{Fe}^{3+}$  ocupam os sítios tetraédricos, enquanto os sítios octaédricos são ocupados tanto por  $\text{Fe}^{2+}$  quanto por  $\text{Fe}^{3+}$  (ARANTES, 2010). Os cátions  $\text{Fe}^{3+}$  ocupantes dos sítios tetraédricos nas células unitárias de magnetita possuem um caráter positivo, indicando a ocorrência de adsorção de sítios negativos ou os quais foram induzidos.



**Figura 5** - Representação da célula unitária de magnetita.  
**Fonte:** Oliveira, 2010 *apud* Barbosa, 2018.

Por fim, a síntese do CA-NP pode ser obtida através do método de coprecipitação (LABUTO et al., 2018; PANNEERSELVAM et al., 2011) onde, soluções de sais de ferro, ácido clorídrico e hidróxido de amônio junto ao CA permitem a formação de material magnetizado.

A Tabela 4 apresenta, simplificada, a potencialidade da utilização de CA-NP em processos de adsorção de compostos orgânicos.

**Tabela 4** – Potencialidades de CA-NP como material adsorvente de diferentes compostos orgânicos. CAs: diferentes carvões ativados.

Adsorvente	Analito	Matriz	Método de determinação	Capacidade de adsorção (mg g <sup>-1</sup> )	Referência
CA	Fenol	H <sub>2</sub> O	Espectrofotômetro	76,6	CLAUDINO, 2003
CAs	Fármacos	H <sub>2</sub> O	CLAE-MS	73,83 – 259,63	TONUCCI, 2014
CAs	Corantes	H <sub>2</sub> O	Espectrofotômetro	110,6 – 284,5	GEORGIN, 2016
CA e CA-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Ácido Aconítico e Cítrico	H <sub>2</sub> O	CLAE-DAD	13.287 e 52,5	BARBOSA et al, 2019

**Fonte:** Elaborada pela autora, 2019.

Sendo assim, CA modificado com magnetita (CA-NP) é um material potencialmente estratégico para ser empregado em tratamento de meios contaminados devido à abundância de seus sítios ativos disponíveis para sorção (SILVEIRA JUNIOR, 2017).

#### 3.4.4. Caracterização de materiais adsorventes

A caracterização de materiais adsorventes pode ocorrer na etapa de preparação do material e após o ensaio de sorção para verificar de que forma o adsorvato interage com o adsorvente. No primeiro momento, objetiva-se verificar as propriedades físico-químicas do material, como a identificação de grupos funcionais ativos, os quais se caracterizam como sítios de adsorção. Em um segundo momento, pode-se verificar de que forma o adsorvato interage com o adsorvente. Dentre as técnicas mais utilizadas para estas investigações, estão a difratometria de raios-X – DRX, espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier – FTIR e microscopia eletrônica de varredura – MEV (NASCIMENTO et al., 2014).

Os materiais adsorventes podem estar na forma amorfa (sem cristalinidade) ou na forma cristalina (materiais que apresentam repetição regular no espaço tridimensional constituído de moléculas ou grupo de moléculas com ordenamento na sua estrutura) (NASCIMENTO et al., 2014). A técnica de DRX utiliza de fenômenos de difração em materiais cristalinos, fornecendo sua estrutura suficientemente cristalino, e fornece informações qualitativas e quantitativas do material (NASCIMENTO et al., 2014). A magnetita, por exemplo, é um material cristalino, o que confirma a aplicabilidade da técnica para a análise relacionada a estrutura e organização estrutural do nanocompósito de carvão ativado (CA-NP).

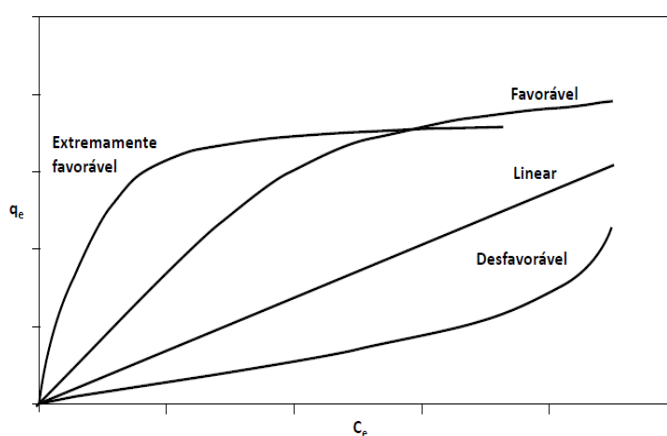


A análise através da FTIR permite identificar compostos que contenham ligações covalentes, sejam eles orgânicos ou inorgânicos, que podem atuar como sítios de sorção (PAVIA et al., 2010; SOUSA et al., 2010), ou seja, a técnica FTIR foi utilizada para identificação de grupos funcionais dos materiais. As regiões mais utilizadas do infravermelho na caracterização de adsorventes é o infravermelho médio que está situado no intervalo de número de onda de  $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$  (NASCIMENTO et al., 2014).

A MEV é uma técnica que utiliza um feixe de elétrons no lugar de fótons utilizados em um microscópio óptico convencional, onde é possível obter informações e características da superfície de uma amostra sólida. Para a formação desta imagem, é necessário que a amostra seja condutora ou, caso contrário, seja possível torná-la condutora através de vários processos de deposição de material condutor sobre a mesma (NASCIMENTO et al., 2014).

### 3.4.5. Isotermas de adsorção

Isotermas de sorção são empregadas para se calcular a quantidade do analito adsorvido pelo adsorvente e a sua concentração em equilíbrio, ou seja, elas são usadas para expor uma quantidade conhecida de um adsorvato em um volume fixo de líquido a várias dosagens de adsorvente, em temperatura constante (CRITTENDEN et al., 2005). Estas são obtidas a partir de dados experimentais, onde é possível se obter a capacidade de adsorção de um adsorvente pela concentração de equilíbrio em solução ( $\text{mg L}^{-1}$ ) e a quantidade do material adsorvido ( $\text{mg g}^{-1}$ ). A Figura 6 ilustra exemplos de curvas de adsorção.



**Figura 6** - Possíveis formas de isotermas de adsorção.  
**Fonte:** Modificado de Moreira (2008).

A curva linear mostra que a adsorção do adsorvato é proporcional à quantidade do adsorvente. As curvas convexas indicam alta eficiência de adsorção enquanto as curvas côncavas representam que o processo não é favorável (BARROS; ARROYOS, 2004). Entre

vários modelos de isotermas, as de Langmuir e Freundlich são as mais utilizadas. A isoterma de Langmuir admite a adsorção de uma molécula por sítio e a formação de uma única camada, diferentemente da isoterma de Freundlich, a qual admite a formação de multicamadas.

A isoterma de Langmuir assume que a sorção ocorre em sítios ativos específicos, ocorrendo uma distribuição uniforme no adsorvente e formando uma camada única ou monocamada. Para Langmuir, o ponto de saturação é atingido quando não pode mais ocorrer sorção quando o equilíbrio é atingido. O modelo dessa isoterma é descrito pela equação 2.

$$\frac{C_e}{q} = \left( \frac{1}{q_{max}K_L} \right) + \left( \frac{C_e}{q_{max}} \right)$$

### **Equação 2**

Onde:  $C_e$ : concentração de equilíbrio (mg L<sup>-1</sup>)

$q$ : quantidade adsorvida (mg g<sup>-1</sup>)

$q_{max}$ : capacidade máxima adsorvida (mg g<sup>-1</sup>)

$K_L$ : constante de afinidade (L mol<sup>-1</sup>)

Os valores de  $C_e$  são determinados experimentalmente e os valores de  $Q$  são calculados pela equação 3.

$$Q = \frac{C_0 - C_e \times V}{m}$$

### **Equação 3**

Onde:  $C_0$ : concentração do adsorvato (mg L<sup>-1</sup>)

$V$ : volume da solução (L)

$m$ : massa do adsorvente utilizado (g)

O modelo de Langmuir apresenta gráfico ( $C_e/q$ ) em função de  $C_e$  de forma linear, e a partir do gráfico pode ser observado se os dados experimentais se adequam ou não a esse modelo (DUARTE-NETO, 2014).

A isoterma de Freundlich, estabelece que a relação entre a quantidade de molécula sorvida e a concentração da molécula em solução é diretamente proporcional. Esse modelo admite um adsorvente com sítios heterogêneos e sorção em multicamadas. O modelo dessa isoterma é descrito pela equação 4.

$$\log_{qe} = \log_{K_f} + \frac{1}{n} \log_{C_e}$$

#### **Equação 4**

Onde:  $\log_{qe}$ : quantidade de molécula adsorvida ( $\text{mg g}^{-1}$ )

$\log_{K_f}$ : constante de equilíbrio de Freundlich ( $\text{m g}^{-1}$ ) ( $\text{L mg}^{-1}$ )<sup>1:n</sup>

$C_e$ : concentração de equilíbrio da molécula em solução ( $\text{mg L}^{-1}$ )

$\frac{1}{n}$ : parâmetro de grau de linearidade da isoterma e descreve a intensidade da adsorção (favorável ou desfavorável)

Outros modelos de isotermas também contemplam estudos de adsorção, como Temkin, D-R (Dubinin–Radushkevich) e SIPS. O modelo de Temkin leva em consideração interações adsorvente-adsorvato e a distribuição uniforme de energias de ligação (FOO; HAMEED, 2010). O modelo DR descreve de maneira bastante satisfatória equilíbrios de adsorção de compostos orgânicos em fase gasosa sobre adsorventes sólidos. Modelos Temkin e D-R não são tão aplicáveis à fase líquida em razão de não considerar aspectos que compõem a complexidade dos equilíbrios neste meio, como pH, equilíbrios iônicos e interações soluto-solvente (FEBRIANTO, et al., 2009). Já a isoterma de SIPS (Langmuir e Freundlich) considera o caso de que uma molécula ocupa dois sítios ativos de ligação.

#### **3.4.6. Cinética de adsorção**

A cinética de adsorção representa a velocidade da reação entre o adsorvato e o adsorvente, sendo que com o aumentar do tempo de contato entre eles, os sítios de sorção são ocupados progressivamente até o sistema entrar em equilíbrio. Entretanto, a ocupação mais efetiva dos sítios, depende de alguns fatores que conseqüentemente afeta a velocidade da sorção, dentre esses fatores estão: a concentração inicial do adsorvato em solução como também a sua natureza específica (ânion ou cátion), o pH do meio e a quantidade de massa do adsorvente (GUPTA; BHATTACHARYYA, 2011).

A velocidade da reação é um fator significativo e pode ser descrito através de Leis de velocidades, onde a velocidade é proporcional às concentrações dos reagentes, elevadas a certas potências. Essas potências são a ordem da reação, portanto os modelos matemáticos da cinética se adequam aos sistemas experimentais. Os modelos mais utilizados são: equação de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem (GUPTA; BHATTACHARYYA, 2011; ATKINS; PAULA, 2012).

A equação de reação pseudo-primeira ordem, também chamada de equação de Lagergren, é uma das mais utilizadas pelos pesquisadores, entretanto ela só é ideal para faixa de tempo de 20 a 30 minutos de reação, cuja formula linear é representada pela equação 5.

$$\ln(q_e - q) = \ln q_e - K_1 t$$

### **Equação 5**

Onde:  $q_e$ : capacidade de adsorção em equilíbrio ( $\text{mg g}^{-1}$ )

$q$ : capacidade de adsorção em um tempo determinado de equilíbrio ( $\text{mg g}^{-1}$ )

$K$ : constante de adsorção de pseudo-primeira ordem ( $\text{min}^{-1}$ )

$t$ : tempo de adsorção (min)

A reação de pseudo-segunda ordem é expressa na forma linear conforme equação

6.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} x t$$

### **Equação 6**

Onde:  $q_e$  e  $q_t$ : massa do adsorvato por grama do adsorvente em um tempo determinado e no equilíbrio ( $\text{mg g}^{-1}$ )

$K_2$ : constante de velocidade de pseudo-segunda ordem [ $\text{g}/(\text{mg min}^{-1})$ ]

## 4. MATERIAL E MÉTODOS

Todas as vidrarias utilizadas nesse trabalho foram devidamente lavadas com detergente neutro (Dinamicatec-D27, Dinâmica, Diadema, SP), descontaminadas com solução 1% v/v HNO<sub>3</sub> (Neon, São Paulo, SP) e, posteriormente, enxaguadas com água destilada deionizada. A água ultrapura utilizada em todos os preparos de soluções e amostras foi obtida em sistema de purificação Direct-Q 3 System (Merck, Millipore®, Alemanha), nas condições de 25 °C e resistividade 18,2 MΩ cm<sup>-1</sup>.

Acetonitrila grau HPLC (CAS 75-05-8, Honeywell, EUA) foi empregada como fase móvel (FM) para o método CLAE-DAD desenvolvido. A FM era filtrada em membrana filtrante (PTFE 0,45 μm de celulose regenerada, Unifil) suportada em funil de vidro de placa porosa (1,0-1,6 μm), acoplado a uma bomba de vácuo (Millipore®, modelo WP6111560, Billerica, EUA). Após filtração, a FM era sonicada em banho ultrassônico (Unique, modelo USC 2800<sup>a</sup>, Indaiatuba, SP) por 30 minutos para desgaseificação antes de sua utilização nas análises cromatográficas.

### 4.1. Padrão TMX

Padrões comerciais de tiametoxam (TMX) (Tabela 5) e do agrotóxico Actara 250 WG® (TMX-PF) (Tabela 6) foram empregados neste estudo.

**Tabela 5** - Características do padrão TMX utilizado nesse trabalho.

<b>Nome</b>	Tiametoxam
<b>Formula molecular</b>	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> ClN <sub>5</sub> O <sub>3</sub> S
<b>Massa molecular</b>	291,71 g/mol
<b>Números CAS<sup>a</sup></b>	153719-23-4
<b>Grau de pureza</b>	≥ 98%
<b>Fornecedor</b>	Sigma-Aldrich, EUA

<sup>a</sup>Número CAS = *Chemical Abstracts Service*.

