

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALFENAS

SAULO ALVES DE SOUZA

**USO DE BIOSORVENTES DA PRODUÇÃO CAFEIEIRA PARA A EXTRAÇÃO DE
PESTICIDAS ORGANOFOSFORADOS DE ÁGUAS AMBIENTAIS E
DETERMINAÇÃO POR LC-MS/MS**

ALFENAS/MG

2025

SAULO ALVES DE SOUZA

**USO DE BIOSORVENTES DA PRODUÇÃO CAFEEIRA PARA A EXTRAÇÃO DE
PESTICIDAS ORGANOFOSFORADOS DE ÁGUAS AMBIENTAIS E
DETERMINAÇÃO POR LC-MS/MS**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em
Química da Universidade Federal de Alfenas, como parte dos
requisitos para obtenção do título de mestre em Química,
área de Concentração: Química Analítica.

Orientadora: Profa. Dra. Mariane Gonçalves Santos

Coorientador: Prof. Dr. Rudy Bonfilio

ALFENAS/MG

2025

Sistema de Bibliotecas da Universidade Federal de Alfenas
Biblioteca Central

Souza, Saulo Alves de .

Uso de biossorventes da produção cafeeira para a extração de pesticidas organofosforados de águas ambientais e determinação por LC-MS/MS / Saulo Alves de Souza. - Alfenas, MG, 2025.

99 f. : il. -

Orientador(a): Mariane Gonçalves Santos.

Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal de Alfenas, Alfenas, MG, 2025.

Bibliografia.

1. Resíduos de café. 2. Cafeeira. 3. Adsorção de pesticidas. 4. LC- MS/MS. 5. Química verde. I. Santos, Mariane Gonçalves , orient. II. Título.

SAULO ALVES DE SOUZA

**USO DE BIOSORVENTES DA PRODUÇÃO CAFEIEIRA PARA A EXTRAÇÃO DE PESTICIDAS
ORGANOFOSFORADOS DE ÁGUAS AMBIENTAIS E DETERMINAÇÃO POR LC-MS/MS**

A Presidente da banca examinadora abaixo assina a aprovação da Dissertação apresentada como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Química pela Universidade Federal de Alfenas. Área de concentração: Química Analítica

Aprovado em: 08 de agosto de 2025.

Profa. Dra. Mariane Gonçalves
Santos Presidente da Banca
Examinadora Instituição:
Universidade Federal de Alfenas

Prof. Dr. Bruno Alves Rocha
Instituição: Universidade Federal de Alfenas

Prof. Dr. Leandro Augusto Calixto
Instituição: Universidade Federal de São Paulo



Documento assinado eletronicamente por **Mariane Gonçalves Santos, Professor do Magistério Superior**, em 08/08/2025, às 16:46, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://sei.unifal-mg.edu.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **1569889** e o código CRC **B302117B**.

AGRADECIMENTOS

A Deus, por me conceder força, sabedoria e perseverança para trilhar este caminho, iluminando minha jornada e guiando meus passos nos momentos de incerteza.

À minha família, pelo amor incondicional, pelo apoio constante e por acreditarem em mim mesmo nos momentos em que duvidei de minhas próprias capacidades. Sem vocês, esta conquista não teria o mesmo significado.

À minha orientadora, Profa. Dra. Mariane Gonçalves Santos, pela paciência, dedicação, amizade e ensinamentos valiosos. Sua orientação foi fundamental para que eu pudesse amadurecer academicamente e concluir este trabalho com excelência.

À minha colega de trabalho, Cristiane, pela parceria, incentivo e apoio ao longo desta trajetória. Seu companheirismo tornou os desafios mais leves e os dias mais produtivos.

Ao coorientador Prof. Dr. Rudy Bonfilio, por todos os seus ensinamentos e contribuição para o trabalho. Ao aluno de iniciação científica Gabriel, por toda sua parceria e dedicação para o desenvolvimento deste trabalho.

Ao pessoal do laboratório, pelo acolhimento, pela troca de conhecimentos e por tornar o ambiente de pesquisa um espaço de aprendizado e crescimento mútuo.

Aos meus amigos, pelo carinho, incentivo e pelas palavras de motivação nos momentos difíceis. A amizade de vocês foi um refúgio e uma fonte de força ao longo desta jornada.

À faculdade e aos servidores, por proporcionarem a estrutura e o suporte necessários para o desenvolvimento deste estudo. O comprometimento de cada um foi essencial para que esta etapa da minha vida fosse concluída com sucesso.

À CAPES pelas bolsas que me foram concedidas ao longo da realização deste trabalho.

A todos que, de alguma forma, contribuíram para esta caminhada, meu sincero e profundo agradecimento.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

O presente trabalho foi realizado com apoio financeiro da “Fundação de Amparo a Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG)” e a da “Pró-reitoria de Pesquisa e Pós-graduação da UNIFAL-MG

RESUMO

As análises de pesticidas em amostras de águas ambientais representam um desafio analítico significativo devido à complexidade da matriz e às baixas concentrações dos analitos de interesse. O desenvolvimento de métodos confiáveis e sustentáveis é essencial para alinhar-se aos princípios da Química Verde e aos objetivos de desenvolvimento sustentável. Neste sentido, este estudo investiga o uso de resíduos de café, incluindo borra de café e cascas, como adsorventes para a extração de pesticidas organofosforados em amostras de águas ambientais. Oito materiais obtidos por meio de diferentes processos de pré-tratamento foram avaliados e caracterizados por espectroscopia no infravermelho, análise termogravimétrica, microscopia eletrônica de varredura, isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio e potencial zeta, além de realizar estudos de cinética e isoterma de adsorção. A borra de café acidificada apresentou o melhor desempenho de adsorção para organofosforado e foi selecionada para o desenvolvimento de um novo método de determinação de malathion, dissulfoton e clorpirifós em amostras de águas ambientais via LC-MS/MS. A otimização do método foi realizada utilizando um planejamento fatorial fracionário 2^{5-1} . As melhores condições de extração foram: pH de condicionamento de 3,0, pH da amostra de 3,0, massa de adsorvente de 25,0 mg, volume de amostra de 10,0 mL e volume de eluente de 0,5 mL. O método validado apresentou uma faixa linear de 5,0 a 250,0 $\mu\text{g L}^{-1}$ para malathion (LoQ: 5,0 $\mu\text{g L}^{-1}$, LOD: 1,67 $\mu\text{g L}^{-1}$) e 25,0 a 250,0 $\mu\text{g L}^{-1}$ para dissulfoton e clorpirifós (LoQ: 25,0 $\mu\text{g L}^{-1}$, LOD: 8,33 $\mu\text{g L}^{-1}$). A precisão intradiária e interdiária (expressa como coeficiente de variação) variou de 1,4% a 15,0%, enquanto a exatidão (expressa como recuperação) variou de 85,9% a 107,1%. Quatorze amostras de águas ambientais da região de Alfenas, MG, foram analisadas, os pesticidas foram detectados em quatro amostras e quantificados em outras três. Esses resultados destacam o potencial dos resíduos de café como um adsorvente de baixo custo e alta eficiência para o preparo dessas amostras, oferecendo uma solução mais sustentável e ambientalmente responsável para o gerenciamento de poluentes orgânicos.

Palavras-chave: Resíduos de café; cafeeira; adsorção; pesticidas; LC-MS/MS; Química verde.

ABSTRACT

The analysis of pesticides in environmental water samples represents a significant analytical challenge due to the complexity of the matrix and the low concentrations of the analytes of interest. The development of reliable and sustainable methods is essential to align with the principles of Green Chemistry and sustainable development goals. In this sense, this study investigates the use of coffee waste, including coffee grounds and husks, as adsorbents for the extraction of organophosphate pesticides in environmental water samples. Eight materials obtained through different pretreatment processes were evaluated and characterized by infrared spectroscopy, thermogravimetric analysis, scanning electron microscopy, nitrogen adsorption-desorption isotherms, and zeta potential, in addition to conducting kinetic and adsorption isotherm studies. Acidified coffee grounds showed the best adsorption performance for organophosphates and were selected for the development of a new method for determining Malathion, Disulfoton, and Chlorpyrifos in environmental water samples via LC-MS/MS. The method was optimized using a 25-1 fractional factorial design. The best extraction conditions were conditioning pH of 3.0, sample pH of 3.0, adsorbent mass of 25.0 mg, sample volume of 10.0 mL, and eluent volume of 0.5 mL. The validated method showed a linear range of 5.0 to 250.0 $\mu\text{g L}^{-1}$ for malathion (LoQ: 5.0 $\mu\text{g L}^{-1}$, LOD: 1.67 $\mu\text{g L}^{-1}$) and 25.0 to 250.0 $\mu\text{g L}^{-1}$ for disulfoton and chlorpyrifos (LoQ: 25.0 $\mu\text{g L}^{-1}$, LOD: 8.33 $\mu\text{g L}^{-1}$). Intra-day and inter-day precision (expressed as coefficient of variation) ranged from 1.4% to 15.0%, while accuracy (expressed as recovery) ranged from 85.9% to 107.1%. Fourteen environmental water samples from the Alfenas region, MG, were analyzed; pesticides were detected in four samples and quantified in three others. These results highlight the potential of coffee residues as a low-cost, high-efficiency adsorbent for the preparation of these samples, offering a more sustainable and environmentally responsible solution for the management of organic pollutants.

Keywords: Coffee waste; adsorption; pesticides; LC-MS/MS.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 -	Mapa conceitual relacionado as palavras-chave adsorção e resíduo de café e trabalhos encontrados na <i>Web of Science</i> nos anos de 2015 à 2025.....	20
Figura 2 -	Estruturas parciais dos componentes lignocelulósicos.	21
Figura 3 -	Principais etapas da SPE.....	31
Figura 4 -	Funcionamento do equipamento LC-MS/MS.....	35
Figura 5 -	FT-IR da casca de café.....	49
Figura 6 -	FT-IR da borra de café.....	49
Figura 7 -	FT-IR da casca de café e respectivos tratamentos.....	50
Figura 8 -	FT-IR da borra de café e respectivos tratamentos.....	51
Figura 9 -	TGA e DTG da casca de café.....	53
Figura 10 -	TGA e DTG da borra de café sem tratamento e após os tratamentos.	54
Figura 11 -	MEV Casca de Café + Ácido.....	55
Figura 12 -	MEV Casca de Café + Base.....	56
Figura 13 -	MEV Casca de Café Carbonizada.....	56
Figura 14 -	MEV Borra de Café + Ácido.....	56
Figura 15 -	MEV Borra de café + base.....	56
Figura 16 -	MEV Borra de Café + Carbonizado.....	57
Figura 17 -	Medições do potencial zeta da borra de café pré-tratados com ácido em função do pH.....	60
Figura 18 -	Modelos cinéticos ajustados do malathion. Pseudo-primeira ordem (PFO), pseudo-segunda ordem (PSO), ordem fracionária (Avrami), quimissorção (Elovich).	64
Figura 19 -	Modelos cinéticos ajustados do disulfoton. Pseudo-primeira ordem (PFO), pseudo-segunda ordem (PSO), ordem fracionária (Avrami), quimissorção (Elovich).	66
Figura 20 -	Modelos cinéticos ajustados do clorpirifós. Pseudo-primeira ordem (PFO), pseudo-segunda ordem (PSO), ordem fracionária (Avrami), quimissorção (Elovich).	68
Figura 21 -	Modelos isotérmicos ajustados do malathion. Langmuir, Freudlich, Sips, Khan, Toth e Redlich-Peterson.	70

Figura 22 -	Modelos isotérmicos ajustados do disulfoton. Langmuir, Freudlich, Sips, Khan, Toth e Redlich-Peterson.	72
Figura 23 -	Modelos isotérmicos ajustados do clorpirifós. Langmuir, Freudlich, Sips, Khan, Toth e Redlich-Peterson.	74
Figura 24 -	Diagrama de Pareto obtido pelo planejamento fatorial fracionário 2^{5-1}	79
Figura 25 -	Cromatograma dos extratos provenientes de uma amostra dopada malathion (TR 3,5), disulfoton (TR 6,0) e clorpirifós (TR 9,8) na concentração de 1 mg L^{-1} nas condições otimizadas.	80
Figura 26 -	Efeito de memória.....	81
Figura 27 -	Cromatograma dos extratos provenientes de uma amostra dopada malathion (TR 3,5), na concentração de $5 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$, disulfoton (TR 6,0) e clorpirifós (TR 10,0) na concentração de $25 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ nas condições otimizadas.	85
Figura 28 -	Cromatograma dos extratos provenientes de uma amostra dopada malathion (TR 3,5), disulfoton (TR 6,0) e clorpirifós (TR 10,0) na concentração de $100 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ nas condições otimizadas.	85
Figura 29 -	Cromatograma dos extratos provenientes de uma amostra dopada malathion (TR 3,5), disulfoton (TR 6,0) e clorpirifós (TR 10,0) na concentração de $250 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ nas condições otimizadas.	86
Figura 30 -	Resultados efeito de matriz do malathion.....	89
Figura 31 -	Resultados efeito de matriz do disulfoton.....	89
Figura 32 -	Resultados efeito de matriz do clorpirifós.	90

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 -	Características dos pesticidas que foram determinados em amostras ambientais neste estudo.....	26
Tabela 2 -	Valores reais e codificados do planejamento fatorial fracionário.	43
Tabela 3 -	Bandas FT-IR	48
Tabela 4 -	Características dos materiais, como área específica, volume de poros e distribuição do tamanho de poros, obtidas por meio da aplicação da equação BET (Brunauer-Emmett- Teller).	59
Tabela 5 -	Modelos, equações e parâmetros estimados para os modelos cinéticos do malathion.	63
Tabela 6 -	Modelos, equações e parâmetros estimados para os modelos cinéticos do disulfoton.	65
Tabela 7 -	Modelos, equações e parâmetros estimados para os modelos cinéticos do clorpirifós.....	67
Tabela 8 -	Modelos, equações e parâmetros estimados para os modelos isotérmicos do malathion.	69
Tabela 9 -	Modelos, equações e parâmetros estimados para os modelos isotérmicos do disulfoton.....	71
Tabela 10 -	Modelos, equações e parâmetros estimados para os modelos isotérmicos do clorpirifós.	73
Tabela 11 -	Parâmetros MS/MS	75
Tabela 12 -	Leituras dos sorventes provenientes da borra de café.....	76
Tabela 13 -	Leituras dos sorventes provenientes da casca de café	77
Tabela 14 -	Tabela com os valores do planejamento fatorial fracionário.	78
Tabela 15 -	Resultados dos testes de limpeza	81
Tabela 16 -	Dados obtidos na etapa de validação do método analítico em água para o Malathion.	
Tabela 17 -	Dados obtidos na etapa de validação do método analítico em água para o Disulfoton.....	
Tabela 18 -	Dados obtidos na etapa de validação do método analítico em água para o Clorpirifós.	84
Tabela 19 -	Comparação entre estudos relatados na literatura e os obtidos neste trabalho para a determinação de malathio em amostras de água.	86

Tabela 21 - Comparação entre estudos relatados na literatura e os obtidos neste trabalho para a determinação de clorpirifós em amostras de água.	87
Tabela 22 - Comparação entre estudos relatados na literatura e os obtidos neste trabalho para a determinação de disulfoton em amostras de água.	87
Tabela 23 - Concentrações dos pesticidas determinadas em amostras de águas ambientais.	91

