

STEFANIA MORA GUEZGUAN

COMPORTAMENTO FÍSICO-QUÍMICO DE INSETICIDA CYANTRANILIPROLE EM SOLOS COM DIFERENTES ATRIBUTOS E REMOÇÃO POR BIOCHAR

Tese apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Agroquímica, para obtenção do título de *Doctor Scientiae*.

Orientador: André Fernando Oliveira

Coorientadores: Renata Pereira Lopes
Antônio Alberto da Silva

**VIÇOSA - MINAS GERAIS
2022**

**Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca Central da Universidade
Federal de Viçosa - Campus Viçosa**

T

M827c
2021
Mora Güezguán, Stefania, 1991-
Comportamento físico-químico de inseticida do
cyantraniliprole em solos com diferentes atributos e remoção por
biochar / Stefania Mora Güezguán. – Viçosa, MG, 2021.
1 tese eletrônica (108 f.): il. (algumas color.).

Orientador: André Fernando de Oliveira.
Tese (doutorado) - Universidade Federal de Viçosa,
Departamento de Química, 2021.

Referências bibliográficas: f.91-108.

DOI: <https://doi.org/10.47328/ufvbbt.2022.060>

Modo de acesso: World Wide Web.

1. Inseticidas. 2. Cromatografia líquida de alta eficiência.
3. Impacto ambiental. 4. Adsorção. I. Oliveira, André Fernando
de, 1970-. II. Universidade Federal de Viçosa. Departamento de
Química. Programa de Pós-Graduação em Agroquímica.
III. Título.

CDD 22. ed. 632.9517

Bibliotecário(a) responsável: Renata de Fátima Alves CRB6/2578

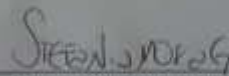
STEFANIA MORA GUEZGUAN

COMPORTAMENTO FÍSICO-QUÍMICO DE INSETICIDA CYANTRANILIPROLE EM SOLOS COM DIFERENTES ATRIBUTOS E REMOÇÃO POR BIOCHAR

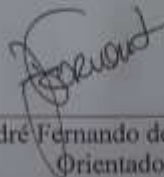
Tese apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Agroquímica, para obtenção do título de *Doctor Scientiae*.

APROVADA: 22 de novembro de 2021

Assentimento:



Stefania Mora Guezguan
Autora



André Fernando de Oliveira
Orientador

No hay cicatriz, por brutal que parezca,
que no encierre belleza.
Una historia puntual se cuenta en ella,
algún dolor. Pero también su fin.
Las cicatrices, pues, son las costuras
de la memoria,
un remate imperfecto que nos sana
dañándonos. La forma
que el tiempo encuentra
de que nunca olvidemos las heridas.

Piedad Bonnet

AGRADECIMENTOS

Aos Professores Renata Pereira Lopes, André Fernando de Oliveira e Antônio Alberto da Silva pela orientação, apoio, ensinamentos que contribuíram na realização do trabalho.

Ao laboratório de Manejo Integrado de Plantas Daninhas (MIPD) por ter disponibilizado suas instalações no desenvolvimento desse projeto.

Aos membros avaliadores da minha banca, professores Maria Eliana, Anízio e o Leo.

Aos grupos de pesquisa LAQUA, LANAQUA e MIPD pelos momentos compartilhados e auxílio em diferentes atividades.

Ao Departamento de Física da Universidade Federal de Viçosa pela caracterização de amostras.

À Universidade Federal de Viçosa e ao Departamento de Química, por contribuírem para minha formação acadêmica.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), pela concessão da bolsa de estudos.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG), pela concessão da bolsa de estudos.

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

RESUMO

GUEZGUAN, Stefania Mora, D.Sc., Universidade Federal de Viçosa, novembro de 2021. **Comportamento físico-químico de inseticidas do grupo das diamidas antranílicas em solos com diferentes atributos e remoção por biochar.** Orientador: André Fernando de Oliveira. Coorientadores: Renata Pereira Lopes e Antônio Alberto da Silva.

Aplicações de inseticidas sem o conhecimento das interações de suas moléculas com a solução, substâncias húmicas e coloides do solo podem resultar em graves problemas ambientais, como a contaminação do solo e das águas. Isto poderá ter como consequência impactos negativos na saúde humana e animal, além da redução da biodiversidade. Diante disso, o objetivo desse trabalho foi avaliar o comportamento físico-químico do cyantraniliprole, do grupo das diamidas antranílicas, em solos com diferentes atributos, assim como em biochar. O presente trabalho foi organizado por capítulos, sendo realizada uma revisão do estado da arte da tese sobre o tema no primeiro capítulo. Nesse capítulo são descritos os processos de síntese de inseticidas desde a Segunda Guerra Mundial até o desenvolvimento das diamidas antranílicas. Também são descritos alguns métodos de análise empregados e estratégias ambientais como o uso de biochar para remoção de inseticidas. No segundo capítulo é descrito o desenvolvimento do método analítico para determinação do produto comercial de cyantraniliprole. Foram especificadas as condições cromatográficas utilizadas para análise por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência com detector UV-vis, no comprimento de onda de 270 nm. O método apresentou boa sensibilidade e repetibilidade em uma faixa de trabalho de 0,39 a 10 mg L⁻¹, com LoQ igual a 0,39 mg L⁻¹ e uma resolução analítica igual a 0,141 mg L⁻¹. No terceiro capítulo foi avaliado o comportamento dinâmico (sorção e desorção) do inseticida cyantraniliprole em solos com diferentes atributos. A porcentagem de sorção foi inferior a 20% nos três solos estudados caracterizando alto potencial de lixiviação do inseticida com probabilidade de contaminação de água subterrâneas. Finalmente, no quarto capítulo foi avaliada a capacidade de adsorção de hidrochar (biochar sintetizado por via hidrotermal) ativado em meio ácido para remoção do cyantraniliprole em solução aquosa, obtendo-se uma remoção acima de 70% do analito no pH ótimo, igual a 8,0. Foi avaliado também o efeito de etapas de lavagem do material após síntese, que afetam fortemente os resultados de adsorção.

Palavras-chave: Cyantraniliprole. HPLC. Impacto ambiental. Hidrochar. Adsorção.

ABSTRACT

GUEZGUAN, Stefania Mora, D.Sc., Universidade Federal de Viçosa, November 2021. **Physical-chemical behavior of insecticides from the anthranilic diamides group in soils with different attributes and removal by biochar.** Adviser: André Fernando de Oliveira. Co-advisers: Renata Pereira Lopes and Antônio Alberto da Silva.

Applications of insecticides without knowledge of the interactions of their molecules with the solution, humic substances, and colloids in the soil can result in serious environmental problems, such as soil and water contamination. This could result in negative impacts on human and animal health, as well as a reduction in biodiversity. Therefore, the objective of this work was to evaluate the physicochemical behavior of cyantraniliprole, from the group of anthranilic diamides, in soils with different attributes, as well as in biochar. The present work was organized by chapters, with a review of the state of the art of the thesis on the subject in first chapter. This chapter describes the synthesis processes of insecticides from World War II to the development of anthranilic diamides. Some analysis methods used and environmental strategies are also described, such as the use of biochar to eliminate insecticides. The second chapter describes the development of the analytical method for the determination of the commercial product of cyantraniliprole. The chromatographic conditions used for the analysis by high-performance liquid chromatography with UV-vis detector, at a wavelength of 270 nm, were specified. The method showed good sensitivity and repeatability in a working range of 0.39 to 10 mg L⁻¹, with LoQ equal to 0.39 mg L⁻¹ and an analytical resolution equal to 0.141 mg L⁻¹. In the third chapter, the dynamic behavior (sorption and desorption) of the insecticide cyantraniliprole in soils with different attributes was evaluated. The sorption percentage was inferred to 20% in the three studies of soils that have a high potential for leaching the insecticide with a probability of contamination of groundwater. Finally, in the fourth chapter, the adsorption capacity of the hydrocarbon (hydrothermally synthesized biochar) activated in an acid medium was evaluated for the removal of cyantraniliprole in aqueous solution, obtaining a removal greater than 70% of the analyte at the optimum pH, equal to 8.0. The effect of the material washing steps after synthesis, which strongly affect the adsorption results, was also evaluated.

Keywords: Cyantraniliprole. HPLC. Hydrochar. Characterization. Adsorption.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Estrutura química da molécula de piretrina.	19
Figura 2. Estrutura química da molécula do verde paris.....	20
Figura 3. Estrutura química da molécula do DDT.....	20
Figura 4. Estrutura química da molécula de rianodina.....	22
Figura 5. Modo de ação das diamidas em insetos.....	23
Figura 6. Estrutura química da molécula de flubendiamida.....	24
Figura 7. Estrutura química da molécula de ácido antranílico.....	25
Figura 8. Estrutura química de chlorantraniliprole.....	25
Figura 9. Estrutura química da molécula de cyantraniliprole.....	26
Figura 10. Equipamento de cromatografia líquida. Parte funcional interna do equipamento.....	38
Figura 11. Espectros na região do ultravioleta de soluções de cyantraniliprole. Espectros em preto são as soluções-padrão na concentração de 0,1 e 0,3 mg L ⁻¹ ; espectro em vermelho são da solução do produto comercial Fortenza®.....	42
Figura 12. Estimativa do comportamento de log k' em função da porcentagem de acetonitrila...43	
Figura 13. Monitoramento da solução padrão na concentração de 0,5 mg L ⁻¹ por dia.....	45
Figura 14. Curvas analíticas obtidas para o padrão de cyantraniliprole. (A) em 220 nm; (B) em 270 nm.	45
Figura 15. Gráfico dos resíduos para a curvas analítica do padrão de cyantraniliprole. (A) em 220 nm; (B) em 270 nm.	45
Figura 16. Cromatogramas obtidos pelo método cromatográfico para o padrão cyantraniliprole em solução de acetonitrila nas concentrações 0,5 – 1,0 – 2,0 – 4,0 – 6,0 – 8,0 e 10 mg L ⁻¹ . Comprimento de onda 270 nm.....	47
Figura 17. Imagem do produto comercial Fortenza® diluído em etanol, metanol, água e acetonitrila (ACN).....	48

Figura 18. Áreas de cyantraniliprole no produto comercial em soluções com diferentes porcentagens de acetonitrila (30 – 40 – 50 – 60 – 70 – 80 – 90 – 100)%v/v.	49
Figura 19. Cromatogramas do pico atribuído ao cyantraniliprole comercial em água:acetonitrila (70:30). Comprimento de onda 270 nm.....	50
Figura 20. Cromatogramas com ombro obtidos pelo método cromatográfico para cyantraniliprole em solução nas concentrações 0,5 – 1,0 – 2,0 – 4,0 – 6,0 – 8,0 e 10 mg L ⁻¹ . Comprimento de onda 270 nm. (A) pico atribuído ao padrão; (B) pico atribuído ao cyatraniliprole comercial.	50
Figura 21. Curvas analíticas obtidas (A) padrão de cyantraniliprole; (B) cyantraniliprole comercial em 270 nm, na presença do ombro (produto de degradação).	51
Figura 22. Gráfico dos resíduos para da curva analítica do padrão de cyantrailiprole pelo método cromatográfico (A); (B) para o cyantraniliprole comercia em 270 nm, na presença do produto de degradação.	52
Figura 23. Cromatograma obtido pelo método cromatográfico para o padrão cyantraniliprole na concentração 8,0 mg L ⁻¹ . (A) pico atribuído ao analito na presencia do produto de degradação; (B) pico atribuído ao analito uma vez tratado com o software Origin.	54
Figura 24. Gráfico das áreas para cada pico quando tratados com software Origin para o padrão de cyantraniliprole nas concentrações 2,0 –6,0 e 8,0 mg L ⁻¹ (●) representa as respostas para o primeiro pico e (●) o segundo pico com menor intensidade.	54
Figura 25. Cinética de sorção para cada solo em contato com solução de cyantraniliprole comercial (1,5 mg L ⁻¹).	63
Figura 26. Isotermas de sorção do cyantraniliprole aplicado em solos com diferentes atributos: modelo linear (A); Freundlich (B); Langmuir (C).	64
Figura 27. Isotermas de dessorção do cyantraniliprole aplicado em solos com diferentes atributos: modelo linear (A); Freundlich (B); Langmuir (C).	67
Figura 28. Gráfico da porcentagem de adsorção de cyantraniliprole comercial em contato com cada hidrochar em 3 e 6 horas.	76
Figura 29. Remoção (%) de cyantraniliprole por hidrochar ativado por H ₃ PO ₄ (0,1 mol L ⁻¹).	77

Figura 30. Comparação de remoção (%) de cyantraniliprole por hidrochar ativado por H_3PO_4 (0,1 mol L^{-1}).....	78
Figura 31. Correlação entre o teor de carbono e de oxigênio na bioamassa e em cada hidrochar após da síntese.....	80
Figura 32. Espectros de FTIR da casca de café (biomassa); hidrochar sem lavar (BIO-SL); hidrochar lavado com água (BIO-LA) e hidrochar lavado com água e acetonitrila (BIO-LAA)..	81
Figura 33. Difratoogramas de Raios X da biomassa e os hidrochars. Em que (1) é referente ao carbono amorfo e (2) sílica amorfa.	82
Figura 34. Morfologia por MEV para (A) biomassa, (B) BIO-SL, (C) BIO-LA, (D) BIOLAA.	83
Figura 35. Imagens e mapeamento químico por EDS para (A) biomassa, (B) BIO-SL, (C) BIO-LA, (D) BIO-LAA.....	83
Figura 36. Espectros de EDS para biomassa; BIO-SL; BIO-LA; BIO-LAA;	84
Figura 37. Comparação de espectros de FTIR para amostras secas da primeira lavagem com água ultrapura (LA_1) e a última lavagem com solução de acetonitrila 50% (LAA_9).	86
Figura 38. Gráfico de dispersão do cyantraniliprole em solução nos valores de pH 2,0 – 4,0 – 8,- 0, e sem ajuste. (A) resposta cromatográficas das áreas em função de pH (B) correlação das áreas em tempos zero h e 36 h sob agitação.	87

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Mecanismo de ação dos principais grupos de inseticidas utilizados no controle de pragas.	21
Tabela 2. Técnicas de detecção de diamidas em matriz solo, água e alimentos	27
Tabela 3. Condições experimentais dos processos termoquímicos na transformação de matéria orgânica.....	30
Tabela 4. Estudos de adsorção de inseticidas na presença de biochar – hidrochar em amostras de solo e água.	33
Tabela 5. Condições experimentais para análise do padrão de cyantraniliprole por HPLC-UV/vis na concentração de 0,5 mg L ⁻¹ para diferentes composições da fase móvel.	42
Tabela 6. Condições experimentais para o procedimento de limpeza em modo gradiente no HPLC/UV-vis.	44
Tabela 7. Valores das áreas obtidas para o monitoramento da repetibilidade do HPLC-UV/vis para a solução do padrão de cyantraniliprole com concentração de 0,5 mg L ⁻¹ em diferentes dias.....	44
Tabela 8. Figuras de mérito para o método analítico nos comprimentos de onda de 220 e 270 nm para o padrão de cyantraniliprole.	47
Tabela 9. Áreas de cyantraniliprole obtidas para a concentração teórica de fortenza (2,0 mg L ⁻¹) em diferentes solventes.....	48
Tabela 10. Figuras de mérito para o método analítico no comprimento de onda de 270 nm para o padrão de cyantraniliprole.	53
Tabela 11. Propriedades físico-químicas do cyantraniliprole.....	58
Tabela 12. Resultados das análises químicas e físicas dos solos, coletados no município de Viçosa e Ponte Nova-MG.....	60
Tabela 13. Parâmetros de isoterma de sorção para os modelos Linear, Freundlich e Langmuir para cyantraniliprole aplicado em solos argilosos e franco arenoso.	66
Tabela 14. Parâmetros de isoterma de dessorção para os modelos Linear, Freundlich e Langmuir para cyantraniliprole aplicado em solos argilosos e franco arenoso.....	69

Tabela 15. Rendimento do hidrochar após síntese e lavagem	78
Tabela 16 Resultados de análise elementar (CHNS) para palha de café e para os hidrochars sintetizados (BIO-SL; BIO-LA; BIO-LAA).....	79
Tabela 17. Comparação das áreas obtidas nas análises cromatográficas para cada valor de pH (pH 2,0 – 4,0 – 8,-0, e sem ajuste) em tempos de zero e 36 horas.....	87

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO GERAL	15
OBJETIVOS	16
Geral	16
Específicos	16
CAPÍTULO 1	17
INSETICIDAS DIAMIDAS: BREVE HISTÓRICO, APLICAÇÕES, MÉTODOS DE ANÁLISES E PROCESSO DE REMEDIAÇÃO EMPREGANDO BIOCHAR ...17	
Introdução	18
Inseticidas	19
Diamidas	22
Diamidas primárias	23
Diamidas secundárias ou antranílicas	24
Chlorantraniliprole.....	25
Cyantraniliprole.....	26
Determinação de diamidas em solos e água.	26
Inseticidas no ambiente	28
Biochar - Hidrochar	29
Conclusão parcial	34
CAPÍTULO 2	35
QUANTIFICAÇÃO DE CYANTRANILIPROLE POR CROMATOGRAFIA LÍQUIDA DE ALTA EFICIÊNCIA (HPLC)	35
Introdução	36
METODOLOGIA EXPERIMENTAL	38
Reagentes.....	38
Preparo de solução estoque	39
Equipamentos.....	39
Validação do método cromatográfico	40
Estabilidade da solução padrão de cyantraniliprole	40
Tempo de retenção de um composto qualquer na fase móvel	40

RESULTADOS E DISCUÇÃO	41
Otimização do método para determinação do cyantraniliprole por HPLC/UV-vis	41
Seleção do comprimento de onda.....	41
Fase móvel.....	42
Estabilidade da solução padrão de cyantraniliprole	44
Análise do padrão de cyantraniliprole por HPLC/UV-vis nos comprimentos de onda de 220 e 270 m.	45
Figuras de Mérito.....	46
Avaliação do comportamento de cyantraniliprole em meio aquoso.....	47
Produto de degradação na determinação de cyantraniliprole por HPLC.....	50
Conclusão parcial	55
CAPÍTULO 3	56
SORÇÃO E DESSORÇÃO DO CYANTRANILIPROLE EM SOLOS COM DIFERENTES ATRIBUTOS	56
Introdução	57
MATERIAL E MÉTODOS	59
Padrões e reagentes	59
Soluções de trabalho de Cyantraniliprole.....	59
Tempo de equilíbrio	59
Método analítico	59
Solos	60
Sorção	61
Dessorção	61
Modelos de sorção e dessorção.....	61
RESULTADOS E DISCUSSÃO	62
Tempo de equilíbrio	63
Sorção	63
Dessorção	67
Conclusão parcial	69
CAPÍTULO 4	70
AVALIAÇÃO DA CAPACIDADE DE ADSORÇÃO DE CYANTRANILIPROLE EMPREGANDO HIDROCHAR	70
Introdução	71
MATERIAIS E MÉTODOS	72
Reagentes.....	72

Preparo de solução estoque	72
Análises cromatográficas	72
Obtenção da biomassa	72
Palha de café	72
Bagaço de malte	73
Síntese de biochar	73
Carbonização hidrotérmica (HTC)	73
Pirólise	73
Procedimento de lavagens	73
Efeito do pH na capacidade de remoção de cyantraniliprole por hidrochar	74
Estudo de hidrólise do cyantraniliprole	74
Rendimento	74
Caracterização do hidrochar	75
Análise elementar carbono, hidrogênio, nitrogênio e enxofre (CHNS)	75
Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)	75
Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X (EDS)	75
Difração de raios-X (DRX)	75
Estudo de adsorção do Hidrochar	76
RESULTADOS E DISCUSSÃO	76
Ensaio iniciais de adsorção	76
Rendimento do hidrochar após síntese	78
CARACTERIZAÇÃO DO HIDROCHAR APÓS-SÍNTESE	79
Análise elementar (CHNS)	79
Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)	81
Difração de raios-X (DRX)	81
Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X (EDS)	82
Mapeamento EDS	83
Efeito do solvente nas lavagens do hidrochar	85
Efeito do pH na capacidade de remoção de cyantraniliprole por hidrochar	86
Conclusão parcial	88
CONCLUSÃO GERAL	89
PERSPECTIVAS	90
REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS	91

INTRODUÇÃO GERAL

A contaminação ambiental pelo uso de pesticidas está associada às suas características físico-químicas, condições ambientais e das práticas envolvidas na sua aplicação (REBELO *et al.*, 2014). Ainda que as recomendações dos fabricantes sejam seguidas, especificidades do clima e do solo influenciam a dinâmica dos inseticidas no solo, águas e na atmosfera (WEBER *et al.*, 2009; PIGNATI *et al.*, 2017). Dessa maneira, estudos físico-químicos do comportamento dos pesticidas, com o objetivo de conhecer as suas interações entre os atributos dos solos e suas moléculas químicas, são imprescindíveis para se ter uma previsão do comportamento desses compostos em diferentes condições, visando minimizar o impacto negativo no ambiente.

Entre os pesticidas, encontram-se os inseticidas, que são geralmente usados para o controle de pragas em diferentes culturas. Uma classe de inseticidas usada recentemente no tratamento de sementes, são as diamidas antranílicas. Não entanto, períodos de chuva podem facilitar a saída do produto para o solo. Vale destacar que, a dinâmica dessas moléculas quando entram em contato com o solo não é bem descrita na literatura. Então, torna-se importante estudar o comportamento destes compostos em relação aos aspectos cinéticos e de equilíbrio, a sua partição com a solução do solo ou mesmo em suas superfícies, de maneira que a possibilidade de lixiviação ou mesmo a sua persistência em diferentes tipos de substratos, o que ressalta a grande importância do desenvolvimento dessa pesquisa.

OBJETIVOS

Geral

- Avaliar o comportamento do cyantraniliprole no solo e propor processos de remediação eficientes para remoção de cyantraniliprole no ambiente.

Específicos

- Desenvolver um método analítico para quantificação do inseticida cyantraniliprole em soluções aquosas do produto comercial empregando a técnica cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC);
 - Otimizar as condições de pré-tratamento da amostra e de análise cromatográfica;
 - Determinar as figuras de mérito do método analítico por HPLC-UV/vis como limite de detecção e quantificação, resolução analítica, coeficiente de determinação;
 - Avaliar a cinética e dinâmica da sorção e dessorção do inseticida cyantraniliprole em solos com diferentes atributos e predizer o risco de lixiviação do inseticida cyantraniliprole
 - Avaliar a capacidade de adsorção de cyantraniliprole em sistemas aquosos por hidrochar obtido de palha de café e bagaço de malte via síntese hidrotermal *one-pot* e ativado em meio de ácido fosfórico;
 - Sintetizar e caracterizar o hidrochar;
 - Avaliar o efeito de pH sobre a capacidade de adsorção do material para remover cyantraniliprole em amostras aquosas;

CAPÍTULO 1

INSETICIDAS DIAMIDAS: BREVE HISTÓRICO, APLICAÇÕES, MÉTODOS DE ANÁLISES E PROCESSO DE REMEDIAÇÃO EMPREGANDO BIOCHAR

Introdução

O aumento da população a nível mundial gerou um maior impacto na área agrícola devido à maior produção de alimentos. Diversas culturas, são afetadas pela presença de pragas e/ou plantas daninhas. Portanto, faz-se necessário o uso de práticas agrícolas eficientes para o controle desses organismos sem danificar tais culturas. Dentre essas práticas encontra-se o uso de produtos químicos tais como os pesticidas. A natureza desses produtos é estritamente inerente à ação que exerce nos diferentes organismos, tendo como exemplo, bactericidas, fungicidas, herbicidas, inseticidas, que são substâncias usadas por sua eficiência no controle e/ou erradicação de bactérias, fungos, plantas daninhas e insetos, respetivamente.

Devido à versatilidade no uso de produtos químicos no controle de pragas, o interesse econômico por essas práticas foi aumentando ao longo da história. Porém, o pouco controle dessas substâncias pode resultar em graves problemas na saúde humana, animal e, também, a níveis ambientais, quando o conhecimento sobre a interação destas moléculas com a solução, coloides do solo e corpos hídricos são escassos. A contaminação ambiental pelo uso de pesticidas está associada às suas características físico-químicas, condições ambientais e às práticas envolvidas na sua aplicação (REBELO *et al.*, 2014). Ainda que as recomendações dos fabricantes sejam seguidas, especificidades do clima e do solo influenciam a dinâmica dos pesticidas no solo, águas e na atmosfera (WEBER *et al.*, 2009; PIGNATI *et al.*, 2017).

Dessa maneira, estudos físico-químicos do comportamento dos pesticidas no solo, envolvendo as suas interações entre os atributos do mesmo e os corpos hídricos são imprescindíveis. Tais estudos podem servir como guia para minimizar o impacto negativo da atividade humana no ambiente, além de ser útil para a construção e aplicação de estratégias sustentáveis de remediação de resíduos dessas substâncias no ambiente.

Diante do exposto, essa pequena revisão tem como objetivo descrever o avanço dos inseticidas no mercado até a descoberta das diamidas antranílicas, descrever as principais técnicas analíticas de determinação de resíduos nas matrizes solo e água, além de considerar uma estratégia sustentável no processo de remoção desses tipos de moléculas nas matrizes mencionadas.

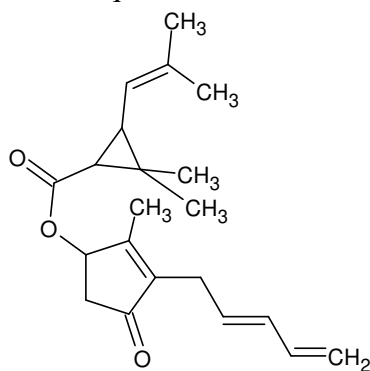
Inseticidas

Inseticidas vem sendo amplamente utilizados, principalmente na área agrícola, com o intuito de favorecer a produção de diversas culturas, ao protegê-las de alguma doença provocada por insetos (KUMARI *et al.*, 2012). A principal atuação de um inseticida no organismo do inseto (alvo) é atingir alguma via de resposta nervosa ou muscular, resultando em sua morte (DAVIES *et la.*, 2007).

Em períodos mais remotos, era um grande desafio implementar um controle nos diversos tipos de pragas, sendo essa tentativa de controle a base do uso de produtos naturais. Um dos primeiros registros que se tem, data do ano 1000 a.C., que consistia em usar enxofre inorgânico para lidar com os piolhos. Essa prática foi descrita por Homero em suas obras “The Iliad and The Odyssey” recebendo o nome de “ritual de beleza”. Em 900 d.C, utilizava-se o arsênio e a criolita (Na_3AlF_6) que atuava como agente venenoso celular e o boráx ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) como desidratante. Porém, não eram suficientemente efetivos para o controle de pragas, além de serem muito tóxicos para a saúde (CASIDA & QUISTAD, 1998; OBEREMOK *et al.*, 2015). Então, conhecimentos em botânica passaram a ser empregados visando um controle mais efetivo.

Assim, na China antiga e na Pérsia da idade média, as flores de crisântemo (ou piretro dalmata) foram usadas devido à atividade inseticida. A sua bioatividade se deve à presença de piretrina (Figura 1) (OBEREMOK *et al.*, 2015). Na Europa essa flor era moída e usada no ambiente doméstico para o extermínio de moscas, mosquitos e baratas. Para esta última praga também foram usadas as flores de sabugueiro (DAVIES *et al.*, 2007).

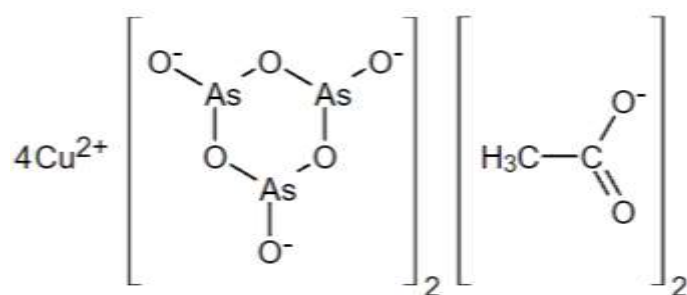
Figura 1. Estrutura química da molécula de piretrina.



Fonte: A autora (ChemSketch.)

Um pouco antes da primeira metade do século XX, foi introduzido o verde paris (Figura 2), como parte dos primeiros inseticidas a serem utilizados em culturas de batatas, no extermínio de mosquitos, e também no tratamento de vetores de malária (MAJORI, 2012). Porém, esse composto foi banido devido à presença de arsênio em sua estrutura, sendo considerado de alto risco toxicológico para saúde e o ambiente (GACHELIN *et al.*, 2018). Então, foi quando o tratamento para malária começou a ser feito com Dicloro difenil tricloroetano (DDT), um organoclorado.