**Tabela 6** - Características do agrotóxico comercial TMX-PF Actara 250 WG®.

<b>Nome técnico</b>	Tiametoxam
<b>Empresa registrante</b>	Syngenta
<b>Registro no Ministério</b>	10098
<b>Ingrediente ativo</b>	Tiametoxam 250g/kg
<b>Grupo químico</b>	Neonicotinoide
<b>Classificação agrônômica</b>	Inseticida
<b>Classificação toxicológica</b>	III – Medianamente tóxico
<b>Classificação ambiental</b>	III – produto perigoso
<b>Formulação</b>	Granulado Dispersível (WG)
<b>Modo de ação</b>	Sistêmico

**Fonte:** Bula Actara 250 WG®.

O TMX-PF é comercializado contendo 25% do ingrediente ativo, o TMX, ou seja, a cada 1 kg de TMX-PF, encontra-se 250 g de TMX. TMX-PF apresenta aspecto granular (Figura 7) e essa diferença de partículas entre os produtos pode influenciar uma amostragem significativa. Para obter uma pequena amostra representativa do todo, o procedimento de homogeneização e quarteamento da amostra foi realizado segundo GOES et al. (2004).



**Figura 7** - Aspecto granulométrico do TMX-PF.  
**Fonte:** Autora, 2018.

Para a síntese do material adsorvente nanomodificado (Figura 8) foi utilizado carvão ativado comercial, hidróxido de amônio, ácido clorídrico, sulfato de ferro(II) e cloreto de ferro hidratado(III), os quais são de grau analítico (Synth, Diadema, SP).



**Figura 8** - Carvão ativado nanomodificado ou CA-NP.  
**Fonte:** Autora, 2019.

#### **4.2. Preparo de soluções**

Solução estoque 1000 mg L<sup>-1</sup> TMX foi empregada no preparo de soluções padrões para construção da curva padrão. Esta solução foi preparada pela dissolução de 50 mg de TMX, pesados em balança analítica (Sartorius AG, modelo TE214S, Gotinga, Alemanha), em ACN 60% v/v, em balão volumétrico de 50 mL. Da mesma forma, uma solução 1000 mg L<sup>-1</sup> do TMX-PF foi preparada. Nesta, 400 mg de TMX-PF foram empregados e dissolvidos

em ACN 60% v/v em balão volumétrico de 100 mL. Ambas as soluções foram armazenadas em frascos âmbar e mantidas sob refrigeração (aprox. 6 °C).

Para a preparação da solução de trabalho, retirou-se 10 mL de cada solução padrão estoque e transferiu-se individualmente para balões volumétricos de 100 mL, onde os mesmos foram avolumados com fase móvel obtendo-se uma solução de concentração 100 mg L<sup>-1</sup>. Essas soluções foram armazenadas em frascos âmbar sob refrigeração (aprox. 6 °C). A partir da solução estoque foram preparadas as diluições sucessivas em fase móvel, correspondentes a 10, 15, 20, 25 e 30 mg L<sup>-1</sup> utilizadas para curva padrão e verificação dos parâmetros de linearidade do método. As alíquotas de 2 mL dessas soluções foram filtradas sob pressão manual, em seringa de policarbonato com filtro Millex® (0,45 µm) acoplado e injetadas em triplicata para análises e confirmação das concentrações conforme condições cromatográficas operacionais apresentadas na tabela 7 do item 4.4.

Para a síntese do material adsorvente nanomodificado, foram empregadas soluções 1 mol L<sup>-1</sup> HCl e 0,7 mol L<sup>-1</sup> NaOH.

#### 4.3. Aquisição das amostras

Amostras (Figura 9) de caldo de cana *in natura*, utilizadas nos estudos de validação do método e de sorção de TMX e TMX-PF por carvão ativado foram adquiridas no comércio local da cidade de Araras, SP. A extração do caldo foi obtida através da moagem, esta refere-se a pressão mecânica dos rolos da moenda sobre a cana-de-açúcar previamente descascada, permitindo, por sua vez, a separação entre o caldo e as fibras da planta. Em seguida, as amostras foram filtradas em papel filtro qualitativo (Unifil, São Paulo) para remoção de partículas suspensas. As amostras foram devidamente identificadas e armazenadas sob refrigeração (aprox. 6 °C) durante todo o processo de validação do método e testes de sorção.



**Figura 9** - Amostras de caldo de cana-de-açúcar.  
**Fonte:** Autora, 2018.

#### 4.4. Condições cromatográficas operacionais

A análise cromatográfica foi realizada utilizando equipamento UHPLC Dionex Ultimate 3000 (Thermo Fisher Scientific, EUA), equipado com bomba LPG-3400SD, detector

de arranjo de diodos DAD 3000 e controlado pelo programa Chromeleon (versão 7.1, Dionex). O equipamento encontra-se instalado no laboratório de materiais poliméricos e biossorventes (Lab-MPB) do Centro de Ciências Agrárias, da Universidade Federal de São Carlos, *campus* Araras, SP. As condições cromatográficas encontram-se descritos na Tabela 7.

**Tabela 7** - Condições cromatográficas utilizadas durante o desenvolvimento e aplicação do método.

<b>Parâmetros</b>	<b>Condições</b>
<b>Fase móvel</b>	30:70 (v/v) de acetonitrila:água ultrapura
<b>Modo de eluição</b>	Isocrático
<b>Taxa de fluxo</b>	1,0 mL min <sup>-1</sup>
<b>Coluna de separação</b>	C18 (Hypersil Gold; Thermo Scientific) Dimensões: 250 x 4,6mm; tamanho de partícula 5µm)
<b>Temperatura do forno da coluna</b>	25 °C
<b>Volume da injeção</b>	20 µL
<b>Tempo de análise</b>	6 minutos
<b>Tempo de retenção</b>	4,6 minutos
<b>Deteção UV</b>	254 nm

Os compostos presentes nas amostras foram identificados com base no tempo de retenção e espectro UV, por comparação com os obtidos para as substâncias padrão. Posteriormente à identificação, a quantificação dos analitos presentes nas amostras, foi realizada com base nas curvas de calibração determinadas para a substância padrão.

#### **4.5. Parâmetros de validação do método analítico**

As condições cromatográficas operacionais descritas na tabela 7 foram empregadas para validação do método e ensaios de sorção. A FM foi sonicada em banho ultrassônico por 30 minutos para desgaseificação e as soluções das amostras foram diluídas em eluente (ACN:H<sub>2</sub>O, 30:70, v/v) (1:1), filtradas separada e diretamente em vials (frasco de amostrador automático) sob pressão manual, em seringa de policarbonato com filtro Millex® (0,45 µm) acoplado e injetadas em triplicata para análise.

##### **4.5.1. Seletividade**

Para o estudo da seletividade, analisaram-se 3 réplicas independentes das concentrações 10 mg L<sup>-1</sup> do TMX em fase móvel e em caldo, assim como soluções de TMX-PF e amostras fortificadas também foram analisadas. A observação foi referente ao tempo de retenção do tiametoxam padrão como material de referência.



Em balões volumétricos de 10 mL, transferiu-se 1,26 mL da solução padrão do TMX e avolumou-se 3 balões com fase móvel e 3 balões com caldo *in natura*. Para a análise do TMX-PF o mesmo procedimento foi realizado. Uma alíquota de 2 mL foi injeta para análise cromatográfica.

#### 4.5.2. Efeito matriz

O método adição de padrão foi utilizado para estudo de efeito de matriz. Para esse estudo foi necessário preparar duas curvas analíticas, uma na fase móvel e outra na matriz caldo de cana com cinco níveis de concentração cada e 3 réplicas independentes. Os níveis de concentrações utilizados foram: 10; 15; 20; 25 e 30 mg L<sup>-1</sup> TMX. As soluções foram preparadas e balões volumétricos de 10 mL e alíquotas de 2 mL de cada concentração foram injetas para análise cromatográfica. Em seguida, após obtenção dos coeficientes angulares de cada curva padrão, calculou-se a ausência ou presença de efeito matriz através da equação 7.

$$EM = \left[ \left( \frac{ca_{matriz}}{ca_{solvente}} \right) - 1 \right] \times 100$$

**Equação 7**

Onde:  $ca_{matriz}$ : coeficiente angular da reta da matriz

$ca_{solvente}$ : coeficiente angular da reta do solvente

O efeito matriz é desprezível se o resultado for próximo a zero, porém valores negativos indicam que há redução do sinal analítico e valores positivos indicam que há aumento do sinal analítico.

#### 4.5.3. Linearidade

A linearidade foi analisada a partir das curvas analíticas preparadas para o ensaio do efeito da matriz, onde analisou-se o coeficiente de correlação linear ( $r^2$ ) das curvas conforme valor aceitável.

#### 4.5.4. Limite de detecção (LD) e Limite de quantificação (LQ)

A obtenção dos valores de LD e LQ do método foi realizado através do método simplificado. Para isso, realizou-se a análise de 10 amostras branco (eluyente) para obtenção da média dos sinais-ruído e o coeficiente angular utilizado foi o da curva padrão de TMX em fase móvel.

Para obtenção do valor de LD, utilizou-se a equação 8.

$$LD = \frac{3,3 \times s}{b}$$

**Equação 8**

Onde:  $s$ : desvio padrão da resposta do branco

$b$ : inclinação (coeficiente angular) da curva padrão

E o LQ foi obtido através do cálculo da equação 9.

$$LQ = \frac{10 \times s}{b}$$

**Equação 9**

Onde:  $s$ : desvio padrão da resposta do branco

$b$ : inclinação (coeficiente angular) da curva padrão

#### **4.5.5. Tendência/Recuperação**

A tendência foi obtida através da relação simplificada (equação 10), onde analisou-se as concentrações da curva padrão em fase móvel.

$$T = \frac{\text{valor esperado}}{\text{valor observado}} \times 100$$

**Equação 10**

A recuperação foi obtida após fortificação das amostras de caldo de cana com o TMX em três diferentes concentrações (baixa, média e alta) da faixa de uso do método. A recuperação foi obtida usando a equação 11 e os resultados foram comparados ao critério proposto para aceitação segundo INMETRO (2016).

$$\text{Recuperação (\%)} = \left( \frac{C_1 - C_2}{C_3} \right) \times 100$$

**Equação 11**

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

Sendo assim, para esse estudo, em 9 balões volumétricos de 10 mL, transferiu-se volumes da solução padrão de TMX para obter concentrações de 10; 20 e 30 mg L<sup>-1</sup> e avolumou-se com caldo *in natura*. Uma alíquota de 2 mL de cada amostra foi injeta para análise cromatográfica.

#### 4.5.6. Precisão/Repetibilidade

O coeficiente de variação (CV, usualmente expresso em porcentagem), também conhecido como desvio padrão relativo (DPR), foi calculado da seguinte forma (equação 12) e utilizado para estudo da precisão.

$$CV = DPR = \left( \frac{DP}{CMD} \right) \times 100$$

**Equação 12**

Sendo: *DP*: desvio padrão;

*CMD*: concentração média determinada.

Para esse estudo, três níveis de concentração foram analisados em triplicatas independentes, sendo elas: 10; 20 e 30 mg L<sup>-1</sup> TMX na matriz. Foram realizados os mesmos procedimentos do ensaio de recuperação.

Para o estudo da repetibilidade (DPR), fez-se necessário a análise de três concentrações diferentes na matriz (10; 20 e 30 mg L<sup>-1</sup> TMX), porém essas foram analisadas em sextuplicatas (n = 6). Alíquotas de 2 mL de cada amostra foram injetadas para análise cromatográfica. O valor numérico para avaliar a precisão através da repetibilidade foi calculado através da equação 13.

$$DPR (\%) = \left( \frac{s_a}{x_m} \right) \times 100$$

**Equação 13**

Onde: *s<sub>a</sub>*: desvio padrão amostral

*x<sub>m</sub>*: média de uma série de medidas (replicatas)

#### 4.6. Síntese do carvão ativado nanomodificado

O processo de síntese do carvão ativado nanomodificado (CA-NP) foi realizado pelo método de coprecipitação (LABUTO et al., 2018; PANNEERSELVAM; MORAD; TAN, 2011), em meio ácido, no qual uma mistura de sais de cloreto de Fe(II) e Fe(III), tetra e hexa hidratados, respectivamente, em meio ácido (HCl 0,1 mol L<sup>-1</sup>), foram titulados com solução alcalina de NH<sub>4</sub>OH, mantendo constante agitação.

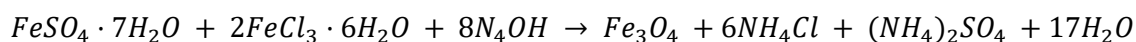
Em béquers foram dissolvidos 2,1 g de FeSO<sub>4</sub> e 3,1 g de FeCl<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O com 8 mL e 2 mL de HCl 1 mol L<sup>-1</sup>, respectivamente. Em mesa agitadora magnética com aquecimento (IKA®, modelo C-MAG HS 7, Alemanha), depositou-se um béquer contendo estas duas soluções e iniciou-se a titulação com emprego de uma bureta, contendo 200 mL de NH<sub>4</sub>OH

0,7 molL<sup>-1</sup> os quais foram gotejados lentamente por 30 minutos sob agitação constante, conforme esquema da Figura 10. Em seguida, adicionou-se 10 g de carvão ativado e a temperatura foi elevada a 80°C, mantendo a agitação por mais 30 minutos. Por fim, a suspensão resultante foi seca em estufa a 50 °C por 24 horas, e armazenada em local seco para posterior uso.

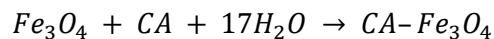


**Figura 10** – Esquema empregado na síntese de carvão ativado nanomodificado.  
**Fonte:** Modificado de Jose et al., 2018.

As sínteses de nanopartículas e de carvão ativado nanomodificado estão apresentadas nas reações representadas pelas equações 14 e 15 (PANNEERSELVAM; MORAD; TAN, 2011).



**Equação 14**



**Equação 15**

Onde: CA – Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> é o carvão ativado nanomodificado

#### 4.7. Cinética de adsorção

Inicialmente mediu-se o pH das amostras de caldo de cana para analisar a necessidade de ajuste do mesmo conforme pH<sub>PCZ</sub> (ponto de carga zero) do CA-NP (BARBOSA; LABUTO; CARRILHO, 2019) e selecionaram-se tempos para as análises (5; 10; 30; 60 e 120 minutos).