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

°C	Graus celsius
CP	Clorpirifós
CV	Coefficiente de variação
BC	Borra de café
BCA	Bora de café pré-tratada com ácido
BCB	Bora de café pré-tratada com base
BCC	Borra de café carbonizada
BET	Equação de Brunauer-Emmett-Teller
BPA	Bisfenol A
CC	Casca de café
CCA	Casca de café pré-tratada com ácido
CCB	Casca de café pré-tratada com base
CCC	Casca de café carbonizada
CE	Energia de colisão
CV	Voltagem do cone
DAD	Detecção por arranjo de diodos
DSN	Disulfoton
DTG	Termogravimetria Derivada
EPR	Erro Padrão Relativo
ESI	Ionização por Electrospray
FT-IR	Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier
g	Grama
HLB	Hydrophilic-lipophilic balance
HPLC	Cromatografia líquida de alta eficiência
IFMG	Instituto Federal de Minas Gerais
K	Kelvin
keV	quiloelétron-volt
L	Litros
LabIQ	Laboratório Interdisciplinar de Química
LoD	Limite de detecção
LoQ	Limite de quantificação
LC-MS/MS	Cromatografia líquida acoplada à Espectrometria de massas Tandem
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
mg	Miligrama
mL	Mililitro
min	Minuto
mm	Milímetro
MRM	Monitoramento de reações múltiplas
MS	Espectrometria de Massas
MWh	Megawatt-hora
NCQ	Núcleo de Controle de Qualidade
NM	Nanômetro
OIC	Organização Internacional do Café
OMS	Organização Mundial da Saúde
OP	Organofosforados
PET	Politereftalato de etileno
r	Coefficiente de correlação

SCG	Spent coffee grounds
SPE	Extração em fase sólida
SRM	Monitoramento de reações selecionadas
TGA	Análise Termogravimétrica
THF	Tetraidrofurano
TR	Tempo de retenção
µg	Micrograma
µm	Micrômetro

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	15
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	18
2.1	USO DE RESÍDUOS DE CAFÉ NA ADSORÇÃO DE PESTICIDAS EM AMOSTRAS AMBIENTAIS	18
2.2	TRATAMENTOS USADOS PARA FUNCIONALIZAR OS RESÍDUOS DE CAFÉ	21
2.2.1	Tratamento físico	22
2.2.2	Tratamento ácido	22
2.2.3	Tratamento alcalino	23
2.2.4	Tratamento por torrefação e carbonização	23
2.3	PESTICIDAS ENCONTRADOS EM AMOSTRAS AMBIENTAIS	24
2.3.1	Organofosforados	24
2.3.1.1	<i>Malathion</i>	27
2.3.1.2	<i>Disulfoton</i>	27
2.3.1.3	<i>Clorpirifós</i>	28
2.4	EXTRAÇÃO EM FASE SÓLIDA -SPE	29
2.5	ESPECTROMETRIA DE MASSAS	33
3	OBJETIVOS	35
3.1	OBJETIVO GERAL	35
3.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	36
4	MATERIAIS E MÉTODOS	37
4.1	REAGENTES E SOLUÇÕES	37
4.2	OBTENÇÃO DOS BIORSORVENTES	37
4.3	CARACTERIZAÇÃO DOS ADSORVENTES	38
4.3.1	Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier	38
4.3.2	Análise Termogravimétrica	38
4.3.3	Análise da área superficial, porosidade, volume e tamanho dos poros	39
4.3.4	Microscopia eletrônica de varredura	39
4.3.4	Potencial Zeta	39
4.4	CINÉTICA E ISOTERMA DE ADSORÇÃO	40
4.5	ESCOLHA DO SORVENTE A PARTIR DE TESTES DE RECUPERAÇÃO DOS ANALITOS	40
4.6.1	Otimização das condições MS/MS	42
4.7.1	Condições do método de extração/concentração	42

4.7.2	Otimização das condições de extração utilizando o planejamento fatorial fracionário 2^{5-1}	43
4.7.2	Avaliação da etapa de limpeza na extração	44
4.8	VALIDAÇÃO ANALÍTICA	44
4.8.1	Linearidade	44
4.8.2	Precisão e exatidão.....	45
4.8.3	Limites de quantificação e detecção.....	46
4.9	EFEITO DE MATRIZ	46
4.10	ANÁLISE EM AMOSTRAS REAIS	47
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES	48
5.1	PRÉ-TRATAMENTO E CARACTERIZAÇÃO DOS ADSORVENTES.....	48
5.1.1	Espectroscopia no infravermelho	48
5.1.2	Análise termogravimétrica	53
5.1.3	Microscopia eletrônica de varredura.....	55
5.1.4	Análise BET (Brunauer, Emmett e Teller)	58
5.1.5	Potencial Zeta.....	60
5.2	CINÉTICA E ISOTERMA DE ADSORÇÃO UTILIZANDO O ASCG	61
5.4	OTIMIZAÇÃO DOS PARÂMETROS MS/MS.....	74
5.5	AVALIAÇÃO DA CAPACIDADE DE ADSORÇÃO DE MALATHION, DISULFOTON E CLORPIRIFÓS PELOS BIOSORVENTES.....	76
5.6	OTIMIZAÇÃO DOS PARÂMETROS DE EXTRAÇÃO	77
5.7	AVALIAÇÃO DA ETAPA DE LAVAGEM.....	80
5.8	AVALIAÇÃO DO EFEITO DE MEMÓRIA	81
5.9	VALIDAÇÃO ANALÍTICA	82
5.10	EFEITO DE MATRIZ	88
5.11	ANÁLISE EM AMOSTRAS REAIS	91
6	CONCLUSÃO	94

1 INTRODUÇÃO

A água é, sem dúvidas, um dos recursos mais importantes para a sobrevivência e desenvolvimento dos seres humanos. Com a globalização, o desenvolvimento da industrialização e urbanização, a poluição da água por poluentes orgânicos e inorgânicos tem sido um agravante para o desenvolvimento sustentável (Briffa *et al.*, 2020; Keskin *et al.*, 2021; Sultana *et al.*, 2022). Dentre os poluentes inorgânicos, cabe mencionar os metais potencialmente tóxicos, provenientes da mineração, química, petróleo, metalurgia, que são prejudiciais ao meio ambiente e saúde humana, pois não são degradáveis. Em relação aos poluentes orgânicos destacam-se os corantes, fármacos, fenóis, compostos perfluorados, pesticidas, dentre outros (Kang *et al.*, 2022; Quyen *et al.*, 2021). Tais compostos são causadores de câncer e mutagenicidade, além de produzir resistência a fármacos e genes de resistência. Assim, faz-se necessário o monitoramento dos níveis de poluentes orgânicos e inorgânicos nas águas ambientais e residuais, a fim de proteger o ambiente, a saúde humana e o desenvolvimento sustentável (Junaid *et al.*, 2022; Naganathan *et al.*, 2020).

Os pesticidas ocupam uma posição especial entre os vários agentes químicos causadores da poluição hídrica. O ideal é que as ações prejudiciais dos pesticidas sejam altamente seletivas para os organismos alvos e indesejáveis e inócuas para os demais seres vivos. Entretanto, a maioria das substâncias químicas utilizadas para essa finalidade não são completamente seletivas. A falta de seletividade da ação de um praguicida representa um risco para os seres humanos e outras formas de vida nos ecossistemas (Mojiri *et al.*, 2020). Dentre as classes de pesticidas comumente utilizados na agricultura, os organofosforados ressaltam-se, pois são produtos amplamente utilizados no combate às pragas na lavoura, sendo responsáveis por inúmeras intoxicações humanas, inclusive fatais (Xie *et al.*, 2022).

O Brasil é o maior produtor mundial de café, entretanto enfrenta uma realidade complexa no que se refere ao uso de pesticidas. A necessidade de incremento na produtividade desta cultura acarreta ao aumento do uso de agrotóxicos em sistema e produção cafeeira, devido à necessidade de proteção contra pragas como a broca-do-café e o bicho mineiro. Os prejuízos decorrentes da infestação de insetos-praga no café podem variar de 2% a 43%, com impacto anual estimado em cerca de US\$ 14,7 bilhões na economia, justificando economicamente o recurso aos pesticidas como estratégia de controle. Com isso os riscos à saúde pública e preservação do meio ambiente aumenta exponencialmente (Merhi *et al.*, 2022).

Dessa forma, o desenvolvimento de novos métodos analíticos que visem monitorar os níveis de pesticidas presentes em corpos d'água, mesmo que em concentrações residuais, é de

extrema importância e tem sido alvo de estudos, principalmente no intuito de direcionar a implementação de programas de controle, visando a tomada de medidas necessárias para reduzir o impacto desses poluentes no meio ambiente e proteger a qualidade dos recursos hídricos. (Kang *et al.*, 2022).

Em relação às estratégias de preparo de amostra e pré-concentração de poluentes em amostras de água, a utilização de biossorbentes tem se mostrado uma estratégia promissora tanto para a análise de compostos inorgânicos e orgânicos (Quyen *et al.*, 2021). Dentre as principais vantagens relativas ao uso de biossorbentes, menciona-se a elevada capacidade adsorptiva, baixo custo de produção, possibilidade de reutilização e segurança para o meio ambiente. Assim, sua aplicação no desenvolvimento de novas metodologias analíticas, vai diretamente de encontro aos princípios da Química Verde (Cerino-Córdova *et al.*, 2013).

Resíduos agrícolas, como aqueles advindos da produção cafeeira, têm demonstrado excelente capacidade de adsorção de contaminantes orgânicos e inorgânicos presentes em corpos hídricos (Syeda *et al.*, 2022). Embora muitas pesquisas tenham sido conduzidas no sentido da utilização de resíduos da cultura cafeeira para a biorremediação ambiental (Kang *et al.*, 2022; Yadav *et al.*, 2021), ainda são escassos estudos que explorem o potencial destes materiais como adsorventes para a extração de poluentes, principalmente pesticidas.

Pertencente a uma cultura muito popular, o café é mundialmente comercializado, sendo seus grãos utilizados para fazer bebidas à base de café, que são consumidas em larga escala. Estatísticas da Organização Internacional do Café (OIC) estimam que a colheita de grãos de café chegou a 10,5 milhões de toneladas entre 2020 e 2021. Estes grãos são processados e produzem resíduos, como casca de café, película prateada de café e borra de café. Seis milhões de toneladas de borra de café são produzidos anualmente e uma tonelada de café preparado chega a produzir meia tonelada de casca de café. Um grave problema decorrente do acúmulo desses resíduos, se deve à presença de compostos orgânicos, como cafeína, taninos e ácido clorogênico, que sem um tratamento adequado, podem poluir o meio ambiente (Kang *et al.*, 2022; Setter *et al.*, 2020).

Assim, baseando-se na demanda por metodologias analíticas eficientes e ecologicamente sustentáveis, na abundância e facilidade de obtenção de resíduos oriundos da produção cafeeira e na carência de estudos que avaliem a aplicação destes como sorventes para o preparo de amostras por meio da extração em fase sólida, este projeto propôs o desenvolvimento e validação de um método analítico por cromatografia líquida acoplada à espectrometria de massas tandem (LC-MS/MS) para a determinação simultânea de malathion,

disulfoton e clorpirifós de água ambientais utilizando biossorventes produzidos a partir de resíduos da produção de café.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 USO DE RESÍDUOS DE CAFÉ NA ADSORÇÃO DE PESTICIDAS EM AMOSTRAS AMBIENTAIS

O uso de pesticidas na agricultura, na indústria e em residências pode provocar a contaminação de águas superficiais e subterrâneas, pelo escoamento, pulverização, lixiviação e drenagem superficial. Além da contaminação causar sérios danos ambientais, também apresenta uma ameaça à saúde humana. Por isso, faz-se necessário estudos para a determinação destes compostos em águas residuais e avaliar estratégias que possibilitem sua remoção dos ecossistemas (Mojiri *et al.*, 2020). Neste sentido, o uso de biossorventes, biomassa ativa (com atividade metabólica) ou inativa (sem atividade metabólica), composta por materiais de origem biológica, incluindo resíduos agrícolas, plantas terrestres e aquáticas, fungos, bactérias, madeira, dentre outros, podem ser uma alternativa ecologicamente amigável para pré-concentrar e adsorver pesticidas presentes em corpos hídricos (Wang *et al.*, 2018; Tran *et al.*, 2015).

Os resíduos de café apresentam elevado potencial de uso como biossorvente. Além de serem gerados em grande quantidade, advindos da produção cafeeira e do consumo dos grãos, estes materiais apresentam alto teor de carbono e oxigênio, o que pode favorecer a adsorção de compostos orgânicos (Calciolari *et al.*, 2022).

Pesquisadores investigou o uso de resíduos de café (borra e casca) para a remoção de um pesticida, chamado MCPA (ácido (4-cloro-2-metilfenoxiacético) por meio da adsorção. Os resultados obtidos mostraram que o processo de adsorção teve baixa sensibilidade ao pH, e a adsorção foi favorecida principalmente pelas pontes de hidrogênio. Observou que as condições ideais para adsorção seriam: massa de adsorvente de 0,004g, concentração inicial de MCPA de 0,825 g/L, tempo de contato de 5 minutos e temperatura em 25°C. Analisou ainda, que o modelo de Langmuir (utilizado para descrever a adsorção de moléculas de um soluto em uma superfície sólida) foi eficiente na descrição do equilíbrio de adsorção, tendo capacidade máxima de adsorção de 340 mg/g. A cinética seguiu um modelo de pseudo-segunda ordem, indicando compatibilidade entre os valores calculados e experimentais, e a termodinâmica indicou que o processo de adsorção foi espontâneo e exotérmico (Al-Zaben; Mekhamer, 2017).

Em outro trabalho realizado por Hgeig *et al.* o ácido fosfórico (H₃PO₄) foi usado como ativador dos resíduos de café, criando um adsorvente rico em carvão ativado, o que permitiu a adsorção dos pesticidas carbendazim e linuron. O pH acima de 3,95 permitiu que a interação

eletrostática entre adsorventes e pesticidas fosse favorecida. O pH ideal, onde ocorreu a máxima adsorção do carbendazim e linuron foi de 5,0, com taxas de adsorção de 95,83% e 92,45%, respectivamente. A cinética de adsorção mostrou que o processo foi mais rápido no início, e foi desacelerando gradativamente com o passar do tempo, devido à diminuição dos sítios ativos disponíveis. De acordo com o modelo de Langmuir, a capacidade máxima de adsorção foi de 11,92 mg/g para carbendazim e 5,83 mg/g para linuron (Hgeig; Novaković; Mihajlović, 2019).

Babu *et al.* (2018) trataram as borras com ácido clorídrico para preparar adsorventes para adsorção de flúor. Em condições ideais de pH 4, obteve-se capacidade máxima de adsorção de flúor de 9,05 mg/g. A cinética seguiu o modelo de pseudo-segunda ordem, e o processo de adsorção foi bem descrito pelo modelo isotérmico de Langmuir. Os autores destacaram a importância da remoção de flúor de águas ambientais e de abastecimento devido aos sérios riscos à saúde associados à sua presença (Babu *et al.*, 2018; Siaurusevičiūtė; Albrektienė, 2021).

Por fim, em um estudo realizado por Naganathan e colaboradores, investigaram a adsorção de Bisfenol A (BPA) de amostras de água usando resíduos de café. Para isso, realizaram o pré-tratamento do adsorvente, utilizando ácido fosfórico e cloreto de ferro, resultando em carvão ativado com superfície específica considerável. Esses adsorventes demonstraram taxas de adsorção de até 94% para concentração de BPA de 100 mg/L. O modelo de pseudo-segunda ordem indicou uma troca ou compartilhamentos de elétrons entre o adsorvente e o BPA. O modelo de Langmuir foi eficiente para descrever o equilíbrio de adsorção, demonstrando uma capacidade máxima de adsorção de 105 mg/g (Naganathan *et al.*, 2020).