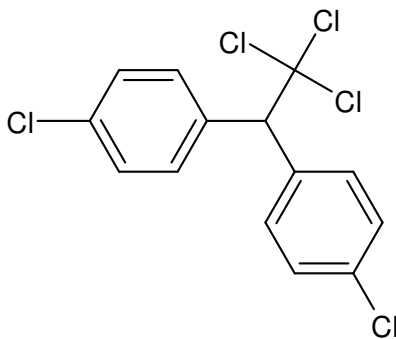
Figura 2. Estrutura química da molécula do verde paris.



Fonte: A autora (ChemSketch.)

Em 1874, Othmar Zeidler sintetizou pela primeira vez o DDT (Figura 3), porém, as suas propriedades inseticidas foram descobertas apenas em 1939 pelo químico suíço Paul Müller. Então, o DDT passou a ser borrifado também em ecossistemas completos, que devido ao seu baixo preço e alta eficiência, seu uso foi constante e repetitivo (BATE, 2007). Por exemplo, foi muito utilizado na Segunda Guerra Mundial, para o tratamento de malária e tifo.

Figura 3. Estrutura química da molécula do DDT.



Fonte: A autora (ChemSketch.)

Os organoclorados são pouco absorvidos pela pele humana, sendo classificados como de baixa toxicidade a nível tóxico. No entanto, tem uma alta lipossolubilidade o que ocasiona uma acumulação no tecido adiposo dos diversos organismos (bioacumulação) e também através da cadeia alimentar (D'Amato; MALM, 2002), ou seja, causa sua biomagnificação. Diante disso, estudos realizados evidenciaram que, por serem pouco biodegradáveis, a sua acumulação faz com que sejam substâncias altamente tóxicas ao ambiente e animais, além de ser demonstrado que quanto maior a exposição de uma pessoa, maior probabilidade de desenvolver câncer (OLIVEIRA *et al.*, 1987; FALCK *et al.*, 1992; WOLF *et al.*, 1993; COCCO *et al.*, 1997), transtornos neurológicos (GUERRA & SAMPAIO, 1991; PINHEIRO & MONTEIRO, 1992; ATSDR, 2019), entre outros.

Devido à toxicidade dos organoclorados, o seu uso teve que ser proibido na segunda metade do Século XX (OBEREMOK *et al.*, 2015). No Brasil, as primeiras medidas restritivas ao DDT começaram em 1971, que eram usados no combate de pragas em animais domésticos. Em 1985, foi proibida a sua fabricação, comercialização e aplicação como inseticida em lavouras, sendo obrigatório aos fabricantes recolherem o produto em todo território nacional (MAPA, 1985). Com o banimento do DDT, fez-se necessária a síntese de outros produtos com ação inseticida favoráveis ao controle de pragas que, simultaneamente, protegessem as culturas, mas que não apresentassem alta toxicidade, como os existentes na época. Na Tabela 1 são listadas as principais substâncias com ação inseticida utilizadas desde os organoclorados e classificadas de acordo com o mecanismo de ação no organismo do alvo.

Tabela 1. Mecanismo de ação dos principais grupos de inseticidas utilizados no controle de pragas.

Grupo	Modo de ação	Exemplo
Organoclorados	Moduladores do canal de sódio na	DDT; BHC; HHC
Piretróides	membrana nervosa.	Fenvalerate; Permetrina
Organofosforados	Inibidores da enzima acetilcolinesterase.	Clorpirifos; Diazinona
Carbamatos		Carbofurano; Carbaril
Fenilpirazoles	Antagonista do canal de cloreto.	Fipronil
Neonicotinoides	Antagonista do receptor de acetilcolina.	Acetamiprido; Tiametoxam

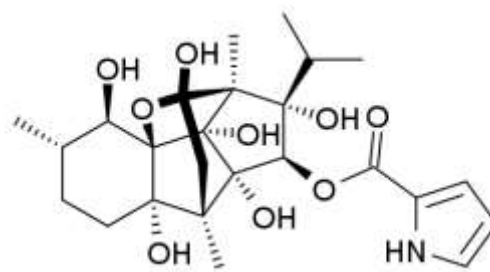
Adaptado de OMS (1991); EMBRAPA (2006); DEVINE *et al.*, (2008) e IRAC-BR (2017).

Com a saída do DDT do mercado, o uso contínuo de organofosforados e carbamatos fez com que a eficiência desses compostos fosse diminuída e, em alguns casos, possibilitou o desenvolvimento da resistência de organismos indesejados (BISSET *et al.*, 1990; BRACCO *et al.*, 1997; MAGNIN *et al.*, 1988; BISSET *et al.*, 1999; DEVINE *et al.*, 2008; CÁCERES *et al.*, 2011). Dessa maneira, a busca por novos inseticidas e a melhora na fórmula dos já existentes vem sendo um trabalho contínuo até hoje. Nesse sentido, na década de 1980 pesquisas mostraram que os inibidores de protoporfirinógeno-IX- oxidase, além de possuir atividade herbicida, também apresentava atividade inseticida. Sendo esta última, porém, menos pronunciada. A partir daí, estudos foram intensificados, sendo possível aperfeiçoar a atividade inseticida destes compostos em novos produtos, como é o caso das diamidas. Diferentemente das classes listadas na Tabela 1, o modo de ação das diamidas ocorre no canal de cálcio do inseto (JEANGUENAT, 2012).

Diamidas

O estudo das diamidas consideradas da classe dos rianóides, começou quando se descobriu que os extratos da casca da planta de *Ryania speciosa*, uma espécie nativa da América Central e do Sul, tinham propriedades que provocavam a paralisia do músculo estriado do inseto alvo (EDWARDS *et al.*, 1948). A espécie responsável por essa atividade é a Rianodina, um alcaloide natural tóxico (Figura 4).

Figura 4. Estrutura química da molécula de rianodina.



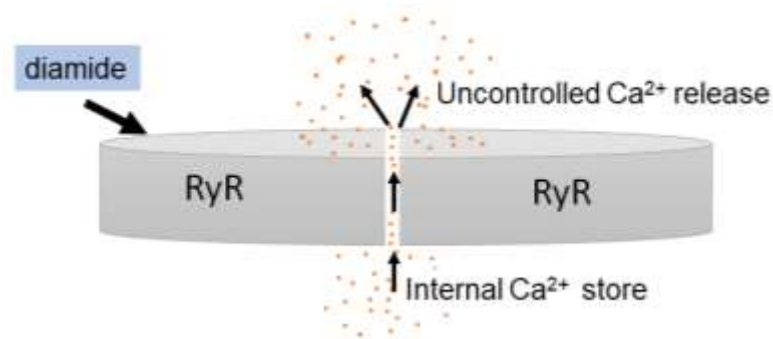
Fonte: A autora (ChemSketch.)

Tempo depois, observou-se que o efeito de paralisia se repetia quando as diamidas entravam em contato com insetos, principalmente, da ordem Lepidóptera (LAHM *et al.*, 2005). A descoberta das diamidas, no final da década de 1990, posicionaram essa classe de inseticidas como a mais

promissora e investigada (LAHM; *et al.*, 2009). O mecanismo de ação das diamidas no alvo está direcionado, principalmente, a inibir o correto funcionamento do canal de cálcio (JEANGUENAT, 2012). Quando o inseticida entra em contato com o alvo, por ingestão ou por contato, dá-se uma alteração nos depósitos intracelulares (FILL & COPELLO, 2002). Então, os receptores de rianodina se desequilibram e não conseguem executar o correto acoplamento de excitação e contração do músculo estriado (WILLIAMS, *et al.*, 2001; QI, *et al.*, 2014). Por estar sob efeito toxicológico, produz a liberação rápida e massiva de íons cálcio, ocasionando uma interrupção na alimentação, e como consequência resulta em letargia, paralisia e finalmente a morte (HANNING *et al.*, 2009; TEIXEIRA; ANDALORO, 2013; LU *et al.*, 2017).

O início dos sintomas é quase imediato, sendo que a maior taxa de mortalidade ocorre entre 1 e 3 dias, aproximadamente. As diamidas exibem uma seletividade 500 vezes maior sobre os receptores dos insetos comparado com os dos mamíferos, resultando numa ferramenta eficaz para o controle de pragas (CORDOVA *et al.*, 2006; LAHM *et al.*, 2007). Tais inovações promoveram um crescimento significativo no estudo do uso de diamidas. O modo de ação destes inseticidas no alvo é esquematizado na Figura 5.

Figura 5. Modo de ação das diamidas em insetos.



Fonte: A autora

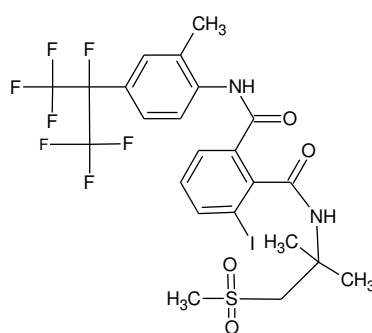
As diamidas são subdivididas em duas classes: a primeira denominada diamidas primárias e a segunda é denominada de antranílicas (HANNING *et al.*, 2009).

Diamidas primárias

Os pesticidas da classe das diamidas primárias, também conhecidas como diamidas ftálicas (flubendiamida), foram descobertas a partir dos trabalhos desenvolvidos em 1998 pela empresa

japonesa Nihon Nohyak. Entretanto, apenas em 2007, com uma parceria com a Bayer Crop Sciences, a flubendiamida foi introduzida no mercado, a qual apresentava uma alta atividade inseticida (JEANGUENAT, 2012). Seu nome, de acordo com a International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) 1-*N*-[4-(1,1,1,2,3,3,3-heptafluoropropan-2-yl)-2-metilfenil]-3-iodo-2-*N*-(2-metil-1-metilsulfonilpropano-2-yl)benzeno-1,2-dicarboxamida. A fórmula estrutural do composto é mostrada na Figura 6.

Figura 6. Estrutura química da molécula de flubendiamida.

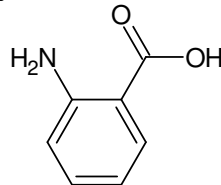


Fonte: A autora (ChemSketch.)

A flubendiamida foi aplicada de forma eficiente no controle de lepidópteros como, por exemplo, em cepas resistentes em arroz, algodão e milho (TOHNISHI *et al.*, 2005), em tomate (WANUMEN *et al.*, 2016; JALLOW *et al.*, 2019), soja (KUSS *et al.*, 2016), alface (KUCHIPUD *et al.*, 2019), repolho (CHEN *et al.*, 2014). Devido ao sucesso da sua atividade inseticida, a empresa DuPont™ trabalhou com uma classe similar de compostos, sendo pioneira no uso das amidas antranílicas (LAHM *et al.*, 2009). Essa classe de inseticidas também atua diretamente na regulação dos canais de cálcio (SUZHEN, CASIDA, 2013).

Diamidas secundárias ou antranílicas

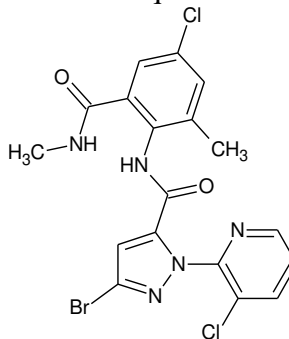
O grupo de diamidas secundárias, ou antranílicas, é derivado do ácido antranílico (Figura 7), sendo o chlorantranilipole e o cyantraniliprole os seus dois principais representantes. Esses princípios ativos são efetivos contra insetos de ordens como lepidópteros (que incluem as borboletas), coleópteros (que incluem os besouros), afídios (que incluem os pulgões), tisanópteros e dípteros (que incluem as moscas) (CORDOVA, *et al.*, 2006).

Figura 7. Estrutura química da molécula de ácido antranílico.

Fonte: A autora (ChemSketch.)

Chlorantraniliprole

O chlorantraniliprole (Figura 8) é classificado no grupo das diamidas antranílicas de segunda geração. Possui maior atividade inseticida e maior segurança ambiental comparado com as diamidas primárias (LAHM *et al.*, 2009). No Brasil está registrado pela Du Pont do Brasil S.A., no Ministério de Agricultura e Abastecimento (MAPA) sob n° 09515, com o nome de DERMARCOR[®], sendo recomendado no controle de pragas. Pode ser aplicada no tratamento de semente (ADAMS *et al.*, 2015; LANKA *et al.*, 2015; KILIC; DURAN; COSKUN, 2015; MOSCARDINI *et al.*, 2015; ADAMS *et al.*, 2016; JOSEPH, 2017; PES *et al.*, 2020; VOJVODIĆ & BAŽOK, 2021) e pulverização (AMARASEKARE & SHEARER, 2013; NIRMALKAR *et al.*, 2016), para o controle de pragas, é apresentado como uma suspensão concentrada utilizada no tratamento de sementes atuando como inseticida sistêmico e de ingestão (Du Pont., 2008). Seu nome de acordo com a IUPAC, é 3-bromo-N-[4-cloro-2-metil-6-(metilcarbamoil)fenil]-1-(3-cloropiridin-2-il)-1H-pirazole-5-carboxamida, sendo enquadrado na classe toxicológica III (LU *et al.*, 2017). A empresa Syngenta também tem este produto registrado nas marcas Prêmio, Durivo, Coragem, Volian, Dermacor, Ampligo e Altacor.

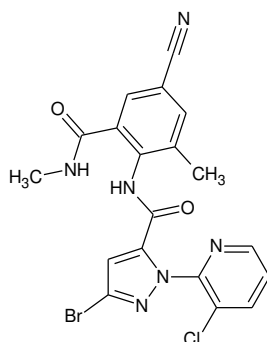
Figura 8. Estrutura química de chlorantraniliprole.

Fonte: A autora (ChemSketch.)

Cyantraniliprole

O cyantraniliprole (Figura 9), tem sido de grande utilização por apresentar alto potencial no controle de insetos sugadores e mastigadores, além de ser mais eficiente comparado com o chlorantraniliprole (ZHANG *et al.*, 2015). É comercializado em suspensão concentrada e indicado para o tratamento de sementes (JIN *et al.*, 2016; JOSEPH, 2017; BEM *et al.*, 2019; ZHANG *et al.*, 2019b; PES *et al.*, 2020; DEL BEM JUNIOR *et al.*, 2020; WILSON *et al.*, 2021; VOJVODIĆ & BAŽOK, 2021) e pulverização (AMARASEKARE & SHEARER, 2013; FANIGLIULO *et al.*, 2015; HERRICK & CLOYD, 2017; QURESHI *et al.*, 2017) de diferentes culturas. Seu nome de acordo com a IUPAC é (3-Bromo-1-(3-chloro-2-pyridinyl)-N-[4-cyano-2-methyl-6(methylcarbamoyl)phenyl]-1H-pyrazole-5-carboxamide) (HARDKE, 2011; FOSTER *et al.*, 2012).

Figura 9. Estrutura química da molécula de cyantraniliprole.



Fonte: A autora (ChemSketch.)

Determinação de diamidas em solos e água.

Tendo em vista a ação e utilidade das diamidas, faz-se necessário o estudo desses compostos quanto à sua mobilidade e biodisponibilidade em solos e águas subterrâneas e superficiais. Isso porque a liberação desses compostos para o solo pode ser facilitada em períodos de chuva, podendo ser carreados por meio da solução do solo, sendo uma das principais rotas de acesso dessas substâncias em águas subterrâneas. Portanto, a capacidade de sorção e desorção das diamidas são muito importantes. Tais interações ajudarão a ter informação sobre os efeitos no ecossistema e, portanto, na saúde humana (RAJMOHAN, *et al.*, 2020), devido à sua toxicidade. Na Tabela 2 são apresentados alguns trabalhos reportados nos últimos anos para determinação de diamidas usando técnicas analíticas.

Tabela 2. Técnicas de detecção de diamidas em matriz solo, água e alimentos

Diamida	Técnica	Matriz	Condições experimentais	Referencia
Flubendiamida	HPLC-PDA	solo	Coluna = C18; Fase móvel= 60:40%v/v acetonitrila:água; Vazão = 1,0 mL min ⁻¹ ; Amostra fortificada (0,01 – 0,20) mg kg ⁻¹ ; LoQ = 0,01 mg kg ⁻¹	KOONER <i>et al.</i> , 2010)
	HPLC-UV vis	solo	Coluna = C18; Fase móvel= 70:30%v/v acetonitrila:água; Vazão = 0,5 mL min ⁻¹ ; 210 nm; Amostra fortificada (1,0 e 10,0) mg kg ⁻¹ ; LoQ = 0,01 mg kg ⁻¹	(KUMAR & MUKHERJEE, 2012)
	LC – MS	amostras aquosas	Coluna = C18; Fase móvel= metanol:ácido acético (1%) gradiente; Vazão = 0,5 mL min ⁻¹ ; LoQ = 4,0 µg L ⁻¹	(BERNAL <i>et al.</i> , 2019)
Flubendiamida Chlorantraniliprole Cyantraniliprole	LC – MS - MS	alimentos	Coluna = C18; Fase móvel= 60:40%v/v acetonitrila:ácido fórmico (1%); Vazão = 1,0 mL min ⁻¹ ; 254 nm; LoQ = 0,005 mg kg ⁻¹	(LU <i>et al.</i> , 2019)
Clorantraniliprole	HPLC-UV vis	Amostras aquosas	Coluna = C18; Fase móvel= 70:30%v/v metanol:água; Vazão = 0,8mL min ⁻¹ ; 260 nm Faixa de trabalho = 0,013 – 1,00 µg mL ⁻¹ ; LoD = 0,0129 µg mL ⁻¹ LoQ = 0,043 µg mL ⁻¹	(BADAWY, 2018)
Flubendiamida Chlorantraniliprole	HPLC-DAD	solo	Coluna = C18; Fase móvel= 70:30%v/v acetonitrila:água; Vazão = 1,0 mL min ⁻¹ ; 260 nm; Kd 0,91 e 11,39 mg L ⁻¹ respetivamente	(ŠUNTA <i>et al.</i> , 2020)
Cyantraniliprole	ELISA - HPLC	alimentos	ELISA IC ₅₀ 1,57 mg L ⁻¹ ; faixa de trabalho (0,43 – 6,15) mg L ⁻¹ ; 492 nm HPLC Coluna = C18; Fase móvel= acetonitrila:ácido acético (1%) gradiente; Vazão = 1,0 mL min ⁻¹ ; LoQ = 0,1mg kg ⁻¹	(ZHANG <i>et al.</i> , 2015)
	HPLC-UV vis	solo	Coluna = C18; 265 nm; LoD = 2,59 µg kg ⁻¹	(KOLUPAEVA <i>et al.</i> , 2019)
	LC – MS - MS	solo	Coluna = C18; Fase móvel= 80:20 acetonitrila:ácido formico (1%); Vazão = 0,2 mL min ⁻¹ ; Faixa de trabalho = 0,001 – 0,100 mg L ⁻¹ ; LoD = 4,5 10 ⁻⁵ mg kg ⁻¹ LoQ = 1,5 10 ⁻⁴ mg kg ⁻¹	(HU <i>et al.</i> , 2013)

HPLC-PDA = cromatografia líquida com detector de fotodiodos; HPLC-UV vis = cromatografia líquida; LC – MS -MS = cromatografia líquida – espectrofotometria de massas;

Inseticidas no ambiente

O uso indiscriminado ou a longa persistência de substâncias com ação inseticida podem causar grandes impactos ambientais. Deste modo, doses acima das concentrações recomendadas pelo fabricante, seu uso em excesso, além de ausência de medidas cautelosas ao produzir, armazenar e manipular tais substâncias, pode resultar em acidentes ambientais trágicos, incluindo uma alta taxa de mortalidade de organismos (KUMARI *et al.*, 2012).

Dentre os acidentes ocorridos com compostos inseticidas, destaca-se um episódio ocorrido na Índia. Na cidade de Bhopal, em 1984, a produção do carbamato carbaril provocou uma explosão na planta de produção na fábrica Union Carbide Corporation. O incidente provocou a liberação de mais de 40 toneladas de metil isocianato no ar. Devido à alta toxicidade desse composto, aproximadamente 3800 pessoas morreram no primeiro dia do acidente (DHARA *et al.*, 2001; BROUGHTON, 2005).

Em 1967, no município de Chiquinquirá na Colômbia, houve uma intoxicação de pessoas que consumiram pão preparado com farinha contaminada com metil-paration, que é um princípio ativo nos inseticidas do grupo organofosforados. O incidente ocorreu quando em um mesmo caminhão de carga transportou 30 sacos de farinha de trigo juntamente com 29 caixas de folidol (inseticida). No transporte, um frasco de folidol quebrou, impregnando vários sacos de farinha, ocasionando a intoxicação de mais de 165 pessoas, das quais 63 faleceram (WEEKS, 1967). No mesmo ano um caso similar de intoxicação por folidol aconteceu em Hofuf, Arabia Saudita. Em 1977, mais uma vez foi reportado um acontecimento de contaminação no transporte do material na cidade de Pasto-Colômbia (LDROVO, 1999).

Em 2008, sucedeu um vazamento do inseticida organoclorado: endosulfam no Rio Pirapetinga, afluente do Paraíba do Sul (Brasil). Tal vazamento percorreu cerca de 2,0 km através do corpo hídrico, matando milhares de peixes e interrompendo o abastecimento de água da população em sete cidades diferentes. O impacto ambiental foi tão grande que, atualmente, muitas espécies encontram-se em processo de extinção (IBAMA, 2009).

O uso de inseticidas em cultivos é com o propósito de evitar grandes perdas nas lavouras ou a total destruição de cultivos quando infestados com pragas (DEVINE *et al.*, 2008; BETANCOURT & DÍAZ, 2018). Quando usado pesticidas com frequência, podem-se acumular tanto no solo como na água. Portanto, o uso adequado desses compostos é de extrema importância, para proteger o ambiente de episódios como os comentados anteriormente, assim como também preservar a qualidade de vida animal e humana. Por serem esses episódios acidentais que as vezes não podem ser detidos, torna-se importante a aplicação de técnicas sustentáveis úteis para diminuir os possíveis altos níveis de contaminação desses compostos no ambiente.

Uma estratégia muito bem acolhida nos últimos tempos na comunidade científica consiste no uso de diferentes biomassas para produção de biochar, os quais têm sido empregados em processos de remoção/adsorção de analitos de distintas naturezas em matrizes como solo e corpos hídricos. Segundo Sherwoog (2020), biomassa é um termo aplicado a todos os materiais orgânicos derivados de plantas ou animais e é usada na produção de bioprodutos ou biocombustíveis. Atualmente, a biomassa está sendo considerada como uma fonte renovável de importância na economia, sustentabilidade, e segurança energética de um país (AZRI *et al.*, 2011; PEREIRA & ASTRUC, 2021).

Biochar - Hidrochar

Os principais processos utilizados para a carbonização da biomassa em biochar via processo termoquímico, são a pirólise, denominada pirólise à seco, e processo hidrotérmico, denominado pirólise úmida. A pirólise ocorre em temperaturas no intervalo de 100 - 1000°C, e ocorre em atmosfera inerte, com baixo teor de oxigênio (TRIPATHI *et al.*, 2016; PAZ-FERREIRO *et al.*, 2018). Essa última condição se faz necessária para inibir a completa combustão da biomassa (AHMAD *et al.*, 2014). A pirólise pode ocorrer de duas formas. A primeira, conhecida como convencional ou lenta, ocorre quando a velocidade de aquecimento é lenta, atingindo temperaturas máximas entre 500 - 600 °C. A segunda, denominada pirólise rápida, o material é aquecido com maior taxa de aquecimento, atingindo temperaturas máximas acima de 650 °C (LIBRA *et al.*, 2011).

A busca de uma forma mais sustentável de carbonização da biomassa abriu espaço para outro processo, introduzido no início do século XX, conhecida como a carbonização hidrotérmica (HTC). A técnica tem aproximadamente 100 anos, tendo origem na formação de carvão vegetal. Em 1913, Bergius e Specht descreveram pela primeira vez a transformação hidrotermal da celulose em materiais similares ao carvão. Em 1932 os mesmos pesquisadores incluíram uma variação nos seus experimentos que consistia em submeter a biomassa a diferentes temperaturas (intervalo de 150 a 260°C) em meio aquoso (BERL & SCHMIDT, 1932). E simultaneamente Schuhmacher, Huntjens e Krevelen, avaliaram o efeito do pH na reação, os quais observaram uma diferença na composição elementar de carbono (C), hidrogênio (H), e oxigênio (O) (TITIRICI *et al.*, 2007).

A HTC se distingue da pirólise por omitir a etapa de desidratação/secagem, trituração e peneiramento (PAN *et al.*, 2021). Dessa maneira, a biomassa não precisa ser submetida a nenhum tipo de pré-tratamento, reduzindo custos de energia (ESCALANTE *et al.*, 2016; GARLAPALLI *et al.*, 2016). O processo HTC é realizado em um recipiente hermeticamente fechado e sob pressão autogênica, durante algumas horas. A biomassa é adicionada à água, a temperaturas que podem variar de 150 a 360°C. Na Tabela 3 apresentam-se as condições experimentais que podem ser utilizadas em cada um dos processos termoquímicas mencionados anteriormente.

Tabela 3. Condições experimentais dos processos termoquímicos na transformação de matéria orgânica.

Processo	Temperatura (°C)	Tempo de residência	Fração dos produtos (% em massa)		
			Fase sólida	Fase líquida	Fase gasosa
Pirólise (lenta)	100 – 600	Minutos a horas	35	30	35
Pirólise (rápida)	300 - 1000	<2s	12	75	13
Gaseificação	600 - 1800	Segundos a minutos	10	3	85
HTC	150 - 260	30 minutos a 16h	50 - 80	5 - 20	2 - 5

Adaptado de (LIBRA *et al.*, 2011; KAMBO & DUTTA, 2015; AHMED *et al.*, 2016).

A carbonização da biomassa produz três frações distintas: bio-óleo, biochar e biogás. A quantidade de cada fração está diretamente relacionada com as condições experimentais que a matéria orgânica foi submetida.

De acordo com a International Biochar Initiative, (IBI), o biochar é um material sólido obtido da conversão termoquímica de biomassa em ambiente com oxigênio limitado (IBI, 2021). Esse composto também pode ser denominado pirochar, devido ao seu processo de síntese. Por outro lado, o sólido gerado do processo hidrotérmico é denominado hidrochar. Esses materiais são sólidos amorfos, insolúveis, com alto teor de carbono, de uma cor escura, cujas características estruturais e químicas vão depender do tipo de processo aplicado (LEHMANN, 2007; QIU *et al.*, 2008; SEVILLA & FUERTES, 2009). O tamanho dos poros da fase sólida pode estar entre micro (< 2,0nm); meso (2-50nm) e macro (> 50nm), sendo uma das características associadas ao poder adsorativo do material (ROUQUEROL *et al.*, 1999; LIBRA *et al.*, 2011; JIEN, 2019).

Por serem obtidos em condições experimentais diferentes (velocidade de aquecimento, tempo, pressão, temperatura), o pirochar e o hidrochar são produtos com propriedades físico-químicas distintas (SUN *et al.*, 2014; MASOUMI *et al.*, 2021). A composição química e estrutural dos pirochars e hidrochars vão diferir entre eles. Além disso, observa-se que dependendo do pré-tratamento da biomassa, o rendimento na fase sólida pode ser significativamente influenciado.

As vantagens da HTC consistem no uso de temperaturas mais brandas comparada com a pirólise e baixa velocidade de aquecimento (KAMBO; DUTTA, 2015; (DIEGUEZ-ALONSO *et al.*, 2018). Além disso, HTC possui simplicidade na produção, baixo custo, sendo uma alternativa sustentável (FANG *et al.*, 2016), destacando-se nos últimos anos por fornecer adsorventes de baixo custo (HU *et al.*, 2010).

Na HTC, além de se obter um rendimento $\geq 50\%$ da fase sólida, as suas propriedades físico-químicas e texturais, como área superficial específica e volume de poros, podem ser modificadas e/ou melhoradas (DANISH *et al.*, 2014). Tais melhorias podem ser obtidas por meio de processos tais como a funcionalização. Como exemplos, podem ser citadas as funcionalizações com óxido de ferro (Fe_3O_4), (KIM *et al.*, 2020), óxido de manganês (MnO_2) (KONNERTH *et al.*, 2021), ácido sulfúrico (MALAIKA *et al.*, 2020) persulfato de potássio ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$) (JIN KAREN *et al.*, 2021), cloreto de ferro (III) (LI *et al.*, 2021), nanopartículas de prata, (SHEN; YAO; LU, 2013; GUPTA

et al., 2017; GAI *et al.*, 2019), estruturas organometálicas (MOF) (ZHANG *et al.*, 2019a), molibdato de amônio ($(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) (ZHANG *et al.*, 2020b).