Em seguida, realizou-se a análise das soluções das amostras de caldo de cana *in natura*, caldo com CA-NP sem fortificação e caldo com CA-NP com concentração de 10 mg L<sup>-1</sup> de TMX. Para a fortificação do caldo, em balão volumétrico de 1 L, transferiu-se 20 mL da solução padrão estoque 500 mg L<sup>-1</sup> de TMX e completou-se com água ultrapura a fim de obter solução com concentração final de 10 mg L<sup>-1</sup> TMX. Depois, em 3 tubos Falcon contendo 100 mg de CA-NP, adicionaram-se 40 mL dessa solução e iniciou-se o ensaio sob temperatura ambiente (24° C) e agitação constante a 120 rpm.

Alíquotas de 2 mL de cada solução das amostras eram diluídas em eluente (1:1), filtradas separada e diretamente em vials sob pressão manual, em seringa de policarbonato com filtro Millex® (0,45 µm) acoplado e injetadas em triplicata para análise conforme condições cromatográficas operacionais descritas na tabela 7.

#### **4.8. Teste de capacidade de sorção do CA-NP para TMX e TMX-PF**

Inicialmente, mediu-se o pH do caldo para verificar a necessidade de ajustar o valor conforme  $pH_{PCZ}$  (BARBOSA; LABUTO; CARRILHO, 2019). Em seguida, foram preparadas triplicadas independente das concentrações esperadas em 10; 20; 40; 60; 80; 100; 150 e 200 mg L<sup>-1</sup> TMX em caldo de cana. Em seguida, em tubos Falcon de 15 mL contendo 50 mg de CA-NP, 10 mL de cada concentração foram mantidos em temperatura ambiente (25 °C) e sob agitação constante por 15 minutos em mesa agitadora a 120 rpm.

A partir do perfil favorável da isoterma de adsorção do TMX em caldo de cana por CA-NP, realizou-se o teste de capacidade de sorção do TMX-PF em caldo de cana por CA-NP. Para esse teste, inicialmente, mediu-se o pH do caldo para verificar a necessidade de ajustar o valor conforme  $pH_{PCZ}$  (BARBOSA; LABUTO; CARRILHO, 2019). Em seguida, foram preparadas triplicadas independente das concentrações esperadas em 15; 35; 70; 120; 300; 730; 1300 e 2500 mg L<sup>-1</sup> de TMX-PF em caldo de cana. Em seguida, em tubos Falcon de 15 mL contendo 50 mg de CA-NP, 10 mL de cada concentração foram mantidos em temperatura ambiente (25 °C) e agitação constante por 15 minutos em mesa agitadora a 120 rpm.

Alíquotas de 2 mL de cada solução das amostras foram diluídas em eluente (1:1), filtradas separada e diretamente em vials sob pressão manual, em seringa de policarbonato com filtro Millex® (0,45 µm) acoplado e injetadas em triplicata para análise conforme condições cromatográficas operacionais descritas na tabela 7.

#### **4.9. Caracterização do carvão ativado nanomodificado**

##### **4.9.1. Difração de raios X (DRX)**

Utilizou-se espectrômetro de raios X (Rigaku Mini Flex 600, Japão), com tubo CuK $\alpha$  ( $\lambda = 15406 \text{ \AA}$ ) operando a uma tensão de 40 kV com corrente de 30 mA e que fica localizado no Lab-MPB, da UFSCar/CCA. Para isso, aproximadamente 1 grama de cada amostra foi depositado e compactado em placa suporte do equipamento. Os dados foram fornecidos no intervalo de 2° a 70° a uma taxa de 0,02° por segundo e analisados com base na ficha padrão JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) da magnetita (BARBOSA et al., 2018).

#### **4.9.2. Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)**

Para a identificação de grupos funcionais dos materiais utilizados para sorção, utilizou-se um espectrômetro na região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR, Bruker Vertex Model, EUA). Para isso, macerou-se, aproximadamente, 1 mg de cada amostra com 100 mg de KBr para preparo das pastilhas, as quais foram analisadas nas condições operacionais de 16 scans por amostra, na faixa de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$ , com resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$ .

#### **4.9.3. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)**

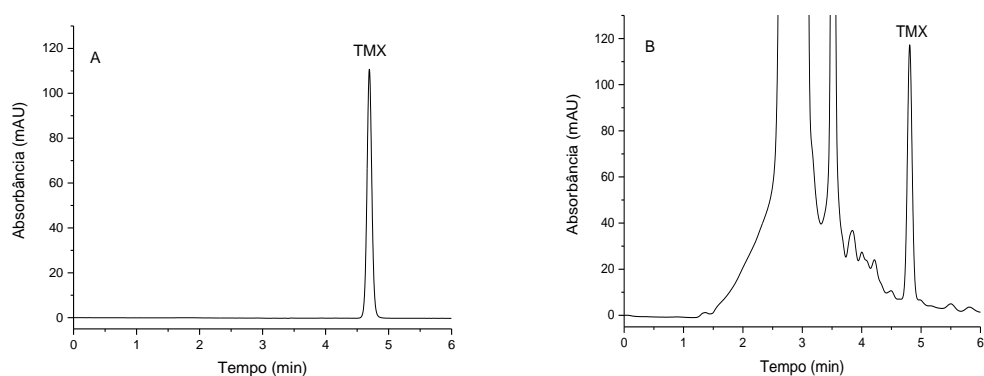
Utilizou-se um microscópio eletrônico de varredura, MEV, Electroscan/Philips (ESEM 2020, Phillips, Holanda) operando a 30 kV, com filamento de tungstênio. A análise foi realizada a partir do bombardeamento de elétrons, visando obter imagens externas e mostrar a superfície do material de forma mais detalhada.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

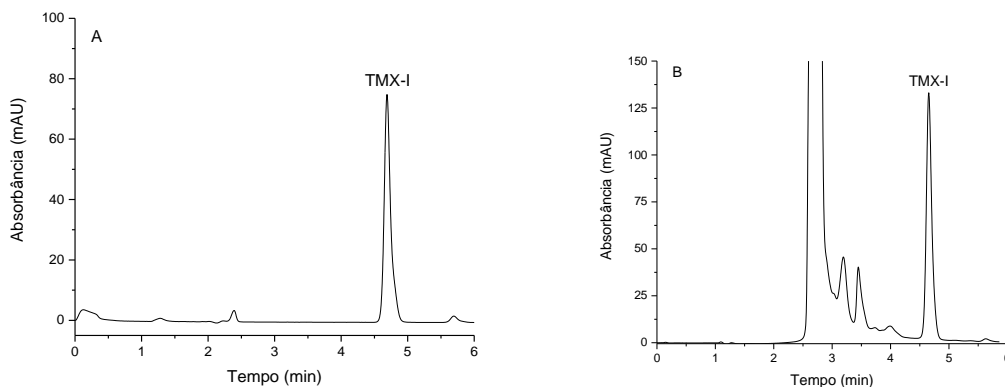
### 5.1. Validação do método cromatográfico

#### 5.1.1. Seletividade

O método empregado para a determinação de TMX apresentou grande seletividade, uma vez que pôde-se distinguir com ótima resolução a banda cromatográfica deste analito na ausência e na presença de caldo de cana. Também foi realizada, sob as mesmas condições, a análise de TMX-PF na ausência e presença de caldo de cana. Os resultados destes ensaios estão apresentados nos cromatogramas das Figuras 11 e 12, os quais apresentam bandas cromatográficas distintas, com excelente resolução.

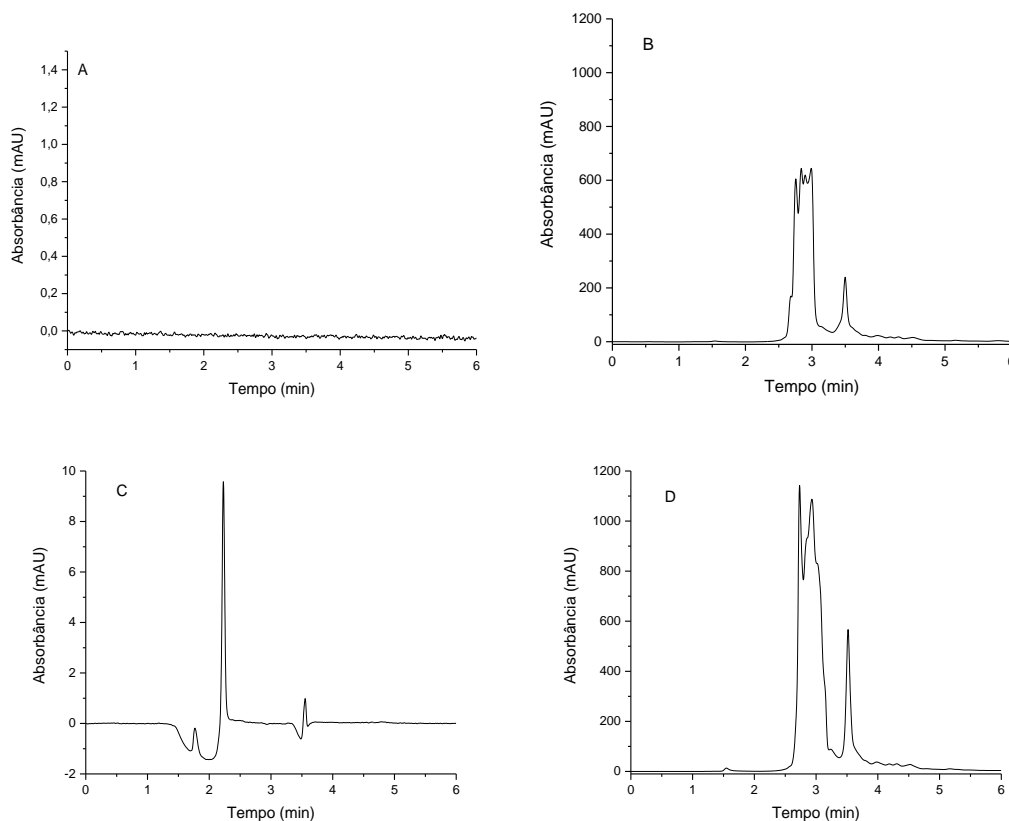


**Figura 11** - Cromatogramas dos perfis de TMX em 254 nm na (A) ausência e (B) presença da matriz caldo de cana.



**Figura 12** - Cromatogramas dos perfis de TMX-PF (TMX-I) em 254 nm na (A) ausência e (B) presença da matriz caldo de cana.

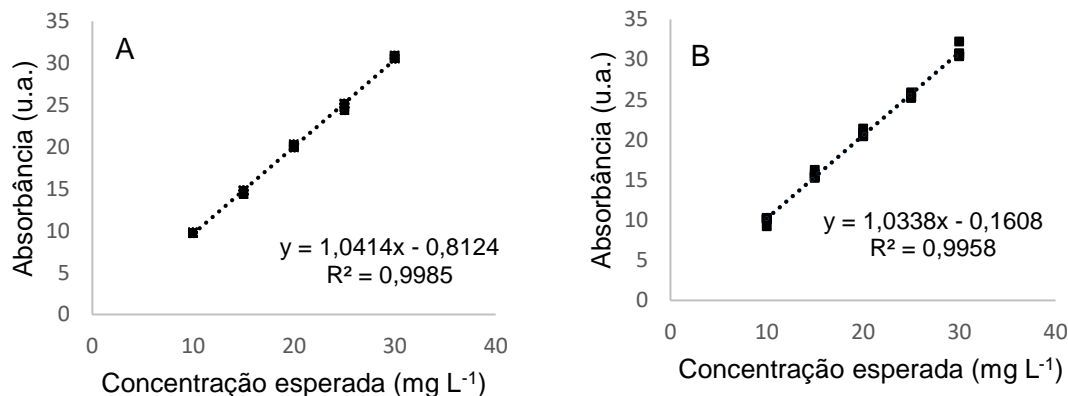
Foram também obtidos os cromatogramas da fase móvel (representado pela letra A), das soluções de caldo de cana *in natura* (B), e após mistura deste com CA-NP (C), assim como de fase móvel misturado com CA-NP (D). Os cromatogramas gerados estão representados pela Figura 13.



**Figura 13** – Cromatograma (A) da fase móvel, (B) do caldo *in natura* a 254 nm, (C) do caldo de cana misturado com CA-NP, a 254 nm e (D) da fase móvel misturado com CA-NP, a 254 nm.

### 5.1.2. Efeito matriz

Para os ensaios de estudo de efeito matriz optou-se pelo método de diluição e filtração da amostra, ou seja, um tratamento prévio simples sem pré-concentração. As curvas analíticas de TMX obtidas na (A) ausência e (B) presença da matriz caldo de cana estão apresentadas na Figura 14 e as concentrações para ambas as curvas foram 10, 15, 20, 25 e 30 mg L<sup>-1</sup> TMX. As curvas analíticas apresentaram  $r^2$  igual a 0,9985 (ausência de matriz caldo de cana) e 0,9958 (presença de matriz caldo de cana).



**Figura 14** - Curvas analíticas de TMX obtidas na (A) ausência e (B) presença da matriz caldo de cana.



Após obtenção das equações das retas das curvas analíticas, calculou-se o efeito matriz através da equação 7 e obteve-se -0,758 como resultado, sendo o efeito matriz desprezível nessas condições. Os resultados dos valores obtidos após análises das concentrações de TMX na ausência e presença de matriz caldo de cana em caldo estão expressos na Tabela 8.

**Tabela 8** – Quantificação (média  $\pm$  desvio padrão) de TMX na presença e ausência de caldo de cana de açúcar em estudos de efeito matriz. n = 3.

	Concentração (mg L <sup>-1</sup> )				
	10	15	20	25	30
TMX <sub>eluyente</sub>	9,75 $\pm$ 0,04	14,77 $\pm$ 0,03	20,20 $\pm$ 0,11	25,09 $\pm$ 0,07	30,79 $\pm$ 0,12
TMX <sub>caldo</sub>	10,05 $\pm$ 0,54	15,39 $\pm$ 0,10	20,38 $\pm$ 0,07	25,24 $\pm$ 0,04	30,38 $\pm$ 0,12

### 5.1.3. Linearidade

A Tabela 9 apresenta os resultados de linearidade obtidos com as curvas analíticas de TMX na ausência e presença da matriz caldo de cana. Pode-se verificar que o coeficiente de correlação linear ( $r^2$ ) esteve dentro do valor aceitável, isto é,  $\geq 0,99$  (INMETRO, 2016).