Em resumo, essas pesquisas destacam a eficácia dos resíduos de café na adsorção de poluentes em águas residuais, contribuindo significativamente para a melhoria da qualidade deste recurso, proteção da saúde humana e do meio ambiente, além de reaproveitar resíduos que seriam descartados, muitas vezes, de maneira inadequada (Kang *et al.*, 2022).

Dessa forma, surge o interesse em utilizar resíduos de café, como a casca e a borra, como biossorventes para a adsorção e pré-concentração de pesticidas em amostras ambientais, uma vez que esse material ainda é pouco explorado para essa finalidade. Os resíduos de café são gerados em grande quantidade pela agroindústria, e sua utilização como biossorventes pode representar uma alternativa sustentável e de baixo custo em comparação a outros materiais convencionais. Estudos que explorem essa aplicação são extremamente relevantes, especialmente em regiões produtoras de café, como o sul de Minas Gerais. Nessas áreas, o acesso a tecnologias para a determinação de pesticidas é limitado, e há uma grande necessidade de destinação e reaproveitamento desses resíduos agrícolas. A utilização deles como

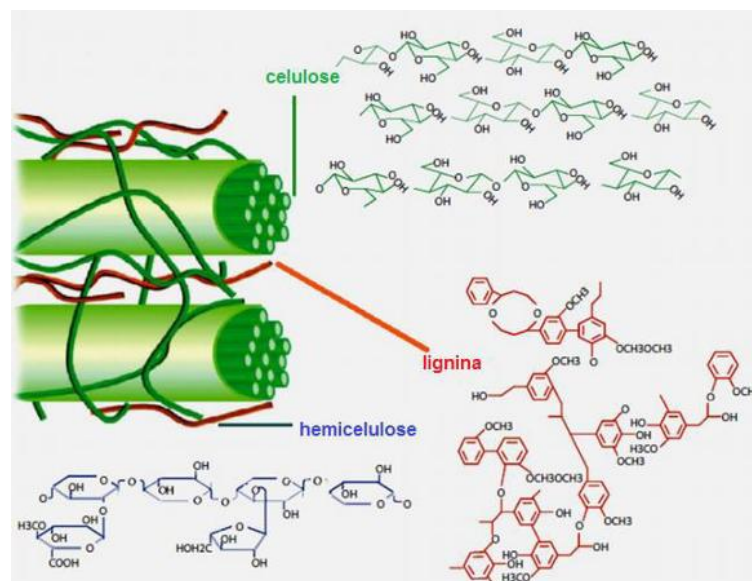
incluindo corantes, como azul de metileno e cristal violeta, metais pesados e clorofenóis, dentre outros. Entretanto, não foram identificadas investigações relacionadas à utilização desses resíduos na adsorção ou no preparo de amostras para a determinação de pesticidas organofosforados. Nesse contexto, o desenvolvimento do presente projeto mostrou-se relevante para o avanço da área, contribuindo para o enriquecimento das bases de dados científicas e fornecendo subsídios técnicos e conceituais que poderão orientar e fundamentar futuras pesquisas.

2.2 TRATAMENTOS USADOS PARA FUNCIONALIZAR OS RESÍDUOS DE CAFÉ

Para utilizar os resíduos de café como adsorventes na extração de pesticidas é necessário um pré-tratamento, que inclui a lavagem, que tem por objetivo remover as impurezas para não interferir no processo de adsorção e a secagem (Jordan-Snisterra *et al.*, 2021).

Dentre as características dos resíduos de café, podemos citar as estruturas porosas, estrutura de celulose, hemicelulose e lignina com vários grupos funcionais (C-, -O-, -COO-, -COOH e -OH), e por isso, são capazes de adsorver poluentes após um tratamento (Kang *et al.*, 2022). A Figura 2 apresenta uma representação das estruturas parciais dos componentes lignocelulósicos presentes nos resíduos de café.

Figura 2 - Estruturas parciais dos componentes lignocelulósicos.



Fonte: Alonso *et al.* (2012).

2.2.1 Tratamento físico

O tratamento físico é responsável por mudar o tamanho da partícula e a área de superfície do adsorvente, auxiliando a taxa de adsorção. No estudo de Yifira, Doda e Kanido (2023) a casca e o pó de café micronizados foram utilizados para adsorver os íons metálicos chumbo (II), cobre (II) e cromo (VI) de uma solução aquosa. Foram preparadas soluções padrão dos íons metálicos e testados vários parâmetros experimentais, como pH, tempo de contato, quantidade de adsorvente, velocidade de agitação e concentração inicial dos íons metálicos. Os resultados indicaram que as melhores condições de adsorção foram pH 5, 60 minutos de contato, 0,5 g de adsorvente, concentração inicial de 0,5 mg L⁻¹ e agitação a 115 rpm. Em frações de tamanho de partícula <200 µm, os adsorventes de casca e pó de café alcançaram eficiências de remoção de 94,2% e 96,5% para chumbo (II), 97,6% e 97,6% para cobre (II), e 93,5% e 94,46% para cromo (VI). Em frações de tamanho de partícula >200 µm, as eficiências de remoção foram de 93,2% e 96,06% para chumbo (II), 97,2% e 83% para cobre (II), e 92,4% e 94,46% para cromo (VI) usando casca e pó de café, respectivamente. Os resultados sugerem que esses adsorventes à base de café são eficazes na remoção de metais pesados de soluções aquosas.

No trabalho desenvolvido por Demir *et al.* (2019) foi utilizado tecnologia ultrassônica para tratar o resíduo de café denominado SCG (*spent coffee grounds*), reduzindo o tamanho da área superficial de 3,58 m²g⁻¹ para 1,13 m²g⁻¹. Como resultado, o potencial Zeta de SCG ficou mais negativo, aumentando a adsorção de Cd (II). Os autores concluíram que este processo é simples, não consome nenhuma substância química e tem baixo custo.

2.2.2 Tratamento ácido

O tratamento ácido de resíduos de café modifica suas propriedades, aumentando grupos ácidos como carboxila e incluindo grupos funcionais que melhoram a capacidade de adsorção. Outra informação importante é que este processo pode causar a hidrólise da hemicelulose e lignina, o que aumentará a área superficial e a porosidade. No trabalho desenvolvido por Cerino Cordova *et al.* (2013) o ácido cítrico foi usado para modificar resíduos de borra de café e concluíram que houve um aumento considerável na capacidade de adsorção de metais. Para o chumbo houve um aumento de 3,2 vezes, indo de 0,24 mmol g⁻¹ para 0,77 mmol g⁻¹, e para o cobre o aumento foi de 8,1 vezes, indo de 0,19 mmol g⁻¹ para 1,53 mmol g⁻¹.

No estudo desenvolvido por Ahsan *et al.* (2018) ácido sulfúrico foi utilizado como agente sulfonante para modificar as borras de café. Assim, foram introduzidos grupos funcionais polares (ácido sulfônico) que aumentaram a eletronegatividade da superfície adsorvente, resultando em uma alta capacidade de adsorção para azul de metileno, tetraciclina e cromo (VI).

2.2.3 Tratamento alcalino

O tratamento alcalino possibilita o aumento da área superficial, do volume dos poros e introduz grupos funcionais nos resíduos de café como (-OH). O hidróxido de sódio (NaOH) e hidróxido de potássio (KOH) são frequentemente utilizados nestes processos. A eficiência da modificação com NaOH já foi avaliada para a adsorção de Cd (II) e Pb (II) e resultou em capacidades máximas de adsorção de 116,3 e 139,5 mg g⁻¹ para esses metais, respectivamente.

Em outro estudo, o KOH foi utilizado para induzir a formação de microporos em resíduos de café. De acordo com os dados de isoterma de Langmuir, as capacidades máximas adsorptivas para fenol e azul de metileno foram 3008 mmol/g e 1058 mmol/g, respectivamente. Os autores pontuaram sobre importância de se escolher a proporção adequada de KOH em relação ao adsorvente, pois quantidades excessivas podem acarretar a perdas significativas de material, tornando o processo inviável para aplicações industriais (Quyen *et al.*, 2021).

2.2.4 Tratamento por torrefação e carbonização

A torrefação e a carbonização são processos térmicos capazes de oferecer melhorias significativas quando aplicados aos resíduos de café que serão usados como adsorventes. A torrefação é realizada a temperaturas entre 225 e 300 °C, e permite a degradação das hemiceluloses responsáveis por adsorver água nos resíduos de café, tornando-os mais eficazes na adsorção de substâncias. Já a carbonização, geralmente varia de 350 a 600 °C, na ausência ou presença controlada de oxigênio e oferece a capacidade de transformar esses resíduos em carvão ativado de alto desempenho. Ambos os processos aumentam a densidade energética, reduzem a umidade e melhoram a capacidade dos resíduos de café como adsorventes, tornando-os valiosos para a remoção de poluentes em diversas aplicações práticas, como tratamento de água e purificação de gases. A escolha entre esses processos depende das propriedades

específicas dos resíduos de café e dos objetivos de tratamento desejados (Wen *et al.*, 2019; Protásio *et al.*, 2012).

2.3 PESTICIDAS ENCONTRADOS EM AMOSTRAS AMBIENTAIS

Este tópico tem como objetivo descrever os pesticidas organofosforados Malathion, Disulfoton e Clorpirifós, abordando suas propriedades físico-químicas, mecanismos de ação e impactos ambientais. A compreensão detalhada desses compostos, bem como a gestão adequada de seu uso, são fundamentais para a mitigação de seus efeitos adversos no meio ambiente e na saúde pública. A discussão desses aspectos visa contribuir para a elaboração de estratégias mais eficazes de monitoramento e controle, alinhadas às demandas por práticas agrícolas sustentáveis e à proteção dos ecossistemas.

2.3.1 Organofosforados

Os pesticidas organofosforados (OP) são ésteres orgânicos derivados do fósforo, formados a partir de tióis ou amidas de ácidos tiofosfóricos, fosfínicos, fosfônicos ou fosfóricos. Esses compostos possuem cadeias laterais adicionais compostas por grupos fenoxi, cianeto e tiocianeto, conferindo-lhes uma diversidade estrutural significativa (O'Brien, 2016; Modak, 2024).

Uma característica marcante dos OPs é a presença de ligações C-P, que conferem elevada estabilidade térmica e química. Essas ligações são altamente resistentes à hidrólise térmica, à degradação fotolítica e à decomposição química, apresentando maior robustez em comparação com ligações mais reativas, como S-P, O-P ou N-P, frequentemente encontradas em compostos similares (Greaves; Letcher, 2017; Sidhu *et al.*, 2019).

No contexto agrícola e de saúde pública, os OPs desempenham um papel essencial ao minimizar perdas de safras pós-colheita, controlando pragas e reduzindo a incidência de doenças transmitidas por vetores (Ore *et al.*, 2023). Eles também são utilizados no manejo de parasitas em animais domésticos e como fumigantes para prevenir infestações de insetos em produtos armazenados (Okoroiwu; Iwara, 2019). Comparados a outras classes de pesticidas, os OPs apresentam meias-vidas mais curtas no ambiente, o que reduz seu potencial de acumulação e prolonga menos os impactos ambientais. Os organofosforados possui meia-vida típica de 10

dias a um ano (dependendo das condições) já os organoclorados entre dois e 15 anos (Soares *et al.*, 2019, Jayaraj *et al.*, 2016).

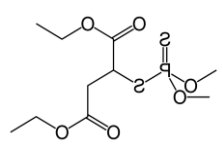
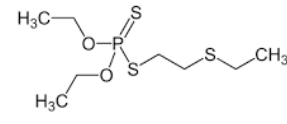
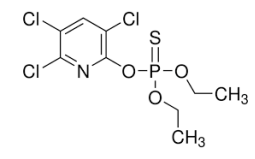
Além de sua aplicação em pesticidas, herbicidas e inseticidas, os compostos organofosforados também são empregados na formulação de gases com efeito no sistema nervoso, devido à sua capacidade de inibir a enzima acetilcolinesterase. Essa enzima é crucial para a degradação da acetilcolina, um neurotransmissor, que se não for quebrado em acetil e colina gera uma superestimulação do sistema nervoso, o que torna esses compostos altamente tóxicos em contextos específicos (Adeyinka; Pierre, 2018; Modak, 2024).

Apesar da relevância para o setor agrícola, o uso inadequado de pesticidas organofosforados pode causar impactos graves na saúde humana e no meio ambiente (Dar; Kaushik; Chiu, 2020; Ore *et al.*, 2023). A exposição, seja acidental ou intencional, pode desencadear efeitos adversos agudos e crônicos. Os efeitos agudos incluem sintomas como ataques de pânico, câibras, tontura, visão prejudicada, náuseas, dores de cabeça e erupções cutâneas. Já os impactos da exposição prolongada envolvem problemas reprodutivos, distúrbios neurológicos e sanguíneos, alterações genéticas e malformações congênitas, entre outros (Wei *et al.*, 2021; Ore *et al.*, 2023).

Além disso, o uso dos OPs ameaça a sustentabilidade ambiental. Eles podem afetar invertebrados benéficos do solo, comprometer a decomposição da matéria orgânica, alterar a diversidade microbiana do solo e contaminar águas subterrâneas por percolação através das camadas do solo, agravando os riscos ambientais associados (Dar; Kaushik; Chiu, 2020).

A tabela 1 sumariza algumas características físico-químicas e toxicológicas dos três OPs que foram determinados em amostras ambientais no presente estudo. Eles foram selecionados por serem comumente utilizados na agricultura e possuírem toxicidades aos seres humanos.

Tabela 1 - Características dos pesticidas que foram determinados em amostras ambientais neste estudo.

NOME	CLASSE TOXICOLÓGICA	logP	pKa	ESTUTURA QUÍMICA
Malathion	Classe 3	2,93	-	
Disulfoton	Classe 1	3,61	-	
Clorpirifós	Classe 2	4,77	-	

Fonte: Do Autor.

Legenda: Classe 1- Produtos Extremamente Tóxicos; Classe 2- Produtos Altamente Tóxicos; Classe 3- Produtos Moderadamente Tóxicos; Classe 4- Produto Pouco Tóxicos; Classe 5- Produto Improvável de Causar Dano Agudo.

A Organização Mundial de Saúde (OMS) recomenda como valor máximo permitido em água $100 \mu\text{g L}^{-1}$ para cada pesticida OP individualmente e $500 \mu\text{g L}^{-1}$ para o total de pesticidas OPs.

No presente estudo, foram investigadas as propriedades físico-químicas de três pesticidas organofosforados amplamente utilizados: malathion, disulfoton e clorpirifós. A análise estrutural revelou que tanto o malathion quanto a disulfoton não apresentam grupos ionizáveis em suas estruturas moleculares, resultando em valores de log D constantes em toda a faixa de pH investigada (1-14). Para o malathion ($\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{O}_6\text{PS}_2$), o valor de log D calculado foi de 2,93, enquanto para a disulfoton ($\text{C}_8\text{H}_{19}\text{O}_2\text{PS}_3$), obteve-se um log D de 3,61. Os coeficientes de partição octanol-água (log P) foram determinados como $2,93 \pm 0,35$ para o malathion e $3,61 \pm 0,22$ para a disulfoton, valores estes consistentes com a natureza lipofílica destes compostos organofosforados. Os dados apresentados foram tratados e organizados com o auxílio do software **ACD/ChemSketch** (Advanced Chemistry Development, Inc., Toronto, ON, Canadá, 2024).