O hidrochar também pode ser modificado por meio de uma ativação que consiste em usar agentes químicos, com o intuito de melhorar a capacidade adsorptiva de contaminantes polares e não polares. Essa ativação química consiste em impregnar a biomassa ou o hidrochar, em um processo *one-pot* ou *two-stage*, com soluções ácidas, alcalinas ou agentes oxidantes (MASOUMI *et al.*, 2021). O processo *one-pot*, consiste em adicionar em um mesmo recipiente a biomassa e os agentes ativadores para obter o hidrochar, esses agentes cumprem funções como, por exemplo, de desidratação, aromatização e intercâmbio de íons, com o objetivo de melhorar a superfície do hidrochar (QI *et al.* 2016). No processo *two-stage*, os hidrochars parcialmente ativados passam por um processo adicional de impregnação e calcinação (GAI *et al.*, 2017).

Algumas pesquisas envolvendo a remoção de pesticidas em amostras aquosas por ação de hidrochar ativado foram realizadas por PUCCINI *et al.*, 2018 e TASCA *et al.*, 2020, que utilizaram hidróxido de potássio (KOH) como agente de ativação. Por outro lado, YUAN *et al.*, 2019 e SOULÉ *et al.*, 2020 utilizaram ácido fosfórico (H_3PO_4).

Diferentes tipos de biomassa podem ser utilizadas para a produção de biochar, sendo a biomassa classificada como seca, quando o teor de umidade está abaixo de 30% em peso, como as biomassas lenhosas, herbáceas e agrícolas; ou biomassa úmida, dentre as quais podem ser citadas algas, lodo de esgoto, esterco de gado e efluentes industriais, que são aquelas que tem um teor acima de 30% em peso (VASSILEV *et al.*, 2010; MASOUMI *et al.*, 2020; MASOUMI *et al.*, 2021).

Existe um grande interesse do uso de biochar em diferentes áreas devido ao benefício que proporciona na adequação do solo, como estratégia para fertilidade, devido à presença de carbono, oxigênio e nitrogênio, e como forma de protegê-los do impacto da atividade humana (CAMPS & TOMLINSON, 2015). Os biochars são bons materiais adsorventes (ABBAS *et al.*, 2018), devido à sua capacidade de adsorção de compostos líquidos, sólidos e/ou gases (VERHEIJEN *et al.*, 2010)

O uso de biochar como adsorvente teve uma crescente aceitação e relevância como estratégia ambiental para remoção de diferentes compostos em matrizes como solo e água. Na Tabela 4 são descritas algumas referências dos últimos anos de ensaios de adsorção de inseticidas empregando biochar, sintetizados a partir de diferentes matérias primas (biomassa).

Tabela 4. Estudos de adsorção de inseticidas na presença de biochar – hidrochar em amostras de solo e água.

Biomassa	Inseticida	Procedimento	Parâmetros da síntese	Ativação	Matriz	Condições de remoção	Referencia
Madeira	Tiametoxam	Pirólise	T = 450°C Tempo de residência 6h	Não	solo	Amostra fortificada com 0,4 mg L ⁻¹ q _m = 27,5 mg g ⁻¹	(YOU <i>et al.</i> , 2020)
Madeira Casca de coco	Clordecone	Pirólise	T = 700°C Tempo de residência 1h 10°C min ⁻¹	H ₃ PO ₄	solo	Amostra fortificada com 0,1 mg L ⁻¹ 80,0% remoção	(RANGUIN <i>et al.</i> , 2020)
Amido de milho	Clorpirifós	HTC	T = 210°C Tempo de residência 16h	H ₃ PO ₄	Amostras aquosas	Amostra fortificada com 5,0 mg L ⁻¹ 90% remoção	SOULÉ <i>et al.</i> , 2020)
Celulosa	Acetamipride	HTC	T = 200°C Tempo de residência 6h	KOH	Amostras aquosas	Amostra fortificada com 2,0 mg L ⁻¹ q _m = 142,36 mg g ⁻¹ 90% remoção	(YUAN <i>et al.</i> , 2019)
Casca de Acácia Negra	Tiaclopride (1) Tiametoxam (2)	Pirólise	T = 100°C Tempo de residência 13h 5°C min ⁻¹	KOH + ZnCl ₂	Amostras aquosas	Amostra fortificada com 10,0 mg L ⁻¹ q _m = 0,903 mg g ⁻¹ (1) q _m = 1,020 mg g ⁻¹ (2)	(MATOS <i>et al.</i> , 2017)
Adubo de Vaca	Carbaril	Pirólise	T = 700°C Tempo de residência 6h 5°C min ⁻¹	Não	solo	Amostra fortificada com 5,0 mg L ⁻¹ 90% remoção	(LI <i>et al.</i> , 2016)

H₃PO₄ = ácido fosfórico; KOH = hidróxido de potássio q_m = quantidade máxima de adsorção; ZnCl₂ = cloreto de zinco

Conclusão parcial

Diante do que foi discutido nesta revisão o uso de inseticidas é importante para atenuar o efeito colateral produzido por pragas nas lavouras, preservando as taxas de produção de alimentos. Porém, seu uso requer manejo adequado, boas práticas de aplicação para não tornar esta prática agrícola prejudicial a nível ambiental e de saúde. Como estratégia emergente nos processos de descontaminação, o uso de biochars parece ser atraente segundo dados de remoção de inseticidas reportados na literatura, quando aplicados em amostras aquosas e em solo. Tais dados têm apresentado ótimos resultados, principalmente pela alta capacidade de adsorção de compostos polares e não polares por exemplo, pelo hidrochar, tendo seu uso no melhoramento do solo, tratamento de água e remediação ambiental. Assim, a HTC visa ser a estratégia conveniente de duas maneiras: a primeira, pelo fato de o processo ser mais favorável do que a pirólise, uma vez que se tem a possibilidade de usar biomassa com alto conteúdo de umidade sem tratamento prévio, além de utilizar temperaturas mais brandas de síntese; e a segunda por ser uma forma de controle para o uso de resíduos sólidos. Além disso, a HTC foi amplamente aceita por ser uma técnica efetiva e de fácil modificação da superfície do hidrochar.

CAPÍTULO 2

QUANTIFICAÇÃO DE CYANTRANILIPROLE POR CROMATOGRAFIA LÍQUIDA DE ALTA EFICIÊNCIA (HPLC)

Introdução

A cromatografia é um método físico-químico de separação dos componentes que fazem parte de uma solução. O termo *cromatografia* e *cromatograma*, foram propostos inicialmente por TSWETT, em 1900, que demonstrou a separação de componentes no extrato de folhas em uma coluna de vidro, recheada com diversos sólidos e usando-se o éter de petróleo como eluente. Em 1930, Kuhn e Lederer realizaram um trabalho de separação e identificação de xantofilas na gema de ovo, aperfeiçoando a técnica (COLLINS *et al.*, 1997). Esses trabalhos foram a base para o surgimento da técnica chamada cromatografia, na qual se encontra a cromatografia líquida de alta eficiência, do inglês *High Performance Liquid Chromatography* (HPLC).

Atualmente HPLC é uma ótima ferramenta muito utilizada para separar com fins qualitativos e quantitativos diferentes tipos de substâncias. As razões para este crescimento estão relacionadas à sua versatilidade, podendo separar espécies não voláteis e termicamente instáveis, limitações da cromatografia gasosa, por exemplo. A possibilidade de separar espécies químicas em fase reversa, entretanto é um fator muito importante (TONHI *et al.*, 2002).

Tais características permitem o seu uso em muitos campos da ciência, com destaque para a indústria farmacêutica (IUDICELLO *et al.*, 2021; SWEENEY *et al.*, 2021) determinações ambientais (MOU *et al.*, 2021; CHATZIMICHAIL *et al.*, 2021), medicina (ZILANI *et al.*, 2021; WANG *et al.*, 2021), bioquímica (XIE *et al.*, 2021; PENG *et al.*, 2021), química analítica (VINCENT *et al.*, 2021; HERNÁNDEZ-LONGORIA *et al.*, 2021), alimentos (YOU *et al.*, 2022; AKIMOTO *et al.*, 2021), inclusive em testes antidopings (SOBOLEVSKY & RODCHENKOV, 2012) entre outras. A técnica, então, permite determinações quantitativas com boa detectabilidade, resolução, reprodutibilidade, entre outros parâmetros desejáveis em análises químicas, como por exemplo para análise de pesticidas.

Em HPLC, a separação dos componentes presentes na amostra é realizada a partir da interação (partição ou adsorção) entre duas fases. Uma das fases permanece imóvel, denominada de fase estacionária (FE), enquanto a outra se move através da coluna durante o processo, chamada de fase móvel (FM) (COLLINS, *et al.*, 2006). O sistema de eluição da FM pode ser realizado de forma isocrática ou por gradiente. Na primeira, a composição da FM permanece constante durante

toda a análise, podendo-se utilizar um único solvente ou uma mistura, enquanto na segunda a composição da FM é alterada ao longo do tempo de análise para fornecer um gradiente na polaridade da fase móvel (HARRIS, 2008).

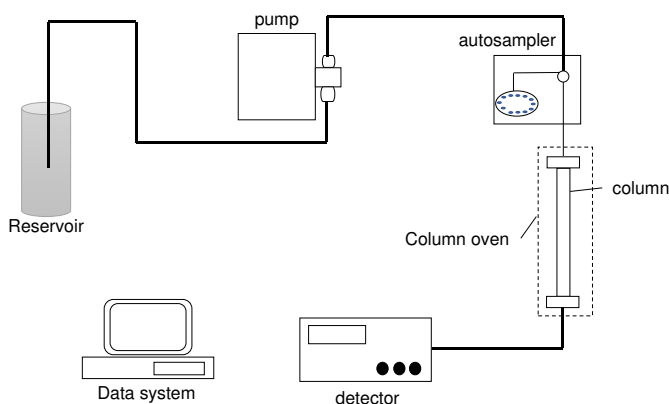
Na técnica em modo analítico são empregadas pequenas colunas de tamanhos usualmente entre 15 e 25 cm, recheadas de materiais especialmente preparados, principalmente partículas de sílica de porosidade de 5 μm , usualmente revestidas com material hidrofóbico, enquanto que a fase móvel é bombeada a pressões da 10 -30 kgf/cm^2 (HARRIS, 2005). A detecção depende do tipo de detector empregado na análise, o qual é responsável pela detectabilidade e seletividade do analito em estudo. Entre os detectores mais utilizados nessa técnica encontra-se o detector de ultravioleta/visível, pois muitos analitos absorvem radiação na região UV/Vis (SILVA & COLLINS, 2011).

A principal função de um detector, na HPLC, é medir de forma contínua alguma propriedade físico-química de cada analito, e enviar um sinal para registro, geralmente, que é função da concentração desse analito na amostra. (COLLINS *et al.*, 2006). Assim, por exemplo, nos detectores UV/Vis, a fase móvel que emerge da coluna passa através de uma pequena célula, que é mantida no caminho de um feixe de radiação UV/Vis, provinda de uma lâmpada de deutério (emitindo fortemente na região do ultravioleta) ou tungstênio (emitindo fortemente na região do visível). A radiação não absorvida é medida em um dispositivo eletrônico, tal como o fotodiodo (SKOOG, *et al.*, 1997).

Os detectores de UV-Vis apresentam vantagens como altas absorbâncias para vários componentes e, portanto, possuem maior detectabilidade; permitem obter o espectro de absorbância de cada componente em separado; permitem maior seletividade e promovem eficiência em eluição por gradiente. Um outro detector muito utilizado em cromatografia é o detector de arranjo de fotodiodos (PDA), são também usados na região visível e UV (ultravioleta). Os fotodiodos são semi-condutores, geralmente obtidos por dopagem em silício, quando inversamente polarizados, obtém-se uma separação por cargas elétricas, então, a absorção de radiação com energia apropriada promove a formação de elétrons resultando numa corrente de fluxo proporcional à intensidade do feixe de radiação. A detecção simultânea de radiações ocorre no comprimento de onda na faixa de 200 a 800 nm (RAIMUNDO; PASQUINI, 1997).

O sistema HPLC é esquematizado na Figura 10, o qual consiste em um sistema de distribuição de solvente, uma válvula de injeção de amostra, uma coluna de alta pressão, um detector e um computador para monitorar o sistema e apresentar os resultados. Diversos sistemas incluem um forno para o controle de temperatura da coluna (HARRIS, 2005; SNYDER et al., 2010).

Figura 10. Equipamento de cromatografia líquida. Parte funcional interna do equipamento.



Fonte: a autora

Diante do exposto, o objetivo desse trabalho consiste em desenvolver um método analítico para quantificação do inseticida cyantraniliprole em soluções aquosas do produto comercial empregando a técnica cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC).

METODOLOGIA EXPERIMENTAL

Reagentes

Acetonitrila grau HPLC (CAS 75-05-8) foi adquirido da J.T Baker Chemical Co. Metanol de grau HPLC (CAS 67-56-1) foi comprado à Merck. Ácido acético glacial HPLC 99,8% foi obtido da BIO-GRADE (CAS 64-19-7). Nitrato de potássio P.A foi obtido da Dinâmica (CAS 7757—79—1). O padrão analítico cyantraniliprole, 95,9%, foi adquirido à SIGMA (CAS 736994-63-1). Etanol foi comprado da Êxodo científica (CAS 64-17-5). O produto comercial Fortenza 600 FS®, contendo 48,80% do produto ativo.

Preparo de solução estoque

Foi preparada uma solução estoque de 100 mg L^{-1} a partir do padrão de cyantraniliprole, dissolvido em acetonitrila e armazenadas em freezer ($-12 \text{ }^{\circ}\text{C}$).

A solução estoque (100 mg L^{-1}) do produto comercial Fortenza[®] com o princípio ativo cyantraniliprole foi preparada em soluções mistas de solvente como etanol, metanol e acetonitrila (ACN) e água, com o intuito de avaliar a solubilidade do analito.

Soluções dos analitos em menores concentrações foram preparadas a partir da diluição da solução estoque dos padrões e dos produtos comerciais, empregando água tipo 1, obtida por sistema Milli-Q. (Millipore, Bedford, MA, USA).

Equipamentos

Medidas espectrofotométricas foram feitas no intervalo de comprimento de onda de 190 a 1100nm, com um espectrofotômetro de absorção molecular marca Thermo Scientific, modelo Evolution Array com detector de arranjos de fotodiodos, com cubeta de quartzo e caminho ótico de 1 cm.

As análises cromatográficas foram feitas em um HPLC Shimadzu modelo CBM – 20A, equipado com bombas recíprocas de alta pressão LC – 10AD VP, um forno de coluna CTO – 10AS VP, um auto injetor SIL – 10AF, coluna C18 Shimadzu VP-ODS (150 X 4,6 mm, 5 μm) (Tóquio, Japão); coluna C18 Shimadzu VP-ODS (250 X 4,6 mm, 5 μm) (Tóquio, Japão) e com detector UV/vis SPD – 20A. Fase móvel foi composta por acetonitrila e água, volume de injeção foi igual a 20 μL e modo de eluição foi isocrática.

As condições cromatográficas para separação e quantificação de cyantraniliprole foram semelhantes àquelas propostas por (MALHAT *et al.*, 2018; BADAWY, 2018), com monitoramento do comprimento de onda em 220 e 270 nm.

As condições cromatográficas que se mantiveram constantes ao longo dos experimentos foram: volume de injeção 20 μL , temperatura do forno de 25°C e vazão de 0,8 mL/min

Validação do método cromatográfico

O método empregado foi validado determinando as figuras de mérito como linearidade, Limite de detecção (LoD) e quantificação (LoQ) entre outras, foram obtidas com a construção da curva analítica do padrão de cyantraniliprole nos comprimentos de onda de 220 e 270 nm, Usaram-se os critérios de aceitação propostos pelo Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial (INMETRO) (INMETRO, 2020) e ANVISA

Estabilidade da solução padrão de cyantraniliprole

A repetibilidade foi monitorada, injetando por triplicata uma solução do padrão com concentração de 0,5 mg L⁻¹ em dias diferentes, durante aproximadamente um mês. Esta etapa experimental também foi útil para avaliar a estabilidade da solução do padrão.

Para verificar se as variâncias são significativamente diferentes foi aplicado o teste F (Equação 1), seguido de um teste t-Student para essa condição (Equação 2).

$$F = \frac{S_A^2}{S_B^2} \quad \text{Equação 1.}$$

Onde s_A^2 é a variância da amostra A, s_B^2 variância da amostra B.

$$t_{cal} = \frac{|\bar{x}_A - \bar{x}_B|}{\sqrt{\left(\frac{s_A^2}{n_A} + \frac{s_B^2}{n_B}\right)}} \quad \text{Equação 2.}$$

Onde \bar{x}_A é a média da amostra A; \bar{x}_B a média da amostra B;; n_A graus de liberdade da amostra A e n_B graus de liberdade da amostra B.

Tempo de retenção de um composto qualquer na fase móvel

O tempo de retenção de um composto qualquer na fase móvel (t_M) (Equação 3) foi calculado pela injeção em triplicata de uma solução de nitrato de potássio (0,1 mg L⁻¹), nas condições cromatográficas volume de injeção 20 µL, temperatura do forno igual a 25°C e vazão de 1,0 mL/min, fase móvel acetonitrila água 60:40 v/v, com monitoramento no comprimento de onda igual a 254 nm.

$$k' = \frac{t_r}{t_M} - 1 \quad \text{Equação 3.}$$

Onde t_r é o tempo de retenção do analito, t_M é o tempo de retenção de um composto qualquer na fase móvel e k' fator de capacidade ou de retenção.

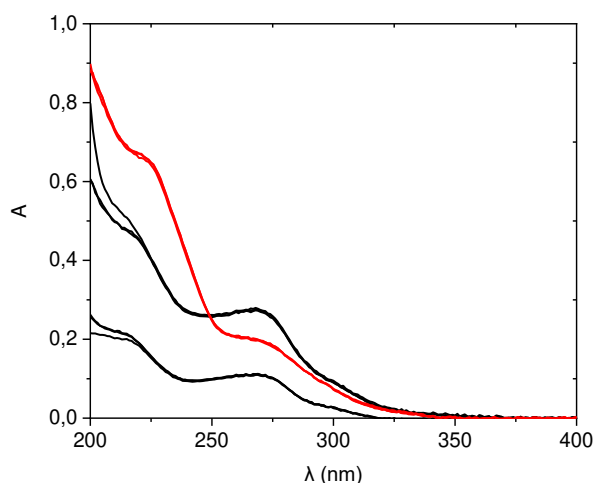
RESULTADOS E DISCUÇÃO.

Otimização do método para determinação do cyantraniliprole por HPLC/UV-vis

Seleção do comprimento de onda

Foram obtidos espectros na região do ultravioleta para soluções do padrão cyantraniliprole, com concentrações 0,1 e 0,3 mg L⁻¹, e do produto comercial (Fortenza[®]), na concentração teórica de 0,5 mg L⁻¹ de cyantraniliprole. Pode-se observar dois ombros em uma única banda, cujos máximo encontram-se em comprimentos de onda inferiores a 300 nm. Um deles está com maior intensidade no comprimento de onda de 220 nm e outro com uma resposta menor no comprimento de 270 nm. Os espectros da solução comercial Fortenza[®] apresentaram um perfil similar àqueles da solução de cyantraniliprole (Figura 11), com os ombros nos mesmos comprimentos de onda, indicando a presença do analito. A elevação da banda observada é, provavelmente, devido a compostos concomitantes ao princípio ativo, uma vez que mesmo compostos mais simples (com duplas ligações e grupos aromáticos, por exemplo) absorvem em comprimentos de onda abaixo 300 nm ou também pode estar associada à substâncias não absorventes que podem proporcionar interações soluto-soluto e soluto-solvente.

Figura 11. Espectros na região do ultravioleta de soluções de cyantraniliprole. Espectros em preto são as soluções-padrão na concentração de 0,1 e 0,3 mg L⁻¹; espectro em vermelho são da solução do produto comercial Fortenza[®].



Fonte: A autora.

Fase móvel

A seleção da composição da fase móvel foi avaliada injetando-se a solução com concentração de 0,5 mg L⁻¹ do padrão de cyantraniliprole no comprimento de onda 220 nm, no qual o analito apresentou a maior intensidade na resposta. Na Tabela 5 apresentam-se as médias das áreas obtidas para o pico mais acentuado nas injeções feitas no HPLC-UV/vis. O tempo de retenção da solução de nitrato foi monitorado no comprimento de onda igual a 254 nm foi igual a 1,7 minutos.

Tabela 5. Condições experimentais para análise do padrão de cyantraniliprole por HPLC-UV/vis na concentração de 0,5 mg L⁻¹ para diferentes composições da fase móvel.

Coluna (cm)	Fase móvel (ACN:H ₂ O;v/v)	t _R ** /min	Área .10 ⁻⁶ /ua	Corrida/(min)	k' **
15	60:40	3,8	0,196 ± 6,3.10 ⁻⁵	7	1,24
15	30:70	25,1	0,202 ± 4,7.10 ⁻⁴	30	13,76
25	70:30	5,3	0,084 ± 9,14.10 ⁻⁴	10	0,70
25	60:40	6,8	0,092 ± 1,06.10 ⁻³	15	1,19
25	50:50	9,9	0,078 ± 1,20.10 ⁻⁴	20	2,19

*t_R = tempo de retenção; ** k' = fator de retenção.

Como esperado, quanto menor a força cromatográfica da fase móvel (maior concentração de solvente orgânico), menor o tempo de retenção do analito, uma vez que o analito terá uma menor

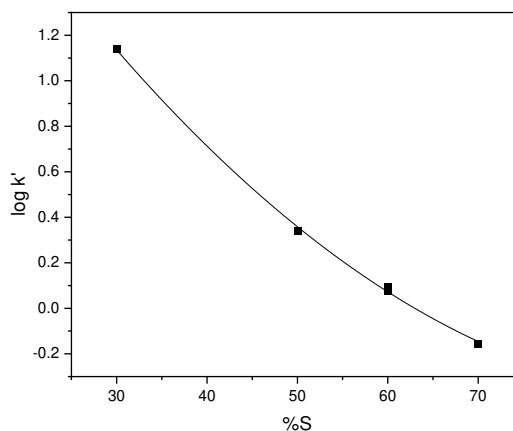
interação com a fase móvel pois o coeficiente de partição estará diminuindo. Conforme sugerido por Snyder (2010), o fator de retenção mede a velocidade que um composto é separado por uma coluna cromatográfica. Esse coeficiente (k'), não deve estar abaixo de 1, pois pode resultar em uma resolução deficiente, especialmente pela possível superposição de analitos com interferências da matriz, além de problemas de repetibilidade. Por outro lado, para a fase móvel 30:70 v/v, o tempo de retenção foi muito elevado (25,1 min), com aumento da largura do pico e tempo de análise. Dessa maneira, foi escolhido a fase móvel 60:40 v/v, para minimizar o tempo de análise e consumo de solvente, tanto na coluna de 15 cm quanto naquela de 25 cm.

O fator de retenção para o cyantraniliprole apresentou uma dependência a composição da fase móvel, como esperado (VALKÓ *et al.*, 1993) O modelo apresentado (Equação 4) explicou adequadamente os dados para as misturas de solvente. O termo constante se refere ao fator de retenção do analito em água pura. O termo linear negativo é devido ao fator de capacidade estar sendo relacionado com a fração do cossolvente mais apolar, ou seja, quanto maior a fração de acetonitrila na fase móvel, maior o fator de retenção.

$$\log k' = (2,81 \pm 0,12) - (0,0661 \pm 0,0056) \%S - (3,41 \pm 0,57) \cdot 10^{-4} \%S^2 \quad \text{Equação 4}$$

Onde %S é a porcentagem do solvente orgânico acetonitrila, na Figura 12 apresenta-se uma estimativa do comportamento de $\log k'$ em diferentes porcentagens do solvente.

Figura 12. Estimativa do comportamento de $\log k'$ em função da porcentagem de acetonitrila



Fonte: Os autores.

Estabilidade da solução padrão de cyantraniliprole

A repetibilidade da área do pico cromatográfico do padrão de cyantraniliprole em dois dias distintos (20° e 30° a partir do preparo da solução estoque) foi determinada nas condições cromatográficas: volume de injeção 20 µL, temperatura do forno de 25°C, vazão de 0,8 mL/min, fase móvel acetonitrila água (60:40), comprimento de onda 220 nm. Os resultados foram avaliados pelo teste t-Student. Para tanto, foi verificado previamente se as variâncias de ambas as condições eram significativamente diferentes (MILLER et al., 1993) (Tabela 6). Foi então aplicado o teste t-Student para a condição de variâncias distintas (Eq. 2), obtendo-se um *p*-valor igual a 0,5, de maneira que se considerou que não há diferença significativa entre ambos os procedimentos. Na Figura 13, é apresentado o comportamento da solução do padrão ao longo dos dias. Observa-se que a estabilidade da solução foi mantida por 20 dias, com desvio padrão relativo (%CV) igual a 0,25%. Observou-se uma variação de 3% entre o 20° e 30° dia. Baseado nesses valores, é possível utilizar a solução pelo menos por 30 dias.

Tabela 6. Condições experimentais para o procedimento de limpeza em modo gradiente no HPLC/UV-vis.

	20 dias	30 dias	F _{calculado}	
Média /ua (\bar{x})	0,19	0,20	p-valor	1,47
s* /ua	0,001	0,001	t _{calculado} **	1,62.10 ⁻⁶
Variância/ua ² (s ²)	2,70.10 ⁻⁷	3,97.10 ⁻⁷	p-valor	0,5
Número repetições (n)	3	3		

* s: estimativa do desvio-padrão; ** considerando variâncias significativamente diferentes (Eq. 1).

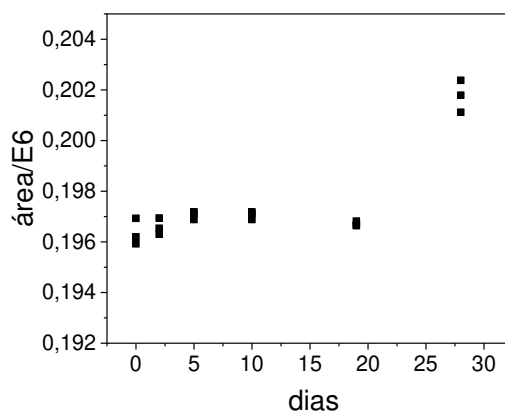
Na Tabela 7 são descritas as médias dos valores das áreas obtidas em cada injeção nos diferentes dias de análise

Tabela 7. Valores das áreas obtidas para o monitoramento da repetibilidade do HPLC-UV/vis para a solução do padrão de cyantraniliprole com concentração de 0,5 mg L⁻¹ em diferentes dias.

Dia	t _R * /min	Área .10 ⁻⁶ /ua
0	3,89	0,196
2	3,88	0,196
5	3,88	0,197
20	3,89	0,196
28	3,82	0,202

* t_R: tempo de retenção

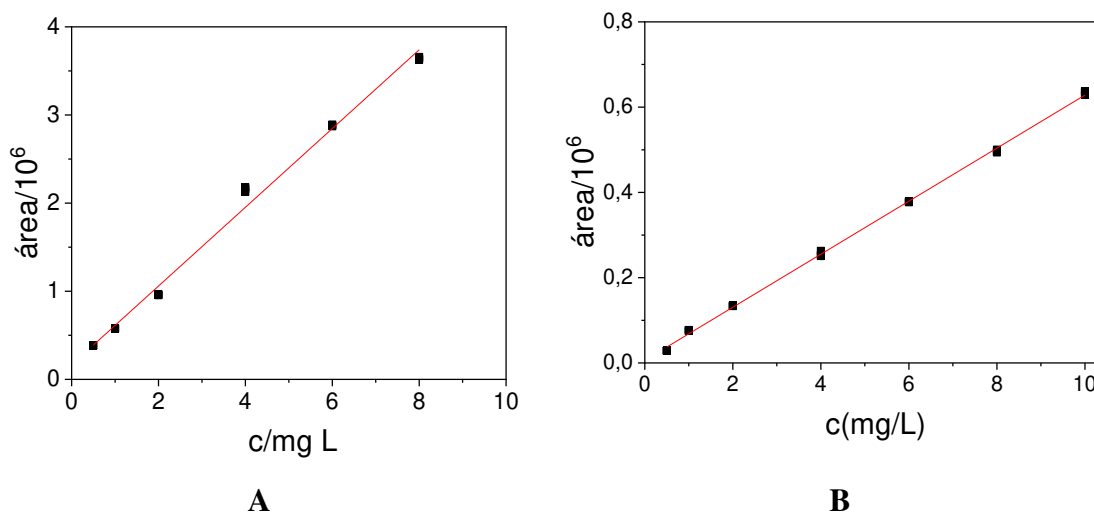
Figura 13. Monitoramento da solução padrão na concentração de $0,5 \text{ mg L}^{-1}$ por dia.