**Tabela 9** - Resultados de linearidade das curvas analíticas de TMX na ausência e presença da matriz caldo de cana.

Analito TMX	Faixa de trabalho (mg L <sup>-1</sup> )	Equação da reta	$r^2$
Curva analítica <sub>eluyente</sub>	9,72 – 30,68	$y = 1,04 x - 0,81$	$r^2 = 0,9985$
Curva analítica <sub>matriz</sub>	10,24 – 30,76	$y = 1,03 x + 0,009$	$r^2 = 0,9958$

### 5.1.4. Limites de detecção (LD) e Limite de quantificação (LQ)

Para determinação de LD e LQ, foram analisados 10 brancos (fase móvel) para obtenção dos valores de sinal-ruído que, por sua vez, apresentou desvio padrão igual a 0,01813. O coeficiente angular da equação da reta da curva analítica foi 1,0414. Assim, permitiu-se calcular LD, 0,057 mg L<sup>-1</sup>, e LQ, 0,17 mg L<sup>-1</sup>.

### 5.1.5. Tendência/Recuperação

Segundo o INMETRO (2016), o parâmetro aceitável de recuperação em níveis mg/L é entre 80 e 110%. Na Tabela 10 estão dispostos os resultados de tendência (exatidão) obtidos com padrão analítico de TMX nas concentrações 10, 20 e 30 em mg L<sup>-1</sup>, em fase móvel. Os resultados obtidos através do cálculo de recuperação estão expressos na Tabela 11.

**Tabela 10** - Valores de tendência (exatidão) obtidos com padrão analítico de TMX, em fase móvel. n = 3.

	<b>Concentração (mg L<sup>-1</sup>)</b>		
	<b>10</b>	<b>20</b>	<b>30</b>
<b>Tendência (%)</b>	102	99	97
	102	98	97
	102	99	97

**Tabela 11** - Valores de recuperação obtidos com padrão de TMX em matriz de caldo de cana. n = 3.

	<b>Níveis de Fortificação (mg L<sup>-1</sup>)</b>		
	<b>10</b>	<b>20</b>	<b>30</b>
<b>Média dos valores de recuperação de TMX<sub>matriz</sub> (%)</b>	91	102	100
	100	101	101
	102	102	101

Conforme critério de aceitação, o método é exato devido a recuperação apresentar-se entre 91-103%.

#### 5.1.6. Precisão/Repetibilidade

Conforme tabela de critério para aceitação da precisão em métodos cromatográficos, os resultados obtidos precisam apresentar CV menor que 7,6% para análises de concentração em mg/L. Os resultados obtidos nestes testes, em triplicata, estão apresentados na Tabela 12.

**Tabela 12** - Teores de TMX determinados na presença da matriz de caldo de cana. n = 3.

<b>Concentração</b>	<b>Média das réplicas (mg L<sup>-1</sup>)</b>	<b>Desvio padrão</b>	<b>Coefficiente de variação CV (%)</b>
Baixa	10,24	0,441	4,31
Média	20,56	0,403	1,94
Alta	30,76	0,744	2,4

A repetibilidade considera o desvio-padrão e a média amostral, dessa forma, os resultados estão apresentados na Tabela 13.

**Tabela 13** - Testes de adição de analito (TMX) e recuperação na ausência e presença da matriz caldo de cana. n = 6.

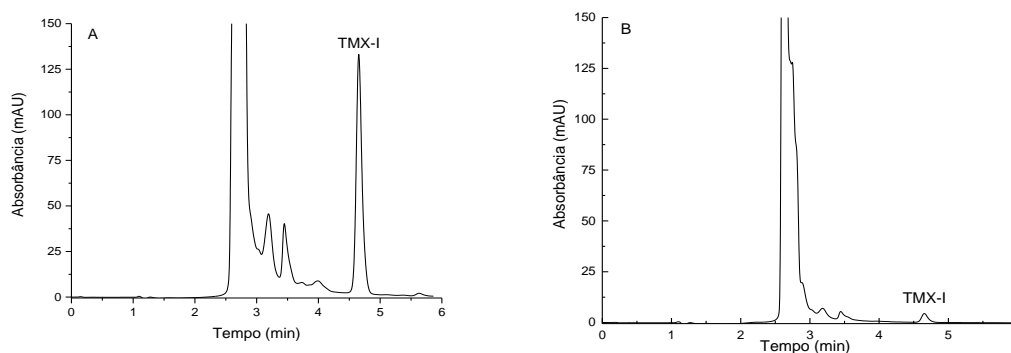
	Média dos valores de recuperação (%)					
	Fortificação 10 mg L <sup>-1</sup>	DPR (%)	Fortificação 20 mg L <sup>-1</sup>	DPR (%)	Fortificação 30 mg L <sup>-1</sup>	DPR (%)
TMX <sub>matriz</sub>	10,24	4,29	20,56	1,96	30,76	2,42

DPR, desvio padrão relativo; n = 3

Dessa forma, pode-se considerar que o método proposto é preciso devido à sua grande repetibilidade.

## 5.2. Sorção por carvão ativado nanomodificado

A determinação residual do TMX-PF em matriz caldo de cana-de-açúcar pós-sorção por CA-NP permitiu analisar o perfil cromatográfico da amostra. A Figura 15 ilustra os perfis de 13 mg L<sup>-1</sup> de TMX-PF e 0,45 mg L<sup>-1</sup> de TMX-PF em caldo de cana, pré- e pós- tratamento, respectivamente.



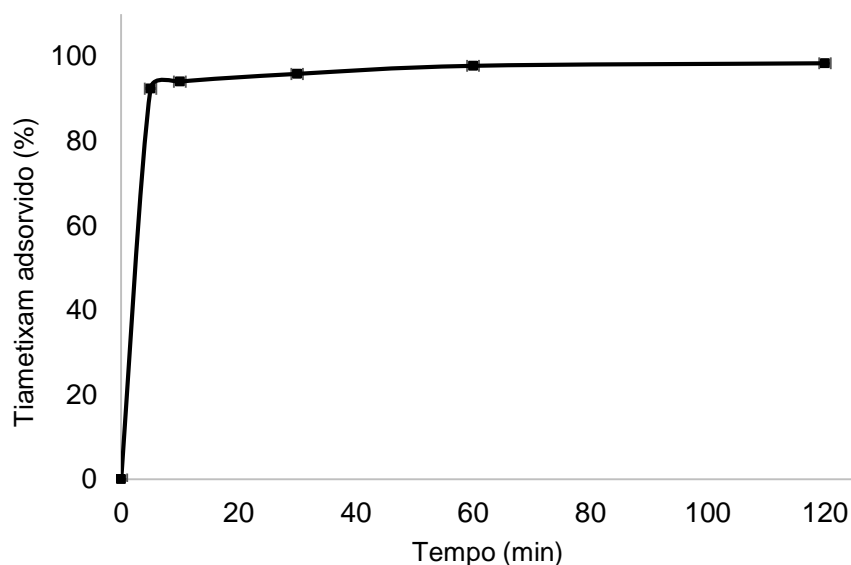
**Figura 15** – Cromatogramas dos perfis de (A) 13 mg L<sup>-1</sup> de TMX-PF e (B) 0,45 mg L<sup>-1</sup> de TMX-PF (TMX-I) em caldo de cana pós sorção por 50 mg de carvão ativado nanomodificado (CA-NP) em 254 nm.

Fonte: Autora, 2019.

### 5.2.1. Estudo do efeito do tempo de contato do TMX com o CA-NP em caldo

Os valores de pH do caldo de cana *in natura* e do caldo fortificado com 11,8 mg L<sup>-1</sup> TMX foram 5,5 e 5,3, respectivamente, e estiveram abaixo do pH<sub>PCZ</sub> do CA-NP. Sendo assim, não houve a necessidade de se ajustar o pH de sorção destas amostras. Após o processo de adsorção de TMX, observou-se que o pH para ambas foi 5,3.

A Figura 16 apresenta o gráfico do perfil da cinética de adsorção em função do tempo de contato de TMX contido em caldo de cana com o nanocompósito de CA-NP. É possível verificar que a sorção desta substância ocorreu de forma rápida, nos primeiros 10 min, quando quase 95% de TMX foi adsorvido por CA-NP, indicando grande eficiência de sorção deste material.



**Figura 16** - Gráfico de cinética de sorção de 11,8 mg L<sup>-1</sup> de tiametoxam (TMX), em 40 mL de caldo de cana, por 100 mg de carvão ativado nanomodificado (CA-NP).

**Fonte:** Autora, 2019.

Modelos cinéticos de pseudo-primeira (equação de Langergren) e pseudo-segunda (HO; MCKAY, 2000) ordem foram aplicados aos dados experimentais para se determinar o tipo de perfil de adsorção de TMX. Estes modelos descrevem o perfil de sorção de substâncias por sólidos. A Tabela 14 apresenta as equações de ajuste para este estudo e os parâmetros, em que o  $r^2$  representa o coeficiente de determinação e,  $k_1$  e  $k_2$  são as constantes de primeira e segunda ordem, respectivamente, indicando a afinidade entre adsorvato e adsorvente. Pode-se concluir que pelos valores de  $r^2$  tanto a equação de pseudo-primeira como de pseudo-segunda ordem forneceram bons ajustes experimentais. No entanto, em função dos valores de  $q_{max}$  dos modelos, de acordo com Ho e Mackay (2000) e Ho (2006), o modelo de pseudo-segunda ordem descreve bem o processo de adsorção química, envolvendo a troca ou a doação de elétrons entre o adsorvato e o adsorvente, como forças covalentes e de troca iônica.

**Tabela 14** - Dados de cinética de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem da sorção de 11,8 mg L<sup>-1</sup> de tiametoxam (TMX) em 40 mL de caldo de cana, por 100 mg de carvão ativado nanomodificado (CA-NP).  $n = 3$ ;  $q_{exp} = 4,45 \text{ mg g}^{-1}$ .

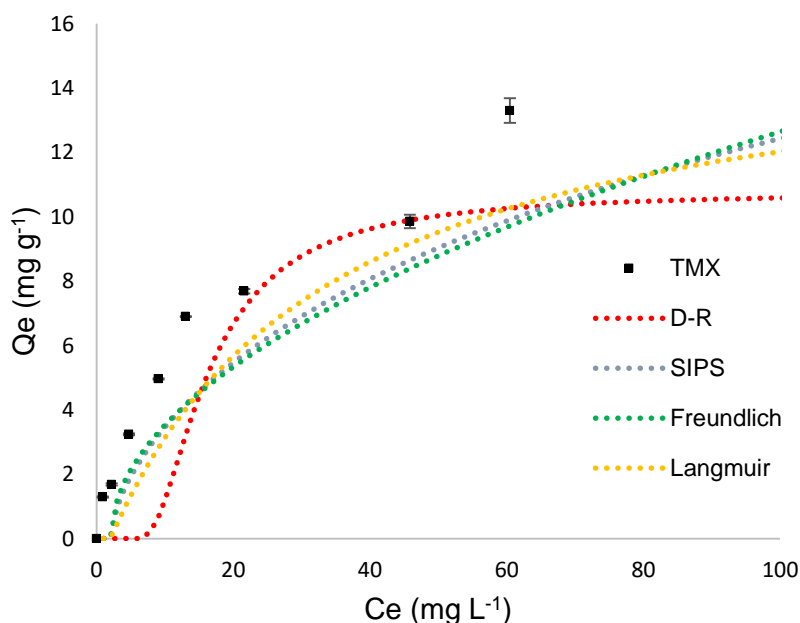
Modelo Cinético	TMX			
	$q_{max} \text{ (mg g}^{-1}\text{)}$	K	$r^2$	$\chi^2$
Pseudo-primeira ordem	0,343	0,041	0,9780	0,023
Pseudo-segunda ordem	4,59	0,375	0,9999	0,003

## 5.2.2. Teste de capacidade de sorção do CA-NP para TMX e TMX-PF

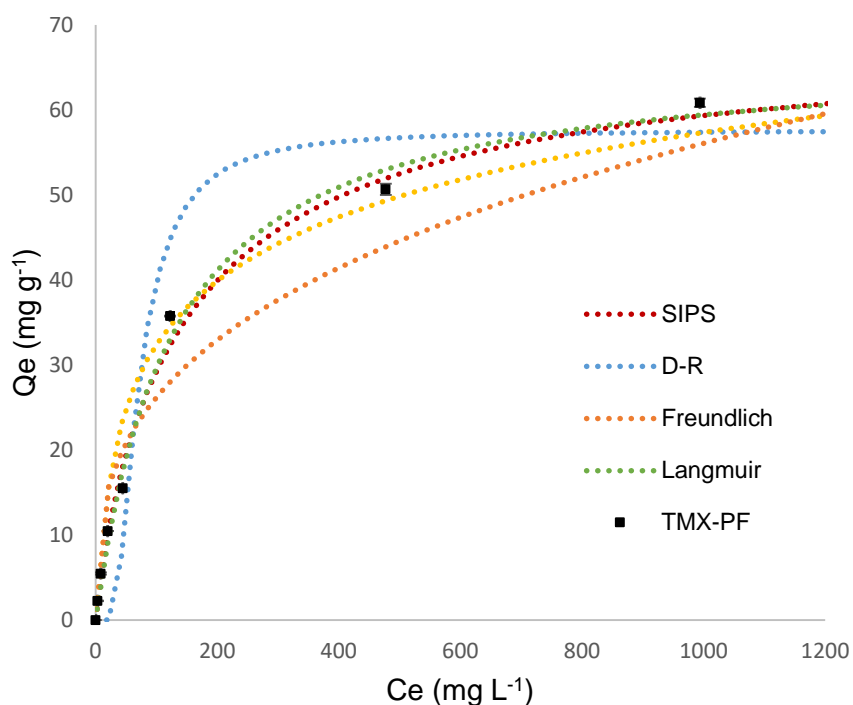
O pH do caldo de cana *in natura* e de amostras deste fortificadas com TMX, que resultaram em concentrações 13,8; 19,1; 37,2; 58,7; 82,1; 98,5; 144,4 e 193,5 mg L<sup>-1</sup>, foi 5,5. Como esse valor se apresenta abaixo do valor de pH<sub>PCZ</sub> do CA-NP que, segundo a literatura (BARBOSA, 2018) é 6,4, não houve a necessidade de se ajustar o pH para realização dos estudos e adsorção, o qual se manteve em 5,3 após adsorção de TMX.