Para o clorpirifós ($\text{C}_9\text{H}_{11}\text{Cl}_3\text{NO}_3\text{PS}$), o software ChemSketch não foi capaz de calcular valores de log D ou pKa devido à ausência de grupos ionizáveis identificáveis na faixa de pH entre 1 e 14. O log P calculado para este composto foi de $4,77 \pm 0,40$, o que está em acordo com

dados da literatura que reportam valores de log P entre 4,7 e 5,01 para o clorpirifós. Cabe destacar que, embora os algoritmos de predição não confirmem explicitamente a ausência de grupos ionizáveis no clorpirifós, análises teóricas sugerem que a eventual protonação do átomo de nitrogênio presente na estrutura piridínica ocorreria apenas em condições de pH extremamente ácido ($\text{pH} < 0$), situação raramente encontrada em sistemas ambientais ou biológicos. Esta característica reforça a necessidade de validação experimental ou consulta à literatura especializada para confirmação definitiva das propriedades de ionização deste pesticida organofosforado.

2.3.1.1 Malathion

O Malathion, (R,S) – dietil - 2 - [(dimetoxifosforotioil) sulfanil] butanodioato, é um composto da classe dos organofosforados quiral, amplamente empregado como agente de controle de insetos prejudiciais, como mosquitos (Velkoska-Markovska; Petanovska-Ilievska, 2022). Estudos evidenciam a importância da quiralidade molecular neste composto, destacando o enantiômero R-malathion como a forma biologicamente ativa. Propõe-se, portanto, uma abordagem sustentável para reduzir o impacto ambiental desse pesticida, baseada na resolução da mistura racêmica comercial para isolar o enantiômero ativo em sua forma pura. Adicionalmente, o enantiômero indesejado pode ser reciclado por meio de processos de racemização. Essa investigação assume elevada relevância científica e ambiental, uma vez que os estereoisômeros apresentam disparidades significativas em suas atividades biológicas, incluindo toxicidade e comportamento ambiental. (Singh; Kaur; Singh, 2014; Velkoska-Markovska; Petanovska-Ilievska, 2022).

Na prática agrícola, o malathion é utilizado para o controle de insetos sugadores e mastigadores de alimentos, insetos e parasitas animais. Adicionalmente, é utilizado para combater doenças transmitidas por insetos vetores, como malária, dengue e febre amarela (Velkoska-Markovska; Petanovska-Ilievska, 2022).

2.3.1.2 Disulfoton

O Disulfoton, quimicamente denominado O,O'-Dietil S-[2-(etilsulfanil)etil] fosforoditioato, é um inseticida e acaricida organofosforado amplamente utilizado no controle de pragas em diversas culturas agrícolas. Nos Estados Unidos, cerca de 544.310,844 milhão de

quilos. Disulfoton são aplicadas anualmente nas culturas para aumentar a produtividade de plantações de algodão, tabaco, batatas e trigo (Gan; Jans, 2006).

Apesar de sua eficácia no combate às pragas, o Disulfoton é classificado como um agente neurotóxico e considerado uma potencial arma de guerra devido à sua alta toxicidade para seres humanos e animais aquáticos. Seu mecanismo de ação está associado à inibição da acetilcolinesterase, uma enzima essencial para o funcionamento dos sistemas nervosos central e periférico. A inibição dessa enzima leva ao acúmulo de acetilcolina, causando espasmos musculares e comprometendo funções vitais (Qadar *et al.*, 2019).

Quando grandes volumes de Disulfoton são aplicados nas plantações, existe um risco significativo de percolação para águas superficiais e subterrâneas, resultando na contaminação ambiental tanto pelo composto original quanto por seus metabólitos ao longo do tempo. Esse cenário eleva as preocupações com os impactos ambientais, especialmente em ecossistemas aquáticos vulneráveis (Qadar *et al.*, 2019).

A exposição humana ao Disulfoton ocorre principalmente por meio de contato dérmico e inalação, com rápida absorção e distribuição do composto pelos órgãos e tecidos através da corrente sanguínea (Qadar *et al.*, 2019).

2.3.1.3 Clorpirifós

O clorpirifós, quimicamente denominado O,O-dietil-O-(3,5,6-tricloro-2-piridinil) fosforotionato, é um inseticida organofosforado amplamente utilizado desde sua introdução no mercado, sendo desenvolvido pela Dow Chemical Company e lançado como inseticida em 1966 (Sud *et al.*, 2020; Sradha *et al.*, 2022). Graças às suas propriedades inseticidas e acaricidas, o clorpirifós foi amplamente empregado no controle de pragas tanto em contextos agrícolas quanto não agrícolas (Sradha *et al.*, 2022).

Inicialmente, o composto ganhou popularidade nos Estados Unidos e em outros países, tornando-se uma solução eficaz para o manejo de pragas em culturas como milho, nozes, soja e plantas cítricas (Sradha *et al.*, 2022; Varghese *et al.*, 2020). Além do uso agrícola, o clorpirifós foi aplicado em ambientes internos, estruturas e como mosquitocida. No setor pecuário, sua aplicação ocorreu por meio de etiquetas auriculares impregnadas, utilizadas para o controle de parasitas em gado (Sud *et al.*, 2020).

Durante a década de 1990, as vendas de clorpirifós atingiram seu auge, consolidando-o como um dos principais inseticidas no mercado global. Em 2007, tornou-se o ingrediente ativo mais amplamente utilizado em inseticidas organofosforados. No entanto, ao longo dos anos,

preocupações crescentes sobre os impactos ambientais e os riscos à saúde humana resultaram em proibições de seu uso agrícola em diversos países, incluindo na União Europeia (Sradha *et al.*, 2022).

A contaminação por clorpirifós tornou-se uma questão crítica devido à sua comprovada toxicidade. Relatórios científicos apontam que esse produto químico pode afetar todos os sistemas do corpo em mamíferos, evidenciando seu elevado potencial tóxico (John; Shaik, 2015; Varghese *et al.*, 2020). Embora muitos países tenham restringido ou banido o uso do clorpirifós em aplicações específicas, novos mercados ainda são explorados por produtores. Como consequência, mesmo com a retirada do produto de usos domésticos e industriais, sua produção e consumo continuam a crescer anualmente.

Esse cenário gera preocupações constantes em relação aos impactos tóxicos do clorpirifós sobre seres humanos, animais e os diferentes compartimentos ambientais, como solo e água, ampliando a necessidade de monitoramento e de políticas mais rigorosas para mitigar seus efeitos (Varghese *et al.*, 2020).

2.4 EXTRAÇÃO EM FASE SÓLIDA -SPE

Dada a complexidade das amostras de água e os baixos níveis de concentração dos analitos, torna-se indispensável incluir uma etapa de pré-concentração antes da determinação instrumental. Na análise de multi-resíduos de pesticidas em água, a extração em fase sólida (SPE, do inglês *Solid Phase Extraction*) é amplamente utilizada como a técnica padrão de preparo de amostras (Donato *et al.*, 2015).

Reconhecida como uma das técnicas mais robustas para o preparo de amostras, a SPE destaca-se pela alta seletividade, flexibilidade de aplicação e potencial de automação (Chromacademy, 2010). Desde seu surgimento comercial no final da década de 1970, a SPE tornou-se uma ferramenta essencial para a extração de analitos em matrizes complexas, com avanços significativos em materiais e aplicações (Pico; Blasco; Font, 2004).

A primeira aplicação da SPE foi relatada por Yoshimura *et al.* (1976), em um estudo sobre a extração e concentração de metais em águas naturais. Desde então, a técnica foi aprimorada e diversificada, passando a utilizar uma ampla variedade de sorventes que possibilitam a análise de analitos com diferentes polaridades.

A SPE é amplamente empregada na extração de compostos semivoláteis e não voláteis de amostras líquidas, isolando os analitos por meio de interações específicas com uma fase

sólida, denominada sorvente. As interações podem incluir forças de dispersão (Van der Waals), interações dipolo-dipolo, ligações de hidrogênio e trocas iônicas. O mecanismo de retenção pode envolver adsorção, partição, troca iônica, entre outros. Essa versatilidade permite a remoção de interferentes ou a concentração de traços de compostos orgânicos presentes em amostras líquidas (Zini, 2016; Nascimento *et al.*, 2018).

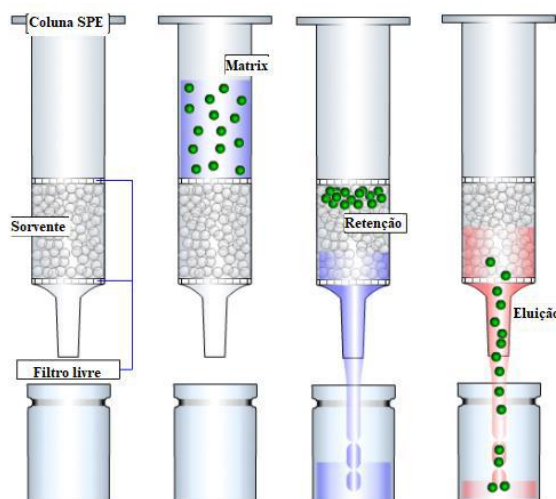
Embora os princípios fundamentais da SPE permaneçam inalterados, os avanços tecnológicos possibilitaram o uso de menores quantidades de sorvente e volumes reduzidos de eluição, tornando a técnica ainda mais eficiente e sustentável (Nascimento *et al.*, 2018; Donato *et al.*, 2015; Chromacademy, 2010).

Apesar de suas vantagens, a SPE também possui algumas limitações. Dentre elas, destacam-se o alto custo dos materiais utilizados, como cartuchos e *manifold*, a baixa reutilização dos cartuchos, dificuldades na escolha do sorvente mais adequado para determinados analitos e possíveis problemas de reprodutibilidade quando cartuchos de lotes diferentes são empregados. (Jardim, 2010; Toffoli; Lanças, 2015).

O processo de extração por SPE pode ser dividido em etapas fundamentais: o pré-tratamento da amostra, a ativação e equilíbrio do sorvente, a introdução da amostra para retenção dos analitos na fase sólida, a remoção de interferentes da matriz e, por fim, a eluição dos compostos de interesse. Essa sequência de passos resulta na concentração dos analitos e na preparação da amostra para análise instrumental (Zini, 2016).

A figura 3 sumariza as principais etapas envolvidas em uma SPE.

Figura 3 - Representação esquemática das principais etapas da extração em fase sólida (SPE): condicionamento da coluna com solvente, carregamento da amostra (matriz), retenção dos analitos (em verde) de interesse no sorvente, e eluição seletiva dos compostos retidos.



Fonte: Chromacademy (2010).

O pré-tratamento da amostra é uma etapa crucial para o sucesso da extração por SPE, e um dos fatores mais importantes a serem controlados é o pH da amostra. A interação entre analitos e sorventes pode variar significativamente dependendo da forma iônica das substâncias presentes, especialmente no caso de compostos aniônicos, que geralmente apresentam maior eficiência de extração em pHs mais ácidos (Casado; Santillo; Johnston, 2018).

Estudos realizados por Wang *et al.* (2019) demonstraram a importância do pH na eficiência da SPE para pesticidas e seus produtos de degradação em amostras de água. Utilizando uma fase HLB (hydrophilic-lipophilic balance) modificada e LC-MS para quantificação, observou-se que compostos como Ametrina, Prometon, Dimetoato, Carbendazim e Tebuconazol apresentaram máxima eficiência de extração em pHs de 3,0 a 4,5, enquanto um pH de 6,0 reduziu significativamente a adsorção. Isso foi atribuído ao aumento da hidrofobicidade desses compostos em soluções neutras, resultando em maior retenção em fases reversas.

A escolha do sorvente é uma etapa crítica na SPE, pois é necessário garantir compatibilidade com os analitos de interesse. Os sorventes mais comuns são baseados em sílica

ou polímeros. Sorventes à base de sílica apresentam grupos funcionais ligados à sua superfície, que fornecem as propriedades retentivas primárias. Exemplos incluem C18, C8 e fenil, disponíveis comercialmente (Chromacademy, 2010).

Sorventes poliméricos, por outro lado, abrangem uma ampla gama de polaridades e são amplamente utilizados. Copolímeros de estireno-divinilbenzeno, frequentemente modificados para criar propriedades de troca iônica, estão entre os mais utilizados. Outros polímeros podem incorporar grupos funcionais polares, tornando-os molháveis e ampliando os mecanismos de retenção possíveis. Um exemplo é o cartucho Oasis HLB (Waters, EUA), que combina *n*-vinilpirrolidona (fase hidrofílica) e divinilbenzeno (fase lipofílica), proporcionando versatilidade para diferentes aplicações analíticas (Chromacademy, 2010).

O tamanho das partículas do sorvente utilizado na SPE tem impacto direto na velocidade do fluxo durante o processo. Partículas menores requerem maior pressão para que o fluxo seja mantido em níveis aceitáveis. Em geral, o tamanho das partículas utilizadas varia de 8 a 70 micrômetros, sendo mais comum o intervalo entre 40 e 60 micrômetros. Além disso, o tamanho dos poros das partículas é um fator crítico, já que sorventes com pequenas porosidades (como 60 Ångströms) oferecem maior área superficial, aumentando a capacidade de retenção dos analitos (Chromacademy, 2010).

A ativação do cartucho é uma etapa essencial para o condicionamento do sorvente com o solvente apropriado. Isso ajusta as interações entre o solvente da amostra e o sorvente, otimizando a retenção dos analitos. Para maior eficiência, recomenda-se que o solvente utilizado na ativação seja o mesmo empregado na eluição dos analitos. Estudos, como os de Casado, Santillo e Johnston (2018), apontaram a eficácia de solventes como acetonitrila e metanol, com preferência pelo metanol devido à sua menor toxicidade.

Após a ativação, realiza-se o equilíbrio do cartucho para simular as condições químicas da amostra e evitar alterações durante a extração. O equilíbrio adequado, como ajuste do pH, previne rupturas nos analitos e garante maior reprodutibilidade e eficiência na recuperação dos compostos de interesse (Chromacademy, 2010).

A velocidade de fluxo da amostra também é determinante para o sucesso da SPE, já que os analitos devem permanecer tempo suficiente em contato com o sorvente para permitir interações cromatográficas adequadas. Uma introdução rápida pode resultar em perdas analíticas. Para evitar esse problema, o fluxo deve ser ajustado para valores inferiores a 2 mL/min, garantindo maior eficiência e reprodutibilidade nas extrações (Chromacademy, 2010; Lanças, 2004; Nascimento *et al.*, 2018).

O solvente de lavagem é geralmente uma versão diluída do solvente de eluição. Ele deve ser suficientemente forte para remover interferentes sem eluir os analitos. Já o solvente de eluição deve ser capaz de romper completamente as interações entre os grupos funcionais do analito e do sorvente. Escolhas inadequadas podem levar a recuperações baixas ou a extrações irreprodutíveis. Estudos como os de Shamsipur *et al.* (2016) testaram diversos solventes, como acetona, THF, acetonitrila, etanol e metanol, observando que o metanol foi o mais eficaz para pesticidas apolares.

Após a eluição, se o extrato for compatível com a técnica cromatográfica empregada, ele pode ser injetado diretamente no cromatógrafo. Contudo, a etapa de secagem e ressuspensão é frequentemente utilizada para garantir maior recuperação e concentração dos analitos no extrato final (Feng *et al.*, 2022).

Por fim, estudos de otimização podem ser realizados para aprimorar parâmetros específicos, assegurando maior eficiência e confiabilidade no método desenvolvido. Esses ajustes garantem a qualidade dos resultados analíticos e a aplicabilidade do método para diferentes tipos de análises.