Análise do padrão de cyantraniliprole por HPLC/UV-vis nos comprimentos de onda de 220 e 270 nm.

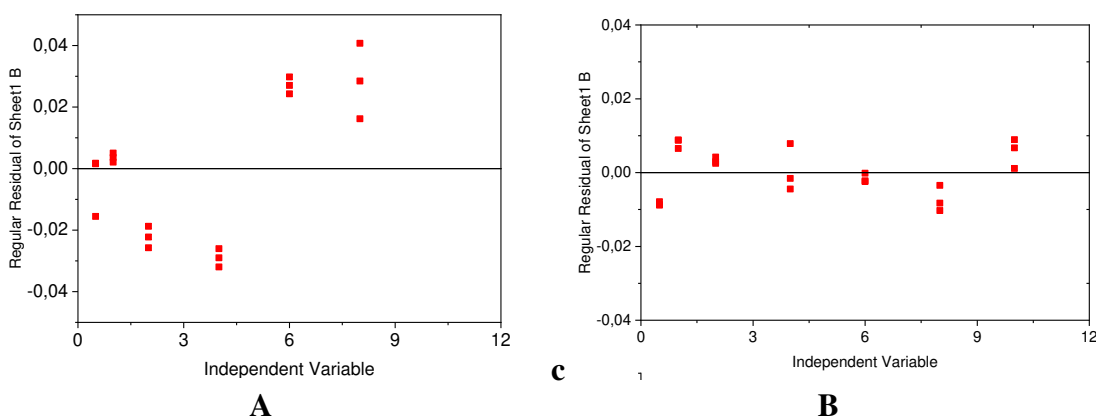
Foram obtidas as curvas analíticas na faixa analítica de $0,5$ a $10,0 \text{ mg L}^{-1}$ em cada comprimento de onda (Figura 14). Na Figura 15, estão apresentados os gráficos dos resíduos para cada comprimento de onda.

Figura 14. Curvas analíticas obtidas para o padrão de cyantraniliprole. (A) em 220 nm; (B) em 270 nm.



Fonte: A autora

Figura 15. Gráfico dos resíduos para a curvas analítica do padrão de cyantraniliprole. (A) em 220 nm; (B) em 270 nm.



Fonte: A autora.

Nas Equação 5 e 6 são apresentados os modelos de regressão linear obtidos para os comprimentos de onda 220 e 270 nm, respetivamente.

$$\hat{Área} \cdot 10^{-6} = 0,447C_{Cyantra} + 0,165 \quad \text{Equação 5}$$

$$R^2 = 0,9930; \text{sd} = 0,191$$

$$\hat{Área} \cdot 10^{-6} = 0,0622C_{Cyantra} + 0,0062 \quad \text{Equação 6}$$

$$R^2 = 0,9991; \text{sd} = 8,52 \cdot 10^{-4}$$

Figuras de Mérito

As figuras de mérito são apresentadas na Tabela 8. Além da menor sensibilidade analítica obtida no comprimento de onda igual a 270 nm ($0,0622 \text{ ua L mg}^{-1}$), os limites de detecção ($0,117 \text{ mg L}^{-1}$), de quantificação ($0,391 \text{ mg L}^{-1}$), e a resolução analítica ($0,0137 \text{ mg L}^{-1}$) também foram menores comparado com o comprimento de 220 nm. Isso ocorre pois a repetibilidade e ajuste do modelo de regressão foi melhor para o comprimento de onda 270 nm.

Observam-se também boas sensibilidades em ambos os comprimentos de onda, sendo que a sensibilidade no comprimento de onda igual 220 nm é cerca de 7 vezes maior que devido à maior absorvidade do analito no primeiro comprimento de onda. Entretanto, o modelo obtido no menor comprimento de onda não explica os dados experimentais com a mesma qualidade que em 270 nm, como pode ser observado no gráfico de resíduos (Figura 15). Dessa maneira, foi escolhido o comprimento de onda igual a 270 nm para a aplicação do método.

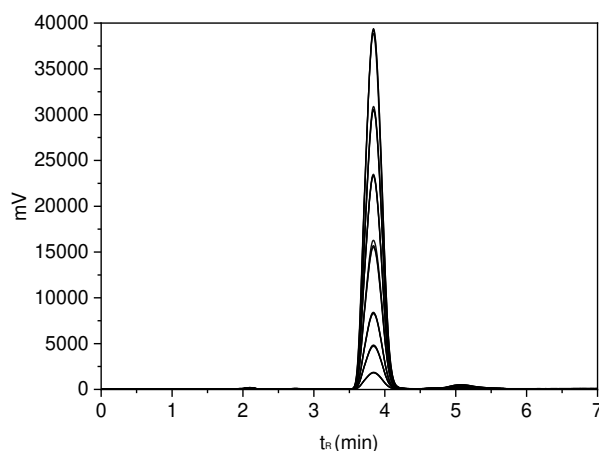
Tabela 8. Figuras de mérito para o método analítico nos comprimentos de onda de 220 e 270 nm para o padrão de cyantraniliprole.

Comprimento de onda /nm	R ²	LoD /(mg L^{-1})	LoQ		rAn /(mg L^{-1})	Sensibilidade Analítica /(ua L mg^{-1})
			/(mg L^{-1})	S _{res} * /ua		
220	0,9930	0,280	0,950	0,191	0,427	0,447
270	0,9991	0,117	0,391	$8,52 \cdot 10^{-4}$	0,0137	0,0622

* estimativa do desvio padrão dos resíduos; resolução analítica

Na Figura 16 observam-se os cromatogramas de soluções com concentrações crescentes do padrão de cyantraniliprole em acetonitrila no comprimento de onda de 270 nm.

Figura 16. Cromatogramas obtidos pelo método cromatográfico para o padrão cyantraniliprole em solução de acetonitrila nas concentrações 0,5 – 1,0 – 2,0 – 4,0 – 6,0 – 8,0 e 10 mg L^{-1} . Comprimento de onda 270 nm.



Fonte: A autora.

Avaliação do comportamento de cyantraniliprole em meio aquoso

Como pode ser observado na Figura 17, o produto comercial (Fortenza®) diluído em água apresenta a formação de espuma, possivelmente, devido à presença de tensoativos adicionados ao produto. Observa-se também uma elevada turbidez, confirmando a baixa solubilidade do composto em água, mesmo após a solução ser sonicada e filtrada. Devido a esse efeito, foram realizados testes de solubilidade em etanol, metanol e acetonitrila (ACN) por apresentarem melhor

solubilidade comparados com a água. Na Tabela 9 estão apresentadas as respostas cromatográficas do analito dissolvido nos solventes testados.

Vale ressaltar que a concentração experimental do cyantraniliprole em água foi igual a $0,77 \text{ mg L}^{-1}$, ($7,7 \cdot 10^{-4} \text{ \% (m/v)}$), confirmando que a maior parte do produto está na fase sólida da suspensão (valor do rótulo igual a $60\% \text{ (m/v)}$ (600 g L^{-1})).

Figura 17. Imagem do produto comercial Fortenza® diluído em etanol, metanol, água e acetonitrila (ACN).



Fonte: A autora.

Na Tabela 9 são reportadas as respostas cromatográficas, média das áreas (área/E6), tempo de retenção (t_R), e as concentrações experimentais estimadas para o produto comercial em cada um dos solventes avaliados.

Tabela 9. Áreas de cyantraniliprole obtidas para a concentração teórica de fortenza ($2,0 \text{ mg L}^{-1}$) em diferentes solventes.

Solvente (%)	área/ 10^6	t_R / (min)	Solubilidade* / (mg L^{-1})	Concentração estimada / (mg L^{-1})
Água (100)	0,02	3,87	0,88	0,22
Metanol (100)	0,22	3,86	1700	3,44
Acetonitrila (100)	0,20	3,83	711	3,12
Etanol (100)	0,46	3,87	NR	7,30

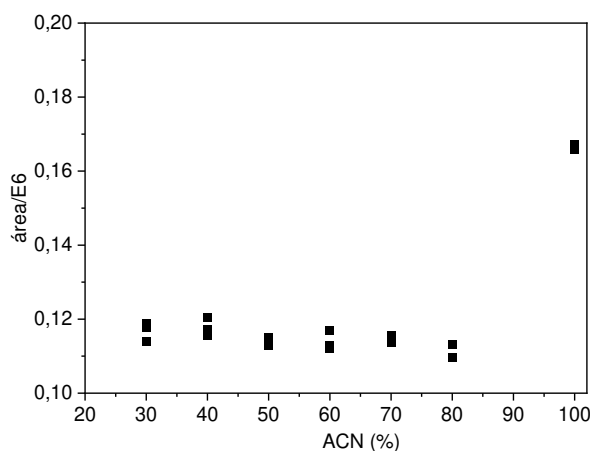
* analito diretamente no solvente (EPA-US), NR = não reportado; área reportada para concentração teórica de $2,0 \text{ mg/L}$ do produto.

A solubilidade do analito aumentou na ordem de solventes: água < acetonitrila < metanol < etanol. A diferença observada na ordem de solubilidade do analito para água, acetonitrila e metanol

pode estar associada à presença de concomitantes que alteram o comportamento do composto em solução, como por exemplo surfactantes (iônicos ou não-iônicos). Dessa maneira, embora o solvente etanol tenha apresentado melhor solubilidade do analito, optou-se por continuar as análises com soluções de Fortenza diluído em acetonitrila, que é o mesmo solvente utilizado na matriz da curva analítica.

Na Figura 18, apresentam-se os resultados obtidos na dissolução do produto comercial em diferentes porcentagens do solvente (30 – 40 – 50 – 60 – 70 – 80 – 90 – 100) %v/v. Observa-se que no intervalo de 30 – 80% v/v de acetonitrila, os valores das áreas são próximos entre si, sendo assim escolhida a condição experimental 30:70 acetonitrila:água (v/v) para dissolução do analito. Na proporção de 100% acetonitrila, observou-se um valor muito maior comparado com os resultados obtidos nas outras porcentagens de solvente, o que pode supor a solubilização de outros produtos presentes no inseticida.

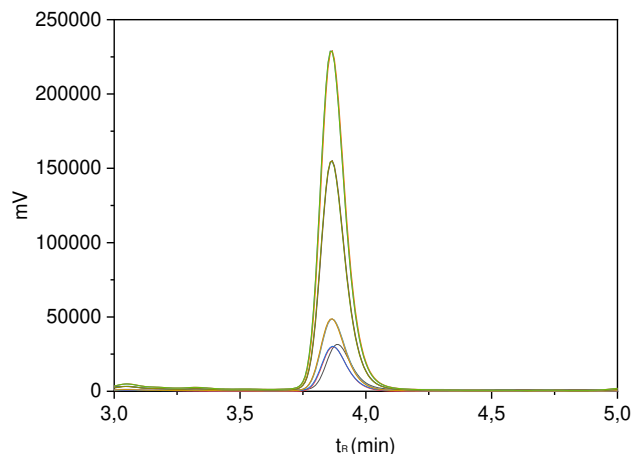
Figura 18. Áreas de cyantranilprole no produto comercial em soluções com diferentes porcentagens de acetonitrila (30 – 40 – 50 – 60 – 70 – 80 – 90 – 100)%v/v.



Fonte: A autora.

Na Figura 19 são apresentados cromatogramas de soluções com concentrações crescentes do cyantranilprole comercial dissolvidas em água:acetonitrila (70:30) no comprimento de onda de 270 nm.

Figura 19. Cromatogramas do pico atribuído ao cyantranilprole comercial em água:acetonitrila (70:30). Comprimento de onda 270 nm.

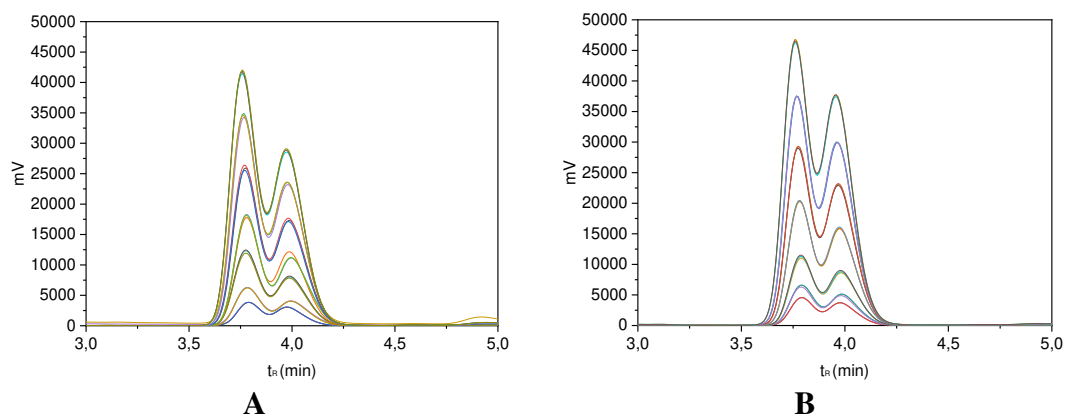


Fonte: A autora.

Produto de degradação na determinação de cyantranilprole por HPLC.

Ao longo do trabalho observou-se nos cromatogramas a formação de um ombro do lado direito do pico atribuído ao padrão (Figura 20A) e também no cyantranilprole comercial (Figura 20b).

Figura 20. Cromatogramas com ombro obtidos pelo método cromatográfico para cyantranilprole em solução nas concentrações 0,5 – 1,0 – 2,0 – 4,0 – 6,0 – 8,0 e 10 mg L⁻¹. Comprimento de onda 270 nm. (A) pico atribuído ao padrão; (B) pico atribuído ao cyantranilprole comercial.

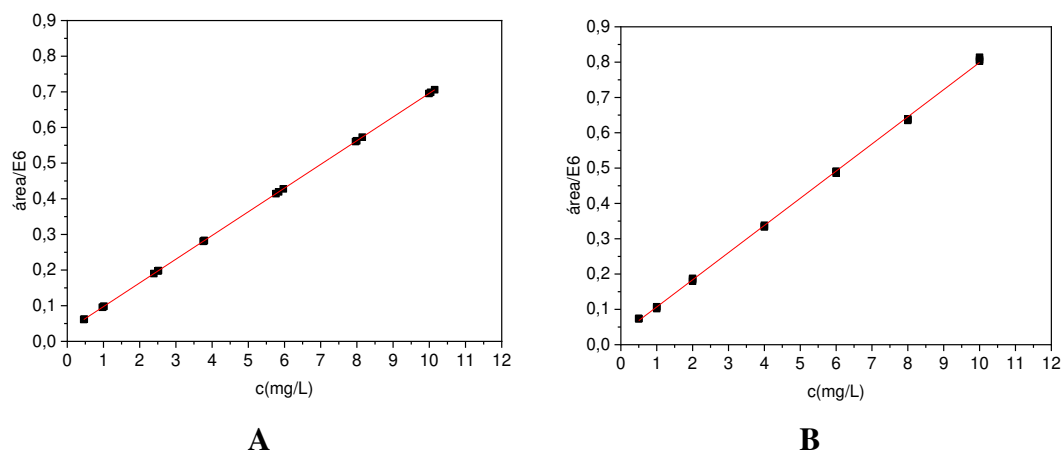


Fonte: A autora.

Como pode ser observado, o produto de degradação tanto no padrão como no cyantraniliprole comercial compromete diretamente a resolução dos picos. Supõe-se que tenha ocorrido a formação de produto IN-J9Z38, devido ao ataque do nitrogênio de uma amida sobre a carbonila da segunda amida, formando um novo anel (VELA, *et al.*, 2017). Uma vez que houve apenas um pequeno aumento no tempo de residência, sugere-se também que a espécie formada seja mais apolar (ou seja, maior coeficiente de partição) que o cyantraniliprole (SHARMA, *et al.*, 2014).

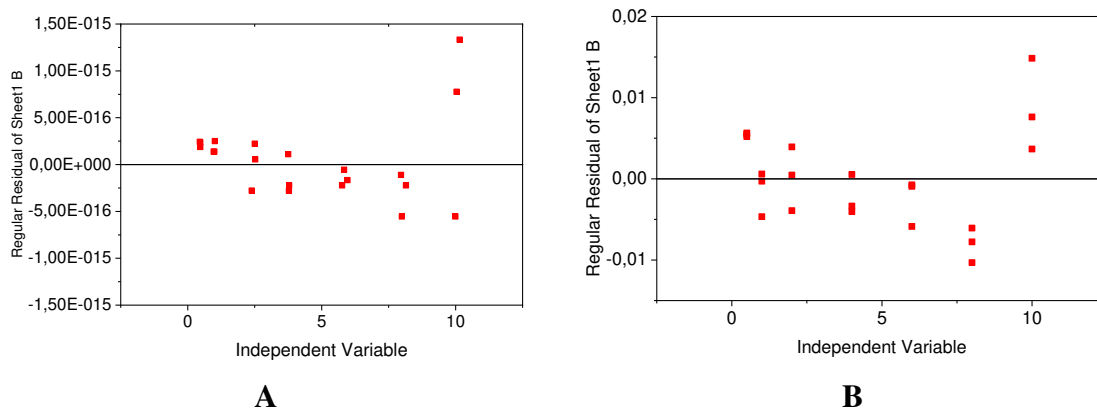
Na integração dos picos, como primeira estratégia optou-se por integrar como pico único usando o software LCSolution, para obter as curvas analíticas (Figura 21). Na Figura 22 apresenta-se o gráfico dos resíduos.

Figura 21. Curvas analíticas obtidas (A) padrão de cyantraniliprole; (B) cyantraniliprole comercial em 270 nm, na presença do ombro (produto de degradação).



Fonte: A autora.

Figura 22. Gráfico dos resíduos para da curva analítica do padrão de cyantrailiprole pelo método cromatográfico (A); (B) para o cyantraniliprole comercia em 270 nm, na presença do produto de degradação.



Fonte: A autora.

Nas Equações 7 e 8 são apresentados os modelos de regressão linear obtidos para o padrão e o cyantraniliprole comercial no comprimento de 270 nm, respectivamente.

$$\hat{Area} \cdot 10^{-6} = 0,0659C_{Cyantra} + 0,035 \quad \text{Equação 7}$$

$$R^2 = 0,9960; \text{sd} = 0,0042$$

$$\hat{Area} \cdot 10^{-6} = 0,0769C_{Cyantra} + 0,030 \quad \text{Equação 8}$$

$$R^2 = 0,9995; \text{sd} = 7,00E-04$$

Na Tabela 10, apresentam-se as figuras de mérito para o padrão de cyantraniliprole (1) na ausência do produto de degradação, padrão na presença do produto de degradação (2) e o cyantraniliprole comercial (3).

Tabela 10. Figuras de mérito para o método analítico no comprimento de onda de 270 nm para o padrão de cyantraniliprole.

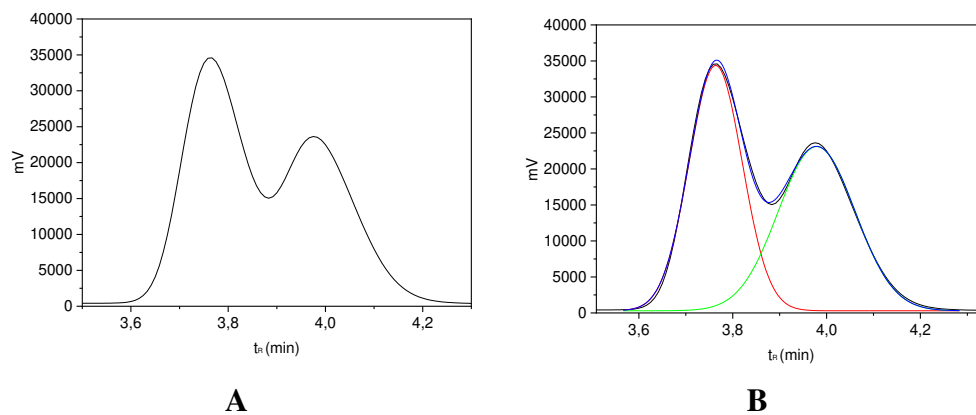
	Produto de degradação	R²	LoD /(mg L⁻¹)	LoQ /(mg L⁻¹)	S_{res}* /ua	rAn /(mg L⁻¹)	Sensibilidade Analítica /(ua L mg⁻¹)
1	não	0,9991	0,117	0,391	$8,52 \cdot 10^{-4}$	0,0137	$0,0622 \pm 2,44 \cdot 10^{-3}$
2	sim	0,9960	0,245	0,816	$4,00 \cdot 10^{-4}$	0,0607	$0,0659 \pm 5,39 \cdot 10^{-3}$
3	sim	0,9995	0,086	0,287	0,001	0,0130	$0,0769 \pm 2,21 \cdot 10^{-3}$

* estimativa do desvio padrão dos resíduos; resolução analítica

As sensibilidades analíticas obtidas, são próximas entre sim, apresentando coeficientes de determinação satisfatórios, superiores a 0,99. Para a condição experimental da curva analítica do padrão sem produto de degradação (1) observa-se um LoQ aproximadamente duas vezes menor, do que aquele com o produto de degradação (2), o que pode ser explicado por ter duas espécies químicas saindo próximas da outra.

Visando melhorar os resultados analíticos, fez-se um tratamento das respostas utilizando o software Origin, como ferramenta auxiliar para deconvoluir as respostas cromatográficas, onde foi restaurado e estudado cada pico em separado. Na Figura 23 apresenta-se um exemplo dos picos tratados em separado para o padrão de cyantraniliprole uma vez utilizada a opção “*peaks and baseline*” do software *Origin*. Como resultado observa-se uma boa deconvolução, com sobreposição adequada dos picos deconvoluídos em relação aos picos originais.

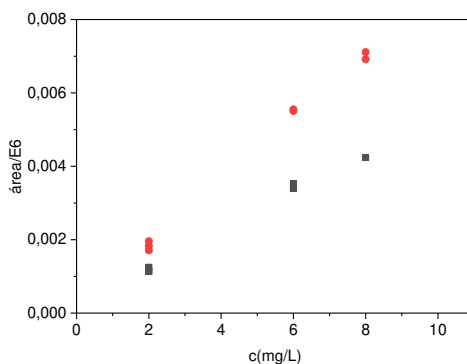
Figura 23. Cromatograma obtido pelo método cromatográfico para o padrão cyantraniliprole na concentração $8,0 \text{ mg L}^{-1}$. (A) pico atribuído ao analito na presença do produto de degradação; (B) pico atribuído ao analito uma vez tratado com o software Origin.



Fonte: A autora.

Na Figura 24 estão apresentadas as respostas das áreas obtidas para as concentrações de $2,0$ – $6,0$ e $8,0 \text{ mg L}^{-1}$ após a deconvolução de cada com a ferramenta disponível no software Origin.

Figura 24. Gráfico das áreas para cada pico quando tratados com software Origin para o padrão de cyantraniliprole nas concentrações $2,0$ – $6,0$ e $8,0 \text{ mg L}^{-1}$ (●) representa as respostas para o primeiro pico e (■) o segundo pico com menor intensidade.



Fonte: A autora.

O procedimento apresentado demonstra a possibilidade de monitorar a concentração do analito e de seu metabolito, alternativamente às técnicas de integração de picos sobrepostos disponíveis nos softwares usados para o controle do instrumento.

Conclusão parcial

Diante dos resultados obtidos, pode-se concluir que foi desenvolvido um método cromatográfico para determinação de cyantraniliprole comercial. O método analítico apresentou boa sensibilidade e repetibilidade em uma faixa de trabalho de 0,5 a 10,0 mg L⁻¹, com igual LoQ 1,14 mg L⁻¹ e uma resolução analítica igual a 0,141 mg L⁻¹. A estabilidade das soluções padrão diluídas foi igual a 20 dias. Para a quantificação do analito no produto comercial Fortenza é necessária a diluição em uma solução de acetonitrila (30%).

CAPÍTULO 3

SORÇÃO E DESSORÇÃO DO CYANTRANILIPROLE EM SOLOS COM DIFERENTES ATRIBUTOS

Introdução

Inseticidas são amplamente utilizados, principalmente em áreas agrícolas com o intuito de favorecer a produção de diversas culturas protegendo-as de doenças provocadas por pragas (KUMARI et al., 2012). A principal atuação de um inseticida no organismo do inseto (alvo) é atingir alguma via de resposta nervosa ou muscular, resultando na morte do mesmo (DAVIES *et al.*, 2007). No final da década de 1990 foi introduzido no mercado novos inseticidas que foram chamados de grupo das diamidas (LAHM *et al.*, 2009). Devido à sua inovação no mecanismo de ação sobre organismos alvo (LU *et al.*, 2017), teve um grande consumo em diferentes áreas, o que também gerou a realização de desenvolvimento de diversas pesquisas com essa classe química.

O efeito das diamidas no alvo é principalmente inibir o correto funcionamento do canal de cálcio (JEANGUENAT, 2012). Esta alteração do funcionamento, nos depósitos intracelulares, produz a liberação rápida e massiva de íons cálcio, ocasionando uma interrupção na alimentação, letargia, paralisia e finalmente conduz à morte (HANNING *et al.*, 2009). Dentre as diamidas, encontra-se as diamidas de segunda geração, conhecidas como diamidas antranílicas. Neste último grupo encontra-se o inseticida cyantraniliprole, tem sido muito utilizado por apresentar alto potencial no controle de insetos sugadores e mastigadores. É comercializado em suspensão concentrada e indicado para o tratamento de sementes de diferentes culturas. Seu nome IUPAC é (3-Bromo-1-(3-chloro-2-pyridinyl)-N-[4-cyano-2-methyl-6(methylcarbamoyl) phenyl]-1H-pyrazole-5-carboxamide) (HARDKE, 2011; FOSTER et al., 2012).

O fato de ser usada no tratamento de sementes no controle de pragas faz com que também seja relevante avaliar e estudar o comportamento desse composto em matriz de solo. A falta de informações está relacionada, principalmente, à escassez de informações da interação da diamida com o solo, que está estreitamente relacionada aos fatores edafológicos, bem como as propriedades físico-químicas do inseticida em questão (MOREIRA & SIQUEIRA, 2006; CALDERON *et al.*, 2016).

Na Tabela 11 estão listadas as propriedades físico-químicas do cyantraniliprole, além, de determinar diamidas antranílicas, HPLC pode ser usado para determinação de pesticidas de natureza inseticida, utilizando HPLC, tem-se reportado estudos do grupo inseticida carbamatos

(KANYIKA-MBEWE *et al.*, 2020; TOMAŠEVIĆ *et al.*, 2020; KATTIPARAMBIL & SANKARAN, 2018), dos organofosforados (ALMENARES-LÓPEZ *et al.*, 2019), dos neonicotinoides (PARTE; KHARAT, 2019) e das piretrinas (AHMADI & GHANBARI, 2014).

Tabela 11. Propriedades físico-químicas do cyantraniliprole

Grupo diamida	massa molar (g mol ⁻¹)	Log P 20°C pH = 7,0	pKa	Constante de Henry (Pa m ³ mol ⁻¹) a 25°C	Pressão de vapor (mPa) a 20°C	Solubilidade (mg l ⁻¹) a 20°C H ₂ O
cyantraniliprole	473,72	2,02	8,8	1.7x10 ⁻¹³	5.13x10 ⁻¹²	14,2

Fonte: (PPDB, 2021).

A mobilidade e biodisponibilidade dos pesticidas em solos estão diretamente relacionados à capacidade de sorção e dessorção de suas moléculas no mesmo, visto que estas interações ajudarão a se obter informação sobre os efeitos no ecossistema e, também, na saúde humana (RAJMOHAN, *et al.*, 2020). A forma de obtenção dessas informações essenciais consiste na determinação da interação solo – pesticida, determinando-se os coeficientes de sorção e dissipação, que ajudam a prever a movimentação do pesticida, neste caso do cyatraniliprole através do perfil do solo.