Para o teste de capacidade de sorção utilizando TMX-PF foi medido o pH do caldo *in natura* e dos caldos fortificados com TMX-PF para se atingir concentrações finais 14,6; 35,9; 72,2; 122,2; 301,4; 730,7; 1298,3; 2428,7 mg L<sup>-1</sup>. Todos os pHs foram 5,5. Como esses valores estão abaixo do pH<sub>PCZ</sub> do CA-NP, também não houve necessidade de se ajustar o pH das amostras, o qual, após sorção, se manteve em 5,3.

Foram avaliados o ajuste de 4 diferentes modelos teóricos de isoterma aos dados experimentais de adsorção de tiametoxam (TMX) e do inseticida tiametoxam (TMX-PF) por CA-NP, respectivamente Langmuir, Freundlich, SIPS e Dubinin Radushkevich (D-R), sendo tais ajustes apresentados na Figura 17 e 18. Observa-se que a capacidade máxima de sorção de TMX por CA-NP não foi atingida, sem distinção de um platô de adsorção denotando que o adsorvente não foi saturado.



**Figura 17** - Isotherma de adsorção de tiametoxam (TMX) por carvão ativado nanomodificado (CA-NP) em caldo de cana e os modelos teóricos de D-R, SIPS, Freundlich e Langmuir ajustados aos dados experimentais, n = 3.



**Figura 18** - Isoterma de adsorção de inseticida tiametoxam (TMX-PF) por carvão ativado nanomodificado (CA-NP) em caldo de cana ajustada aos modelos de Langmuir, Freundlich, SIPS e D-R, n = 3.

Observando-se os valores de  $r^2$ ,  $\chi^2$  e os parâmetros fornecidos pelos modelos de isotermas ajustados apresentados na Tabela 15, pode-se estabelecer quais modelos descrevem mais adequadamente os dados experimentais. Considerou-se para atribuição dos modelos teóricos que melhor se ajustaram os dados experimentais o algoritmo proposto por Labuto et al. (2018). Tal algoritmo propõe:

- (1) realizar o experimento para atingir a saturação do material e determinar o Capacidade de sorção experimental ( $CS_{exp}$ );
- (2) traçar a isoterma com os dados experimentais, avaliar de qual classe ela pertence e determinar os modelos teóricos indicados a ajustes;
- (3) aplicar os modelos teóricos escolhidos e obter os valores de  $r^2$ ,  $\chi^2$  (com seus respectivos graus de liberdade) e os parâmetros fornecidos pelos modelos com seus respectivos Erro Padrão (E.P.);
- (4) selecione modelos com  $\chi^2$  abaixo do valor crítico e, se essa condição não for adequada, outros modelos devem ser executados retornando ao passo 2;
- (5) dentro do conjunto de modelos que atendem ao passo 3, selecione qual deles mostra  $r^2$  mais próximo de 1 e também o menor valor de  $\chi^2$  (é possível que essas condições sejam satisfeitas por diferentes modelos);

(6) confrontando os modelos definidos no passo 4, considerando o E.P. fornecidos por cada modelo, a fim de definir um modelo que descreva o fenômeno de sorção observado e que apresente parâmetros com menor E.P.

Desta forma, para os estudos conduzidos com TMX pode-se observar que todos os modelos apresentaram valores de  $\chi^2$  aceitáveis frente aos 7 graus de liberdade do experimento ( $\alpha = 0.05$ ) que tem como valor crítico 2,167. Buscando-se os modelos que apresentaram valores de  $r^2$  mais próximos de 1, tem-se que modelo D-R é o que menos se adequaria para explicar o comportamento experimental do sistema estudado. Considerando-se os valores de erro padrão (E.P.), os modelos de Langmuir e Freundlich seriam os mais indicados para descrever os dados experimentais, sendo o último o que apresenta o valor de  $r^2$  mais próximo a 1, sendo este considerado o mais adequado para a descrição do fenômeno observado, sugerindo um processo de adsorção física (MILANI et al., 2018).

Para os estudos realizados com TMX-PF, um patamar definido foi observado para a isoterma de adsorção experimental. Apesar dos valores de  $r^2$  serem aceitáveis para os modelos de Langmuir e SIPS, os valores de  $\chi^2$  não são aceitáveis, denotando um erro considerável no ajuste deste modelo. Entretanto, os valores de E.P. para os parâmetros fornecidos para ambos os modelos foram baixos, o que permite sugerir que o fenômeno de adsorção do princípio ativo presente no pesticida TMX-PF é por processo com característica de sorção envolvendo energia de ligações químicas com possibilidade de contribuição de atração eletrostática entre adsorvente e adsorbato (MILANI et al., 2018).

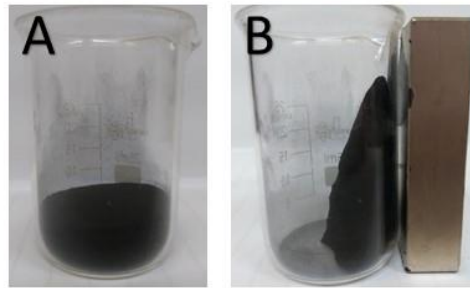
**Tabela 15** – Valores da capacidade de sorção experimental ( $CS_{exp}$ ), parâmetros de isothermas e avaliação do erro  $\chi^2$  para a sorção de TMX e TMX-PF por CA-NP. E.P. = Erro Padrão; D.P. = Desvio padrão.

	<b>Parâmetros</b>	<b>TMX</b>	<b>TMX-PF</b>
	$q_{exp}$ (mg g <sup>-1</sup> )	13,44 ± 0,02 <sup>(D.P.)</sup>	42,44 ± 1,25 <sup>(D.P.)</sup>
<b>Langmuir</b>	$q_{max}$ (mg g <sup>-1</sup> )	16,08 ± 1,6 <sup>(E.P.)</sup>	66,87 ± 1,45 <sup>(E.P.)</sup>
	b (L mg <sup>-1</sup> )	0,05 ± 0,012 <sup>(E.P.)</sup>	0,0070 ± 0,0008 <sup>(E.P.)</sup>
	$r^2$	0,9673	0,9941
	$\chi^2$	0,63	4,12
<b>Freundlich</b>	$K_f$ (L mg <sup>-1</sup> )	1,57 ± 0,25 <sup>(E.P.)</sup>	5,71 ± 1,62 <sup>(E.P.)</sup>
	N	1,96 ± 0,17 <sup>(E.P.)</sup>	3,02 ± 0,38 <sup>(E.P.)</sup>
	$r^2$	0,9740	0,9483
	$\chi^2$	0,5	36,16
<b>SIPS</b>	$q_{max}$ (mg g <sup>-1</sup> )	34,7 ± 39,6 <sup>(E.P.)</sup>	70,1 ± 3,3 <sup>(E.P.)</sup>
	b (L mg <sup>-1</sup> )	0,0067 ± 0,02 <sup>(E.P.)</sup>	0,0068 ± 0,0012 <sup>(E.P.)</sup>
	N	0,64 ± 0,21 <sup>(E.P.)</sup>	0,887 ± 0,085 <sup>(E.P.)</sup>
	$r^2$	0,9716	0,9943
	$\chi^2$	0,55	3,95
<b>Dubinin Radushkevich (D-R)</b>	$q_{D-R}$ (mg g <sup>-1</sup> )	10,77 ± 1,12 <sup>(E.P.)</sup>	57,58 ± 2,97 <sup>(E.P.)</sup>
	$B_{D-R}$ (mol <sup>2</sup> J <sup>-2</sup> )	1,027 × 10 <sup>-5</sup> ± 4,00 × 10 <sup>-6</sup> <sup>(E.P.)</sup>	6,12 × 10 <sup>-4</sup> ± 2,14 × 10 <sup>-4</sup> <sup>(E.P.)</sup>
	E (kJ mol <sup>-1</sup> )	486 kJ mol <sup>-1</sup>	28,57 kJ mol <sup>-1</sup>
	$r^2$	0,8457	0,9346
	$\chi^2$	2,97	45,72

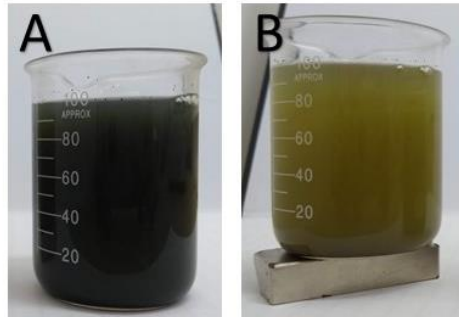
### 5.2.3. Caracterização do carvão ativado nanomodificado

A eficiência de síntese do nanocompósito de carvão ativado e partículas ferromagnéticas (CA-NP) foi observada pela ação de um ímã de neodímio sobre CA-NP, ilustrado na Figura 19. Ao se aproximar do material, o ímã atrai eletromagneticamente o CA-NP. O mesmo fenômeno foi observado quando caldo de cana foi misturado ao CA-NP, o qual foi facilmente separado da fase aquosa em todos os processos, em poucos segundos, como observado pela Figura 20.





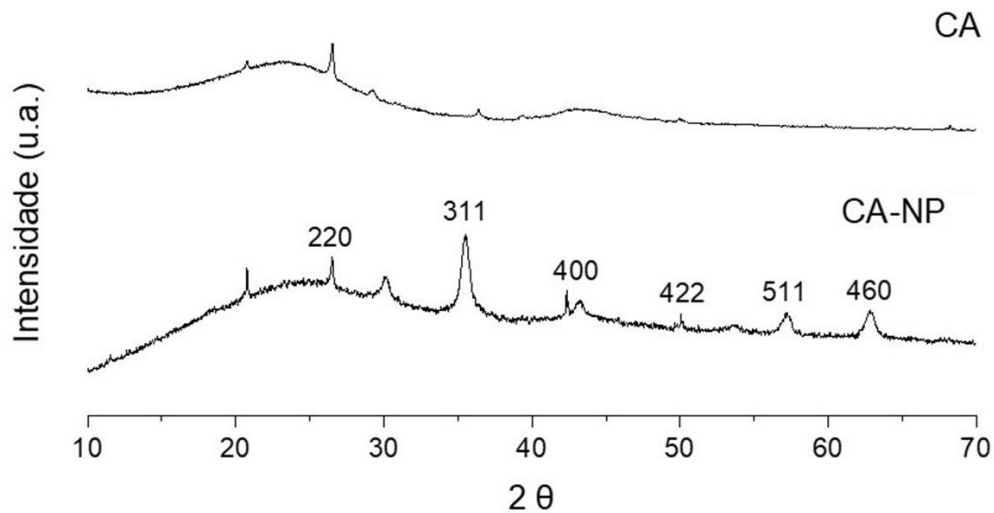
**Figura 19** – Carvão ativado nanomodificado (CA-NP) sem (A) e com (B) ação de um ímã de neodímio.



**Figura 20** – Caldo de cana de açúcar em carvão ativado nanomodificado (CA-NP) sem (A) e com (B) ação de um ímã de neodímio, por 1 min.

### 5.2.3.1. Difração de raios X (DRX)

A Figura 21 apresenta o difratograma dos materiais CA e CA-NP no qual se observa a estrutura cristalina das nanopartículas de magnetita presentes no material sintetizado (CA-NP).



**Figura 21** - Difratograma de raios X de carvão ativado (CA) e nanocompósito magnético de carvão ativado e magnetita (CA-NP).

**Fonte:** Autora, 2019.

Através do trabalho realizado por Barbosa (2018), no qual foi empregado o mesmo material (CA-NP), pode-se confirmar os picos de reflexão observados na Figura 16. Em seu estudo, foram encontrados picos cristalinos da magnetita [30,09° (220), 35,42° (311), 43,05° (400), 53,39° (422), 56,94° (511), e 62,51° (440)], que são bem semelhantes aos encontrados no material sintetizado (CA-NP) para a sorção de TMX, que foram: 26,5° (220), 35,6° (311), 42,34° (400), 50,06° (422), 57,24° (511), e 62,94° (440). Os resultados de Barbosa (2018) foram comparados com os valores indicados pela ficha padrão JCPDS 88-0315 (KAZEMINEZHAD; MOSIVAND, 2014) que estão apresentados na Tabela 16. Para o estudo de Barbosa (2018), a equação de Debye-Scherrer (Equação 16) foi utilizada, para o cálculo do tamanho médio dos cristalitos presentes no material. Barbosa (2018) determinou que o tamanho médio de partículas do CA-NP apresentou resultado de 19,16 nm a partir do plano 311 (plano de maior intensidade, onde Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> possui 10,00 nm (segundo ficha padrão). Tal estudo pode certificar que foi eficiente a impregnação de nanopartículas de magnetita.

$$D_{hkl} = \frac{k \lambda}{\beta \cos \theta}$$

#### Equação 16

Onde:

*k*: constante e dependente da forma da partícula (1,0 para esférica e 0,9 para outras formas)

$\lambda$  (CuK $\alpha$  = 0,15406 nm): comprimento de onda do material de radiação incidente

$\beta$ : calculado pela raiz quadrada da diferença entre o quadrado da largura e o quadrado da altura do pico mais intenso (311) (GHANDOOR et al., 2012 *apud* BARBOSA, 2018).

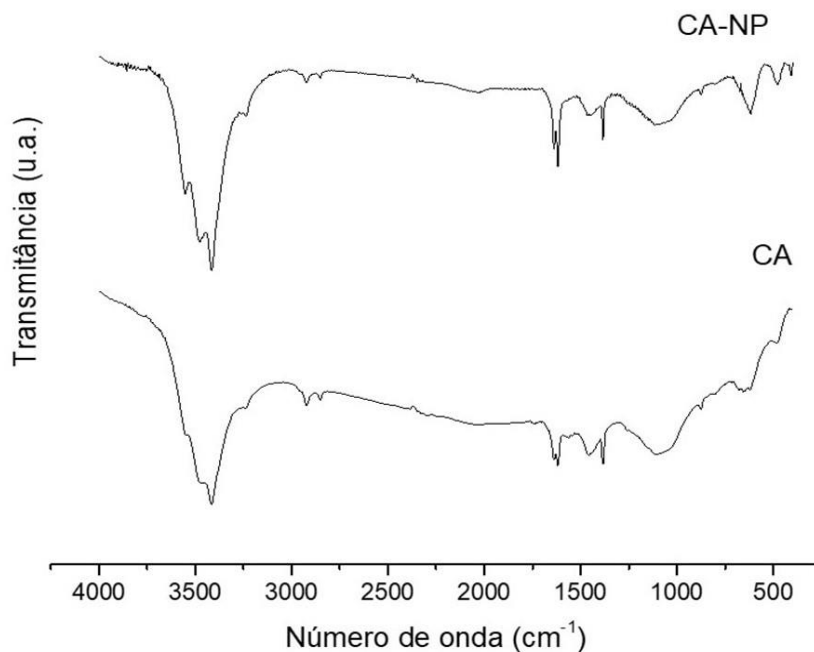
**Tabela 16** - Comparação entre os valores de 2 $\theta$  de magnetita (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) segundo a ficha padrão JCPDF 88-0315 e os valores obtidos experimentalmente para carvão ativado nanomodificado (CA-NP).