2.5 ESPECTROMETRIA DE MASSAS

A Espectrometria de Massas (MS) é amplamente empregada para a detecção e quantificação de compostos presentes em baixas concentrações em matrizes complexas. Essa técnica destaca-se por aumentar a sensibilidade de detecção, minimizar interferências espectrais causadas pelos componentes da matriz e fornecer uma quantidade significativa de informações estruturais sobre os analitos. Esses avanços têm sido fundamentais para aplicações em diferentes áreas, como a identificação de compostos farmacêuticos em amostras biológicas, detecção de poluentes em amostras ambientais e análise de resíduos de pesticidas em alimentos e águas ambientais. Tais aplicações têm possibilitado resultados mais precisos e confiáveis, contribuindo para o desenvolvimento científico e tecnológico (Yu, C *et al.*, 2020; Mesonzhnik, N. V. *et al.*, 2018; Pasupuleti *et al.*, 2023).

O princípio básico da espectrometria de massas baseia-se na integração de três componentes principais: fonte de íons, analisador de massas e detector. A fonte de íons converte moléculas ou átomos do analito em espécies iônicas em fase gasosa, utilizando métodos que promovem a adição ou remoção de elétrons ou prótons. Durante o processo de ionização, o excesso de energia transferida pode fragmentar a molécula, gerando padrões característicos. O

analisador de massas separa e analisa os íons com base na razão massa-carga (m/z), enquanto o detector mede, amplifica e exibe os sinais gerados, criando um espectro de massas. Essa configuração permite a análise precisa e seletiva dos íons, fornecendo informações cruciais para a identificação e quantificação dos compostos presentes na amostra (Li *et al.*, 2021).

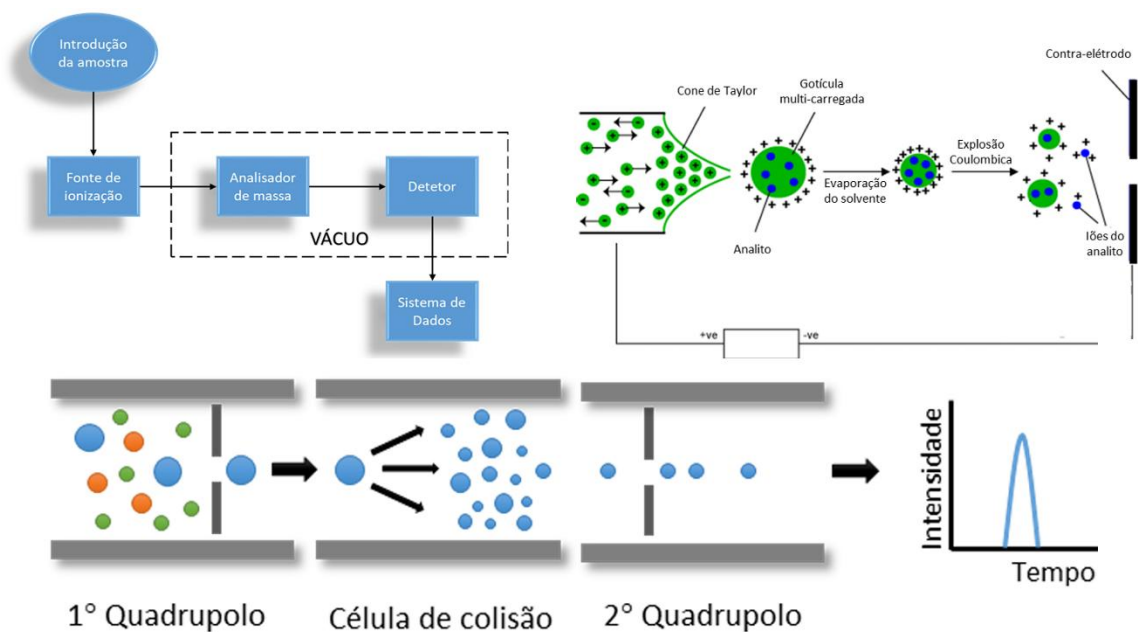
A espectrometria de massas é comumente acoplada a técnicas cromatográficas e entre as fontes de ionização mais utilizadas em sistemas de cromatografia líquida – espectrometria de massas (LC-MS), destaca-se a ionização por eletrospray. Nesse método, o líquido contendo o analito atravessa um tubo capilar de baixo fluxo e é submetido a um forte campo elétrico sob pressão atmosférica. Esse campo promove a formação de gotículas carregadas, gerando um spray composto por íons dos analitos de interesse. As gotículas passam por uma cortina de gás inerte aquecido, geralmente nitrogênio, ou por um capilar aquecido, onde o solvente é evaporado, deixando apenas os íons livres. Esses íons são então introduzidos no analisador de massas, separados de acordo com sua razão m/z e detectados, permitindo a análise qualitativa e quantitativa dos compostos na amostra (Franco *et al.*, 2016).

No que diz respeito aos analisadores de massas, há uma variedade de modelos disponíveis, e a escolha do analista depende do tipo de aplicação desejada e das características específicas da demanda. Para a análise de pesticidas, o analisador do tipo quadrupolo tem sido amplamente empregado com sucesso. Esse analisador é composto por quatro hastes dispostas simetricamente, às quais são aplicados um potencial alternado de radiofrequência sobreposto a um potencial de corrente contínua. A interação entre esses potenciais gera um campo elétrico/magnético que estabiliza os íons introduzidos axialmente no centro do quadrupolo, de acordo com sua razão massa-carga (m/z). Dependendo da intensidade e da frequência das voltagens aplicadas, diferentes valores de m/z podem ser filtrados seletivamente através do quadrupolo. Íons que são estabilizados pelo campo oscilam harmonicamente em um movimento complexo, perpendicularmente às hastes do quadrupolo, e, mantidos em posição central, conseguem atravessar o filtro de massas. Por outro lado, íons que não são estabilizados pelos potenciais aplicados oscilam de forma errática, colidindo com as hastes do quadrupolo e, conseqüentemente, não são transmitidos através do analisador (Pang *et al.*, 2021).

Para aumentar a seletividade e a sensibilidade da análise, pode-se realizar a fragmentação de íons em uma célula de colisão ou no próprio analisador, técnica conhecida como espectrometria de massas em tandem (MS/MS). Esse processo ocorre em duas etapas: na primeira, o íon precursor é selecionado, enquanto na segunda, são analisados os íons gerados a partir de sua fragmentação, com base na razão m/z . Essa abordagem é amplamente utilizada em métodos de monitoramento de reações múltiplas (MRM) ou monitoramento de reações

selecionadas (SRM, do inglês *Selected Reaction Monitoring*), permitindo uma análise altamente seletiva e robusta (Niziol *et al.*, 2020).

Figura 4 - Esquema de funcionamento do sistema de Cromatografia Líquida acoplada à Espectrometria de Massas em tandem (LC-MS/MS). O processo envolve a introdução e ionização da amostra, geração e separação dos íons no primeiro quadrupolo, fragmentação controlada na célula de colisão, análise dos fragmentos no segundo quadrupolo e detecção final, resultando em um espectro característico para identificação e quantificação dos analitos.



Fonte: Adaptado de Nisa *et al.* (2017).

3 OBJETIVOS

3.1 OBJETIVO GERAL

Desenvolver e validar um método analítico para determinação simultânea de malathion, dissulfoton e clorpirifós em amostras de águas ambientais, utilizando biossorventes produzidos a partir de resíduos de café para o preparo de amostra e pré-concentração e LC-MS/MS como técnica analítica.

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Desenvolver e validar condições cromatográficas e de detecção por LC-MS/MS para determinação simultânea de malathion, dissulfoton e clorpirifós;
- Preparar bioissorventes a partir de casca e borra de café, por meio de tratamento ácido, básico e carbonização para a adsorção dos analitos de interesse.
- Caracterizar o material selecionado por meio das técnicas FT-IR, MEV, TG, BET;
- Selecionar o melhor bioissorvente para extração e pré-concentração dos analitos de interesse;
- Otimizar as condições de extração para os analitos de interesse;
- Validar o método analítico para determinação de malathion, dissulfoton e clorpirifós em amostras de águas ambientais;
- Aplicar o método desenvolvido em amostras reais;
- Construir as isotermas de adsorção e estudar a cinética de equilíbrio do bioissorvente selecionado para malathion, disulfoton e clorpirifós.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Os reagentes e equipamentos utilizados na parte experimental deste trabalho estão detalhados a seguir.

4.1 REAGENTES E SOLUÇÕES

Os tratamentos dos resíduos de café foram realizados utilizando os reagentes ácido cítrico (GP Científica, Belo Horizonte, Brasil) e hidróxido de sódio (Synth®, Diadema, Brasil). Adicionalmente, para o pré-tratamento térmico, empregou-se uma mufla (GP científica, Belo Horizonte, Brasil).

Soluções estoque de malathion, dissulfoton e clorpirifós (todos padrões analíticos - Sigma-ALoDrich, Steinheim, Alemanha) foram preparadas na concentração de 1000 mg L⁻¹ em metanol de grau HPLC (Sigma-ALoDrich, Steinheim, Alemanha) e armazenadas sob refrigeração. Soluções com concentrações variando entre 5,0 e 250,0 µg L⁻¹ foram preparadas diariamente por diluição das soluções estoque em metanol. Metanol e ácido fórmico (Biotec, Londrina, Brasil) foram utilizados para o preparo das fases móveis.

Todas as soluções aquosas foram preparadas com água ultrapura, a partir de um sistema de purificação de água Milli-Q (resistividade de 18,2 M Ω cm) (Millipore, Bedford, EUA).

4.2 OBTENÇÃO DOS BIOSSORVENTES

Inicialmente, tanto a casca de café, obtida por doação do Instituto Federal de Machado, quanto a borra obtida de doação de consumidores (diferentes marcas), foram lavadas em água destilada à 90°C, até que a água da lavagem estivesse límpida, para a remoção de compostos residuais e foram secas em estufa a 80°C por 48 horas. A casca de café foi triturada em moinho de facas após a secagem.

Uma parte dos resíduos foi submetida ao processo de carbonização. Para tal, 100 g de cada material foi tratado termicamente em mufla a 500°C, a fim de promover a combustão do resíduo. Os adsorventes produzidos foram peneirados e separados.

Outra parte dos resíduos foi submetida ao pré-tratamento químico. A primeira estratégia abordada foi o tratamento com NaOH. Para tal, 50 g de borra lavada e seca ou 50g da casca lavada, seca e triturada foram colocados em contato com 200 mL de solução de NaOH 1,0

mol/L por 2 horas, sob agitação. Após este processo, o material foi lavado, sob filtração à vácuo, com água destilada até pH neutro e seco em estufa à 80°C durante 24 horas. O objetivo deste tratamento é a incorporação de grupamentos hidroxila aos adsorventes.

Por fim, 30 g das cascas e borra previamente lavados e secos foram colocados em contato com 200 mL de solução de ácido cítrico 0,6mol/L, sob agitação. Essas suspensões foram aquecidas a 60°C por 12 horas e, em seguida, a temperatura foi aumentada até 100°C até a secura quase completa. Posteriormente, os biossorventes foram lavados com água destilada para eliminar o excesso de ácido cítrico não ligado covalentemente à superfície do biossorvente, até pH neutro. Este processo tem como finalidade funcionalizar a superfície dos materiais com grupamentos carboxílicos.

4.3 CARACTERIZAÇÃO DOS ADSORVENTES

4.3.1 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier

As análises no infravermelho para os materiais foram realizadas em um espectrômetro de infravermelho com transformada de Fourier-FT-IR (modelo Affinity-1S, Shimadzu®) com resolução espectral de 4 cm⁻¹, localizado no Núcleo de controle de qualidade (NCQ), UNIFAL-MG. Os espectros monitoraram a faixa de 4000 a 400 cm⁻¹ (32 scans). Foi utilizado o método de pastilhamento com KBr para melhorar as resoluções dos picos do espectro, utilizando cerca de 1% de massa de sorvente.

4.3.2 Análise Termogravimétrica

Para as análises termogravimétricas utilizou-se um analisador termogravimétrico modelo SDT Q600 (TA Instruments, New Castle, EUA), localizado no Laboratório Interdisciplinar de Química (LabIQ). A massa das amostras foi de aproximadamente 10 a 15 mg (colocadas em cadinho aberto) e foram submetidas a uma variação de temperatura de 25 a 1100 °C, sob fluxo de nitrogênio de 100 mL min⁻¹. A massa das amostras foi continuamente mensurada em função da taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹. Com os resultados obtidos, curvas de decaimento de massa e curvas da primeira derivada (DTG) (µg min⁻¹) em função da temperatura foram construídas.

4.3.3 Análise da área superficial, porosidade, volume e tamanho dos poros

A caracterização textural dos materiais foi realizada por meio de isotermas de adsorção de N₂ a 77 K, em equipamento Micromeritics, modelo ASAP 2020 (Norcross, GA, EUA), localizado Central de Analítica (Unifal-MG, Poços de Caldas). A área de superfície foi determinada pela equação de Brunauer–Emmett–Teller (BET), e o volume de poros foi medido em P/P₀ = 0,90 pelo método t-plot. Uma massa de aproximadamente 110 mg da amostra de cada material separadamente foi previamente desgaseificada a 393 K durante a noite, antes de ser submetida à análise. A técnica do BET, é extensivamente utilizada para a caracterização de materiais, pois fornece informações valiosas sobre a capacidade de adsorção, estrutura porosa e propriedades específicas dos materiais em estudo, explorando as interações entre o gás e as superfícies do material.

4.3.4 Microscopia eletrônica de varredura

As microscopias eletrônicas de varredura (MEV) foram realizadas na Universidade Federal de São Carlos (UFSCar), utilizando um Microscópio Philips XL-30, MEV-FEG (FieLoD Emission Gun). O equipamento foi configurado para operar a 10 a 25 keV, spot 4 e distância de 5 mm. Para a preparação das amostras, uma pequena quantidade de pó foi adicionada em um tubo de eppendorf contendo 2 mL de isopropanol. Essas amostras foram então colocadas em um banho de ultrassom por 10 minutos para desagregar as partículas. Posteriormente, utilizando uma micropipeta, uma gota da suspensão foi depositada sobre um substrato de silício com área de 5 mm x 5 mm, previamente colado no suporte utilizando fita dupla face de carbono. Antes da análise, as amostras foram secas em uma estufa a 40 °C por 12 horas.

4.3.4 Potencial Zeta

Para as análises de potencial zeta, foram preparadas suspensões do material borra de café acidificada (BCA) em concentração de 5 mg mL⁻¹ em água Mili-Q. Para promover melhor dispersão, as suspensões foram levadas ao banho de ultrassom por 30 minutos antes das medições. Posteriormente, alíquotas de 0,2 mL dessas suspensões foram transferidas para 10 mL de solução tampão fosfato 0,020 mol L⁻¹, ajustadas em diferentes valores de pH na faixa de 3 a 10. As medidas de potencial zeta foram realizadas em um analisador de partículas Zetasizer Nano ZS (Malvern Instruments, Reino Unido), disponível no Laboratório de Pesquisa em Sistemas de Liberação de Fármacos da Unifal-MG.

4.4 CINÉTICA E ISOTERMA DE ADSORÇÃO

O processo pelo qual moléculas/íons de uma substância se acumulam em uma interface é conhecido por adsorção. Os dados obtidos para cinética de adsorção indicam o tempo necessário para que ocorra o equilíbrio entre o sorvente e analito, enquanto as isotermas são usadas para avaliar a adsorção do material em um tempo e temperatura constantes (Brito *et al.*, 2003).