Estudos reportados por Vela *et al.*, (2017) na Espanha, e por Kolupaeva *et al.*, (2019), em Moscou, avaliaram o potencial de lixiviação do cyantraniliprole em solo. Também, em estudos mais recentes feitos por ZHANG *et al.*, em (2020) na China, foram detectados resíduos de cyantraniliprole e seu principal metabolito (J9Z38) em amostras de solo artificial e minhocas. Contudo, atualmente pouco se conhece sobre a dinâmica desta molécula em solos brasileiros, que prejudicam o conhecimento do patamar de concentrações dos resíduos de cyantraniliprole. Diante do exposto, o objetivo desse trabalho consistiu em avaliar o comportamento do inseticida Cyantraniliprole e estimar os riscos ambientais decorrentes de aplicações destes pesticidas em solos do Brasil com diferentes.

MATERIAL E MÉTODOS

Padrões e reagentes

Foram utilizados Acetonitrila grau HPLC J.T Baker (CAS 75-05-8), Metanol grau HPLC BIO-GRADE (CAS 67-56-1) para o preparo de fases móveis. Cloreto de Cálcio P.A ACS (CAS 10043-52-4), para o preparo de soluções de trabalho. Na análise do analito foi utilizado um padrão de cyantraniliprole 95,9% de pureza marca SIGMA (CAS 736994-63-1) e o produto comercial Fortenza 600 FS[®] com 48,8% de produto ativo (cyantraniliprole comercial).

Soluções de trabalho de Cyantraniliprole

Foi preparada uma solução estoque de 100 mg L⁻¹ a partir do padrão de cyantraniliprole e dissolvido em acetonitrila (J.T Baker; CAS 75-05-8) e armazenadas em freezer (-12 °C). A solução estoque (100 mg L⁻¹) do produto comercial contendo o princípio ativo cyantraniliprole foi preparada em uma solução mista de acetonitrila e água. Soluções diluídas dos analitos foram preparadas a partir da diluição da solução estoque e dos produtos comerciais em solução de CaCl₂ 0,01 mol L⁻¹.

Tempo de equilíbrio

O tempo de equilíbrio da adsorção do cyantraniliprole para cada solo foi determinado segundo o método de *equilíbrio por lotes* descrito pela Organização para a Cooperação e Desenvolvimento Econômico (OECD, 2000). Nos ensaios foram pesados 2,0g de cada solo em tubos Falcon (50,0 mL de capacidade) e fortificados com uma solução CaCl₂ (0,01 mol L⁻¹) contendo cyantraniliprole (1,5 mg L⁻¹). Logo, os tubos foram submetidos à agitação vertical usando um agitador orbital a 40 rpm durante 0,5 – 1 – 2 – 4 – 8 – 12 – 18 e 24 h a temperatura de 24 °C ± 2°C. Após esse tempo, as amostras foram centrifugados durante 7 minutos a 3500 rpm (SISlab G2300), sendo coletadas alíquotas dos sobrenadantes para análise. As alíquotas foram filtradas em membrana de PTFE (0,45 µm) e submetidas a análise por HPLC-UV vis.

Método analítico

A curva analítica foi construída com soluções padrão do cyantraniliprole e cyantraniliprole comercial na concentração de 0,5 a 10,00 mg L⁻¹. A quantificação de cyantraniliprole foi feita por

análises cromatográficas usando um HPLC Shimadzu modelo CBM – 20A, equipado com bombas recíprocas de alta pressão LC – 10AD VP, um forno de coluna CTO – 10AS VP, um auto injetor SIL – 10AF; Coluna C18: Shimadzu VP-ODS (150 X 4,6 mm, 5 μ m) (Tóquio, Japão) e com detector UV/vis SPD – 20A. As condições de análise foram: fase móvel acetonitrila:água (60:40); volume de injeção de 20 μ L, vazão de 0,8 mL/min; temperatura de forno de 25°C, comprimento de onda de 270nm.

Solos

Foram coletadas amostras de solo na cidade de Ponte Nova – MG (textura franco arenosa) 20°24'16.3"S 42°48 '49.5"W e de duas localidades da cidade de Viçosa – MG (textura argilosa); Viçosa₁ 20°45'47.6"S 42°50 '24.7"W e Viçosa₂ 20°46 '11.2"S 42°52 '09.3"W. Após a coleta, os solos foram destorroados, homogeneizados, peneirados em peneira de 2 mm e secos ao ar, a temperatura ambiente por 24 horas. Logo foram submetidas às análises texturais e físico-químicas (Tabela 12).

Tabela 12. Resultados das análises químicas e físicas dos solos, coletados no município de Viçosa e Ponte Nova-MG.

Solo	pH	P	K	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Al ³⁺	H+Al	SB	(t)	(T)	V	m	MO
	H ₂ O	--mg dm ⁻³ --		-----Cmolc dm ⁻³ -----							-----%-----		dag kg ⁻¹
Viçosa₁	4,88	1,0	4	0,27	0,06	0,00	2,3	0,34	0,34	2,64	12,9	0,0	0,66
Ponte Nova	6,57	36,5	90	3,65	1,42	0,00	1,3	5,30	5,30	6,60	80,3	0,2	1,61
Viçosa₂	5,35	1,9	100	2,01	0,59	0,19	4,8	2,86	3,05	7,66	37,3	6,2	3,09
	Argila			Silte			Areia			Classe Textural			
	-----%-----												
Viçosa₁	71,0			3,2			25,7			Argilosa			
Ponte Nova	17,4			6,4			76,1			Franco-Arenosa			
Viçosa₂	57,2			7,7			35,0			Argilosa			

Análises realizadas no Laboratório de Análises de Solo Viçosa, segundo metodologia da Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária – EMBRAPA (1997); (SB) Saturação de Bases; (t)= capacidade de troca catiônica efetiva; (T) = capacidade de troca catiônica total; V = índice de saturação de bases; m = saturação por Al³⁺; MO = matéria orgânica.

Sorção

A metodologia para determinação da sorção foi baseada nas normas estabelecidas pela Organização para a Cooperação e Desenvolvimento Econômico (OCDE) (2000). Em tubos Falcon com capacidade de 50 mL, foram pesados 2,000 g de solo e fortificados com 10,00 mL de cada solução de cyantranilprole comercial na concentração de (1,00; 2,00; 4,00; 6,00; 8,00) mg L⁻¹. Na sequência, os tubos foram submetidos à agitação vertical usando um agitador orbital a 40 rpm durante 6 h na temperatura de 24 °C ± 2°C. Após esse tempo, os tubos que continham as amostras foram centrifugados durante 7 minutos a 3500 rpm (SISlab G2300), sendo coletadas alíquotas dos sobrenadantes para análise. As alíquotas foram filtradas em membrana de PTFE (0,45 µm) e submetidas a análise por HPLC-UV vis.

A quantidade de cyantranilprole adsorvido no solo (C_s) em mg kg⁻¹ foi calculada pela diferença entre a concentração inicial adicionada do analito ao solo e a concentração quantificada na solução em equilíbrio (C_e). O cálculo foi feito para cada valor de concentração trabalhado

Dessorção

O excesso do sobrenadante do estudo de sorção foi descartado. Em seguida, para cada um dos substratos, foram adicionados 10,00 mL de uma solução de CaCl₂ 0,01 mol L⁻¹ livre do inseticida. Na sequência, os tubos foram colocados sob agitação, centrifugação e filtragem nas condições descritas na etapa anterior. A quantidade dessorvida foi determinada pela diferença entre a quantidade sorvida no solo e a concentração no sobrenadante coletado após o estudo de dessorção.

Modelos de sorção e dessorção

Os dados obtidos no estudo de sorção e dessorção foram ajustados aos modelos matemáticos de Langmuir (9), Freundlich (10) e Linear (11), que é o caso especial do modelo de Freundlich com 1/n igual a 1. Isso que permitiu avaliar o comportamento do inseticida nos solos quando variada a concentração. As equações que descrevem cada um dos modelos são apresentadas, respectivamente nas Equações 9, 10 e 11 (WEBER *et al.*, 2009).

$$[C_s] = [C_m] \frac{K_1 * C_e}{1 + K_1 C_e} \quad \text{Equação. 9}$$

$$[C_s] = K_f [C_e]^{1/n} \quad \text{Equação. 10}$$

$$K_d = \frac{C_s}{C_e} \quad \text{Equação. 11}$$

Em que C_s é a quantidade de cyantraniliprole sorvida (mg kg^{-1}); C_e a concentração no equilíbrio do cyantraniliprole na solução do solo (mg mL^{-1}); $1/n$ = grau de linearidade da isoterma; K_1 = coeficiente de sorção do modelo Langmuir; K_f = a constante de sorção de Freundlich e K_d = coeficiente de sorção linear.

O coeficiente de sorção foi determinado em à relação de teor de carbono orgânico por meio da Equação 12.

$$K_{oc} = \frac{100 * K_f}{f_{oc}} \quad \text{Equação. 12}$$

Em que K_{oc} = coeficiente de sorção normalizado de acordo com o teor de carbono orgânico (OC) do solo (L kg^{-1}); f_{oc} = teor de carbono orgânico do solo. Este último foi calculado dividindo a porcentagem de matéria orgânica por 1,72 (SILVA e SILVA, 2007).

Os coeficientes de Langmuir (K_l) e Freundlich (K_f) também foram normalizados de acordo com o OC, para obter os valores dos coeficientes K_{loc} (Equação 13) e K_{foc} (Equação 14) respectivamente.

$$K_{loc} = \frac{K_l}{OC} * 100 \quad \text{Equação. 13}$$

$$K_{foc} = \frac{K_f}{OC} * 100 \quad \text{Equação. 14}$$

Usando o os parâmetros de sorção e dessorção derivados do modelo matemático de Freundlich, foi determinado o coeficiente de histerese (H) (SILVA; SILVA, 2007), como se apresenta na Equação 15.

$$H = \frac{1/n_{\text{sorção}}}{1/n_{\text{dessorção}}} \quad \text{Equação. 15}$$

RESULTADOS E DISCUSSÃO

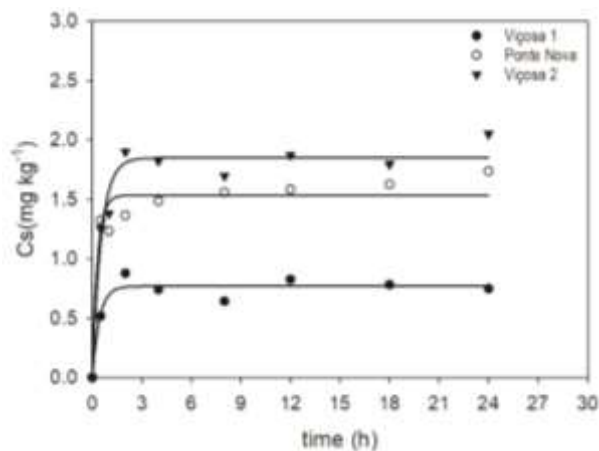
O tempo de retenção do cyatraniliprole ($t_R = 3,8\text{min}$) foi identificado injetando amostras em diferentes concentrações do padrão (faixa analítica trabalhada: 0,5 a 10,0 mg L^{-1}), obtendo-se a curva analítica com LoD e LoQ de 0,15 e 0,48 mg L^{-1} respectivamente; $R^2 = 0,998$; sensibilidade

analítica de $0,046 \text{ ua L mg}^{-1}$ e resolução analítica de $7,14 \cdot 10^{-4}$. A quantificação do cyantraniliprole comercial foi realizada pelo método de calibração externa.

Tempo de equilíbrio

A cinética de sorção do inseticida foi similar para os três solos (Figura 25), observa-se que a máxima interação entre os sítios ativos do solo e o analito é atingido a partir de 2 h, logo se estabelece um equilíbrio no três solo de estudo. Para garantir maior contato inseticida- solo o tempo de contato foi definido um tempo de 6h sob agitação.

Figura 25. Cinética de sorção para cada solo em contato com solução de cyantraniliprole comercial ($1,5 \text{ mg L}^{-1}$).

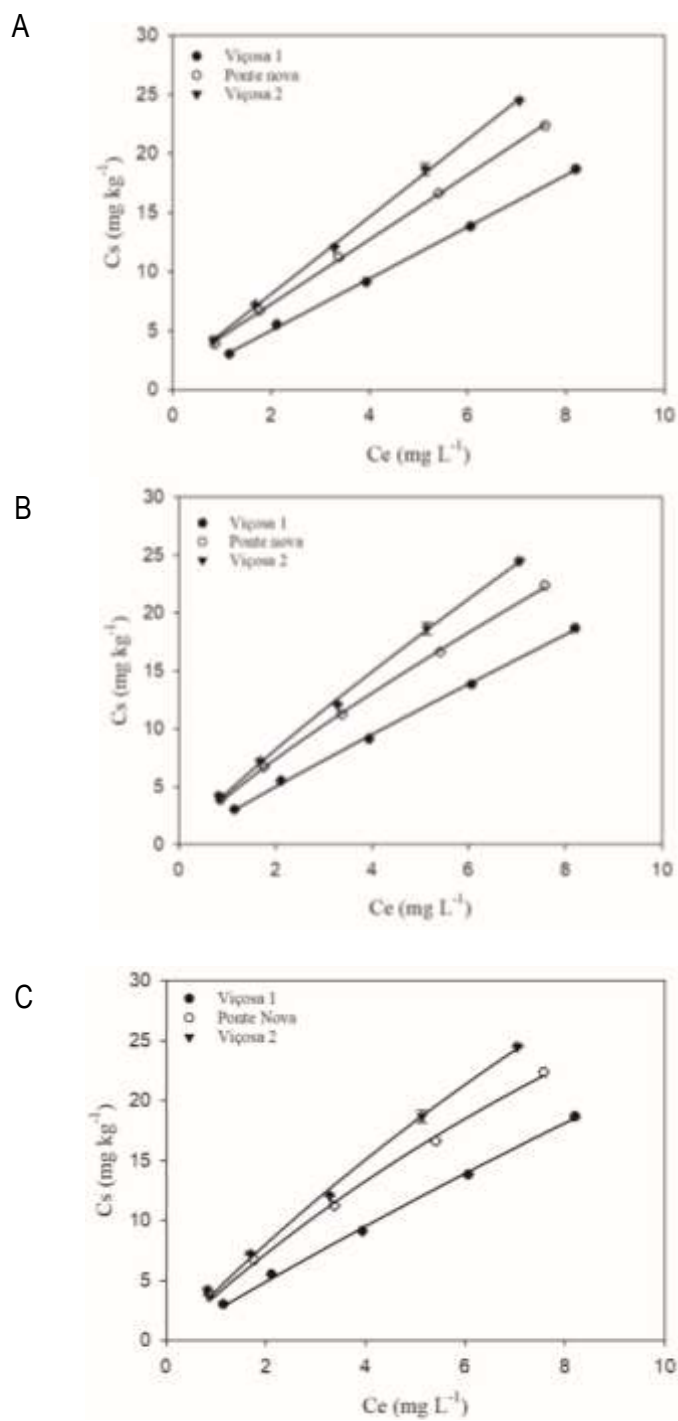


Fonte: A autora.

Sorção

Na Figura 26 são representadas as isotermas obtidas pelos modelos de sorção linear (A), Freundlich (B) e Langmuir (C) do cyantraniliprole nos solos de Viçosa e Ponte Nova.

Figura 26. Isotermas de sorção do cyantraniliprole aplicado em solos com diferentes atributos: modelo linear (A); Freundlich (B); Langmuir (C).



Fonte: A autora.

Na Tabela 13, são apresentados os parâmetros obtidos para cada modelo. Observa-se uma relação linear positiva ($R^2 > 0,99$) entre o teor de MO (0,66 – 1,61 – 3,09) e os valores de K_d de 2,20 – 2,74 e 3,28 para os solos de Viçosa₁, Ponte Nova e Viçosa₂ respectivamente. valores de K_{oc} abaixo de 300 L kg^{-1} indicam considerável mobilidade no solo (WEBER et al., 2009) e pode ser considerado um potencial contaminante do ambiente, condição evidenciada nos solos de Ponte Nova e Viçosa₂. Quando o cyantraniliprole está com carga neutra, é esperado uma maior partição com a matéria orgânica do que com grupos carregados da argila no solo.

Neste estudo observou-se que a porcentagem de sorção obtida em cada substrato foi de 33,02 – 42,60 e 44,11% para os solos de Viçosa₁, Ponte Nova e Viçosa₂, respetivamente. Esse resultado sugere uma maior percolação através do solo, podendo atingir lençóis freáticos. Confirmado pelos valores obtidos nos valores de K_f , que no intervalo 0 – 24 são considerados como baixos (Oliveira e Reginato 2009). O anterior significa que a capacidade de retenção dos atributos para o cyantraniliprole é baixa, o que pode sugerir um menor conteúdo de sítios ativos presentes nos solos estudados. Desta forma, os atributos estudados apresentam um elevado potencial de lixiviação em relação ao cyantraniliprole.

Os valores do coeficiente de linearidade ($1/n$), foram menores que 1, entre 0,48 e 0,93, o que indica que não há evidência que a intensidade de sorção seja diretamente proporcional ao aumento da concentração. A importância dos resultados obtidos pode auxiliar na previsão do comportamento ambiental do cyantraniliprole. Isto beneficia também a realização de planos de contingência os quais minimizem os riscos à saúde humana caso ocorra o acúmulo deste produto no solo e o mesmo venha a atingir corpos de água subterrâneos por lixiviação.

Tabela 13. Parâmetros de isoterma de sorção para os modelos Linear, Freundlich e Langmuir para cyantranilprole aplicado em solos argilosos e franco arenoso.

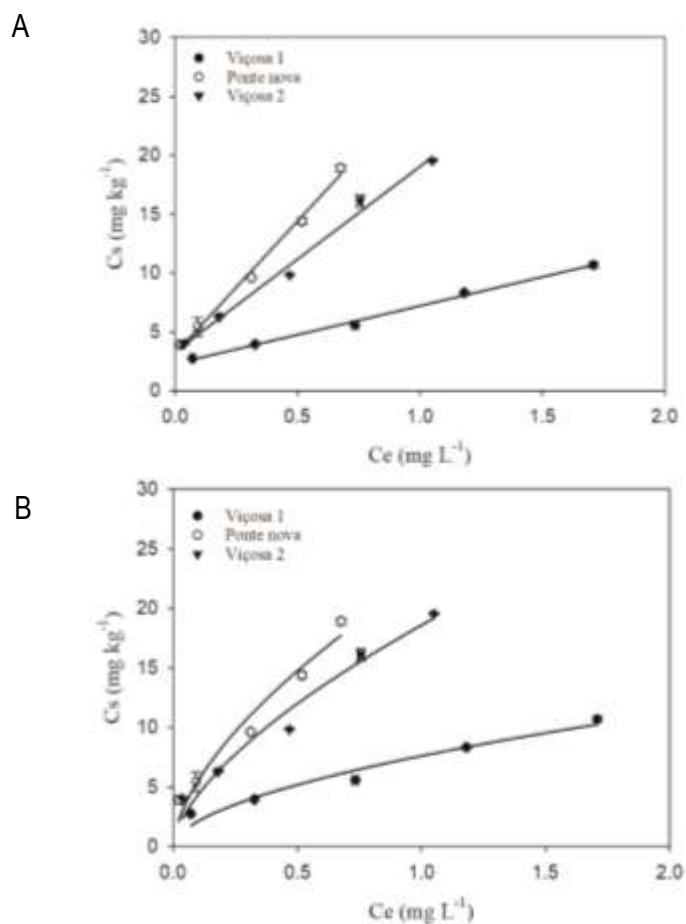
Solo	Linear			Freundlich				Langmuir			Sorção (%)	
	Kd	K _{OC}	R ²	K _f	K _{foc}	1/n	R ²	K _l	K _{loc}	q _{max}		R ²
	(L kg ⁻¹)			μmol ^(1-1/n) L ^(1/n) kg ⁻¹				(L kg ⁻¹)		(g kg ⁻¹)		
Viçosa ₁	2,20	572,21	0,9997	0,61	159,13	0,93	0,9995	77,16	20108,68	193,01	0,9991	33,02±0,25
Ponte Nova	2,74	292,36	0,9997	4,15	443,28	0,48	0,9997	21,80	2328,46	85,66	0,9982	42,60±0,20
Viçosa ₂	3,28	182,45	0,9996	4,48	249,44	0,71	0,9991	29,42	1637,76	125,99	0,9980	44,11±0,24

Onde 1/n = grau de linearidade da isoterma; K_l = coeficiente de sorção do modelo Langmuir; K_f = constante de sorção de Freundlich e K_d = coeficiente de sorção linear. K_{OC} = coeficiente de sorção normalizado de acordo com o teor de carbono orgânico (OC) do solo (L kg⁻¹); K_{foc} = teor de carbono orgânico do solo. Os coeficientes de Langmuir (K_l) e Freundlich (K_f) também foram normalizados de acordo com o OC. Valores de K_{loc} e K_{foc} = coeficientes de Langmuir e Freundlich, respectivamente. Usando os parâmetros de sorção e dessorção derivados do modelo matemático de Freundlich.

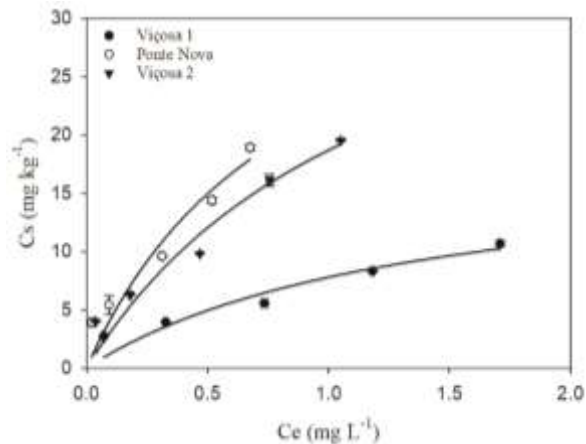
Dessorção

Na avaliação da capacidade de liberação do cyantraniliprole da matriz do solo após do estudo sorção, obteve-se os modelos das isotermas de dessorção, cujos resultados estão representados na Figura 27.

Figura 27. Isotermas de dessorção do cyantraniliprole aplicado em solos com diferentes atributos: modelo linear (A); Freundlich (B); Langmuir (C).



C



Fonte: A autora.

Na Tabela 14, são apresentados os parâmetros obtidos nos três modelos: Linear, Freundlich e Langmuir. Observou-se um ajuste de coeficiente de determinação (R^2) de 0,9 para os três solos estudados. O melhor modelo que se ajustou no estudo de sorção e desorção foi obtido por meio das isotermas de Freundlich. Os parâmetros de $1/n$ obtidos em cada estudo, permite determinar o índice e histerese, definido como a probabilidade da quantidade do produto sorvido pelo solo que consegue ser liberada para a solução (ROCHA *et al.*, 2003; CARVALHO *et al.*, 2013). Os valores obtidos do modelo quanto histerese foram 0,59 – 1,27 e 0,89 para os solos Viçosa₁, Ponte Nova e Viçosa₂. Desta forma, no primeiro solo apresenta-se histerese, não se observa esse fenômeno e no terceiro o processo é inclusivo.

Tabela 14. Parâmetros de isoterma de dessorção para os modelos Linear, Freundlich e Langmuir para cyantraniliprole aplicado em solos argilosos e franco arenoso.

Solo	Linear		Freundlich				Langmuir			Dessorção (%)			
	K _d (L kg ⁻¹)	K _{OC} R ²	K _f $\frac{\mu\text{mol}^{(1-1/n)} \text{L}^{(1/n)} \text{kg}^{-1}}{1}$	K _{foc} 1/n	R ²	H	K _l (L kg ⁻¹)	K _{loc} (g kg ⁻¹)	q _{max} R ²				
Viçosa ₁	4,91	1276,97	0,9959	7,60	1980,87	0,55	0,9772	0,59	1,35	352,55	3,70	0,9446	44,91±0,29
Ponte Nova	22,47	2400,12	0,9971	22,51	2404,90	0,61	0,9766	1,27	0,86	92,03	2,80	0,9536	82,86±0,14
Viçosa ₂	15,74	876,40	0,9949	18,58	1034,14	0,63	0,9824	0,89	1,23	5,01	68,90	0,9662	74,07±0,10

Onde 1/n = grau de linearidade da isoterma; K_l = coeficiente de sorção do modelo Langmuir; K_f = constante de sorção de Freundlich e K_d = coeficiente de sorção linear. K_{OC} = coeficiente de sorção normalizado de acordo com o teor de carbono orgânico (OC) do solo (L kg⁻¹); K_{foc} = teor de carbono orgânico do solo. Os coeficientes de Langmuir (K_l) e Freundlich (K_f) também foram normalizados de acordo com o OC. Valores de K_{loc} e K_{foc} = coeficientes de Langmuir e Freundlich, respectivamente. Usando os parâmetros de sorção e dessorção derivados do modelo matemático de Freundlich.

Conclusão parcial

O modelo que se ajustou adequadamente a descrever as isotermas foi o modelo de Freundlich.

O cyantraniliprole mostrou-se um pesticida com baixa porcentagem de sorção nos atributos estudados, caracterizando alto potencial de lixiviação do inseticida.

Os baixos valores dos coeficientes de sorção do cyantraniliprole nos diferentes atributos, identifica o inseticida com alta probabilidade de contaminar os corpos de água subterrâneas.

CAPÍTULO 4

AVALIAÇÃO DA CAPACIDADE DE ADSORÇÃO DE CYANTRANILIPROLE EMPREGANDO HIDROCHAR

Introdução

Nos últimos anos tem sido de grande interesse o desenvolvimento de projetos sustentáveis, sendo o uso de biomassa como fonte renovável na produção de combustíveis e obtenção de hidrocarbônios um tema bastante discutido (KANAUIA *et al.*, 2014; ZHU *et al.*, 2018). O Brasil se posiciona atualmente como um dos maiores exportadores agrícolas do mundo, sendo uma das suas colocações referente à produção de café (CECAFÉ, 2020; EMBRAPA, 2020). O grande excesso de resíduos de biomassa derivados das atividades agrícolas e/ou florestais, nesse caso a palha de café, obtida dos resíduos das lavouras, quando manipuladas incorretamente pode gerar um impacto ambiental negativo (TRIPATHI, *et al.*, 2019).

Assim, a carbonização hidrotérmica (HTC) se destaca como uma estratégia sustentável útil para manipular e reduzir os resíduos de biomassa residual, sendo uma alternativa simples e de baixo custo (IBRAHIM *et al.*, 2021). A carbonização é uma técnica que vem se consolidando a mais de 100 anos aproximadamente, e é um processo termoquímico em que a biomassa é convertida em um subproduto denominado biochar (LIBRA *et al.*, 2011). Esse subproduto é um sólido poroso e rico em carbono, com capacidade adsorventes de produtos orgânicos e inorgânicos (LEHMANN *et al.*, 2006; TITIRICI *et al.*, 2007).

Dentre as principais aplicações do biochar tem-se o melhoramento do solo, que teve origem na descoberta de “terras negras” ou também denominadas “terras escuras amazônicas”. Em algumas regiões do Estado do Amazonas/Brasil, tinham terras negras e muito férteis. Constatou-se que essa característica se devia à presença de grande quantidade de materiais carbonizados (SOMBROEK *et al.*, 2003). Outra aplicação importante do biochar tem sido no processo de sorção de pesticidas (YU *et al.*, 2009; YANG *et al.*, 2010; YUAN *et al.*, 2019 SOULÉ *et al.*, 2020).

Diante do exposto, o objetivo desse Capítulo consistiu em avaliar a capacidade de adsorção de cyantraniliprole em sistemas aquosos por hidrochar ativado obtido de palha de café e bagaço de malte via síntese hidrotermal *one-pot*.

MATERIAIS E MÉTODOS

Reagentes

Acetonitrila grau HPLC (CAS 75-05-8) foi adquirido à J.T Baker Chemical Co. Metanol grau HPLC (CAS 67-56-1) foi comprado da Merck. Ácido fosfórico P.A 85% foi obtido da Synth (CAS 7664-38-2). Ácido acético glacial HPLC 99,8% foi adquirido da BIO-GRADE (CAS 64-19-7). Boráx ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) foi comprado à NEON (CAS 1303-96-4). Hidróxido de sódio foi obtido da Synth (CAS 1310-73-2). O produto comercial Fortenza 600 FS®, contendo 48,80% do produto ativo.

Preparo de solução estoque

A solução estoque do produto comercial, contendo o princípio ativo de cyantraniliprole, foi preparada na concentração (100 mg L^{-1}). As soluções de trabalho foram preparadas diluindo a solução estoque em uma solução de acetonitrila:água (70:30 v/v). Todas as soluções foram feitas com água do tipo 1, obtida pelo sistema Milli-Q (Millipore, Bedford, MA, EUA).