Identificação	2 $\theta$						D <sub>hkl</sub> (nm)
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	30,09	35,42	43,05	53,39	56,94	62,51	10,00
CA-NP	30,04	35,34	43,24	53,46	57,10	62,77	19,16

Fonte: Barbosa, 2018.

### 5.2.3.2. Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros de FTIR apresentados na Figura 22 permitem observar as bandas de absorção apresentadas em CA e CA-NP.



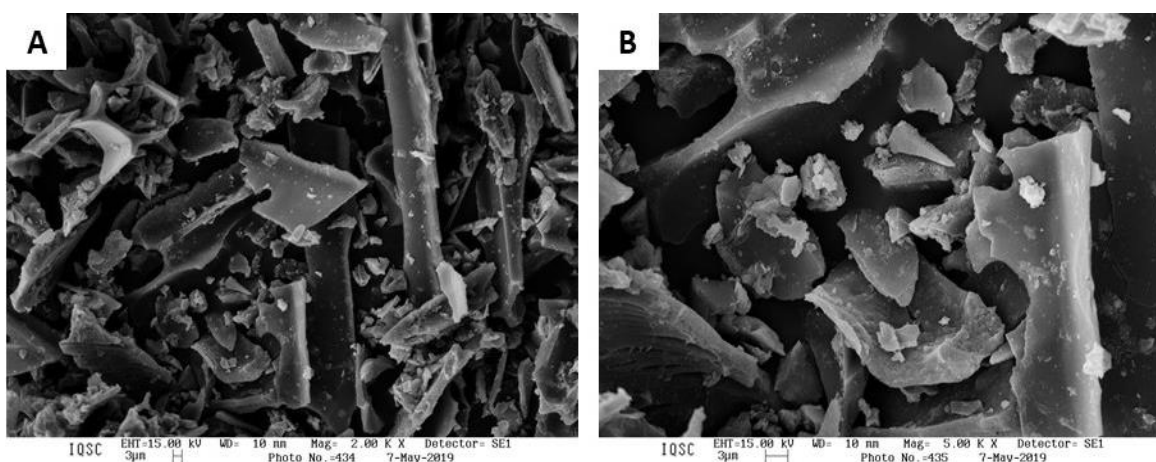
**Figura 22** - Espectro de FTIR de carvão ativado (CA) e nanocompósito magnético de carvão ativado (CA-NP).

**Fonte:** Autora, 2019.

Segundo Costa et al. (2015), as bandas de CA em 3550 e 1603 cm<sup>-1</sup> são características de estiramento vibracional de O-H e C=C, respectivamente, grupos comuns da estrutura de CA, e as bandas em torno de 600 cm<sup>-1</sup> são referentes a estiramento Fe-O. Em estudo empregando o mesmo material (CA-NP), Barbosa (2018) relatou bandas típicas de estiramentos de O-H, C=C e Fe-O.

### 5.2.3.3. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A técnica de microscopia eletrônica de varredura foi utilizada para analisar a morfologia do nanocompósito (CA-NP) após sua síntese. Na Figura 23 são apresentadas as imagens de MEV para CA-NP em diferentes magnitudes, e nestas é possível observar que as nanopartículas foram impregnadas ao CA de maneira homogênea comparando com imagens de MEV do CA-NP realizado por Barbosa (2018). A porosidade típica de CA parece ter sido minimizada pela modificação deste por magnetita. Portanto, pode-se observar que a área superficial do carvão ativado mesoporoso empregado nesta síntese foi quase que totalmente recoberta por nanopartículas de magnetita, indicando a eficiência no método de impregnação utilizado.



**Figura 23** - Microscopia eletrônica de varredura de CA-NP (nanocompósito magnético de carvão ativado) com magnitudes (A) 2000x e (B) 5000x.

## 6. CONCLUSÕES

---

Os estudos possibilitaram concluir que os principais parâmetros da validação apresentaram resultados satisfatórios, sendo possível observar a seletividade do método para TMX tanto na ausência quanto na presença de matriz caldo de cana, com limites de detecção e quantificação 0,057 e 0,17 mg L<sup>-1</sup>, respectivamente, e tempo de retenção 4,6 minutos. O efeito de matriz não foi observado e r<sup>2</sup> das curvas analíticas estiveram em torno de 0,9958-0,9985. Ensaio de recuperação apresentaram resultados entre 91-103% e coeficiente de variação entre 1,9-4,3%. Também foi possível concluir que a foi eficiente a nanomodificação do carvão ativado em pó com magnetita. A caracterização do material permitiu observar a sua cristalinidade, o estiramento vibracional entre ferro e oxigênio, além da alta porosidade, sendo assim, tal material também apresenta grande potencial para ser aplicado para fins similares, com outras moléculas e meios. A cinética de adsorção de TMX em caldo de cana por CA-NP, por sua vez, foi mais ajustada ao tipo pseudo-segunda, com r<sup>2</sup> de 0,9999, indicando processo de adsorção química. Os ensaios de capacidade de sorção (CS) tanto para TMX (padrão) e TMX-PF (inseticida) apresentaram valores experimentais de 13,3 e 65,7 mg g<sup>-1</sup>, respectivamente e os melhores ajustes para os dados obtidos foram os modelos isotérmicos de Langmuir (r<sup>2</sup> = 0,9673) e SIPS (r<sup>2</sup> = 0,9716) para a sorção de TMX, e Langmuir (r<sup>2</sup> = 0,9944) e SIPS (r<sup>2</sup> = 0,9941) para TMX-PF. Por fim, foi possível concluir que o método cromatográfico para a quantificação de TMX e TMX-PF em matrizes aquosas e de caldo de cana foi altamente satisfatório, sendo validado para seus principais parâmetros. A eficiência de CA-NP na sorção deste analito foi comprovada pelos excelentes valores de CS e cinética, indicando seu favorável emprego na remoção de TMX em matrizes complexas.

## 7. SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS

---

Para os casos em que se deseja quantificar teores de TMX abaixo do LQ reportado neste trabalho, a proposta do uso de CA-NP para sua pré-concentração é muito promissora, dada a grande afinidade deste adsorvente por esta substância. Neste caso, ensaios de dessorção devem ser conduzidos a fim de se recuperar o analito para sua posterior quantificação. De acordo com a literatura, a recuperação de substâncias adsorvidas por carvão ativado deve se proceder mediante variação de temperatura durante o ciclo sorção-dessorção, o que sugere que estudos termodinâmicos devam ser conduzidos para melhor entendimento deste processo.

## 8. REFERÊNCIAS

---

ABD-ALRAHMAN, S.H. Residue and dissipation kinetics of thiamethoxam in a vegetable-field ecosystem using QuEChERS methodology combined with HPLC–DAD. **Food Chemistry**. Elsevier, v. 159, p. 1-4, 2014.

AGROBYTE – Semeando informações. 2010. Disponível em: <[http://www.agrobyte.com.br/cana\\_n.htm](http://www.agrobyte.com.br/cana_n.htm)>. Acesso em: 06 fevereiro 2019.

AGROFIT - SISTEMA DE AGROTÓXICOS FITOSSANITÁRIOS. **EMBRAPA**, Consulta aberta. Brasília, 2012. Disponível em: <[http://agrofit.agricultura.gov.br/agrofit\\_cons/principal\\_agrofit\\_cons](http://agrofit.agricultura.gov.br/agrofit_cons/principal_agrofit_cons)>. Acesso em: 06 fevereiro 2019.

AMARO, P. **A Proteção Integrada**. ISA Press. Cadaval, 2003. 458p.

ANTUNES-KENYON, S. E. & KENNEDY, G. **Thiamethoxam: a new active ingrediente review**. Massachusetts: Massachusetts Pesticide Bureau, 2001. 37p.

ANVISA – AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA. Regulamento Técnica T48 – TIAMETOXAM. 2008. Disponível em: <[http://www4.anvisa.gov.br/base/visadoc/CP/CP\[22914-3-0\].PDF](http://www4.anvisa.gov.br/base/visadoc/CP/CP[22914-3-0].PDF)>. Acesso em: 06 fevereiro de 2019.

AOAC - ASSOCIATION OF OFFICIAL ANALYTICAL CHEMISTS. AOAC – **Official methods of analysis. Appendix D: guidelines for collaborative study procedures to validate characteristics of a method of analysis**. Washington: AOAC, 2002.

ARANTES, F. R. **Estudo do comportamento magnético de nanopartículas de magnetita e nanofios de níquel diluídos em cristais líquidos liotrópicos**. Dissertação (mestrado). Instituto de Física, Departamento de Física dos Materiais e Mecânica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2010.

ASSALIN, M. R.; QUEIROZ, S. C. N.; FERRACINI, V. L.; PARAÍBA, L. C. & NARDOCCI, A. C. Multiressíduos de pesticidas em água por injeção direta e cromatografia líquida acoplada a espectrometria de massas. **EMBRAPA**, VIII IBEROLAB, 2017.

ATKINS, P. W.; PAULA, J. **Físico-química: Fundamentos**. Tradução da 5ª ed: Edilson Clemente da Silva, Oswaldo Esteves Barcia [Reimpresso]. Rio de Janeiro: LTC, 2012. 552p.

BAILEY, S. E.; OLIN, T. J.; BRICKA, R M. & ADRIAN, D. A review of potentially low-cost sorbents for heavy metais. **Water Research**, v. 33, n. 2, p. 2469-2479, 1999.

BARBOSA, J.; LABUTO, G. & CARRILHO, E. Magnetic nanomodified activated carbon: characterization and use for organic acids sorption in aqueous medium. **Chemical Engineering Communications**. 2019. No Prelo

BARBOSA, J.; LABUTO G. & CARRILHO E. N. V. M. (2018). Preparation, characterization and use of nanomodified sugarcane bagasse for Cu(II) biosorption. In: **Proceedings of the 12th Brazilian Conference on Adsorption**. Gramado-RS, Brasil.

BARBOSA, J. A.; ARAUJO, G. C. L. & CARRILHO, E. N. V. M. Nanocompósito de Carvão Ativado

e Magnetita: Caracterização, extração em fase sólida (SPE), e estudo isotérmico da sorção dos ácidos aconítico e cítrico. In: XXIV Jornada de Jovens Investigadores AUGM, 2018, Mendoza. Libro de resúmenes XXIV Jornada de Jovens Investigadores AUGM, 2018. v. 24. p. 357.

BARBOSA, J. A. **Nanocompósito de carvão ativado e magnetita (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) como alternativa à pré-concentração de ácidos orgânicos para determinação por cromatografia líquida de alta eficiência**. 93. Trabalho de conclusão de curso. Química. Universidade Federal de São Carlos, Centro de Ciências Agrárias, Araras, 2018.

BARROS, M.; ARROYO, P.A. CAPITULO V: Métodos de remoção de cromo de águas residuais. **Métodos de adsorção**. Departamento de Engenharia Química, Maringá, PR, 2004.

BNDES – BANCO NACIONAL DE DESENVOLVIMENTO ECONÔMICO E SOCIAL. **Bioetanol de cana-de-açúcar: energia para o desenvolvimento sustentável**. Rio de Janeiro: BNDES, 2008. 316p.

BRASIL – Decreto nº 4.074, de 4 de janeiro de 2002, que regulamenta a Lei nº 7802/1989, que dispõe sobre a pesquisa, a experimentação, a produção, a embalagem e rotulagem, o transporte, o armazenamento, a comercialização, a propaganda comercial, a utilização, a importação, a exportação, o destino final dos resíduos e embalagens, o registro, a classificação, o controle, a inspeção e a fiscalização de agrotóxicos, seus componentes e afins, e dá outras providências. **Diário Oficial da República Federativa do Brasil**, Brasil, DF, 08 jan 2002. Disponível em: <<http://www.agricultura.gov.br/assuntos/insumos-agropecuarios/insumos-agricolas/agrotoxicos/legislacao/arquivos-de-legislacao/lei-7802-1989-lei-dos-agrotoxicos/view>>. Acesso em: 06 fevereiro 2019.

CABRERA, L. C.; MARTINS, M. L.; PRIMEL, E. G.; PRESTES, O. D.; ADAIME, M. B. & ZANELLA, R. Extração em Fase Sólida Dispersiva na determinação de resíduos e contaminantes em alimentos. **Scientia Chromatographica**, v. 4, p. 227-240, 2012.

CALDAS, S. S.; GONÇALVES, M. L.; PRIMEL, E. G.; PRESTES, O. D.; MARTINS, M. L. & ZANELLA, R. 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, 2011.

CARRILHO, E. N. V. M.; FERREIRA, A. G. & GILBERT, T. R. Characterization of sorption sites on *Pilayella littoralis* and metal binding assessment using <sup>113</sup>Cd and <sup>27</sup>Al nuclear magnetic resonance. **Environmental science & technology**, v. 36, n. 9, p. 2003-2007, 2002.

CARRILHO, E. N. V. M. & GILBERT, T. R. Assessing metal sorption on the marine alga *Pilayella littoralis*. **Journal of Environmental Monitoring**, v. 2, n. 5, p. 410-415, 2000.

CARRILHO, E. N. V. M.; NÓBREGA, J. A. & GILBERT, T. R. The use of silica-immobilized brown alga (*Pilayella littoralis*) for metal preconcentration and determination by inductively coupled plasma optical emission spectrometry. **Talanta**, v. 60, n. 6, p. 1131-1140, 2003.