Para a realização da cinética de adsorção, foi preparada uma solução em metanol contendo malathion, dissulfoton e clorpirifós na concentração de $100 \mu\text{g L}^{-1}$. Os tempos selecionados foram 0,25; 0,50; 0,75; 1,00; 5,00; 10,00; 20,00; 30,00 minutos, utilizando 25 mg de BCA. Para o procedimento, foram pipetados 10 mL da solução contendo os pesticidas sobre o material e colocados sob agitação, a 1000 rpm, nos períodos estipulados. Dado o tempo, as soluções foram filtradas com o auxílio de um manifold, para separar o material do sobrenadante. As leituras foram feitas no LC-MS/MS para a determinação da concentração dos pesticidas na solução remanescente. Todos os resultados foram tratados segundo os modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem, quimissorção (Elovich) e ordem fracionária, plotados no modo não-linear, usando o software OriginPro 8.5 (OriginLab®, Reino Unido).

As isotermas de adsorção foram construídas utilizando soluções preparadas em metanol de malathion, dissulfoton e clorpirifós e 25 mg de BCA. As concentrações avaliadas foram: 100,00; 250,00; 500,00; 1000,00; 3000,00; 5000,00; 8000,00; 10000,00. 20000,00 $\mu\text{g L}^{-1}$, sendo avaliadas em triplicata. Foram pipetados 10 mL das soluções de pesticidas, nas concentrações supracitadas, em tubos de ensaio contendo o material e deixados sob agitação a 1000 rpm, durante 1 minuto. Dado o tempo, as soluções foram filtradas para separação do material e, posteriormente, o sobrenadante foi recolhido e filtrado. O filtrado foi analisado por LC-MS/MS. Todos os resultados foram tratados segundo os modelos de isoterma Langmuir, Freundlich, Sips, Khan, Toth e Redlich Peterson, plotados no modo não-linear, usando o Software OriginPro 8.5 (OriginLab®, Reino Unido).

4.5 ESCOLHA DO SORVENTE A PARTIR DE TESTES DE RECUPERAÇÃO DOS ANALITOS

A seleção do sorvente ideal para a extração de analitos em SPE foi baseada na avaliação de oito materiais distintos, todos derivados de resíduos de café: casca e borra sem tratamento (CC e BC), casca e borra carbonizadas (CCC e BCC), casca e borra submetidas ao tratamento ácido (CCA e BCA) e casca e borra submetidos ao tratamento básico (CCB BCB).

No experimento, foram utilizados 5 mg de biossorvente, empacotados em cartucho de SPE, e 5 mL da amostra, sem a realização do ajuste de pH, à 1mg L⁻¹. Foi utilizado metanol + 0,1% de ácido fórmico como eluente no volume de 0,5 mL. Foi utilizado bomba à vácuo acoplado ao manifold para as extrações. Os ensaios foram conduzidos em duplicata, utilizando o mesmo cartucho para cada réplica e um branco após as extrações, garantindo a reprodutibilidade dos resultados. A seleção do biossorvente mais adequado foi realizada com base na resposta múltipla (RM), sendo escolhido aquele que apresentou o maior valor dessa métrica. Além disso, as áreas obtidas nas análises foram consideradas como critério adicional para a escolha do material mais eficiente. A equação 1 demonstra como foi realizado o cálculo da Resposta Múltipla.

$$\frac{x}{\text{maior área}} + \frac{y}{\text{maior área}} + \frac{z}{\text{maior área}} = R$$

Onde x, y e z representam as áreas dos analitos de interesse (malathion, disulfoton e clorpirifós) obtidas para cada material, enquanto os denominadores correspondem aos maiores valores de área obtidos para cada um desses compostos.

4.6 OTIMIZAÇÃO DAS CONDIÇÕES DE ANÁLISE

Inicialmente, foram otimizados os parâmetros de espectrometria de massas *tandem* (MS/MS) para a detecção dos íons dos analitos, seguidos da otimização dos parâmetros cromatográficos e pôr fim a otimização dos parâmetros de extração.

4.6.1 Otimização das condições MS/MS

As análises foram conduzidas em um cromatógrafo líquido acoplado a espectrômetro de massas tandem (LC-MS/MS 8030, Shimadzu®, Kyoto, Japão), equipado com um analisador triplo quadrupolo e uma fonte de ionização por electrospray (ESI).

A otimização dos parâmetros MS/MS foi realizada por meio da injeção direta de soluções padrão dos analitos, na concentração de $1,0 \mu\text{g L}^{-1}$. A fase móvel utilizada foi uma solução de MeOH com 1% de ácido fórmico e água na proporção 80:20, seguindo trabalhos presentes na literatura onde foram determinados pesticidas por LC-MS/MS (Elbaz *et al.*, 2023; Azar *et al.*, 2022). A vazão foi de $0,4 \text{ mL min}^{-1}$ durante a análise. O volume de injeção foi 20 μL . Todas as análises foram realizadas na ausência de uma coluna cromatográfica.

Os parâmetros específicos de cada analito, como as transições m/z , a voltagem do cone e a energia de colisão, foram ajustados manualmente para aumentar a intensidade do sinal analítico. Os demais parâmetros de operação também foram ajustados como as temperaturas da interface e do bloco de aquecimento e as taxas de fluxo dos gases de nebulização e secagem. Os arquivos de dados foram adquiridos utilizando o programa de software LabSolutions®.

4.7 OTIMIZAÇÃO DO SISTEMA DE EXTRAÇÃO EM FASE SÓLIDA (SPE) PARA A ANÁLISE DE RESÍDUOS DE AGROTÓXICOS EM ÁGUA

Inicialmente 5 mg de cada bioissorvente obtido por diferentes tratamentos foram empacotados em cartuchos de SPE de polipropileno, individualmente. Para a realização das extrações, foi utilizada bomba de vácuo (Primatec, Itu, São Paulo, Brasil), acoplada a um Manifold (PrepSep 12-Port Vacuum Manifold, São Paulo, Brasil).

4.7.1 Condições do método de extração/concentração

Primeiramente, alguns variáveis do processo de extração foram previamente definidos de acordo com as características da matriz, dos analitos analisados e dados disponíveis na literatura. As condições iniciais de análise serão descritas a seguir.

Inicialmente, os cartuchos foram submetidos a etapa de condicionamento através da utilização de 1 mL de água ultrapura. Nessa etapa os cartuchos são equilibrados para receber a amostra.

A amostra foi filtrada utilizando membranas 0,28 μm . Inicialmente optou-se por trabalhar com amostras sem ajuste de pH. O volume de amostra foi de 5 mL inicialmente, em águas coletadas na região de alfenas.

A vazão dos cartuchos foi controlada por meio das válvulas do próprio dispositivo manifold. Adotou-se uma vazão de percolação de 1 ml min^{-1} .

Por fim, 0,5 mL de metanol foram usados para eluir os analitos. Em seguida foi feita a filtragem do solvente utilizando filtros de PTFE 0,45 μm .

4.7.2 Otimização das condições de extração utilizando o planejamento fatorial fracionário 2^{5-1}

Neste trabalho, optou-se por realizar a otimização da extração por meio do planejamento fatorial fracionário, para cinco variáveis (2^{5-1}), sendo elas: pH de condicionamento, pH da amostra, massa de biossorvente, volume de amostra e volume de eluente. O condicionamento foi feito com água Mili-Q e o eluente escolhido, com base nas propriedades físico-químicas dos analitos, foi o metanol. Uma solução de ácido fórmico (10%) e de hidróxido de amônio (0,1 mol L^{-1}) foram usados no ajuste dos pHs.

Inicialmente foi obtida a matriz com os valores codificados superiores (1) e inferiores (-1). Além disso, realizou-se em triplicata um experimento no ponto central (0). A matriz codificada dos experimentos é demonstrada na Tabela 2.

Os extratos obtidos foram avaliados por LC-MS/MS sob as condições descritas no item 4.5.1.

Tabela 2 - Valores reais e codificados do planejamento fatorial fracionário.

(continua)

Experimentos	pH condicionamento	pH amostra	Massa (mg)	Volume de amostra
1	3 (-1)	3 (-1)	25 (-1)	1 (-1)
2	11 (1)	3 (-1)	25 (-1)	1 (-1)
3	3 (-1)	11 (1)	25 (-1)	1 (-1)
4	11 (1)	11 (1)	25 (-1)	1 (-1)
5	3 (-1)	3 (-1)	200 (1)	1 (-1)
6	11 (1)	3 (-1)	200 (1)	1 (-1)
7	3 (-1)	11 (1)	200 (1)	1 (-1)
8	11 (1)	11 (1)	200 (1)	1 (-1)

Tabela 2 - Valores reais e codificados do planejamento fatorial fracionário.

Experimentos	pH condicionamento	pH amostra	(conclusão)	
			Massa (mg)	Volume de amostra
9	3 (-1)	3 (-1)	25 (-1)	10 (1)
10	11 (1)	3 (-1)	25 (-1)	10 (1)
11	3 (-1)	11 (1)	25 (-1)	10 (1)
12	11 (1)	11 (1)	25 (-1)	10 (1)
13	3 (-1)	3 (-1)	200 (1)	10 (1)
14	11 (1)	3 (-1)	200 (1)	10 (1)
15	3 (-1)	11 (1)	200 (1)	10 (1)
16	11 (1)	11 (1)	200 (1)	10 (1)
17	7 (0)	7 (0)	100 (0)	5 (0)
18	7 (0)	7 (0)	100 (0)	5 (0)
19	7 (0)	7 (0)	100 (0)	5 (0)

Fonte: Do autor.

Nota: entre parêntese estão os valores codificados

4.7.2 Avaliação da etapa de limpeza na extração

Com o objetivo de melhorar a detecção e reduzir possíveis interferências, foi avaliada uma etapa de limpeza após a passagem da amostra pelo cartucho e antes da eluição com metanol. Para essa etapa, utilizou-se 1 mL de água Milli-Q, que foi percolada pelo cartucho antes da adição de 0,5 mL de metanol. Os extratos obtidos foram analisados por LC-MS/MS.

4.7.3 Avaliação do efeito de memória

Com o objetivo de se avaliar o efeito de memória, foi avaliada uma etapa de lavagem dos cartuchos. Assim, dez extrações consecutivas foram realizadas após cada uma delas, 1 mL de uma solução de metanol acidificada com 0,1% de ácido fórmico foi percolada pelo cartucho antes da extração subsequente. Os extratos obtidos foram analisados por LC-MS/MS.

4.8 VALIDAÇÃO ANALÍTICA

4.8.1 Linearidade

Os parâmetros avaliados estão em conformidade com as diretrizes para controle analítico de qualidade de procedimentos de validação de métodos para análise de resíduos de pesticidas da União Europeia SANTE/12830/2020⁹³.

Para avaliar a linearidade do método, foram construídas curvas analíticas em sextuplicata de cada concentração para malathion, disulfoton e clorpirifós. As concentrações avaliadas foram: para o malathion 5,0; 10,0; 50,0; 100,0; 150,0 e 250,0 $\mu\text{g L}^{-1}$, e para o disulfoton e clorpirifós 25,0; 50,0; 75,0; 100,0; 150,0 e 250,0 $\mu\text{g L}^{-1}$ adicionados na matriz, que foi águas coletas na região de Alfenas, incluindo poços artesianos e a represa de furnas. O critério adotado para a definição das faixas lineares consistiu em posicionar o limite máximo permitido aproximadamente no ponto central dessas faixas.

Por meio da regressão linear, determinou-se a equação da reta e o coeficiente de correlação (r). A linearidade do método foi considerada adequada quando o valor de r obtido a partir das curvas admitidas fosse maior ou igual a 0,99. Embora este não seja o único critério para se avaliar a linearidade, indica uma forte correlação entre as concentrações dos analitos e as áreas como resposta do sinal analítico.

4.8.2 Precisão e exatidão

A precisão e a exatidão do método intra-ensaio (no mesmo dia) e inter-ensaio (em dias consecutivos) foram avaliadas em sextuplicata ($n=6$), utilizando amostras água enriquecidas com os pesticidas em concentrações de 5,0; 100,0 e 250,0 $\mu\text{g L}^{-1}$ para o malathion e 25,0; 100,0 e 250,0 $\mu\text{g L}^{-1}$ para o disulfoton e clorpirifós

A precisão do método foi avaliada através do cálculo do coeficiente de variação (CV) (Equação 2), enquanto a exatidão foi determinada utilizando o Erro Padrão Relativo (EPR, Equação 3). O método foi considerado preciso e exato quando os valores de CV e EPR foram inferiores ou iguais a 20% para o limite de quantificação (LoQ) e menores que 15% para as demais concentrações avaliadas. Esses critérios rigorosos asseguram que as medições realizadas são confiáveis e estão dentro de faixas aceitáveis de erro, garantindo a precisão e a exatidão das análises.

$$\text{Equação (2): } CV = \left(\frac{\text{Desvio Padrão}}{\text{Concentração média experimental}} \right) \times 100\%$$

$$\text{Equação (3): } EPR = \left(\frac{\text{Concentração média experimental} - \text{Valor nominal}}{\text{Valor nominal}} \right) \times 100\%$$

4.8.3 Limites de quantificação e detecção

O limite de quantificação (LoQ) é uma medida que representa a menor concentração de analito que pode ser medida com exatidão e precisão aceitáveis pelo método analítico. Normalmente, o LoQ é determinado a partir do padrão de calibração com a menor concentração e é utilizado para determinar a menor quantidade de analito que o método é capaz de quantificar com confiabilidade, garantindo resultados precisos e confiáveis. Nesse trabalho, o LoQ foi determinado como a menor concentração quantificada com precisão e exatidão adequadas.

Por outro lado, o limite de detecção (LoD) corresponde à menor quantidade de analito que pode ser detectada pelo método, mas não necessariamente quantificada com precisão. O LoD representa o nível de concentração em que o sinal analítico é distinguível do ruído, porém, não é suficientemente preciso e exato para ser quantificado com a mesma confiabilidade do LoQ. Nesse trabalho, o LoD foi calculado a partir da relação sinal/ruído, sendo estipulado como três vezes o valor dessa relação.

Ambos, LoQ e LoD, são parâmetros importantes na validação de métodos analíticos, pois definem a capacidade do método de detectar e quantificar baixas concentrações de analitos.

4.9 EFEITO DE MATRIZ

A presença de efeito matriz no método foi avaliada a partir da construção de curvas analíticas para o malathion, clorpirifós e disulfoton preparadas com soluções do padrão em solvente e nos extratos da matriz. Qualitativamente, avaliou-se a sobreposição das retas obtidas pela regressão linear das curvas analíticas. Quantitativamente, o efeito matriz foi determinado pela Equação 4.

$$EM(\%) = \frac{S_{extrato} - S_{solvente}}{S_{solvente}} \times 100$$

Onde: $S_{solvente}$ se refere ao coeficiente angular da curva preparada a partir dos padrões dos pesticidas dissolvido em solvente; $S_{extrato}$ se refere ao coeficiente angular da curva preparada a partir dos padrões de pesticidas no extrato da matriz

4.10 ANÁLISE EM AMOSTRAS REAIS

Após otimização e validação, o método desenvolvido, este foi aplicado na análise de cinco amostras de águas ambientais coletadas na região de Alfenas-MG, Brasil, incluindo poços artesianos e a represa de Furnas. Após a coleta, as amostras foram cuidadosamente filtradas, acondicionadas em frascos de vidro âmbar de 100,0 mL e armazenadas sob refrigeração até o momento da análise. Antes da análise, o pH da amostra foi ajustado para pH 3,0 com ácido fórmico ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$).

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Nessa sessão serão expostos todos os resultados obtidos até o momento com as devidas discussões.