Análises cromatográficas

As análises cromatográficas foram feitas em um HPLC Shimadzu modelo CBM – 20A, equipado com bombas recíprocas de alta pressão LC – 10AD VP, um forno de coluna CTO – 10AS VP, um auto injetor SIL – 10AF, coluna C18 Shimadzu VP-ODS (150 X 4,6 mm, 5 μm) (Tóquio, Japão); coluna C18 Shimadzu VP-ODS (250 X 4,6 mm, 5 μm) (Tóquio, Japão) e com detector UV/vis SPD – 20A. As condições cromatográficas vão igual a 0,8 mL/min, temperatura do forno foi mantida a 25°C com monitoramento do comprimento de 270 nm.

Obtenção da biomassa

Palha de café

A biomassa (matéria-prima) utilizada foi casca de café arábica (*coffea arabica*), coletada na cidade de Alegre, Espírito Santo. As amostras foram previamente lavadas com água destilada e secas em estufa por 48 h a 80 °C. Posteriormente foram trituradas em moinho de facas.

Bagaço de malte

O bagaço de malte foi obtido após produção de uma cerveja Pilsen em laboratório do Departamento de Química da Universidade Federal de Viçosa, cedido pelo professor Dr. Alexandre Fontes Pereira. Em seguida a biomassa foi seca em estufa (105 °C por 24h) e armazenada a temperatura ambiente.

Síntese de biochar

Carbonização hidrotérmica (HTC)

Para as duas biomassas (bagaço de malte e palha de café), foi utilizado o processo de carbonização hidrotérmica, para a produção de dois tipos de hidrochar: (1) ativação por NaOH (0,1 mol/L) e (2) ativação por H₃PO₄ (0,1 mol/L). Em cada síntese, foram pesadas 5,0000 g da biomassa, casca de café arábica, que foram introduzidas em autoclaves de aço inoxidável revestidas de Teflon (capacidade 100 mL), misturada com a solução contendo o agente de ativação, NaOH ou H₃PO₄, ou água (56 mL) e levadas à estufa por 4 h a uma temperatura de 200 °C. Após o resfriamento da autoclave, os produtos líquido e sólido (hidrochar) foram centrifugados a 4000 rpm por 30 min, a dispersão coloidal foi filtrada e o hidrochar seco em estufa a 100 °C por 24 h. O procedimento foi realizado em duplicata.

Pirólise

As amostras submetidas ao processo de pirólise, à temperatura experimental de 350°C, foram obtidas do grupo de pesquisa LANAQUA do Departamento de Química da Universidade Federal de Viçosa. As condições experimentais foram as mesmas descritas em GUIMARÃES *et al.*, 2020.

Procedimento de lavagens

Foram realizados três procedimentos de lavagens dos biochars produzidos, obtendo-se três materiais diferentes:

1. Lavagem do biochar com água ultrapura por 5 vezes. O material foi denominado **BIO-LA**;

2. Além de ser lavado 5 vezes com água ultrapura, o material também foi submetido à 4 etapas de lavagens com uma solução de água: acetonitrila 50% (**BIO-LAA**), totalizando 9 lavagens.
3. Biochar sem nenhum tipo de lavagem (**BIO-SL**).

Efeito do pH na capacidade de remoção de cyantraniliprole por hidrochar

Foi avaliada a influência do pH e a capacidade de adsorção do hidrochar quando em contato com soluções do inseticida na concentração de 2,0 mg L⁻¹. Os valores avaliados de pH foram 2,0 – 4,0 – 8,0 – 10,0 e sem ajuste. O procedimento consistiu em deixar em contato sob agitação (200 rpm) com temperatura controlada (25°C) as soluções com o hidrochar por 6 h, em seguida, foram extraídas alíquotas da solução, filtradas os extratos, analisando-os HPLC-UV/vis.

Estudo de hidrólise do cyantraniliprole

O estudo de hidrólise foi realizado com o intuito de observar se o pH influencia significativamente as propriedades do analito. Foram preparadas soluções de cyantraniliprole na concentração de 2,0 mg L⁻¹. Os valores de pH 2,0 – 4,0 – 8,0 – 10,0 e sem ajuste de pH sem contato com o hidrochar.

Foram feitas leituras cromatográficas no t₀ (zero horas) e no t_f (36h). Os resultados foram avaliados pela diferença das áreas no tempo inicial e o tempo final. As análises foram feitas em HPLC-UV/vis de acordo com as condições cromatográficas anteriormente descritas.

Rendimento

Após síntese por HTC, foi calculada a porcentagem de rendimento de acordo com a Equação 9 (SIDDIQUI *et al.*, 2019).

$$\%Rendimento = \frac{m_T \text{ hidrochar}}{m_T \text{ biomassa}} * 100\% \quad \text{Equação. 9}$$

Caracterização do hidrochar

Análise elementar carbono, hidrogênio, nitrogênio e enxofre (CHNS)

Foi utilizado um analisador elementar da marca LECO, modelo TruSpec Micro, situado no departamento de química. Como padrão foi usada a sulfanilamida e a CHNS do hidrochar foi executada mantendo o tubo de combustão e redução a 1150°C e 850°C respectivamente.

Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

Os grupos funcionais presentes no biochar foram caracterizados mediante a técnica FTIR, utilizando o método de Refletância Total Atenuada (ATR) na faixa de 350 a 4000 cm^{-1} , usando um aparelho Bruker VERTEX 70. As análises foram feitas no departamento de química.

Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X (EDS)

Foi utilizado um Microscópio Eletrônico d Varredura, marca JEOL, modelo JSM-6010LA, resolução de 4 nm com feixe em 20 kV, ampliação de 8X a 300.000X tensão de aceleração de 500 V a 20 kV e pistola de elétrons com filamento de tungstênio pré-centrado. Detector Everhart-Thornley para imagens de elétrons secundários e detector de estado sólido para elétrons retroespalhados com contraste de topografia, composição e sombreamento variável. Detector de desvio de silício para análise de EDS com resolução de 133 eV. O equipamento encontra-se no Departamento de Física da UFV. As amostras foram submetidas a uma etapa de metalização com filme de ouro. Esse procedimento foi realizado pelo Núcleo de Microscopia e Microanálise.

Difração de raios-X (DRX)

Para identificar a estrutura cristalina por DRX do hidrochar, foi usado um sistema de difração D8-Discover, o procedimento foi feito comparando o ângulo de Bragg, espaço intercamada, intensidade relativa dos picos de difração e posição do pico de Bragg com os arquivos padrão JCPDS.

Estudo de adsorção do Hidrochar

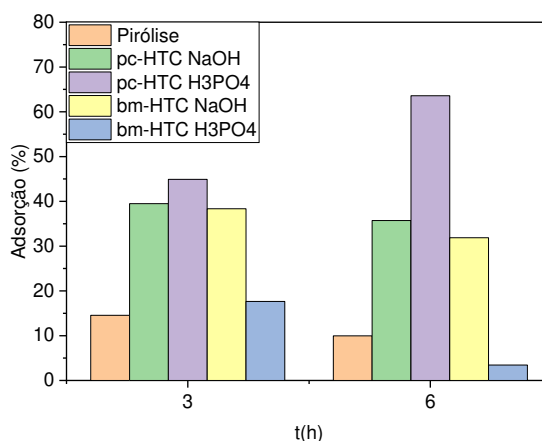
A capacidade de adsorção de cyantranilprole comercial no hidrochar foi avaliada adicionando-se 10,00 mL da solução de cyantranilprole (2,00 mg L) em 50 mg de hidrochar, cujo sistema foi mantido sob agitação (200 rpm) a temperatura controlada de 25°C. Alíquotas foram retiradas em 6 h, filtradas para análise em HPLC-UV vis. Foram avaliados os valores de pH de 2,0 – 4,0 – 8,0 – 10,0, mantendo-se as condições descritas acima.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Ensaio iniciais de adsorção

Foi feito um estudo de biochar para avaliar aquele com maior capacidade de adsorção. O estudo foi realizado com cinco materiais, os quais foram sintetizados em diferentes condições experimentais (1) pirólise, (2) palha de café ativada com NaOH (pc-HTC NaOH), (3) palha de café ativada com H₃PO₄ (pc-HTC H₃PO₄), (4) bagaço de malte ativada com NaOH (bm-HTC NaOH), (5) bagaço de malte ativada com H₃PO₄ (bm-HTC H₃PO₄). Alíquotas foram extraídas em tempos de 3 e 6 horas de reação. A capacidade de adsorção foi reportada em porcentagem (%) de adsorção em função do tempo em horas (Figura 28), o valor foi calculado comparando a respostas das áreas dadas pelo método cromatográfico.

Figura 28. Gráfico da porcentagem de adsorção de cyantranilprole comercial em contato com cada hidrochar em 3 e 6 horas.

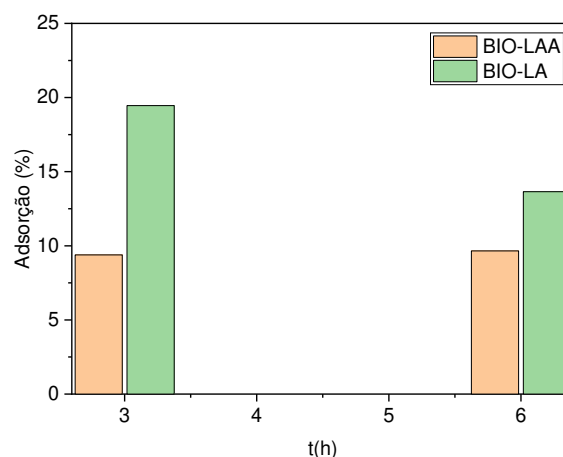


Fonte: A autora.

Observa-se que a maior capacidade de adsorção foi obtida para o hidrochar produzido a partir da biomassa de palha de café, ativado com ácido fosfórico, usando a carbonização hidrotérmica, obtendo-se uma capacidade de adsorção acima de 60%.

No transcorrer do tempo de reação, observou-se que as alíquotas extraídas do sistema apresentaram uma cor mais turva. Então, ensaios empregando etapas de lavagem do hidrochar com água e soluções contendo acetonitrila foram realizados assim: **BIO-LA** hidrochar lavado com água ultrapura e um outro lavando dessa vez o hidrochar com uma solução de água: acetonitrila 50% (**BIOLAA**) após síntese, antes de entrar em contato com as soluções de cyantraniliprole. Os resultados são apresentados na Figura 29. O estudo foi conduzido só com o melhor resultado de remoção nos estudos preliminares, que foi o da síntese ativada com ácido fosfórico.

Figura 29. Remoção (%) de cyantraniliprole por hidrochar ativado por H_3PO_4 ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$).

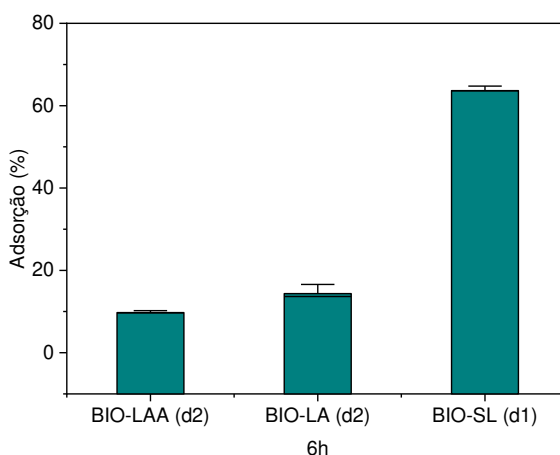


Fonte: A autora.

Como resultado após procedimento de lavagens, observou-se que a capacidade de adsorção diminuiu com as etapas de lavagem. Na Figura 30, pode-se ver que a porcentagem de remoção após 6 h empregando BIO-LA foi superior comparado com o BIO-LAA. Ensaio preliminar realizado no dia 1 (BIO-SL), sem etapa de lavagem, apresentaram uma porcentagem de remoção de $63,60 \pm 0,86\%$, que foi quatro vezes maior comparado com o hidrochar lavado apenas com água ($\text{BIO-LA}_{(d2)} = 13,65 \pm 1,62$) e 6 vezes maior comparado com o hidrochar lavado com solução de acetonitrila:água ($\text{BIO-LAA}_{(d2)} = 9,66 \pm 0,35$), motivo pelo qual foi realizado um processo sistemático de lavagens. Devido ao efeito observado na Figura 30, da capacidade de adsorção estar

comprometida no transcorrer das lavagens, o procedimento se fez necessário para não comprometer as análises cromatográficas, além, de verificar a hipótese de provavelmente alguns grupos funcionais estar sendo removidos.

Figura 30. Comparação de remoção (%) de cyantraniliprole por hidrochar ativado por H_3PO_4 ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$).



Fonte: A autora.

Rendimento do hidrochar após síntese

Para o estudo das lavagens do hidrochar, foram feitas as sínteses de hidrochar com ativação em meio ácido ($H_3PO_4 = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$). O rendimento foi acima de 50% (%m/m), como se apresenta na Tabela 15.

Tabela 15. Rendimento do hidrochar após síntese e lavagem

Ensaio	Massa Biomassa /g)	Lavagem	Rendimento (% m/m)	Hidrochar (g) após lavagem
1	10,0044	BIO-LS	55,40	--
2	10,0095	BIO-LA	56,97	48,84
3	10,0118	BIO-LAA	55,80	43,32

BIO-LS é o hidrochar sem lavar; **BIO-LA** é o hidrochar lavado com água ultrapura; **BIO-LAA** é o hidrochar lavado com água ultrapura.

O rendimento obtido no presente estudo, está entre valores próximos reportados na literatura quando usada a mesma temperatura (200°C) e o mesmo tempo de residência (4 h). Nakason, *et al.*, 2017 e Lei, *et al.*, 2016,, obtiveram um rendimento 58,8%; e 56,97%, quando usada como matéria prima fibra prensada de óleo de palma, talo de milho respectivamente. Hoekman *et al.*, 2011, obtiveram um rendimento de 52,10% usando uma biomassa lignocelulosa e tempo de residência de 1 h. Xiao, *et al.*, 2012 obtiveram um rendimento de 71,36% usando resíduos de talo de milho e tempo de residência de 4 h, quando a uma temperatura de 250 °C. Também, usando glicose como matéria prima a uma temperatura de 180 °C, Qi, *et al.*, 2014 obtiveram um rendimento de 62,69% e Aydinçak, *et al.*, 2012 obtiveram um rendimento de 61,03% para um tempo de residência de 4 e 2 h respectivamente . Tais descrições demonstraram que o rendimento da fase sólida na carbonização da matéria orgânica por HTC pode variar no intervalo de 50-80% conforme as condições experimentais como, por exemplo, a matéria prima, a temperatura de síntese e o tempo de residência entre outros (LIBRA *et al.*, 2011; KAMBO & DUTTA, 2015; AHMED *et al.*, 2016).

CARACTERIZAÇÃO DO HIDROCHAR APÓS-SÍNTESE

Foram feitas as caracterizações do hidrochar após síntese e lavagem, para identificar o tipo de morfologia, imagens da superfície superficial e grupos funcionais presente neles.

Análise elementar (CHNS)

Os materiais obtidos foram submetidos à análise elementar de carbono, hidrogênio, nitrogênio e enxofre (CHNS), cujos resultados são mostrados na Tabela 16.

Tabela 16 Resultados de análise elementar (CHNS) para palha de café e para os hidrochars sintetizados (BIO-SL; BIO-LA; BIO-LAA).

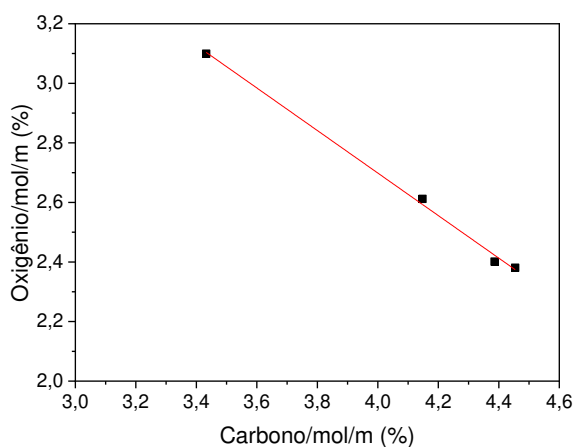
Amostra	N (%m/m)	C (%m/m)	H (%m/m)	S (%m/m)	O (%m/m)	H/C	O/C
Biomassa	1,26	41,23	5,22	2,70	49,59	1,52	0,90
BIOSL	0,95	49,82	4,82	2,62	41,79	1,16	0,63
BIOLA	0,98	52,68	5,43	2,49	38,42	1,24	0,55
BIOLAA	0,70	53,50	5,06	2,65	38,09	1,13	0,53

BIOSL = hidrochar sem lavar; BIOLA = Hidrochar lavado só com água ultrapura, BIOLAA = Hidrochar lavado com água ultrapura e solução de acetonitrila água (50%); N = nitrogênio; C = carbono

Pode-se observar que o teor de carbono no hidrochar aumentou em relação à biomassa, enquanto o teor de hidrogênio diminuiu. A razão H/C do BIO-SL (1,16) foi menor em relação à biomassa (1,52), o que indica maior carbonização e, portanto, maior quantidade de porções aromáticas no material. O teor de oxigênio também diminuiu em relação à biomassa, comprovado pela diminuição de razão O/C de 0,90 para 0,63, que indica perda de grupos funcionais oxigenados. O teor de nitrogênio também diminuiu no hidrochar quando comparado à biomassa, possivelmente devido à degradação de proteínas, formando gases à base de amônia. O teor de enxofre se manteve praticamente constante (MELO *et al.*, 2017). Em relação aos materiais lavados, observa-se uma diminuição um pouco mais significativa do teor de oxigênio que pode explicar a diminuição da eficiência de adsorção do cyantraniliprole.

Um aspecto interessante foi a correlação negativa (R^2 igual a 0,997, significativa ao nível de 95%) observada entre a quantidade de carbono e de oxigênio entre as várias amostras (Figura 31). A razão entre o teor de ambos os elementos foi igual a 0,71. Esta taxa linear sugere que sobre um ‘bulk’ de biochar se encontra um material que é gradualmente removido do sólido.

Figura 31. Correlação entre o teor de carbono e de oxigênio na bioamassa e em cada hidrochar após da síntese

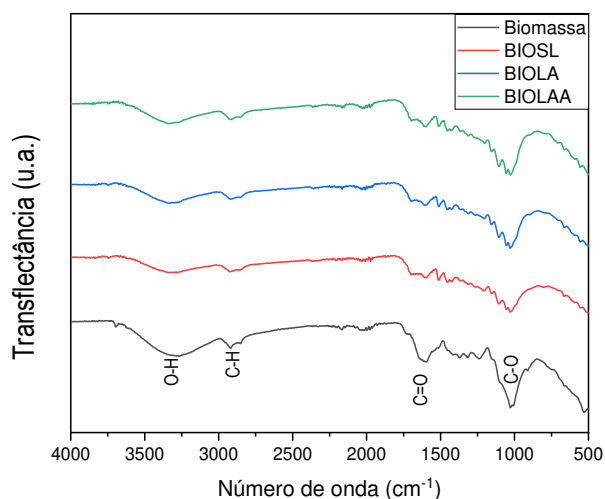


Fonte: os autores

Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

Na Figura 32 estão apresentados os espectros da biomassa de cada hidrochar, isto é, com e sem lavagem. Nos quatro materiais, pode-se observar bandas de grupos hidroxila O-H (vibrações na região $3500 - 3300 \text{ cm}^{-1}$) pode ser atribuído às bandas da molécula de água (TRABELSI & TLILI, 2017); estiramento assimétricas correspondem a ligações C-H são observadas na região 2922 e 2854 cm^{-1} que podem ser atribuídos a grupos alifáticos e aromáticos; bandas na região de 1727 cm^{-1} e 1603 cm^{-1} atribuídas à vibração C=O que pode ser de grupos de ácido carboxílicos (YU *et al.*, 2012; KUMARI *et al.*, 2016; LIU *et al.*, 2019; IBRAHIM *et al.*, 2021), observas-se também uma diminuição na intensidade das bandas na região 1022 cm^{-1} para as amostras preparadas com o ácido fosfórico (ZELAYA *et al.*, 2020). Porém, o hidrochar, assim como os materiais submetidos a etapas de lavagem, apresentaram bandas menos pronunciadas na região de $3500 - 3300 \text{ cm}^{-1}$, assim como na região de $1727-1603 \text{ cm}^{-1}$ e 1022 cm^{-1} , que corroboram os resultados de CHNS, em que se observou uma diminuição do teor de oxigênio.

Figura 32. Espectros de FTIR da casca de café (biomassa); hidrochar sem lavar (BIO-SL); hidrochar lavado com água (BIO-LA) e hidrochar lavado com água e acetonitrila (BIO-LAA).



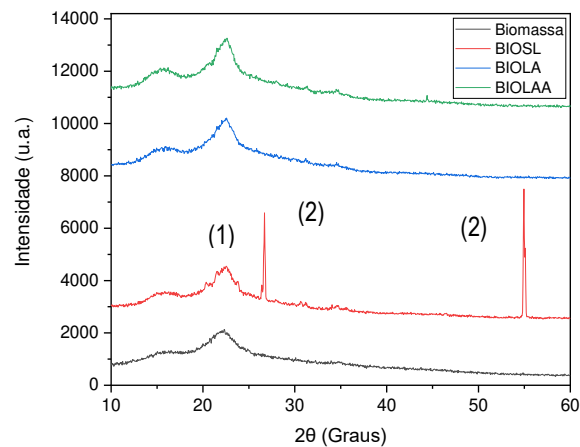
Fonte: A autora

Difração de raios-X (DRX)

Na Figura 33, estão apresentados os difratogramas de raios X para a matéria prima e os hidrochar obtidos, com e sem etapas de lavagem. Observa-se que todos os materiais apresentaram

uma difração alargada na região $20-25^\circ(2\theta)$ indicando a presença de carbono amorfo, picos parecidos são observados no trabalho de Hara *et al.*, 2004; Kitano *et al.*, 2009.e Vieira *et al.*, 2021. Enquanto ao hidrochar que não teve nenhum processo de lavagem (BIO-SL), observou-se dois picos intensos na região $26,7^\circ$ e $55^\circ(2\theta)$ que pode ser devido a presença de sílica amorfa, que pode ter sido cristalizada no processo termoquímico resultando nos picos bem acentuados resultados semelhantes podem ser observados no estudo reportado por TRABELSI & TLILI, 2017.

Figura 33. Difratomogramas de Raios X da biomassa e os hidrochars. Em que (1) é referente ao carbono amorfo e (2) sílica amorfa.

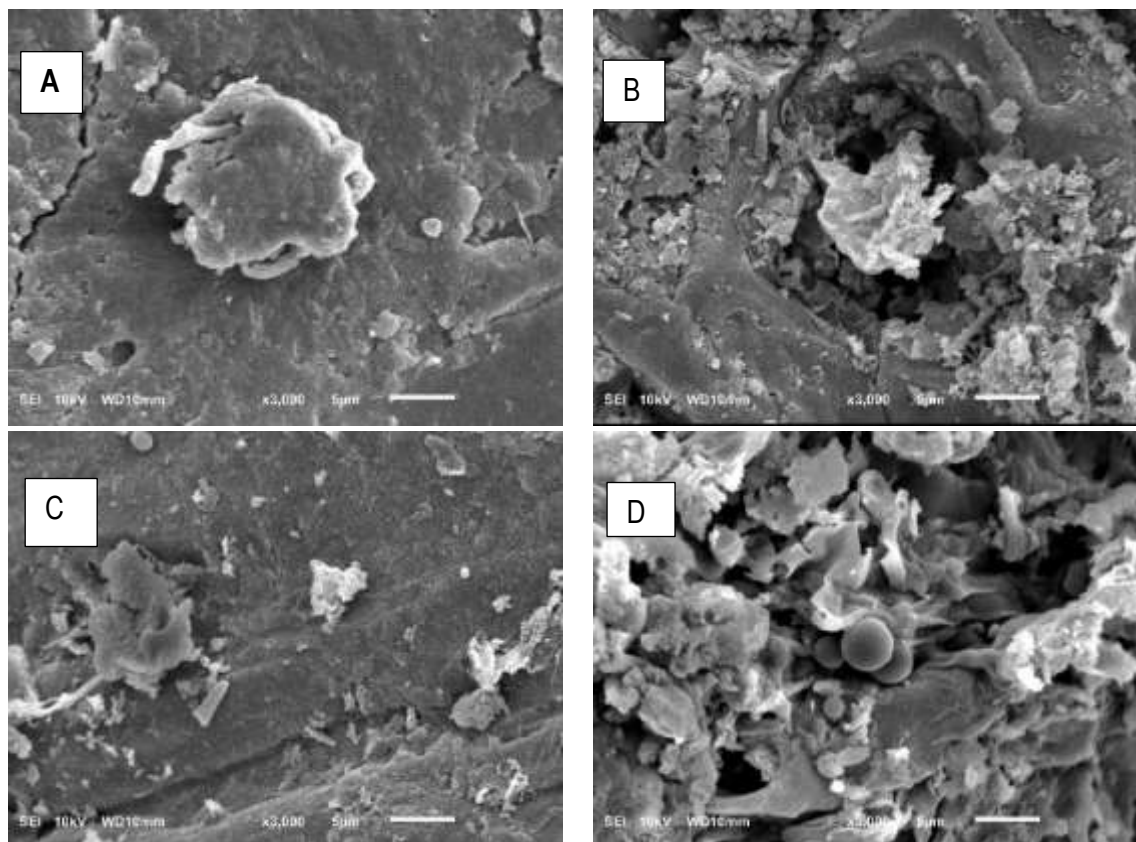


Fonte: A autora

Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X (EDS)

Os materiais obtidos também foram submetidos à análise de Microscopia Eletrônica de Varredura e os resultados são mostrados na Figura 34. Pode-se observar que a biomassa (Figura 34a) apresenta uma estrutura mais rígida e em camadas, enquanto o hidrochar apresenta fissuras e fendas, indicando uma macroporosidade. Com as lavagens, observa-se maior fragmentação do material, especialmente para o material BIO-LAA, em que pode-se observar poucas microesferas de carbono, morfologia esperada para o carbono hidrotérmico obtido na HTC (TITIRICI *et al.*, 2008).

Figura 34. Morfologia por MEV para (A) biomassa, (B) BIO-SL, (C) BIO-LA, (D) BIOLAA.

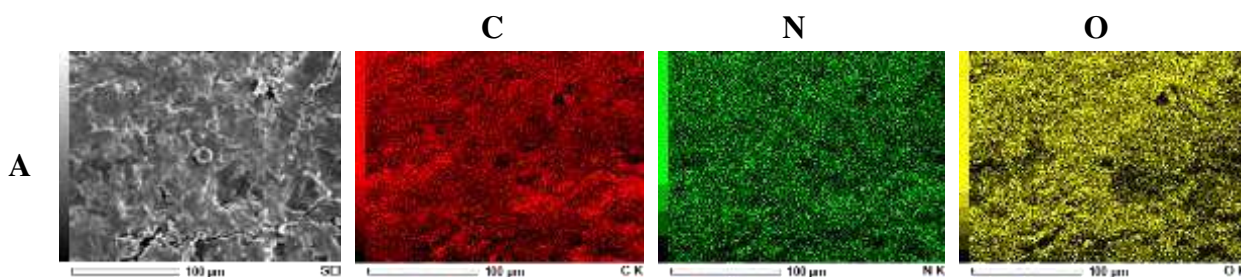


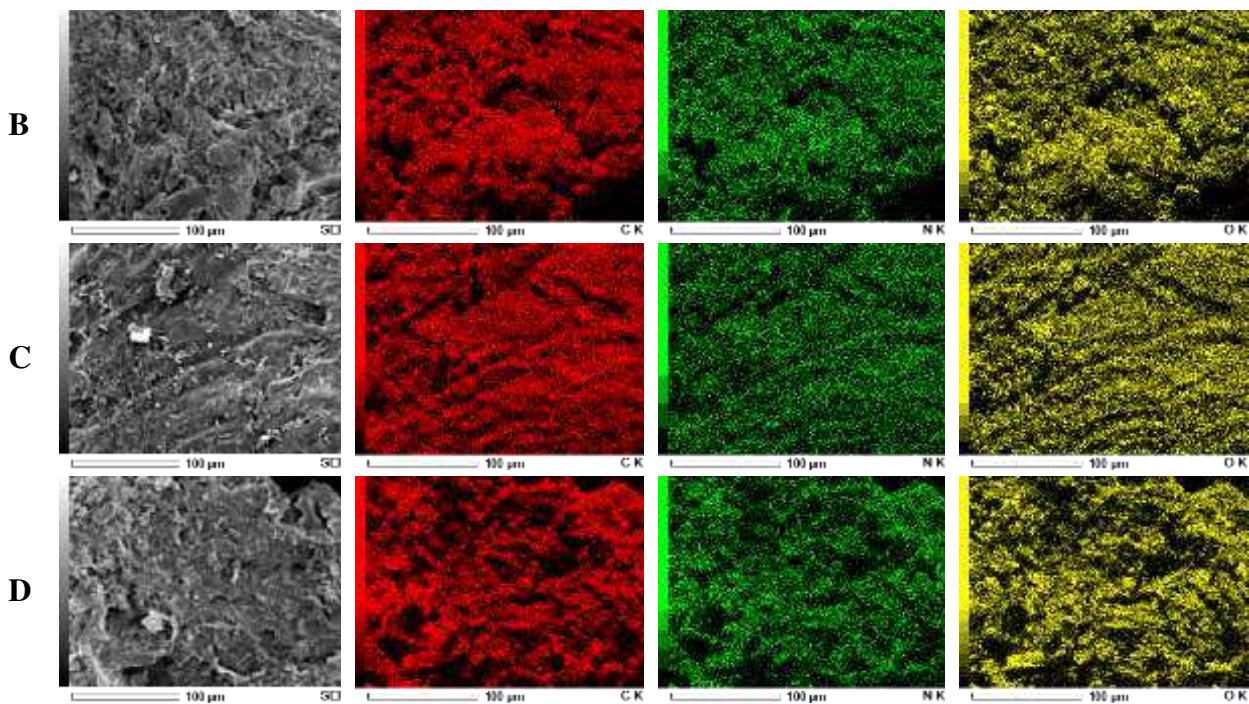
Fonte: A autora

Mapeamento EDS

O mapeamento químico dos elementos (C, N e O) na superfície dos materiais foi realizado e os resultados são mostrados na Figura 35. Pode-se observar que tais elementos encontram-se homogeneamente distribuídos na superfície dos materiais, resultados semelhantes aos reportados por GUIMARÃES *et al.*, 2020.