CARVALHO, N.L.; PERLIN, R.S. & COSTA, E.C. Tiametoxam em tratamento de sementes. Revista Eletrônica **Remoa** do PPGEAmb--CCR/UFSM, v. 2, n. 2, p. 158–175, 2011.

CARVALHO, S.; CARVALHO, G.; CARVALHO, C.; BUENO-FILHO, J. & BAPTISTA, A. Toxicidade de acaricidas/inseticidas empregados na citricultura para a abelha africanizada *Apis mellifera* L., 1758 (Hymenoptera: Apidae)". **Arquivos do Instituto Biológico**, 76(4): p. 595- 603, 2009.



CARVALHO, T. E. M. **Adsorção de corantes aniônicos de solução aquosa em cinza leve de carvão e zeólita de cinza leve de carvão**. Dissertação (mestrado). Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN). 2010

CASTRO, P. R. C. **Agroquímicos de controle hormonal na agricultura tropical**. Piracicaba: ESALQ (Série Produtor Rural, 32), 2006. 46p.

CHEN, H. H., YING, J., HUANG, J., & LIAO, L. Dispersive liquid-liquid microextraction followed by high-performance liquid chromatography as an efficient and sensitive technique for simultaneous determination of chloramphenicol and thiamphenicol in honey. **Analytica Chimica Acta**, v. 632, p. 80-85, 2009.

CHEN, J.C.P. & CHOU, C. Cane Sugar Handbook. **A manual for cane sugar manufacturers and their chemists**. 12nd.ed. New York John Wiley & Sons, 1993.

CLAUDINO, A. **Preparação de carvão ativado a partir de turfa e sua utilização na remoção de poluentes**. Dissertação (mestrado). Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC, 2003.

COELHO, E. R. C.; VAZZOLER, H. & LEAL, W. P. Emprego do carvão ativado para remoção de atrazina em água de abastecimento público. **Engenharia Sainária Ambiental**, v. 17, n. 4, 2012.

COLLINS, C. H.; BRAGA, G. L. & BONATO, P. S. **Fundamentos de Cromatografia**. Campinas, SP: Editora da Unicamp, 2006. 453p.

CONAB – Companhia Nacional de Abastecimento. Cana-de-açúcar, safra 2017/2018. **Primeiro levantamento, maio 2018**. Disponível em: <<https://www.conab.gov.br/info-agro/safras/cana/boletim-da-safra-de-cana-de-acucar>> Acesso em: 10 agosto 2018.

COSTA, P. D., FURMANSKI, L. M. & DOMINGUINI, L. Produção, caracterização e aplicação de carvão ativado de casca de nozes para adsorção de azul de metileno. **Revista Virtual de Química**, 7(4), 1272-1285, 2015.

COUTINHO, A. R.; BARBIERI, F. C. & PAVANI, P. A. Preparação de carvões ativados a partir de fibras de cellulose. In: 2º Encontro brasileiro de adsorção, maio de 1998, Florianópolis, Santa Catarina. **Anais de trabalhos apresentados**, Leonel T. Pinto (editor), p. 139-144, Universidade Federal de Santa Catarina, SC, Brasil, 2000.

CRITTENDEN, J. C., TRUSSELL, R. R., MÃO, D. W., HOWE, K. J., & TCHOBANOGLIOUS, G. (2012). **Tratamento de água da MWH: princípios e design**. John Wiley & Sons, 2005.

CUNHA, F. **Mel de Apis mellifera como bioindicador de resíduos de pesticidas**. Dissertação (mestrado). Departamento de Zootecnia. Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Paraná, PR. 2016.

DA SILVA, M. S. P.; RAULINO, G. S. C., VIDAL, C. B., DE LIMA, A. C. A., & DO NASCIMENTO, R. F. Influência do método de preparo da casca do coco verde como biossorbente para aplicação na remoção de metais em soluções aquosas. **A Sabesp trabalha para oferecer 300%**, p. 66, 2013.

DEBS, K. B.; CARDONA, D. S.; SILVA, H. D. T.; NASSAR, N.; CARRILHO, E. N. V. M.; HADDAD, P. S. & LABUTO, G. Oil spill cleanup employing magnetite nanoparticles and yeast-based magnetic bionanocomposite. **Journal of Environmental Management**, v. 230, p. 405-412, 2019.

DIONISIO, A. G. G.; BATISTÃO, M. B.; SANTOS, V. B.; ICERI, T. M.; CASSIANO, N. M. & CASS, Q.B. Novas Tendências em Preparo de Amostras para Cromatografia Líquida. **Scientia Chromatographica**, v. 2, n. 3, p. 19-29, 2010.

DUARTE-NETO, J. F.; CARTAXO, J. M.; NEVES, G.A.; MENDES, R. R. Processos de adsorção de corantes em argilas esmectíticas: uma revisão. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 9, n. 1, 2014.

EL-SHEIKH, A. H.; SWEILEH, J.; AL-DEGS, Y. S.; INSISI, A. A. & AL-RABADY, N. Critical evaluation and comparison of enrichment efficiency of multi-walled carbon nanotubes, C18 silica and activated carbon towards some pesticides from environmental waters. **Talanta**. v. 74, p. 1675-1680, 2007.

EMBRAPA – EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA, 2010. **Impacto Ambiental da Cana-de-açúcar**. Disponível em: <<http://www.cana.cnpm.embrapa.br/setor.html>>. Acesso em 06 fevereiro 2019.

EPA - UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY - EPA. **Sobre agrotóxicos**, 2017. <<https://www.epa.gov/pesticides>> Acesso em: 30 julho 2018.

FAO – ORGANIZAÇÃO DAS NAÇÕES UNIDAS PARA AGRICULTURA E ALIMENTAÇÃO. **Perspectivas Agrícolas no Brasil: desafios da agricultura brasileira 2015-2024**. 2015. Disponível em: <<http://www.fao.org/3/a-i4761o.pdf>>. Acesso em: 06 fevereiro 2019.

FAVA, A. R. Atletas ingerem garapa para repor energia. 2004. Disponível em: <[http://www.unicamp.br/unicamp/unicamp\\_hoje/jornalPDF/ju250pag08.pdf](http://www.unicamp.br/unicamp/unicamp_hoje/jornalPDF/ju250pag08.pdf)>. Acesso 06 fevereiro 2009.

FEBRIANTO, J., KOSASIH, A. N., SUNARSO, J., JU, Y. H., INDRASWATI, N.; ISMADJI, S. Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: A summary of recent studies. **Journal of Hazardous Materials**, v. 162, p. 616-645, 2009.

FENIK, J.; TANKIEWICZ, M.; BIZIUK, M. Properties and determination of pesticides in fruits and vegetables. **Trends in Analytical Chemistry**. v. 30, n. 6, p. 814-826, 2011.

FOO, K. Y. & HAMEED, B. H. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. **Chemical Engineering Journal**, v. 156, p. 2-10, 2010.

FOO, K. Y. & HAMEED, B. H. Desintoxicação de resíduos de pesticidas via processo de adsorção de carvão ativado. **Jornal de Materiais Perigosos**, v. 175, n. 1-3, p. 1-11, 2010.

FREITAS, A. F.; MENDES, M. F. & COELHO, G. L. V. Estudo termodinâmico da adsorção de ácidos carboxílicos em carvão ativado. **Revista Universidade Rural: Série Ciências Exatas e da Terra**, Seropédica, RJ: EDUR, v. 24, n. 1-2, p. 28-42, 2005.

FUMES, B. H. **Avaliação do emprego da técnica MEPS na análise de agrotóxicos em caldo de cana-de-açúcar por GC-MS**. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo, SP, 2015.

GALLO, D.; NAKANO, O.; SILVEIRA NETO, S.; CARVALHO, R. P. L.; BAPTISTA, G. C. DE; PARRA, J. R. P.; ZUCCHI, R. A.; ALVES, S. B.; VENDRAMIM, J. D.; MARCHINI, L. C.; LOPES, J. R. S. & OMOTO, C. **Entomologia Agrícola**. Fealq, São Paulo: Ceres, 2002. 920p.

GARBELLINI, G. S. **Determinação eletroquímica de pesticidas em amostras dos principais derivados da cana-de-açúcar**. 164 p. Dissertação (mestrado). Instituto de Química São Carlos, São Carlos, SP, 2005.

GARCIA, J. F. **Manual de identificação de pragas da cana**. Campinas, SP. FMC editora, 2013.

GEORGIN, J. **Preparação de carvão ativado a partir de casca de amendoim para uso como adsorvente na remoção de poluentes orgânicos em soluções aquosas**. Dissertação (mestrado). Universidade Estadual de Santa Maria, Santa Maria, RS, 2016.

GHANDOOR, H., ZIDAN, H. M., KHALIL, M. M., ISMAIL, M. I. M. Synthesis and some physical properties of magnetite (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) nanoparticles. **Electrochemical Science**, v. 7, n. 6, p. 5734-5745, 2012.

GOES, M.A.C.; LUZ, A.B.; POSSA, M.V. Amostragem. **Tratamento de Minérios**. Rio de Janeiro. Centro de Tecnologia Mineral. Ministério da Ciência e Tecnologia, 4ª edição, p. 19-54, 2004.

GUPTA, S. S. & BHATTACHARYYA, K. G. Kinetics of adsorption of metal ions on inorganic materials: a review. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 162, n. 1, p. 39-58, 2011.

GUPTA, V. K. B., RASTOGI, A., AGARWAL, S. & NAYAK, A. Pesticides removal from waste water by activated carbon prepared from waste rubber tire. **Water Research**, v. 45, n. 13, p. 4047-4055, 2011.

HARO, N. K. **Remoção de bisfenol-A por adsorção**. Dissertação (mestrado) Departamento de Engenharia Química. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS, 2013.

HO, Y. S. Review of second-order models for adsorption systems. **Journal of Hazardous Materials**, v. 136, p. 681–689, 2006.

HO, Y.S. & MCKAY, G. The kinetics of sorption of divalent metal ions onto sphagnum moss peat. **Water Research**, v. 34. p. 735-42, 2000.

IBAMA – INSTITUTO BRASILEIRO DO MEIO AMBIENTE E DOS RECURSOS RENOVAVEIS. **Relatório de comercialização de agrotóxicos**. 2017. Disponível em: <<http://www.ibama.gov.br/agrotoxicos/relatorios-de-comercializacao-de-agrotoxicos#boletinsanuais>>. Acesso em: 12 fevereiro 2019.

IBRAC – INSTITUTO BRASILEIRO DE CACHAÇA. 2010. Disponível em: <<http://www.ibrac.net/>>. Acesso em 06 fevereiro 2019.

ICH - VALIDATION OF ANALYTICAL PROCEDURES: TEXT AND METHODOLOGY, in Q2(R1). **ICH** Harmonised Tripartite Guideline: London, 2005.

INMETRO - INSTITUTO NACIONAL DE METROLOGIA, NORMALIZAÇÃO E QUALIDADE INDUSTRIAL. **Orientação sobre validação de métodos analíticos**. 2016.

INVESTE – PORTAL DE INVESTIMENTOS DO ESTADO DE SÃO PAULO. **Agronegócios**. 2016. Disponível em: <<http://www.investe.sp.gov.br/>>. Acesso em: 06 fevereiro 2019.

JARDIM, I. C. S. F. Extração em Fase Sólida: Fundamentos Teóricos e Novas Estratégias para Preparação de Fases Sólidas. **Scientia Chromatographica**, v. 2, n. 1, p. 13-25, 2010.

JOSÉ, J. C., DEBS, K. B., LABUTO, G. & CARRILHO, E. N. V. M. Synthesis, characterization and application of yeast-based magnetic bionanocomposite for the removal of Cu(II) from water. **Chemical Engineering Communications**, v. 1, p. 1-11, 2018.

KATAOKA, E. M. **Determinação de carbendazim em amostras de suco de laranja por técnicas eletroquímicas. Uma avaliação estatística de desempenho**. 2016. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo, SP. 2016.

KAZEMINEZHAD, I., MOSIVAND, S. Phase transition of electrooxidized Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> to  $\gamma$  and  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles using sintering treatment. **Acta Physica Polonica A**, v. 125, n. 5, p. 1210-1214, 2014.

LABUTO, G.; CARDONA, D. S.; DEBS, K. B.; IMAMURA, A. R.; BEZERRA, K. C. H.; CARRILHO, E. N. V. M. & HADDAD, P. S. Low cost agroindustrial biomasses and ferromagnetic bionanocomposites to cleanup textile effluents. **Desalination and Water Treatment**, v. 12, p. 80-89, 2018.

LIMOUSIN, G.; GAUDET, J. P.; CHARLET, L.; SZENKNECT, S.; BARTHES, V. & KRIMISSA, M. Sorption isotherms: A review on physical bases, modeling and measurement. **Applied geochemistry**, v. 22, p. 249-275, 2007.

LOUREIRO, L. F. **Avaliação da adsorção do herbicida 2, 4-D em carvão ativado em pó e granular por meio de análises de isotermas de adsorção utilizando diferentes qualidades de água**. Dissertação (mestrado). Universidade Federal do Espírito Santo, ES, 2012.

MAGRO, C. D.; DEON, M. C.; THOMÉ, A.; PICCIN, J. S.; COLLA, L. M. Biossorção Passiva de Cromo (VI) Através da Microalga *Spirulina platensis*. **Química Nova**, v. 36, n. 8, p. 1139-1145, 2013.

MAIA, P. P., RATH, S.; REYES, F. G. R. Determination of oxytetracycline in tomatoes by HPLC using fluorescence detection. **Food Chemistry**, v. 109, p. 212-218, 2008.

MAIENFISCH, P. ANGST, M., BRANDL, F., FISCHER, W., HOFER, D., KAYSER, H., & WIDMER, H. Chemistry and biology of thiamethoxam: a second-generation neonicotinoid. **Pesticide Management Science**, Sussex, v. 57, n. 10, p. 906-9-13, 2001.

MARTIN-GULLÓN, I. & FONT, R. Remoção dinâmica de pesticidas com fibras de carbono ativadas. **Pesquisa sobre a água**, v. 35, n. 2, p. 516-520, 2001.

MELO, N. H. **Utilização de carvão ativado e nanopartículas de magnetita na adsorção do corante reativo azul BF-5G**. Dissertação (mestrado). Instituto de Química. Universidade Federal de Goiás, Goiânia, GO, 2016.