5.1 PRÉ-TRATAMENTO E CARACTERIZAÇÃO DOS ADSORVENTES

5.1.1 Espectroscopia no infravermelho

A caracterização dos materiais foi feita inicialmente por espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR), a fim identificar grupos funcionais presentes na casca e borra dos biossorventes. O primeiro material avaliado foi a casca de café sem tratamento. Os resultados podem ser observados na figura 5. De acordo com a literatura, biomassas lignocelulósicas apresentam bandas características em 3348 cm^{-1} (vibrações de estiramento de OH em celulose, hemicelulose e lignina), 2916 cm^{-1} (vibrações de estiramento de ligações CH alifáticas em celulose, hemicelulose e lignina), 1735 e 1650 cm^{-1} (vibrações de estiramento C=O em hemicelulose e lignina), 1443 cm^{-1} (dobramento C-H nos grupos $-\text{OCH}_3$ de hemicelulose e lignina), 1257 cm^{-1} (vibrações de estiramento de ligações de CO na lignina) e 1051 cm^{-1} (vibrações de estiramento de COC de celulose e hemicelulose). (Poyilil *et al.*, 2021; Ronix *et al.*, 2017; Deivasigamani *et al.*, 2023). Todas essas bandas foram observadas no espectro proveniente da análise da casca sem tratamento e as bandas foram sumarizadas em uma tabela (tabela 3) para melhor compreensão.

Tabela 3 - Bandas FT-IR

Bandas (cm^{-1})	Características
3348	Vibrações de estiramento de OH em celulose, hemicelulose e lignina
2916	vibrações de estiramento CH alifática em celulose, hemicelulose e lignina
1735 e 1650	vibrações de estiramento C=O em hemicelulose e lignina
1443	dobramento C-H no grupos $-\text{OCH}_3$ de hemicelulose e lignina

(continua)

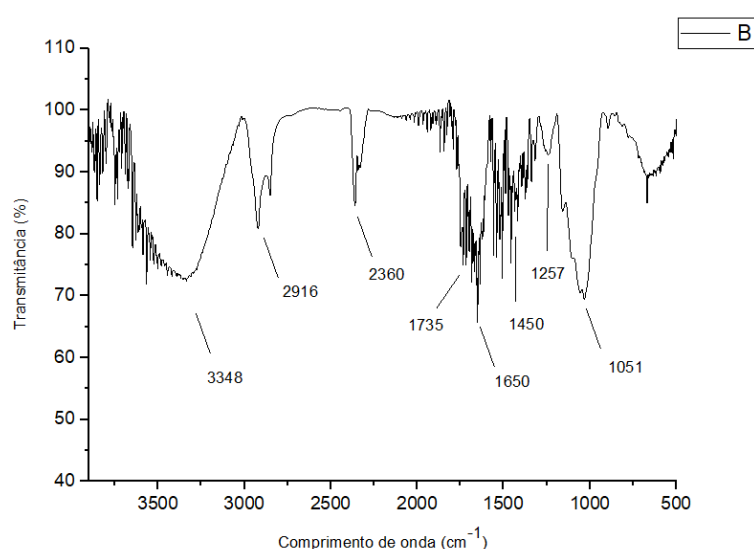
Tabela 3 - Bandas FT-IR

Bandas (cm ⁻¹)	Características
1257	vibrações de estiramento de ligações de CO na lignina
1051	vibrações de estiramento COC de celulose e hemicelulose

(conclusão)

Fonte: Do autor.

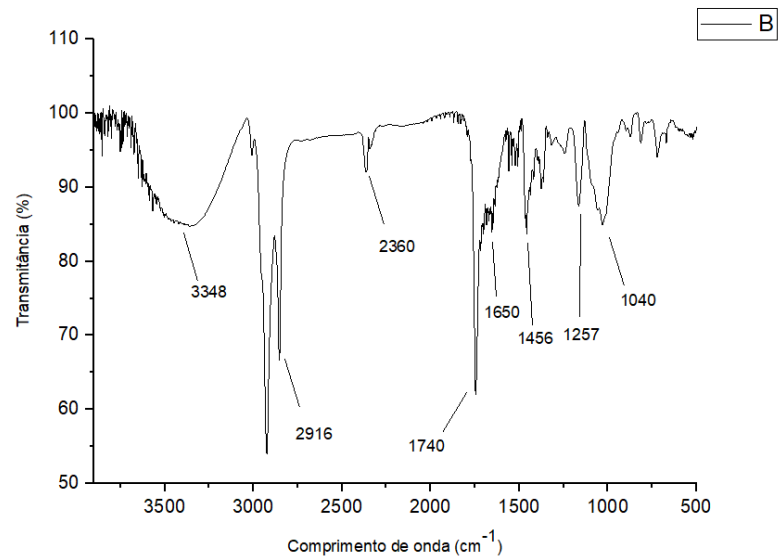
Figura 5 - FT-IR da casca de café



Fonte: Do autor.

Concomitantemente, realizou a espectroscopia FTIR da borra de café sem tratamento com o objetivo de identificar os grupos funcionais presentes. O espectro obtido pode ser observado na figura 5. Foram observadas bandas em 3348 cm⁻¹ (vibrações de estiramento de OH em celulose, hemicelulose e lignina), 2916 cm⁻¹ (vibrações de estiramento de ligações CH alifáticas em celulose, hemicelulose e lignina), 1740 e 1650 cm⁻¹ (vibrações de estiramento C=O em hemicelulose e lignina), 1456 cm⁻¹ (dobramento CH nos grupos -OCH₃ de hemicelulose e lignina), 1257 cm⁻¹ (vibrações de estiramento de ligações de CO na lignina) e 1040 cm⁻¹ (vibrações de estiramento de COC de celulose e hemicelulose) (Poyilil *et al.*, 2021; Ronix *et al.*, 2017; Deivasigamani *et al.*, 2023; Milankovic *et al.*, 2023).

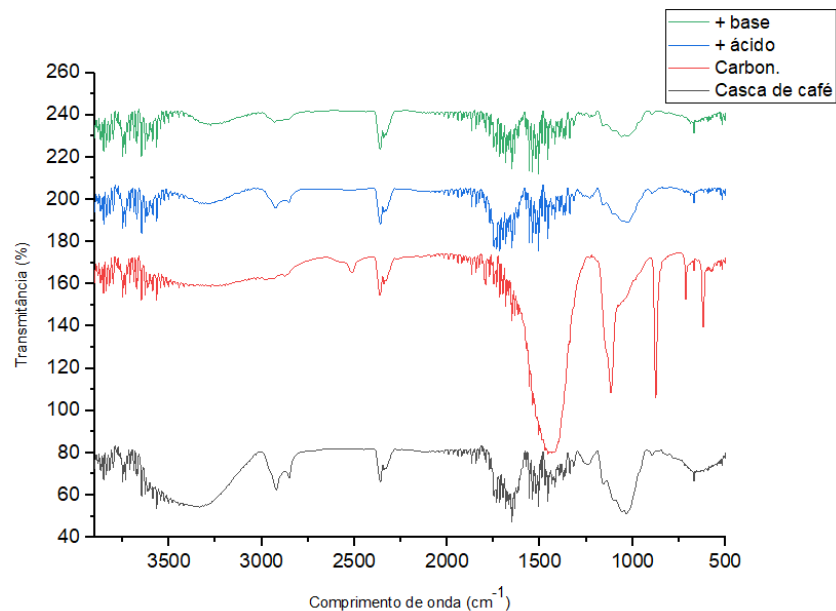
Figura 6 - FT-IR da borra de café



Fonte: Do autor.

Realizada a identificação dos grupos funcionais nos resíduos de café sem tratamento, prosseguiu-se com a análise dos biossorventes após a carbonização, tratamento com ácido cítrico e tratamento com hidróxido de sódio. As figuras 7 e 8 trazem uma comparação dos espectros obtidos antes e após os tratamentos, da casca de café e da borra de café.

Figura 7 - FT-IR da casca de café e respectivos tratamentos.

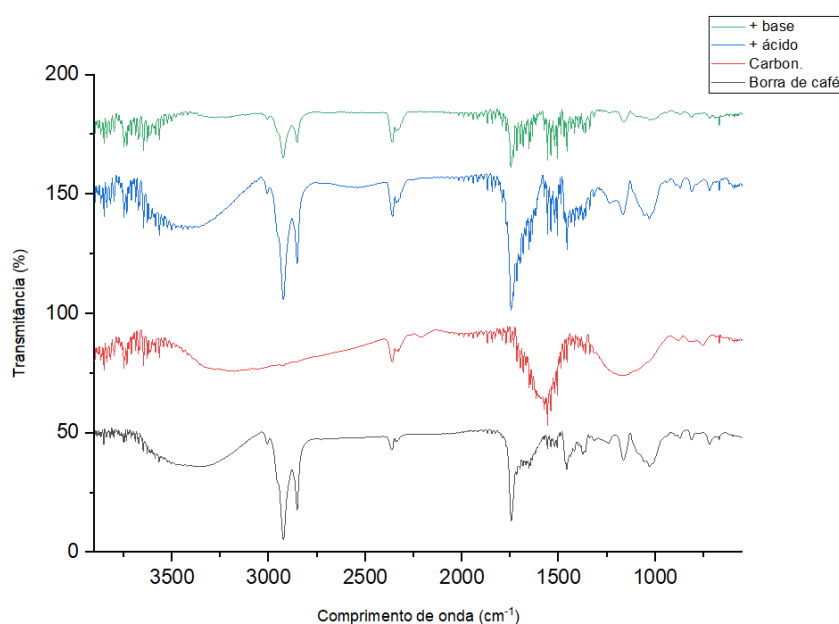


Fonte: Do autor.

A linha preta refere-se à casca de café sem tratamento e nela pode-se observar bandas características em 3348 cm⁻¹ (vibrações de estiramento de OH em celulose, hemicelulose e lignina), 2916 cm⁻¹ (vibrações de estiramento de ligações CH alifáticas em celulose,

hemicelulose e lignina), 1735 e 1650 cm^{-1} (vibrações de estiramento C=O em hemicelulose e lignina), 1443 cm^{-1} (dobramento C-H nos grupos $-\text{OCH}_3$ de hemicelulose e lignina), 1257 cm^{-1} (vibrações de estiramento de ligações de CO na lignina) e 1051 cm^{-1} (vibrações de estiramento de COC de celulose e hemicelulose). (Poyilil *et al.*, 2021; Ronix *et al.*, 2017; Deivasigamani *et al.*, 2023).

Figura 8 - FT-IR da borra de café e respectivos tratamentos.



Fonte: Do autor.

A linha preta refere-se à borra de café sem tratamento e nela pode-se observar bandas características em 3348 cm^{-1} (vibrações de estiramento de OH em celulose, hemicelulose e lignina), 2916 cm^{-1} (vibrações de estiramento de ligações CH alifáticas em celulose, hemicelulose e lignina), 1735 e 1650 cm^{-1} (vibrações de estiramento C=O em hemicelulose e lignina), 1443 cm^{-1} (dobramento C-H nos grupos $-\text{OCH}_3$ de hemicelulose e lignina), 1257 cm^{-1} (vibrações de estiramento de ligações de CO na lignina) e 1051 cm^{-1} (vibrações de estiramento de COC de celulose e hemicelulose). (Poyilil *et al.*, 2021; Ronix *et al.*, 2017; Deivasigamani *et al.*, 2023).

Em relação à casca de café, os tratamentos ácido e básico geraram resultados semelhantes, evidenciados pela redução das bandas nas regiões de 1000 cm^{-1} e 3000 cm^{-1} . A banda em 1000 cm^{-1} , atribuída ao estiramento C-O-C, é característica das ligações glicosídicas presentes na celulose e hemicelulose. A diminuição dessa banda sugere a degradação ou quebra

parcial dessas ligações, provavelmente devido à ação hidrolítica dos tratamentos ácido e básico, que promovem a degradação das macromoléculas de celulose e hemicelulose. Além disso, a região entre 2900 cm^{-1} e 3500 cm^{-1} , que inclui tanto o estiramento C-H alifático (aproximadamente 2925 cm^{-1}) quanto o estiramento O-H (aproximadamente 3348 cm^{-1}), também sofreu uma redução significativa. Essa diminuição pode estar relacionada à remoção ou degradação dos grupos hidroxila (O-H) e alifáticos (C-H), os quais são suscetíveis a alterações em condições ácidas ou básicas, com a possível quebra de cadeias poliméricas ou eliminação de compostos voláteis (Zelege *et al.*, 2022).

Quanto à carbonização, observou-se um aumento na intensidade da banda em 1500 cm^{-1} , indicando alterações significativas nos grupos funcionais presentes, as carbonilas. Esse aumento pode estar associado à reestruturação do material devido ao processo de aquecimento a altas temperaturas, que provoca a eliminação de grupos funcionais oxigenados e a formação de novos compostos. Assim, a mudança na intensidade da banda de 1500 cm^{-1} sugere a transformação dos grupos funcionais, provavelmente com a formação de novos produtos ou a reorganização da estrutura molecular do material carbonizado (Meng *et al.*, 2021).

A espectroscopia FTIR permitiu avaliar as modificações estruturais da borra de café submetida a diferentes pré-tratamentos. O tratamento alcalino resultou na redução da intensidade da banda em 1750 cm^{-1} , associada às vibrações de estiramento de carbonilas (C=O) de hemicelulose e lignina, indicando uma possível degradação desses componentes. A diminuição das bandas em 1257 cm^{-1} (ligações C-O da lignina) e 1040 cm^{-1} (ligações C-O-C de celulose e hemicelulose) sugere a remoção de frações solúveis dessas moléculas (Getachew *et al.*, 2018).

O tratamento ácido, por sua vez, promoveu uma intensificação da banda em 1750 cm^{-1} , o que pode estar relacionado ao aumento da concentração de carbonilas expostas, possivelmente devido à hidrólise da hemicelulose e à modificação estrutural da lignina. Esse fenômeno pode resultar na remoção de polissacarídeos amorfos e no enriquecimento da fração lignocelulósica remanescente (Dou *et al.*, 2018).

A carbonização levou a alterações mais significativas, com o desaparecimento das bandas entre 2750 e 3000 cm^{-1} , associadas às vibrações de ligações C-H alifáticas, evidenciando a degradação térmica da celulose, hemicelulose e lignina. Além disso, a redução das bandas em 3348 cm^{-1} (estiramento de O-H) e 1040 cm^{-1} (ligações C-O-C de polissacarídeos) sugere a eliminação de grupos hidroxila e quebra de ligações dos polissacarídeos. Além disso, o aumento de intensidade das bandas nas regiões entre 2000 e 1667 (harmônicas e combinação de anel

aromático) e 1600 e 1460 (estiramento C=C de anel aromático) sugere a formação de uma estrutura carnosa mais aromatizada e hidrofóbica (Meng *et al.*, 2021).