Figura 35. Imagens e mapeamento químico por EDS para (A) biomassa, (B) BIO-SL, (C) BIO-LA, (D) BIO-LAA.

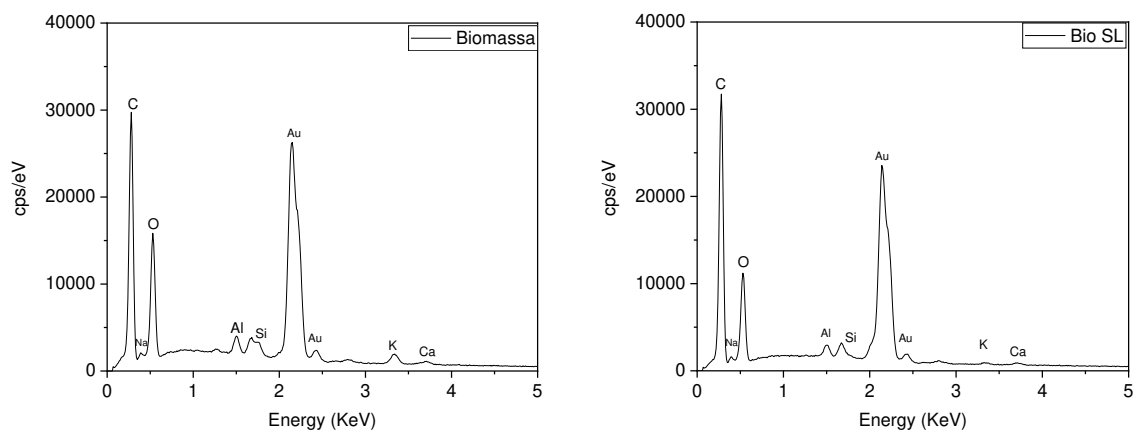


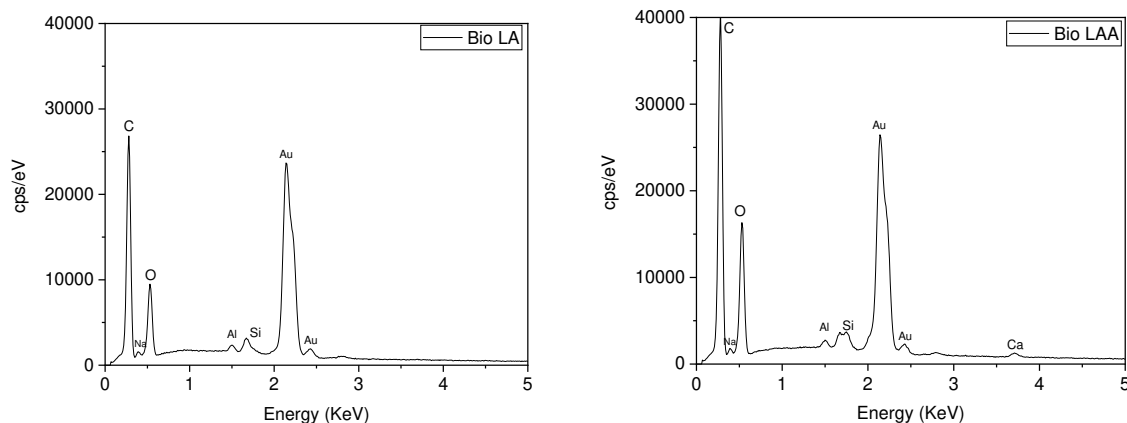


Fonte: A autora

Outros elementos, além de C, N e O estão presentes na superfície do material com Alumínio (Al) e Silício (Si), porém, em menor quantidade como mostrado na Figura 36. Lembrando que os picos pronunciados referentes ao ouro (Au) são devido ao fato de as amostras serem metalizadas com esse metal.

Figura 36. Espectros de EDS para biomassa; BIO-SL; BIO-LA; BIO-LAA;



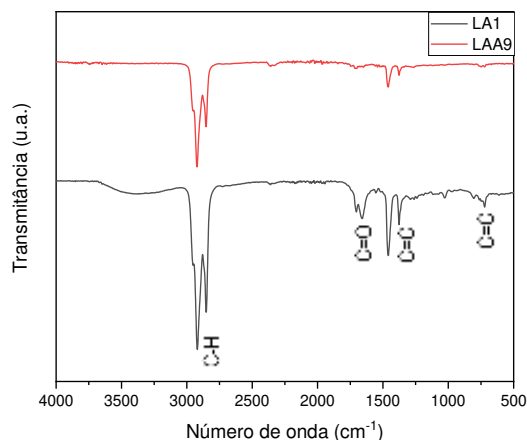


Fonte: A autora

Efeito do solvente nas lavagens do hidrochar

A Figura 37 são apresentados os espectros de FT-IR-ATR obtidos com a secagem do líquido obtido com a lavagem do hidrocarvão. Pode-se observar uma diminuição na intensidade da banda na região 2915 e 2848 cm^{-1} , atribuída à ligação C-H. Também, observa-se que as bandas na região de 1707 cm^{-1} e 1659 cm^{-1} atribuídas à vibração C=O que pode ser atribuídos a grupos carbonilo. Também se observou diminuía a sua intensidade no processo de lavagem. As bandas das vibrações C=C correspondentes a aromáticos na região 1374 cm^{-1} e 1462 cm^{-1} também diminuem a intensidade, por último as bandas na região 722 cm^{-1} se perdem ao longo das lavagens. Uma vez confirmado que ao logo das lavagens alguns grupos funcionais estão sendo removidos foi avaliado, foi avaliada a capacidade de adsorção para cada biochar. A diminuição proporcional de todos os picos sugere a extração de um mesmo composto ou de uma mesma mistura de compostos ao longo das lavagens, como os resultados da análise CNHS sugeriram.

Figura 37. Comparação de espectros de FTIR para amostras secas da primeira lavagem com água ultrapura (LA₁) e a última lavagem com solução de acetonitrila 50% (LAA₉).

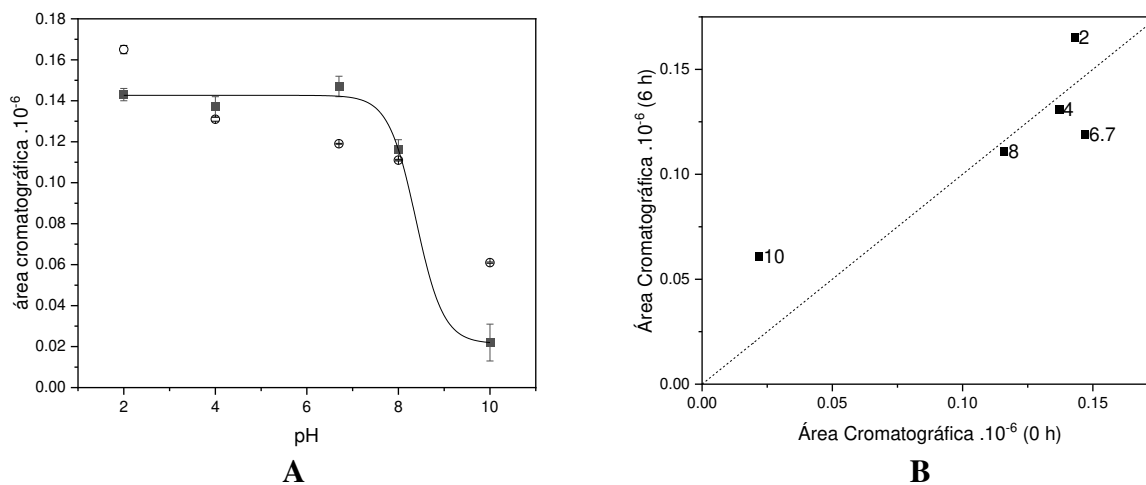


Fonte: A autora

Efeito do pH na capacidade de remoção de cyantraniliprole por hidrochar

Foi avaliada a influência do pH na capacidade de adsorção de cyantraniliprole em contato com o hidrochar. Os resultados são mostrados na Figura 38. Observa-se que em pH 8,0 a porcentagem de adsorção para cada hidrochar está acima de 80%, sendo esta a melhor condição experimental comparada com os outros valores de pH. Porcentagens em pH 10 não foram reportados, por não se observar pico resposta nesta condição experimental. Para certificar que os resultados obtidos em pH 8,0 era unicamente devido ao processo de adsorção do cyantraniliprole pelo hidrochar, estudos de hidrólise foram realizados.

Figura 38. Gráfico de dispersão do cyantraniliprole em solução nos valores de pH 2,0 – 4,0 – 8,0, e sem ajuste. (A) resposta cromatográfica das áreas em função de pH (B) correlação das áreas em tempos zero h e 36 h sob agitação.



*O valor de pH no intervalo de 6,7 (pH final da solução) foi a leitura feita na condição experimental de sem controle de pH.

Fonte: os autores

Pode-se observar na Tabela 17 que as áreas referentes ao cyantraniliprole nesse valor de pH são praticamente as mesmas em zero e 36 horas de ensaio, o que indica que não houve hidrólise do composto em diferentes valores de pH. Os valores de pH 10,00 apresentaram uma significativa alteração nos valores das áreas inclusive antes do ensaio começar o valor reportado para a área foi aproximadamente duas vezes menor comparado com os outros valores, enquanto a valor de pH 8,00 estudado observa-se que nos valores de área relativos não há uma mudança significativa ao longo do tempo, por tanto a porcentagem de remoção apresentado na Figura 38 é exclusivamente por ação do hidrochar.

Tabela 17. Comparação das áreas obtidas nas análises cromatográficas para cada valor de pH (pH 2,0 – 4,0 – 8,0, e sem ajuste) em tempos de zero e 36 horas.

pH	área/10 ⁶ t ₀ (zero h)	área/10 ⁶ t _f (36 h)
2,00	0,143 ± 0,003	0,165 ± 0,002
4,00	0,137 ± 0,005	0,131 ± 0,001
6,70 (sem ajuste)	0,147 ± 0,005	0,119 ± 0,0002
8,00	0,116 ± 0,005	0,111 ± 0,0004
10,00	0,022 ± 0,009	0,061 ± 0,0003

Conclusão parcial

Entre os biochar testados, observou-se que aquele com melhor capacidade de remoção foi o sintetizado via carbonização hidrotérmica e ativado com H_3PO_4 , uma vez que a sua porcentagem de remoção do cyantraniliprole foi acima de 70% quando o pH do meio encontra-se em 8,00. O processo de lavagem sistemático se faz necessário para não interferir no sinal analítico. De acordo com os resultados obtidos pode-se concluir que a conversão da biomassa palha de café em hidrochar, além de ser um procedimento sustentável se mostrou um material promissor e satisfatório na remoção da diamida antranfílica.

CONCLUSÃO GERAL

Diamidas antranílicas apresentam um mecanismo de ação inovador sobre o inseto comparado com os outros inseticidas sintetizados e introduzidos no mercado. Porém, mesmo sendo promissor para o controle de pragas, incluídos aquelas que desenvolveram resistência aos outros grupos de inseticidas, o estudo da interação das diamidas no ambiente se fez necessária principalmente pelas poucas informações sobre em território brasileiro.

O presente trabalho deixa evidente que ainda que o cyantraniliprole apresente baixa solubilidade em água, a sua quantificação pelo método cromatográfico pode ser efetuada em solução aquosa com 30% de acetonitrila.

A adsorção do cyantraniliprole em hidrochar foi elevada, fazendo com que o uso desse biochar abaixo do solo com sementes contendo esse inseticida seja uma saída promissora para evitar a lixiviação do cyantraniliprole.

Além disso, se constatou que segundo as propriedades físico-químicas presentes nos solos utilizados para o desenvolvimento desse trabalho o cyantraniliprole pode ser considerado um alto contaminante ambiental, pela baixa porcentagem de sorção reportado.

Por tanto os pesquisadores envolvidos nessa pesquisa damos como sugestão o uso de uma estratégia de remediação sustentável que se mostrou eficiente e satisfatória para remoção do cyantraniliprole.

PERSPECTIVAS

Diante dos excelentes resultados obtidos, sugere-se:

Realizar ensaios de persistência do cyantraniliprole no solo.

Avaliar a adsorção de cyantraniliprole em sementes, tanto do ponto de vista cinética quanto termodinâmico (em equilíbrio);

Avaliar a dessorção de cyantraniliprole adsorvido em hidrochar, assim como a taxa de dissipação desse material em contato com solo;

Identificar os produtos de degradação no solo com auxílio de HPLC-MS e/ou FT-IR após coleta de frações;

Comparar a deconvolução de picos com métodos tradicionais de integração de picos pouco resolvidos;

Compreender o efeito do pH sobre o hidrochar e sobre a adsorção de cyantraniliprole através de medidas de potencial zeta das partículas de hidrochar na presença e ausência de cyantraniliprole;

Avaliar a adsorção de cyantraniliprole em hidrochar produzido a partir de outras matérias primas, visando entender os parâmetros que aumentam a capacidade de adsorção desses hidrochar.

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

ABBAS, A.; MARIANA, L. T.; PHAN, A. N. Biomass-waste derived graphene quantum dots and their applications. **Carbon**, v. 140, p. 77–99, dez. 2018.

ADAMS, A. et al. Impact of Water Management on Efficacy of Insecticide Seed Treatments Against Rice Water Weevil (Coleoptera : Curculionidae) in Mississippi Rice. **Journal of Economic Entomology**, v. 108, p. 1079–1085, 2015.

ADAMS, A. . et al. Efficacy of selected insecticides applied to hybrid rice seed. **Journal of Economic Entomology**, v. 109, p. 200–206, 2016.

AHMAD, M. et al. Biochar as a sorbent for contaminant management in soil and water: A review. **Chemosphere**, v. 99, p. 19–33, mar. 2014.

AHMADI, F.; GHANBARI, K. Proposed model for binding of permethrin and deltamethrin insecticides with ct-DNA, a structural comparative study. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 106, p. 136–145, ago. 2014.

AHMED, M. B. et al. Insight into biochar properties and its cost analysis. **Biomass and Bioenergy**, v. 84, p. 76–86, jan. 2016.

AKIMOTO, S. et al. Identification of allergens for food-dependent exercise-induced anaphylaxis to shrimp. **Scientific Reports**, v. 11, n. 1, p. 5400, 8 dez. 2021.

ALMENARES-LÓPEZ, D. et al. Copper-dependent hydrolysis of trichloronate by turkey serum studied with use of new analytical procedure based on application of chiral chromatography and UV/Vis spectrophotometry. **Journal of Chromatography B**, v. 1105, p. 203–209, jan. 2019.

AMARASEKARE, A. K. G.; SHEARER, P. W. Comparing Effects of Insecticides on Two Green Lacewings Species , *Chrysoperla johnsoni* and *Chrysoperla carnea* (Neuroptera : Chrysopidae) Comparing Effects of Insecticides on Two Green Lacewings Species , *Chrysoperla johnsoni* and *Chrysoperla carnea* (Neuro. **Journal of Economic Entomology**, v. 106, n. 3, p. 1126–1133, 2013.

ATSDR. Toxicological Profile for DDT, DDE and DDD. **Department pf Health and Human**

Services, n. December, 2019.

AYDINCAK, K.; YUMAK, A.; SINAĞ, B. Synthesis and characterization of carbonaceous materials from saccharides (glucose and lactose) and two waste biomasses by hydrothermal carbonization. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 26, p. 9145–9152, 2012.

AZRI, M. et al. Production and Characterization of Bio-Char from the Pyrolysis of Empty Fruit Bunches. **American Journal of Applied Sciences**, v. 8, n. 10, p. 984–988, 1 out. 2011.

BADAWY, M. E. I. Development and validation of HPLC methods for analysis of chlorantraniliprole insecticide in technical and commercial formulations. **Journal of Environmental Science and Health - Part B Pesticides, Food Contaminants, and Agricultural Wastes**, v. 53, n. 7, p. 411–422, 2018.

BATE, R. The Rise, Fall, Rise, and Imminent Fall of DDT. **American Enterprise Institute for Public Policy Research**, n. 14, 2007.

BEM, L. D. . et al. Physiological potential and initial development of soybean plants as a function of seed treatment. **Pesquisa Agropecuaria Tropical**, v. 49, p. 55, 2019.

BERL, E.; SCHMIDT, A. Über die Entstehung der Kohlen. II. Die Inkohlung von Cellulose und Lignin in neutralem Medium. **Justus Liebig's Annalen der Chemie**, v. 493, n. 1, p. 97–123, 1932.

BERNAL, J. et al. Trace analysis of flubendiamide in bee pollen using enhanced matrix removal-lipid sorbent clean-up and liquid chromatography-electrospray ionization mass spectrometry. **Microchemical Journal**, v. 148, p. 541–547, jul. 2019.

BETANCOURT, C. R. .; DÍAZ, O. Pesticides; classification, need of an integrated management and alternatives to reduce its undue consumption: a review. **Revista Científica Agroecosistemas**, v. 6, p. 14–30, 2018.

BISSET, J. A. et al. The mechanisms of organophosphate and carbamate resistance in *Culex quinquefasciatus* (Diptera: Culicidae) from Cuba. **Bulletin of Entomological Research**, v. 80, n. 3, p. 245–250, 10 set. 1990.

BISSET, J. A. et al. Caracterización de la resistencia a insecticidas organofosforados, carbamatos

y piretroides en *Culex quinquefasciatus* del Estado de Miranda, Venezuela. **Revista cubana de medicina tropical**, v. 51, n. 2, p. 89–94, 1999.

BRACCO, J. E. et al. Resistência a inseticidas organofosforados e carbamatos em população de *Culex quinquefasciatus*. **Revista de Saúde Pública**, v. 31, n. 2, p. 182–183, abr. 1997.

BROUGHTON, E. The Bhopal disaster and its aftermath: A review. **Environmental Health: A Global Access Science Source**, v. 4, p. 1–6, 2005.

CÁCERES, L. et al. Determinación de la resistencia a insecticidas organofosforados, carbamatos y piretroides en tres poblaciones de *Anopheles albimanus* (Diptera: Culicidae) de Panamá. **Biomédica**, v. 31, n. 3, p. 419, 31 mar. 2011.

CALDERON, MARIA.; LUNA, ELENA.; GOMEZ, ALFONSO.; HERMOSIN, M. C. Herbicide monitoring in soil, runoff waters and sediments in an olive orchard. **Science of the Total Environment**, v. 569–570, p. 416–422, 2016.

CAMPS, M.; TOMLINSON, T. **The Use of Biochar in Composting**. Disponível em: <<https://biochar-international.org/biochar/>>. Acesso em: 18 ago. 2021.

CARVALHO, S. A. et al. Coeficiente de distribuição do inseticida tiametoxam na fração mineral de solos sob efeito de ácidos orgânicos mono, di e tricarbônicos. **Química Nova**, v. 36, n. 9, p. 1323–1331, 2013.

CASIDA, J. E.; QUISTAD, G. B. Golden Age of Insecticide Research: Past, Present, or Future? **Annual Review of Entomology**, v. 43, n. 1, p. 1–16, jan. 1998.

CECAFÉ. Produção mundial. **Conselho dos exportadores de Café do Brasil**, p. 1–10, 2020.

CHATZIMICHAIL, S. et al. Hand-portable HPLC with broadband spectral detection enables analysis of complex polycyclic aromatic hydrocarbon mixtures. **Communications Chemistry**, v. 4, n. 1, p. 17, 16 dez. 2021.

CHEN, X. et al. Degradation Dynamics and Residue Analysis of Flubendiamide in Cabbage and Soil by Liquid Chromatography-Tandem Mass Spectrometry with Dispersive Solid Phase Extraction. **Agricultural Sciences**, v. 05, n. 10, p. 850–857, 2014.

COCCO, P. et al. Proportional Mortality of Dichloro-Diphenyl-Trichloroethane (DDT) Workers: A Preliminary Report. **Archives of Environmental Health**, v. 52, n. December 2014, p. 37–41, 1997.

COLLINS, C. H.; BRAGA, G. L.; BONATO, P. S. **Introdução a métodos cromatográficos**. 7. ed. ed. Campinas: UNICAMP., 1997.

COLLINS, C. H.; BRAGA, G. L.; BONATO, P. S. **Fundamentos de Cromatografia**. [s.l.] ed. UNICAMP, 2006.

CORRDOVA, D.; et al., Anthranilic diamides: A new class of insecticides with a novel mode of action, ryanodine receptor activation. **Pesticide Biochemistry and Physiology**, v. 84, p. 196–214, 2006.

D'AMATO, C.; TORRES, J. P. M.; MALM, O. DDT (Dichlorodiphenyltrichloroethane): Toxicity and environmental contamination - A review. **Quimica Nova**, v. 25, n. 6 A, p. 995–1002, 2002.

DAVIES, T. G. E. et al. DDT, pyrethrins, pyrethroids and insect sodium channels. **IUBMB Life**, v. 59, n. 3, p. 151–162, 2007.

DEL BEM JUNIOR, L. . et al. Impact of storage on the physiological quality of soybean seeds after treatment with fungicides and insecticides. **Journal of Seed Science**, v. 42, p. 1–10, 2020.

DEVINE, GREGOR J.; et al., Uso de insecticidas: CONTEXTO Y CONSECUENCIAS ECOLÓGICAS * INSECTICIDE USE : CONTEXT AND ECOLOGICAL CONSEQUENCES. **Revista Peruana de Medicina Experimental y Salud Pública**, v. 25, n. 1, p. 74–100, 2008.

DHARA, R.; ACQUILLA, S.; CULLINAN, P. Has the world forgotten Bhopal? **The Lancet**, v. 357, n. 9258, p. 809–810, mar. 2001.

DIEGUEZ-ALONSO, A. et al. Towards Biochar and Hydrochar Engineering—Influence of Process Conditions on Surface Physical and Chemical Properties, Thermal Stability, Nutrient Availability, Toxicity and Wettability. **Energies**, v. 11, n. 3, p. 496, 27 fev. 2018.

EDWARDS, G. A.; WEIANT, E. A.; SLOCOMBE, A. G.; ROEDER, K. D. The Action of Ryanodine on the Contractile Process in Striated Muscle. **Science**, v. 108, p. 330–332, 1948.

EMBRAPA. Uso de Inseticidas Alternativos no Controle de Pragas Agrícolas. **Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária**, p. 1–50, 2006.

EMBRAPA. O agro no Brasil e no mundo: uma síntese do período de 2000 a 2020. **Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária**, p. 1–68, 2020.

ESCALANTE, A. et al. Biocarbon (biochar) I: Nature, history, manufacture and use in soil. **TERRA LATINOAMERICANA**, v. 34, p. 367–382, 2016.

FALCK, F. . et al. Pesticides and polychlorinated biphenyl residues in human breast lipids and their relation to breast cancer. **Archives of Environmental Health**, v. 47, p. 143–146, 1992.

FANG, J. et al. Physically (CO₂) activated hydrochars from hickory and peanut hull: preparation, characterization, and sorption of methylene blue, lead, copper, and cadmium. **RSC Advances**, v. 6, n. 30, p. 24906–24911, 2016.

FANIGLIULO, A. et al. Control of Tomato Yellow Leaf Curl Disease in Tomato. **Acta Hort**, p. 191–196, 2015.

FILL, MICHAEL.; COPELLO, J. A. Ryanodine Receptor Calcium Release Channels. **Physiological Reviews**, v. 82, p. 893–922, 2002.

FOSTER, S. P. et al. Susceptibility of standard clones and European field populations of the green peach aphid, *Myzus persicae*, and the cotton aphid, *Aphis gossypii* (Hemiptera : Aphididae), to the novel anthranilic diamide insecticide cyantraniliprole. **Pest Management Science**, v. 68, n. May 2011, p. 629–633, 2012.

GACHELIN, G. et al. Evidence and strategies for malaria prevention and control: A historical analysis. **Malaria Journal**, v. 17, n. 1, p. 1–18, 2018.

GAI, C. et al. Facile one-pot synthesis of iron nanoparticles immobilized into the porous hydrochar for catalytic decomposition of phenol. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 204, p. 566–576, maio 2017.

GAI, C. et al. Hydrochar-Supported Bimetallic Ni – Cu Nanocatalysts for Sustainable H₂ Production. **ACS Applied nano materials**, 2019.

GARLAPALLI, R.; WIRTH, B.; REZA, T. Pyrolysis of hydrochar from digestate: Effect of hydrothermal carbonization and pyrolysis temperatures on pyrochar formation. **Bioresource Technology**, v. 220, p. 168–174, 2016.

GUERRA, M. S. .; SAMPAIO, D. P. A. **Receituário agrônômico**. 2. ed. São Pablo: Editora Globo, 1991.

GUIMARÃES, T. et al. Biochars obtained from arabica coffee husks by a pyrolysis process: characterization and application in Fe(Fe^{2+}) removal in aqueous systems. **New Journal**

of Chemistry, v. 44, n. 8, p. 3310–3322, 2020.

HANNING, GREG T.; ZIEGLER, MELISSA.; MARÇON, P. Feeding cessation effects of chlorantraniliprole, a new anthranilic diamide insecticide, in comparison with several insecticides in distinct chemical classes and mode-of-action groups. **Pest Management Science**, v. 65, n. May, p. 969–974, 2009.

HARA, M. et al. A Carbon Material as a Strong Protonic Acid. **Angewandte Chemie**, v. 116, n. 22, p. 3015–3018, 24 maio 2004.

HARDKE, JARROD.; TEMPLE, JOSHUA.; LEONARD, ROGERS; JACKSON, R. Laboratory toxicity and field efficacy os selected insecticides against fall armyworm (Lepidoptera: noctuidae). **Insecticide Toxicity Against Fall Armyworm**, v. 94, n. June, p. 272–278, 2011.

HARRIS, D. C. **Análise Química Quantitativa**. 6.ed. ed. [s.l.] LTC Editora, 2005.

HARRIS, D. C. **Análise química quantitativa**. 7 ed. ed. [s.l: s.n.].

HERNÁNDEZ-LONGORIA, R. et al. Validation of an analytical method for the quantification of human fibrinogen in pharmaceutical products by size-exclusion liquid chromatography (SEC-HPLC). **International Journal of Hematology**, v. 113, n. 4, p. 480–492, 26 abr. 2021.

HERRICK, A. N. J.; CLOYD, R. A. Effect of Systemic Insecticides on the Citrus Mealybug (Hemiptera : Pseudococcidae) Feeding on Coleus. **J. Entomol. Sci**, v. 52, n. 2, p. 104–118, 2017.

HOEKMAN, S. K.; BROCH, A.; ROBBINS, C. Hydrothermal Carbonization (HTC) of Lignocellulosic Biomass. **Energy & Fuels**, v. 25, n. 4, p. 1802–1810, 21 abr. 2011.