MEZZARI, I. A. **Utilização de carvões adsorventes para o tratamento de efluentes contendo pesticidas**. 2002, 177 p. Dissertação (mestrado). Departamento de Engenharia Química. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC, 2002.

MILANI, P. A.; LABUTO, G., & CARRILHO, E.M.V.M. Resíduos sólidos agrícolas para sorção de íons metálicos, parte II: avaliação competitiva em solução multielementar e água de lago. **Ciência Ambiental e Pesquisa sobre Poluição**, v. 25, n. 36, p. 35906-35914, 2018.

MNIF, W.; HASSINE, A. I. H., BOUAZIZ, A., BARTEGI, A., THOMAS, O. & ROIG, B. Effect of Endocrine Disruptor Pesticides: A Review. **International Journal of Environmental Research and Public Health**, v. 8, p. 2265-2303, 2011.

MOREIRA, S. A. **Adsorção de íons metálicos de efluente aquoso usando bagaço do pedúnculo de caju: estudo de batelada e coluna de leito fixo**. Dissertação (mestrado). Pós-graduação em Engenharia Civil da Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, CE, 2008.

MOREIRA, SARAH A.; SOUSA, F. W., OLIVEIRA, A. G., NASCIMENTO, R. F.; DE BRITO, E. S. Remoção de metais de solução aquosa usando bagaço de caju. **Embrapa Agroindústria Tropical-Artigo em periódico indexado (ALICE)**, 2009.

NASCIMENTO, R. F.; LIMA, A. C. A.; VIDAL, C. B.; MELO, D. Q. & RAULINO, G. S. C. **Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais**. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2014. 256p.

NATIONAL PESTICIDE INFORMATION CENTER - NPIC. **Thiamethoxam: Technicalfactsheet**. 2010.

NOVA CANA. Cana-de-açúcar – Tudo sobre essa versátil planta. 2019 – Disponível em <<https://www.novacana.com/cana-de-acucar>> Acesso em: 11 março 2019.

OLIVEIRA, J. F. **Caracterização do material magnético em antenas de formigas *Pachycondyla marginata*: um possível sistema magnetosensor**, Tese de Doutorado, Rio de Janeiro, 2010.

PANNEERSELVAM, P., MORAD, N. & TAN, K. A. Magnetic nanoparticle (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) impregnated onto tea waste for the removal of nickel (II) from aqueous solution. **Journal of Hazardous Materials**, v. 186, n. 1, p. 160-168, 2011.

PARA – Programa de Análise de Resíduos de Agrotóxicos em Alimentos. **Nota Técnica para divulgação dos resultados do PARA de 2008**. Brasília, 15 de abril de 2009. Disponível em: <<http://portal.anvisa.gov.br/programa-de-analise-de-registro-de-agrotoxicos-para>>. Acesso em 06 fevereiro 2019.

PARANHOS, S. B. **Cana-de-açúcar: cultivo e utilização**. 1987. Fundação Cargil, Campinas – SP, v. 1, 1987, 431p.

PAVIA, D. L. **AVIA**, D. L.; LAMPMAN, G. M. & KRIZ, G. S. **Introdução a espectroscopia**. 4ª ed. São Paulo: Cengage Learning, 2010.

PERES, F. **É veneno ou é remédio? Os desafios da comunicação rural sobre agrotóxicos.** Dissertação (mestrado). Universidade Estadual do Rio de Janeiro: Escola Nacional de Saúde Pública, Fiocruz, Rio de Janeiro, RJ, 1999.

PERES, F. & MOREIRA, J. C., orgs. **É veneno ou é remédio? Agrotóxicos, saúde e ambiente** [online]. Rio de Janeiro: Editora FIOCRUZ, 2003

RIBANI, M. BOTTOLI, C. B. G., COLLINS, C. H., JARDIM, I. C. S. F. & MELO, L. F. C. Validação em métodos cromatográficos e eletroforéticos. **Química nova**, 2004.

RIBAS, P. P. & MATSUMURA, A. T. S. A química dos agrotóxicos: Impacto sobre a saúde e o meio ambiente. **Revista Liberato**, Novo Hamburgo, v. 10, n. 14, p. 149-158, 2009.

RODRIGUES, S., CALDAS, S. S., & PRIMEL, E. G. A simple; efficient and environmentally friendly method for the extraction of pesticides from onion by matrix solid-phase dispersion with liquid chromatography-tandem mass spectrometric detection. **Analytica Chimica Acta**, v. 678, p. 82-89, 2010.

ROSSETTO, R. & SANTIAGO, A. D. Pragas. 2008. **EMBRAPA**. Disponível em: <[http://www.agencia.cnptia.embrapa.br/gestor/canadeacucar/arvore/CONTAG01\\_53\\_711200516718.html#>](http://www.agencia.cnptia.embrapa.br/gestor/canadeacucar/arvore/CONTAG01_53_711200516718.html#>). Acesso em: 06 fevereiro 2019.

RUTHVEN, D. M. Principles of Adsorption and Adsorption Process. New York: John Wiley & Sons, 1984.

SALMAN, J. M.; NJOKU, V. O. & HAMEED, B. H. Adsorção de pesticidas a partir de solução aquosa sobre carvão ativado de haste de bananeira. **Revista de Engenharia Química**, v. 174, n. 1, p. 41-48, 2011.

SAMPAIO, M.R.F.; TOMASINI, D.; CARDOSO, L.V.; CALDAS, S.S. & PRIMEL, E.G. Determination of Pesticide Residues in Sugarcane Honey by QuEChER Sand Liquid Chromatography. **Journal of Brazilian Chemical Society**, v. 23, n. 2, p.197-205, 2012.

SANTOS, K. A.; SILVA, E. A. & BARICCATTI, R. A. Estudo da remoção do herbicida bentazona utilizando adsorção. **Engevista**, v. 15, n. 3., 2013.

SANTOS, R. V., EVANGELISTA, A. R., PINTO, J. C., COUTO FILHO, C. D. C., & SOUZA, R. Composição química da cana-de-açúcar e das silagens com diferentes aditivos em duas idades de corte. **Ciência e Agrotecnologia**, Lavras, v. 3, p. 1184-2006, 2006.

SCHIESARI, L. & GRILLITSCH, B. Pesticides meet megadiversity in the expansion of biofuel crops, **Frontiers in Ecology and the Environment**, v.4 (9), p. 215-221, 2011.

SCHWARTZ, S.B. **Segredos internos: engenhos e escravos na sociedade colonial**. São Paulo: Companhia das Letras, 1988. 480p.

SCOTT, R. P. W. LiquidChromatography Detector. Chrom-Ed Book Series- librant4science, LLC, 2003. Disponível em: <<http://www.library4science.com/>>. Acesso em: 12 fevereiro 2019.

SECCIA, S.; FIDENTE, P.; MONTESANO, D. & MORRICA, P. Determination of neonicotinoid insecticides residues in bovine milk samples by solid-phase extraction clean-up and liquid

chromatography with diode-array detection. **Journal of Chromatography A**. Elsevier, v. 1214, p. 115–120, 2008.

SILVA, C. M. M. S & FAY, E. F. **Agrotóxicos e Ambiente**. Brasília, DF. Embrapa Informação Tecnológica, 2004. 400p.

SILVEIRA JUNIOR, A. T. **Carbono modificado com nanopartículas superparamagnéticas como materiais estratégicos em química analítica e ambiental**. (Tese de Doutorado). Universidade de São Paulo, 2017.

SINDAG – SINDICATO NACIONAL DAS EMPRESAS DE AVIAÇÃO AGRÍCOLA. **Sobre o uso crescente de agrotóxicos e evolução da produção agrícola no Brasil**. 2010. Disponível em < <http://sindag.org.br/sobre-o-uso-crescente-de-agrotoxicos-e-evolucao-da-producao-agricola-no-brasil/>> Acesso em: 06 fevereiro 2019.

SKOOG, A. & HOLLER, F. J. **Princípios de Análise Instrumental**. 6 ed. Porto Alegre: Bookman, 2009. 1023p.

SNOEYINK, V. L. & WEBER, W. J. The surface chemistry of active carbon; a discussion of structure and surface functional groups, **Environmental Science Technology**, v.1, p. 228-234, 1967.

SOUSA, F. W., OLIVEIRA, A. G., RIBEIRO, J. P., ROSA, M. F., KEUKELEIRE, D., & NASCIMENTO, R. F. Green coconut shells applied as adsorbent for removal of toxic metal ions using fixed-bed column technology. **Journal of Environmental Management**, v. 91, p. 1634-1640, ago, 2010.

SPENCER, C.L. & MEADE, G.P. **Manual del azúcar de caña**. 9 ed. Montaner y Simon, Barcelona, 1967, 940p.

SZMRECSÁNYI, T. **O planejamento da agroindústria canavieira no Brasil (1930-1975)**. São Paulo: Hucitec, 1979. 540p.

TFOUNDI, S., SOUZA, N. G., NETO, M. B., LOREDO, I. S., LEME, F. M. & FURLANI, R. P. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in sugar juice. **Food Chemistry**, v. 116, p. 391-394, 2009.

TONUCCI, M. C. **Adsorção de diclofenaco, estradiol e sulfametoxazol em carvões ativado e nanotubos de carbono: estudos cinéticos e termodinâmicos**. Dissertação (mestrado). Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, MG, 2014.

TOPUZ, S., ÖZHAN, G., & ALPERTUNGA, B. (2005). Simultaneous determination of various pesticides in fruit juices by HPLC-DAD, **Food Control**, v. 16, p. 87-92, 2005.

UNICA - UNIÃO DA AGROINDÚSTRIA CANAVIEIRA DO ESTADO DE SÃO PAULO. **Setor Sucroenergético**. 2015. Disponível em: <<http://www.unica.com.br>>. Acesso em: 06 fevereiro 2019.

## 9. ANEXOS

Trabalho apresentado em forma de pôster na “XI Semana da Química” realizada entre os dias 13-18 de maio de 2019, no Centro de Ciências Agrárias (CCA) da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar), *campus* Araras-SP. O trabalho foi premiado em 3º lugar.



IX Semana da Química



### DESENVOLVIMENTO E VALIDAÇÃO DE MÉTODO PARA DETERMINAÇÃO DE TIAMETOXAM EM CALDO DE CANA-DE-AÇÚCAR POR CLAE-DAD

\*FREITAS, DRIELLE A.<sup>1,3</sup> (PG); NOCELLI, ROBERTA F.<sup>2,3</sup> (O); CARRILHO, ELMA N. V. M.<sup>1,3</sup> (CO)

<sup>1</sup>UFSCar-campus Araras/Curso de Licenciatura em Química. E-mail: elma.carrilho@gmail.com

<sup>2</sup>UFSCar-campus Araras/Curso de Licenciatura em Biologia. e-mail: robertanocelli@terra.com.br

<sup>3</sup>UFSCar-campus Araras/Programa de Pós-Graduação em agricultura e ambiente. \*e-mail: driellefreitas2016@gmail.com

#### INTRODUÇÃO

A cromatografia líquida de alta eficiência com detecção por UV/Vis é empregada para detecção e quantificação do inseticida sistêmico tiametoxam (TMX) em caldo de cana-de-açúcar (SAMPAIO *et al.*, 2012).



#### DESENVOLVIMENTO

Os parâmetros foram baseados no documento INMETRO (2016)

- ✓ Efeito de matriz foi avaliado por comparação da curva de calibração na presença e ausência do caldo de cana com concentrações 10; 15; 20; 25 e 30 mg.L<sup>-1</sup>
- ✓ Linearidade foi determinada a partir do coeficiente de correlação (r<sup>2</sup>)
- ✓ Limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) foram calculados através da relação sinal-ruído
- ✓ Os testes de recuperação foram devidamente conduzidos após fortificação do caldo em três níveis de concentração do analito
- ✓ Precisão foi avaliada pelos valores de coeficiente de variação

Condições cromatográficas operacionais utilizadas para quantificação de TMX (Sigma-Aldrich, 99%) em caldo de cana.

PARÂMETROS	CONDIÇÕES
Fase móvel	30:70 (v/v) acetonitrila:água
Vazão da FM	1,0 mL min <sup>-1</sup>
Coluna cromatográfica	C18 (250 x 4,6 mm; 5 µm)
Temperatura do forno da coluna	25 °C
Volume de injeção	20 µL
Tempo de análise	6 minutos
Detector	Arranjo de diodos – 254 nm



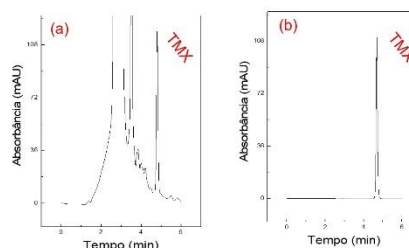
Figura 1 – Equipamento CLAE (LAB-MPBI/CCA)

37ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química - SBQ

#### RESULTADOS

Resultados dos parâmetros cromatográficos de validação para determinação de TMX em caldo de cana-de-açúcar.

PARÂMETROS ANALISADOS	RESULTADOS
Tempo de retenção	4,6 minutos
Limite de Detecção	0,057 mg L <sup>-1</sup>
Limite de Quantificação	0,17 mg L <sup>-1</sup>
Recuperação	97-103%
Coefficiente de Variação	1,9-4,3%
r <sup>2</sup>	0,9985



Perfil de Tiametoxam (TMX) na (a) presença e (b) ausência de caldo de cana de açúcar. Soluções 10 mg L<sup>-1</sup> de TMX.

#### CONCLUSÕES

O método apresentou-se satisfatório para a quantificação do TMX em caldo de cana e foi validado para os principais parâmetros para ser eficientemente utilizado na determinação desse inseticida em matrizes complexas.

#### REFERÊNCIAS

SAMPAIO, M.R.F.; TOMASINI, D.; CARDOSO, L.V.; CALDAS, S.S.; PRIMEL, E.G. Determination of Pesticide Residues in Sugarcane Honey by QuEChERS and LiquidChromatography. *J. Braz. Chem. Soc.*, v. 23, n. 2, p.197-205, 2012  
INMETRO – INSTITUTO NACIONAL DE METROLOGIA, NORMALIZAÇÃO E QUALIDADE INDUSTRIAL. **Orientação sobre validação de métodos analíticos**. 2016.

#### AGRADECIMENTOS

À CAPES pela concessão da bolsa de mestrado.