HU, B. et al. Engineering Carbon Materials from the Hydrothermal Carbonization Process of Biomass. **Advanced Materials**, v. 22, n. 7, p. 813–828, 16 fev. 2010.

HU, X. et al. Determination of Residues of Cyantraniliprole and Its Metabolite J9Z38 in Watermelon and Soil Using Ultra-Performance Liquid Chromatography/Mass Spectrometry. **Residues and Trace Elements**, v. 96, p. 1448–1453, 2013.

IBAMA. **Acidentes ambientais**Ministerio de Medio Ambiente. [s.l: s.n.].

IBI. **International biochar initiative**. Disponível em: <<https://biochar-international.org/biochar/>>.

IBRAHIM, I. et al. Surface Functionalization of Biochar from Oil Palm Empty Fruit Bunch through Hydrothermal Process. **Processes**, v. 9, n. 1, p. 149, 13 jan. 2021.

INMETRO. **Orientações sobre Validação de Métodos de Ensaio Químicos, DOQ-CGCRE-008**. [s.l.: s.n.].

IRAC-BR COMITÊ DE AÇÃO A RESISTÊNCIA A INSETICIDAS. **Classificação de modo de ação de inseticidas**. [s.l.: s.n.].

IUDICELLO, A. et al. Development and Validation of a New Storage Procedure to Extend the In-Use Stability of Azacitidine in Pharmaceutical Formulations. **Pharmaceuticals**, v. 14, n. 9, p. 943, 21 set. 2021.

JALLOW, M. F. A. et al. Baseline susceptibility and assessment of resistance risk to flubendiamide and chlorantraniliprole in *Tuta absoluta* (Lepidoptera: Gelechiidae) populations from Kuwait. **Applied Entomology and Zoology**, v. 54, n. 1, p. 91–99, 28 fev. 2019.

JEANGUENAT, A. The story of a new insecticidal chemistry class : the diamides (Review). **Pest Management Science**, v. 69, n. October, p. 7–14, 2012.

JIEN, S.-H. Physical Characteristics of Biochars and Their Effects on Soil Physical Properties. In: **Biochar from Biomass and Waste**. [s.l.] Elsevier, 2019. p. 21–35.

JIN KAREN, W. M. et al. Facile mild hydrothermal treatment for surface functionalization of carbonized sawdust. **Materials Chemistry and Physics**, v. 263, p. 124371, abr. 2021.

JIN, N. Y. . et al. Optimum spray method for paprika cultivation sites under structure and pest control effects according to spray water volumes. **Journal of the Faculty of Agriculture, Kyushu University**, v. 61, p. 95–101, 2016.

JOSEPH, S. V. Effects of Insecticides on *Protaphorura fimata* (Collembola : Poduromorpha : Onychiuridae) Feeding on Germinating Lettuce. **J. Entomol. Sci**, v. 52, n. 1, p. 68–81, 2017.

KAMBO, H. S.; DUTTA, A. A comparative review of biochar and hydrochar in terms of production, physico-chemical properties and applications. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 45, p. 359–378, maio 2015.

KANAUIA, P. K. et al. Review of analytical strategies in the production and upgrading of bio-

oils derived from lignocellulosic biomass. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 105, p. 55–74, jan. 2014.

KANYIKA-MBEWE, C. et al. Monitoring of carbaryl and cypermethrin concentrations in water and soil in Southern Malawi. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 192, n. 9, p. 595, 22 set. 2020.

KATTIPARAMBIL MANOHARAN, R.; SANKARAN, S. Photocatalytic degradation of organic pollutant aldicarb by non-metal-doped nanotitania: synthesis and characterization. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 25, n. 21, p. 20510–20517, 23 jul. 2018.

KILIC, S. .; DURAN, R. E. .; COSKUN, Y. Morphological and physiological responses of maize (*Zea Mays L.*) seeds grown under increasing concentrations of chlorantraniliprole insecticide. **Polish Journal of Environmental Studies**, v. 24, p. 1069–1075, 2015.

KIM, M. et al. Supermagnetic Sugarcane Bagasse Hydrochar for Enhanced Osteoconduction in Human Adipose Tissue-Derived Mesenchymal Stem Cells. **Nanomaterials**, v. 10, n. 9, p. 1793, 9 set. 2020.

KITANO, M. et al. Preparation of a Sulfonated Porous Carbon Catalyst with High Specific Surface Area. **Catalysis Letters**, v. 131, n. 1–2, p. 242–249, 23 ago. 2009.

KOLUPAEVA, V. N. et al. Study of the behavior of the new insecticide cyantraniliprole in large lysimeters of the Moscow State University. **Open Agriculture**, v. 4, n. 1, p. 599–607, 2019.

KONNERTH, P. et al. Metal oxide-doped activated carbons from bakery waste and coffee grounds for application in supercapacitors. **Materials Science for Energy Technologies**, v. 4, p. 69–80, 2021.

KOONER, R. et al. Dissipation kinetics of flubendiamide and thiacloprid on tomato (*Lycopersicon esculentum Mill*) and soil. **Quality Assurance and Safety of Crops & Foods**, v. 2, n. 1, p. 36–40, 8 fev. 2010.

KUCHIPUDI, A.; ANGAPPAN, S.; KAITHAMALAI, B. Method Validation, Dissipation and Decontamination of Flubendiamide Residues in Lettuce using LC/MS/MS. **Pesticide Research Journal**, v. 31, n. 1, p. 34, 2019.

KUMAR, S.; MUKHERJEE, I. Effect of Moisture and Organic Manure on Persistence of

Flubendiamide in Soil. **Bull Environ Contam Toxicol**, v. 88, p. 515–520, 2012.

KUMARI, B. R. et al. Occurrence of insecticide residues in selected crops and natural resources. **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 89, n. 1, p. 187–192, 2012.

KUMARI, S.; CHAUHAN, G. S.; AHN, J. Novel cellulose nanowhiskers-based polyurethane foam for rapid and persistent removal of methylene blue from its aqueous solutions. **Chemical Engineering Journal**, v. 304, p. 728–736, nov. 2016.

KUSS, C. C. et al. Controle de *Helicoverpa armigera* (Lepidoptera: Noctuidae) em soja com inseticidas químicos e biológicos. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v. 51, n. 5, p. 527–536, maio 2016.

LAHM, GEORGE P.; et al., Insecticidal anthranilic diamides: A new class of potent ryanodine receptor activators. **Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters**, v. 15, p. 4898–4906, 2005.

LAHM, GEORGE P.; et al., Rynaxypyr: A new insecticidal anthranilic diamide that acts as a potent and selective ryanodine receptor activator. **Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters**, v. 17, p. 6274–6279, 2007.

LAHM, G. P.; CORDOVA, D.; BARRY, J. D. New and selective ryanodine receptor activators for insect control. **Bioorganic & Medicinal Chemistry**, v. 17, n. 12, p. 4127–4133, 2009.

LANÇAS, F. M. **Validação de Métodos Cromatográficas de Análise**. São Carlos, SP: RiMa, 2004.

LANKA, S. K. .; BLOUIN, D. C. .; STOUT, M. J. . Integrating flood depth and plant resistance with chlorantraniliprole seed treatments for management of rice water weevil, *Lissorhoptrus oryzophilus* (Coleoptera: Curculionidae). **Insect Scienc**, v. 22, p. 679–687, 2015.

LDROVO, A. J. Intoxicaciones masivas con plaguicidas en Colombia. **Biomédica**, v. 19, n. 1, p. 67, 1 mar. 1999.

LEHMANN, J. Bio-energy in the black. **Frontiers in Ecology and the Environment**, v. 5, p. 381–387, 2007.

LEHMANN, J.; GAUNT, J.; RONDON, M. Bio-char Sequestration in Terrestrial Ecosystems – A

Review. **Mitigation and Adaptation Strategies for Global Change**, v. 11, n. 2, p. 403–427, 16 mar. 2006.

LEI, Y.; SU, H.; TIAN, R. . Morphology evolution, formation mechanism and adsorption properties of hydrochars prepared by hydrothermal carbonization of corn stalk. **RSC Advances**, v. 6, p. 107829–107835, 2016.

LI, B. et al. Simultaneous carbonization, activation, and magnetization for producing tea waste biochar and its application in tetracycline removal from the aquatic environment. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 9, n. 4, p. 105324, ago. 2021.

LI, M. et al. Impact of mineral components in cow manure biochars on the adsorption and competitive adsorption of oxytetracycline and carbaryl. **RSC Advances**, v. 7, p. 2127–2136, 2016.

LIBRA, J. A. et al. Hydrothermal carbonization of biomass residuals: a comparative review of the chemistry, processes and applications of wet and dry pyrolysis. **Biofuels**, v. 2, n. 1, p. 71–106, 9 jan. 2011.

LIU, S. et al. A modified method for enhancing adsorption capability of banana pseudostem biochar towards methylene blue at low temperature. **Bioresource Technology**, v. 282, p. 48–55, jun. 2019.

LU, ZHOU; et al., Dissipation and residues of the diamide insecticide chlorantraniliprole in ginseng ecosystems under different cultivation environments. **Environ Monit Assess (2017)**, v. 189, p. 534–544, 2017.

LU, Z. et al. Simultaneous Determination of Five Diamide Insecticides in Food Matrices Using Carbon Nanotube Multiplug Filtration Cleanup and Ultrahigh-Performance Liquid Chromatography–Tandem Mass Spectrometry. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 67, n. 39, p. 10977–10983, 2 out. 2019.

MAGNIN, M.; MARBOUTIN, E.; PASTEUR, N. Insecticide Resistance in *Culex quinquefasciatus* (Diptera: Culicidae) in West Africa. **Journal of Medical Entomology**, v. 25, n. 2, p. 99–104, 1 mar. 1988.

MAJORI, G. Short history of Malaria and its eradication in Italy with short notes on the fight against the infection in the Mediterranean basin. **Mediterranean Journal of Hematology and**

Infectious Diseases, v. 4, n. 1, 2012.

MALAIKA, A. et al. Synergistic effect of functional groups in carbonaceous spheres on the formation of fuel enhancers from glycerol. **Fuel**, v. 280, p. 118523, nov. 2020.

MALHAT, FARAG, KASIOTIS, KONSTANTINOS M., SHALABY, S. Magnitude of cyantraniliprole residues in tomato following open field application: pre-harvest interval determination and risk assessment. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 190, n. 3, p. 116, 2018.

MAPA. Ministério de Agricultura. **Portaria n.º329**, 1985.

MASOUMI, S. et al. Hydrochar: A Review on Its Production Technologies and Applications. **Catalysts**, v. 11, n. 8, p. 939, 2 ago. 2021.

MASOUMI, S.; BORUGADDA, V. B.; DALAI, A. K. Biocrude Oil Production via Hydrothermal Liquefaction of Algae and Upgradation Techniques to Liquid Transportation Fuels. In: **Biorefinery of Alternative Resources: Targeting Green Fuels and Platform Chemicals**. Singapore: Springer Singapore, 2020. p. 249–270.

MATOS, T. et al. Using Magnetized (Fe₃O₄ / Biochar Nanocomposites) and Activated Biochar as Adsorbents to Remove Two Neuro-Active Pesticides from Waters. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, 2017.

MELO, C. A. et al. Transforming Sugarcane Bagasse and Vinasse Wastes into Hydrochar in the Presence of Phosphoric Acid: An Evaluation of Nutrient Contents and Structural Properties. **Waste and Biomass Valorization**, v. 8, n. 4, p. 1139–1151, 24 jun. 2017.

MOSCARDINI, V. F. . et al. Sublethal effects of insecticide seed treatments on two nearctic lady beetles (Coleoptera: Coccinellidae). **Ecotoxicology**, v. 24, p. 1152–1161, 2015.

MOU, Z. et al. Climatic and edaphic controls over the elevational pattern of microbial necromass in subtropical forests. **CATENA**, v. 207, p. 105707, dez. 2021.

NAKASON, K.; et al., Hydrothermal Carbonization of Oil Palm Pressed Fiber: Effect of Reaction Parameters on Product Characteristics. **International Energy Journal**, v. 17, p. 47–56, 2017.

NIRMALKAR, V. K. .; SAHU, K. R. .; PASHTE, V. V. . Evaluation of pheromone trap and

different insecticides against rice stem borer. **Research on Crops**, v. 17, p. 735–739, 2016.

OBEREMOK, VOLODYMYR; et al., A short history of insecticides. Review. **Journal of Plant Protection Research**, v. 55, n. 3, 2015.

OLIVEIRA, J. M. B. .; SOARES, I. A. A. .; SILVA, Z. L. Determinação dos níveis séricos de inseticidas organoclorados em indivíduos não expostos da faculdade de Farmácia da UFMG. **Revista de Farmácia e Bioquímica da UFMG**, v. 8, p. 79–86, 1987.

OLIVEIRA, J.; REGINATO, J. **Dinâmica de pesticidas no solo**. SBCS, Viçosa ed. Viçosa: Química e Minerologia do solo, parte II, 2009.

OMS. Production et utilisation des pesticides. In: **L'utilisation des pesticides en agriculture Et ses conséquences pour la santé publique**. Bibliothèq ed. [s.l: s.n.]. p. 19.

PAN, X. et al. Preparation of biochar and biochar composites and their application in a Fenton-like process for wastewater decontamination: A review. **Science of The Total Environment**, v. 754, p. 142104, fev. 2021.

PARTE, S. G.; KHARAT, A. S. Aerobic Degradation of Clothianidin to 2-Chloro-methyl Thiazole and Methyl 3-(Thiazole-yl) Methyl Guanidine Produced by *Pseudomonas stutzeri* smk. **Journal of Environmental and Public Health**, v. 2019, p. 1–12, 3 mar. 2019.

PAZ-FERREIRO, J. et al. Biochar from Biosolids Pyrolysis: A Review. **International Journal of Environmental Research and Public Health**, v. 15, n. 5, p. 956, 10 maio 2018.

PENG, Z. et al. Comparative profiling and natural variation of polymethoxylated flavones in various citrus germplasms. **Food Chemistry**, v. 354, p. 129499, ago. 2021.

PEREIRA LOPES, R.; ASTRUC, D. Biochar as a support for nanocatalysts and other reagents: Recent advances and applications. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 426, p. 213585, jan. 2021.

PES, M. P. . et al. Translocation of chlorantraniliprole and cyantraniliprole applied to corn as seed treatment and foliar spraying to control *Spodoptera frugiperda* (Lepidoptera: Noctuidae). **PLoS ONE**, v. 15, p. 151, 2020.

PIGNATI, et al., Distribuição espacial do uso de agrotóxicos no Brasil: uma ferramenta para a

Vigilância em Saúde. **Ciência & Saúde Coletiva**, v. 22, p. 3281–3294, 2017.

PINHEIRO, A. C. F. B. .; MONTEIRO, A. L. F. B. P. A. . **Ciências do ambiente ecologia, poluição e impacto ambiente**. São Pablo: Editora Makron, 1992.

PPDB. **Pesticides Properties DataBase**. Disponível em: <<http://sitem.herts.ac.uk/aeru/ppdb/en/Reports/1662.htm>>.

PUCCINI, M. et al. Pollutant removal from gaseous and aqueous phases using hydrochar-based activated carbon. **Chemical Engineering Transactions**, v. 67, p. 637–642, 2018.

QI, SUZHEN; LÜMMEN, PETER; NAUEN, RALF; CASIDA, J. E. Diamide insecticide target site specificity in the *Heliothis* and *Musca* ryanodine receptors relative to toxicity. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 62, n. 18, p. 4077–4082, 2014.

QI, X.; LIAN, Y.; YAN, L.; SMITH, R. L. One-step preparation of carbonaceous solid acid catalysts by hydrothermal carbonization of glucose for cellulose hydrolysis. **Catalysts Communications**, v. 57, p. 50–54, 2014.

QI, Y.; SONG, B.; QI, Y. The roles of formic acid and levulinic acid on the formation and growth of carbonaceous spheres by hydrothermal carbonization. **RSC Advances**, v. 6, n. 104, p. 102428–102435, 2016.

QIU, S.; MCCOMB, A. J.; BELL, R. W. Ratios of C, N and P in soil water direct microbial immobilisation–mineralisation and N availability in nutrient amended sandy soils in southwestern Australia. **Agriculture, Ecosystems & Environment**, v. 127, n. 1–2, p. 93–99, ago. 2008.

QURESHI, J. A.; KOSTYK, B. C.; STANSLY, P. A. Single and Multiple Modes of Action Insecticides for Control of Asian Citrus Psyllid and Citrus Leafminer. **HortScience**, v. 52, n. 5, p. 732–735, 2017.

RAJMOHAN, K. S.; CHANDRASEKARAN, RAMYA.; VARJANI, S. A Review on Occurrence of Pesticides in Environment and Current Technologies for Their Remediation and Management. **Indian Journal of Microbiology**, v. 2, p. 125–138, 2020.

RANGUIN, R. et al. Reduction of chlordecone environmental availability by soil amendment of biochars and activated carbons from lignocellulosic biomass. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 27, n. 33, p. 41093–41104, 23 nov. 2020.

REBELO, RAFAELA; CALDAS, E. Avaliação de risco ambiental de ambientes aquáticos afetados pelo uso de agrotóxicos. Revisão. **Química Nova**, v. 37, n. 7, p. 1199–1208, 2014.

ROCHA, W. S.; ALLEONI, L. R.; REGITANO, J. B. Energia livre da sorção de imazaquin em solos ácidos. **R. Bras. Ci. Solo**, v. 27, n. 3, p. 239–246, 2003.

ROUQUEROL, F.; ROUQUEROL, J.; SING, K. **Adsorption by Powders and Porous Solids. Principles, Methodology and applications**. London, UK.: Elsevier, 1999.

S.A., D. P. DO B. DERMACOR ®. . 2008, p. 1–9.

SEVILLA, M.; FUERTES, A. B. Chemical and Structural Properties of Carbonaceous Products Obtained by Hydrothermal Carbonization of Saccharides. **Chemistry - A European Journal**, v. 15, n. 16, p. 4195–4203, 14 abr. 2009.

SHEN, C.; YAO, W.; LU, Y. One-step synthesis of intrinsically functionalized fluorescent carbon nanoparticles by hydrothermal carbonization from different carbon sources. **Journal of Nanoparticle Research**, v. 15, n. 10, p. 2019, 29 out. 2013.

SHERWOOD, J. The significance of biomass in a circular economy. **Bioresource Technology**, v. 300, p. 122755, mar. 2020.

SIDDIQUI, M. T. H. et al. Characterization and Process Optimization of Biochar Produced Using Novel Biomass, Waste Pomegranate Peel: A Response Surface Methodology Approach. **Waste and Biomass Valorization**, v. 10, n. 3, p. 521–532, 23 mar. 2019.

SILVA, CARLA.; COLLINS, C. Aplicações de Cromatografia Líquida De Alta Eficiência para o estudo de poluentes orgânicos emergentes. **Química Nova**, v. 34, n. 4, p. 665–676, 2011.

SILVA, A. A.; SILVA, J. F. **Topics for weed management**. Viçosa: Universidade Federal de Viçosa, 2007.

SKOOG, A.; et al., **Principles of Instrumental Analysis**. 5. ed. [s.l: s.n.].

SNAYDER, LLOYD; KIRKLAND, JOSEPH; DOLAN, J. **Introduction to Modern Liquid Chromatography**. Third Edit ed. [s.l: s.n.].

SOBOLEVSKY, T.; RODCHENKOV, G. Mass spectrometric description of novel oxymetholone and desoxymethyltestosterone metabolites identified in human urine and their importance for doping control. **Drug Testing and Analysis**, v. 4, n. 9, p. 682–691, set. 2012.

SOMBROEK, W.; et al., Amazonian Dark Earths as Carbon Stores and Sinks. In: WOODS, G. AND W. I. (Ed.). . **Amazonian Dark Earths: Origin, Properties, Management**. [s.l: s.n.]. p. 125–139.

SUN, Y. et al. Effects of feedstock type, production method, and pyrolysis temperature on biochar and hydrochar properties. **Chemical Engineering Journal**, v. 240, p. 574–578, mar. 2014.

ŠUNTA, U. et al. Adsorption of acetamiprid, chlorantraniliprole and flubendiamide on different type of microplastics present in alluvial soil. **Chemosphere**, v. 261, 2020.

SUZHEN, Q. . C. J. E. Species differences in chlorantraniliprole and flubendiamide insecticide binding sites in the ryanodine receptor. **Pesticide Biochemistry and Physiology**, v. 107, p. 321–326, 2013.

SWEENEY, M. et al. Urinary drug metabolite testing in chronic heart failure patients indicates high levels of adherence with life-prolonging therapies. **ESC Heart Failure**, v. 8, n. 3, p. 2334–2337, 11 jun. 2021.

TASCA, A. L. et al. Investigating the activation of hydrochar from sewage sludge for the removal of terbuthylazine from aqueous solutions. **Journal of Material Cycles and Waste Management**, v. 22, n. 5, p. 1539–1551, 6 set. 2020.

TITIRICI, M. M. et al. A Direct Synthesis of Mesoporous Carbons with Bicontinuous Pore Morphology from Crude Plant Material by Hydrothermal Carbonization. **Chemistry of Materials**, v. 19, n. 17, p. 4205–4212, 21 ago. 2007.

TOHNISHI, M. et al. Flubendiamide, a Novel Insecticide Highly Active against Lepidopterous Insect Pests. **J. Pestic. Sci.**, v. 30, n. 4, p. 354–360, 2005.

TOMAŠEVIĆ, A. et al. Photolysis of insecticide methomyl in various solvents: An experimental and theoretical study. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 391, p. 112366, mar. 2020.

TONHI, EDIVAN.; COLLONS, KENNETH.; JARDIM, ISABEL.; COLLINS, C. Fases Estacionárias para Cromatografia Líquida de Alta Eficiência em Fase Reversa (CLAE– FR) Baseadas em Superfícies de Óxidos Inorgânicos Funcionalizados. **Química Nova**, v. 25, n. 4, p. 616–623, 2002.

TRABELSI, W.; TLILI, A. Phosphoric acid purification through different raw and activated clay materials (Southern Tunisia). **Journal of African Earth Sciences**, v. 129, p. 647–658, maio 2017.

TRIPATHI, NIMISHA; HILLS, COLIN D.; SINGH, RAJ S.; ATKINSON, C. J. Biomass waste utilisation in low-carbon products: harnessing a major potential resource. **Npj Climate and Atmospheric Science**, v. 2, p. 1–10, 2019.

VASSILEV, S. V. et al. An overview of the chemical composition of biomass. **Fuel**, v. 89, n. 5, p. 913–933, maio 2010.

VELA, N. et al. Evaluation of the Leaching Potential of Anthranilamide Insecticides Through the Soil. **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 99, n. 4, p. 465–469, 2017.

VERHEIJEN, F. et al. **Biochar Application to Soils. A Critical Scientific Review of Effects on Soil Properties, Processes and Functions**. Luxembourg: [s.n.]. Disponível em: <<https://publications.jrc.ec.europa.eu/repository/handle/JRC55799>>.

VIEIRA, W. T. et al. Activated carbon from macauba endocarp (*Acrocomia aculeate*) for removal of atrazine: Experimental and theoretical investigation using descriptors based on DFT. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 9, n. 2, p. 105155, abr. 2021.

VINCENT, U.; SERANO, F.; VON HOLST, C. Validation of a multi-analyte HPLC method for the determination of carotenoids used as feed additives in fish and poultry feed: results of an interlaboratory study. **Food Additives & Contaminants: Part A**, v. 38, n. 3, p. 396–408, 4 mar. 2021.

VOJVODIĆ, M. .; BAŽOK, R. . Future of insecticide seed treatment. **Sustainability (Switzerland)**, v. 13, p. 792, 2021.

WANG, H.-Q. et al. Uncovering the active components, prospective targets, and molecular mechanism of Baihe Zhimu decoction for treating depression using network pharmacology-based analysis. **Journal of Ethnopharmacology**, v. 281, p. 114586, dez. 2021.

WANUMEN, A. C. et al. Residual Acute Toxicity of Some Modern Insecticides Toward Two Mirid Predators of Tomato Pests. **Journal of Economic Entomology**, v. 109, n. 3, p. 1079–1085, jun. 2016.

WEBER, LÚCIA; et al., Quim. Nova, **Química Nova**, v. 32, n. 9, p. 2259–2262, 2009.

WEBER, O. L. DOS S. et al. Sorção do inseticida tiametoxam nas frações orgânica e mineral de um latossolo amarelo. **Química Nova**, v. 32, n. 9, p. 2259–2262, 2009.

WEEKS, D. E. . Endrin Food - Poisoning. **Bull. Wld Hlth Org.**, v. 37, p. 499, 1967.

WILLIAMS, ALAN J. et al., Light at the end of the Ca²⁺ release channel tunnel: structures and mechanisms involved in ion translocation in ryanodine receptor channels. **Quarterly Reviews of Biophysics**, v. 34, p. 61–104, 2001.

WILSON, B. E. . et al. Cyantraniliprole: A new insecticidal seed treatment for U.S. rice. **Crop Protection**, v. 140, p. 410, 2021.

WOLF, M. . et al. Blood levels of organochlorine residues and risk of breast cancer. **Journal of the National Cancer Institute**, v. 85, n. 8, p. 648–652, 1993.

XIAO, L. P.; et al., Hydrothermal carbonization of lignocellulosic biomass. **Bioresource Technology**, v. 118, p. 619–623, 2012.

XIE, S. et al. Anthocyanin degradation and the underlying molecular mechanism in a red-fleshed grape variety. **LWT**, v. 151, p. 112198, nov. 2021.

YANG, X.-B. et al. Influence of Biochars on Plant Uptake and Dissipation of Two Pesticides in an Agricultural Soil. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 58, n. 13, p. 7915–7921, 14 jul. 2010.

YOU, H. et al. Analytical strategies to determine the labelling accuracy and economically-motivated adulteration of “natural” dietary supplements in the marketplace: Turmeric case study. **Food Chemistry**, v. 370, p. 131007, fev. 2022.

YOU, X. et al. Biochar reduced Chinese chive (*Allium tuberosum*) uptake and dissipation of thiamethoxam in an agricultural soil. **Journal of Hazardous Materials**, v. 390, p. 121749, maio 2020.

YU, L. et al. Carbohydrate-Derived Hydrothermal Carbons: A Thorough Characterization Study.

Langmuir, v. 28, n. 33, p. 12373–12383, 21 ago. 2012.

YU, X.-Y.; YING, G.-G.; KOOKANA, R. S. Reduced plant uptake of pesticides with biochar additions to soil. **Chemosphere**, v. 76, n. 5, p. 665–671, jul. 2009.

YUAN, M. et al. A higher efficiency removal of neonicotinoid insecticides by modified cellulose-based complex particle. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 126, p. 857–866, abr. 2019.

ZELAYA, S. et al. Montmorillonite- hydrothermal carbon nanocomposites: Synthesis, characterization and evaluation of pesticides retention for potential treatment of agricultural wastewater. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 586, 2020.

ZHANG, R. et al. Development of a monoclonal antibody-based ELISA for the detection of the novel insecticide cyantraniliprole. **RSC Advances**, v. 5, p. 35874–35881, 2015.

ZHANG, X. et al. Residue and toxicity of cyantraniliprole and its main metabolite J9Z38 in soil-earthworm microcosms. **Chemosphere**, v. 249, p. 126479, 2020a.

ZHANG, Y. et al. Recent advances in the synthesis of spherical and nanoMOF-derived multifunctional porous carbon for nanomedicine applications. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 391, p. 69–89, 2019a.

ZHANG, Y. et al. Electrochimica Acta Nitrogen doped carbon coated Mo modified TiO₂ nanowires (NC @ MTNWs-FI) with functionalized interfacial as advanced PtRu catalyst support for methanol electrooxidation. **Electrochimica Acta**, v. 331, p. 135410, 2020b.

ZHANG, Z. . et al. Cyantraniliprole seed treatment efficiency against *Agrotis ipsilon* (Lepidoptera: Noctuidae) and residue concentrations in corn plants and soil. **Pest Management Science**, v. 75, p. 1464–1472, 2019b.

ZHU, Y. et al. Characterization of Hydrochar Pellets from Hydrothermal Carbonization of Agricultural Residues. **Energy & Fuels**, v. 32, n. 11, p. 11538–11546, 15 nov. 2018.

ZILANI, M. N. H. et al. Metabolite profiling, anti-inflammatory, analgesic potentials of edible herb *Colocasia gigantea* and molecular docking study against COX-II enzyme. **Journal of Ethnopharmacology**, v. 281, p. 114577, dez. 2021.