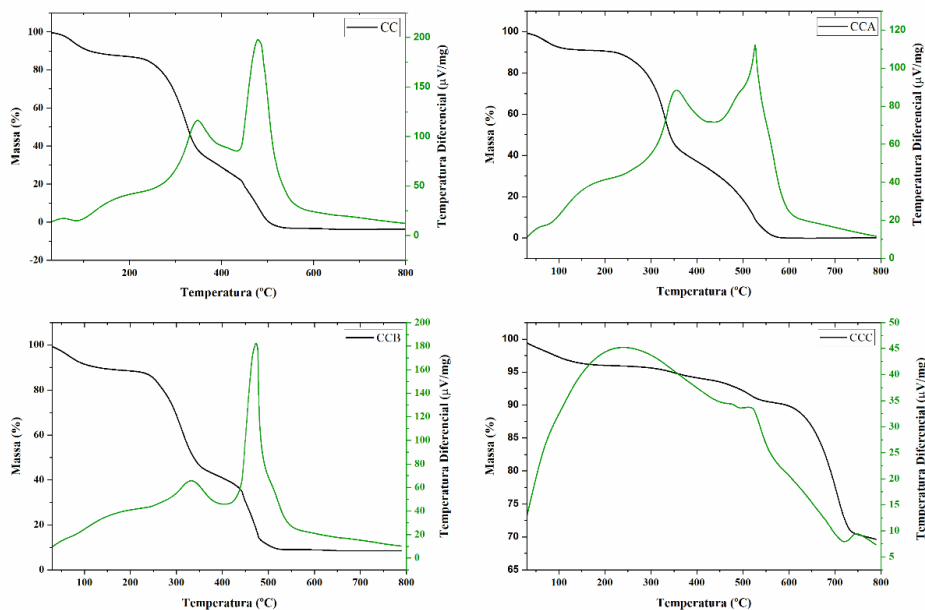
Essas modificações estruturais influenciam diretamente as propriedades superficiais da borra de café tratada, impactando sua eficiência como bioissorvente e sua aplicabilidade na adsorção de compostos orgânicos.

5.1.2 Análise termogravimétrica

Os adsorventes também foram caracterizados por análise termogravimétrica. Por meio da análise TGA são obtidos os dados de perda de massa e perda de massa derivada durante a conversão termoquímica da biomassa (Ngueabou *et al.*, 2022).

Na figura 9 é possível observar as curvas TGA e DTG obtidas para a casca do café sem e após os tratamentos.

Figura 9 - TGA e DTG da casca de café



Fonte: Do autor.

Legenda: CC (casca de café); CCC (casca de café carbonizada); CCA (casca de café pré-tratada com ácido) e CCB (casca de café pré-tratada com base).

A análise das curvas de TGA e DTG das amostras de casca de café (CC), casca de café carbonizada (CCC), casca de café pré-tratada com ácido (CCA) e casca de café pré-tratada com base (CCB) revela três eventos principais de perda de massa.

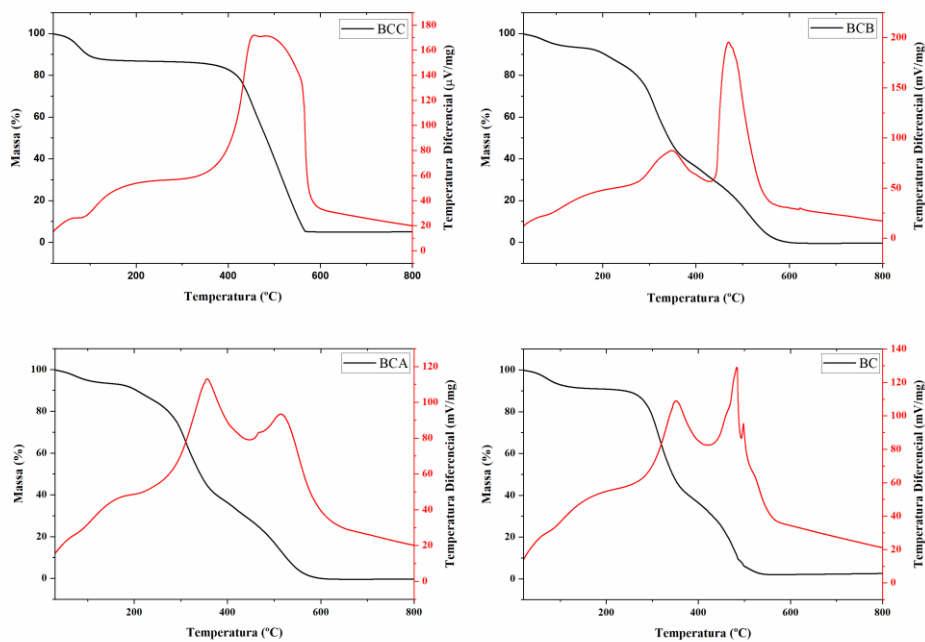
O primeiro evento, observado abaixo de 200°C, é atribuído à remoção de umidade e compostos voláteis leves, sendo endotérmico e mais evidente nas amostras não carbonizadas (CC, CCA e CCB). O segundo evento, entre 200°C e 400°C, caracteriza-se pela decomposição térmica de hemicelulose, celulose e parte da lignina, resultando em uma perda significativa de massa. Essa etapa, exotérmica, apresenta diferenças notáveis entre as amostras tratadas e a natural, indicando alterações químicas promovidas pelos tratamentos.

O terceiro evento ocorre acima de 400°C, com uma taxa de degradação reduzida, atribuída à decomposição residual da lignina. As amostras carbonizadas (CCC) mostram maior estabilidade térmica, devido ao processo prévio de carbonização, que elimina a maior parte da matéria volátil e forma um resíduo carbonáceo mais estável.

A partir de 600°C, a perda de massa torna-se estável, indicando o fim da degradação dos compostos orgânicos. No geral, os tratamentos químicos e a carbonização afetam significativamente as propriedades térmicas das amostras, tornando-as materiais promissores para aplicações energéticas e de adsorção devido à sua estabilidade em altas temperaturas.

O perfil TGA e DTG da borra de café sem e após os tratamentos é mostrado na figura 9 onde cada curva representa um material como é descrito na legenda. Na figura é demonstrada a faixa de 20°C a 800°C, pois acima desta temperatura as curvas ficaram constantes.

Figura 10 - TGA e DTG da borra de café sem tratamento e após os tratamentos.



Fonte: Do autor.

legenda: BC (borra de café); BCC (borra de café carbonizada); BCA (borra de café pré-tratada com ácido) e BCB (borra de café pré-tratada com base).

Primeiramente, pode-se observar que aparentemente o processo de perda de massa dos materiais passa por três etapas diferentes. O primeiro estágio corresponde à região abaixo de 200°C, onde ocorre a remoção da umidade e de compostos voláteis leves. O segundo, corresponde a um evento de perda que ocorre entre 200°C e 400°C, que pode ser chamada de zona de decomposição ou desvolatilização. Uma maior inclinação da curva é observada nesta região devido a uma perda significativa de peso da amostra. Essa rápida queda de peso se deve à decomposição da celulose, hemicelulose e lignina, que são liberadas na forma de hidrocarbonetos voláteis. Diferenças nesta etapa, comparando-se os biossorventes, são observadas, sugerindo que os tratamentos promovem alterações nos grupos químicos e na composição dos biossorventes. Na terceira etapa (acima de 400°C), a taxa de degradação das amostras é mais baixa, devido à complexa estrutura molecular da lignina. O resto da massa é contabilizado como resíduo carbonáceo. A partir de 600°C a degradação da massa das amostras tornou-se estável (Poyilil *et al.*, 2021; Milankovic *et al.*, 2023).

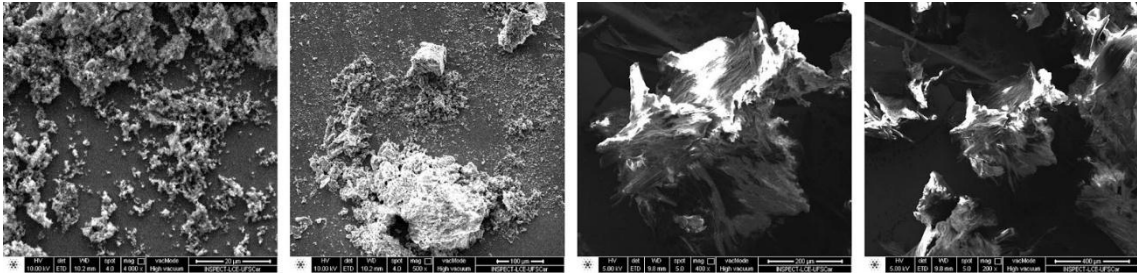
Pode-se observar assim, que o primeiro evento, referente à desidratação da amostra, é do tipo endotérmico. Já os demais eventos, referentes à decomposição térmica do material são exotérmicos. A decomposição dos resíduos de café ocorre em várias etapas, sendo a maioria dos eventos exotérmicos, corroborando para o uso deste material para fins energéticos.

Nas curvas referentes às amostras carbonizadas, pode-se observar uma estabilidade maior das amostras em altas temperaturas pois já passaram por processo de carbonização, em que grande parte da matéria orgânica já foi decomposta.

5.1.3 Microscopia eletrônica de varredura

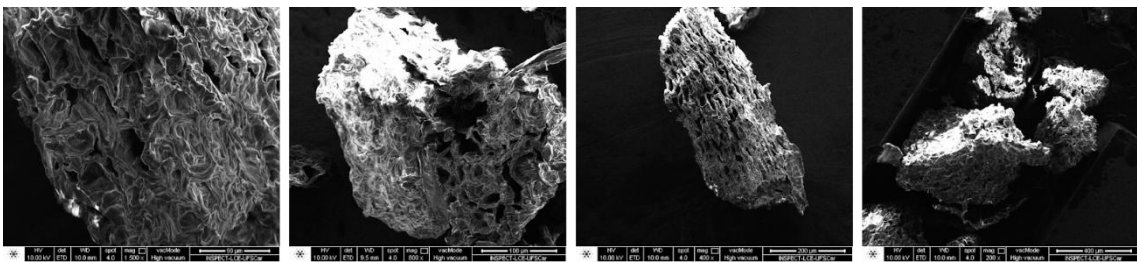
As características e morfologia da superfície das amostras foram estudadas usando a microscopia eletrônica de varredura (MEV). As figuras 11, 12, 13 demonstram o MEV da casca após tratamento ácido, básico e carbonizada e as figuras 14, 15, 16 da borra após tratamento ácido, básico e carbonizada, respectivamente.

Figura 11 - MEV Casca de Café + Ácido



Fonte: Do autor.

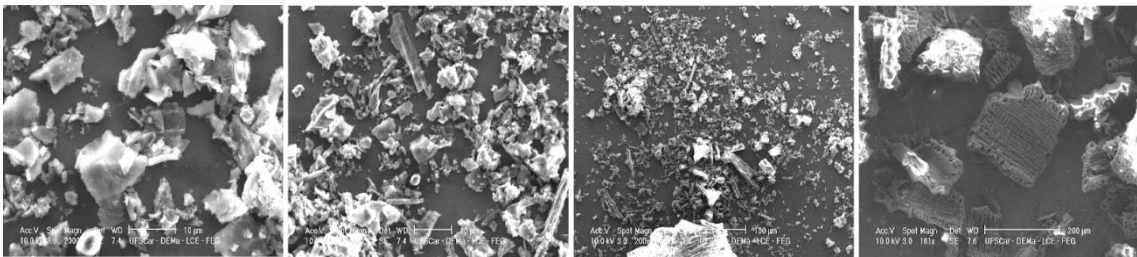
Figura 12 - MEV Casca de Café + Base



Fonte: Do autor.

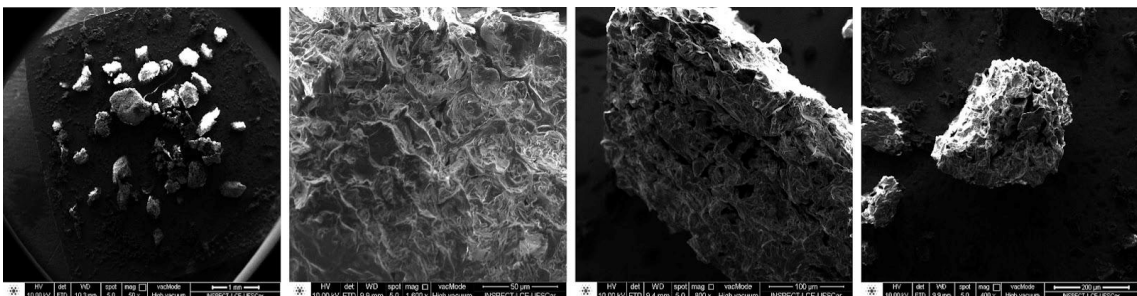
Fonte:

Figura 13 - MEV Casca de Café Carbonizada.



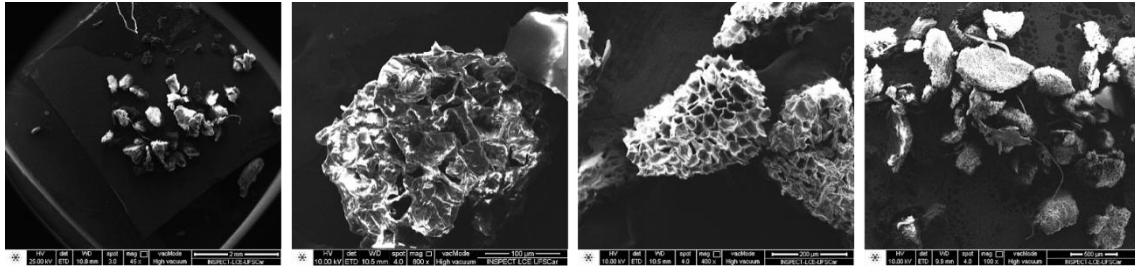
Fonte: Do autor.

Figura 14 - MEV Borra de Café + Ácido



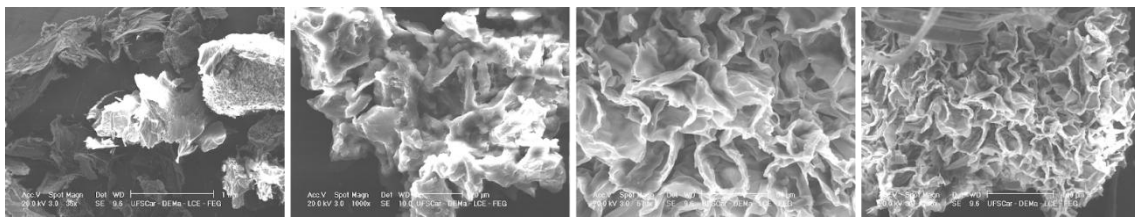
Fonte: Do autor.

Figura 15 - MEV Borra de café + base



Fonte: Do autor.

Figura 16 - MEV Borra de Café + Carbonizado



Fonte: Do autor.

Em todas as figuras MEV, é possível observar que se trata de materiais muito porosos, propriedade interessante que pode favorecer o processo de adsorção. Em relação à casca após o tratamento ácido, a superfície do material apresenta uma estrutura irregular, camadas ou lamelas, caracterizada pela presença de múltiplos poros de tamanhos heterogêneos. Esse comportamento provavelmente é resultado de mudanças nas estruturas lignocelulósicas e em seus grupamentos funcionais após o tratamento. Essa característica é particularmente vantajosa para a adsorção de compostos orgânicos, devido à maior disponibilidade de sítios ativos (Deivasigamani *et al.*, 2023).

Quanto à casca após o tratamento básico, uma superfície similar à da casca após o tratamento ácido pode ser observada, contudo, visualmente, parece que as estruturas lamelares estão em menor quantidade. Este comportamento pode ser atribuído à hidrólise básica das estruturas lignocelulósicas (Tran *et al.*, 2021), o que provoca modificações estruturais e químicas. Resultante deste tratamento, também há um aumento na porosidade e área superficial do material.

As MEV da casca tratada por carbonização também mostraram alterações significativas na superfície, evidenciando que este processo promoveu o desenvolvimento de porosidade rudimentar, caracterizada pela formação de cavidades de diferentes tamanhos distribuídas pelo material. Essas mudanças morfológicas estão associadas ao aumento da área superficial do

material em relação à matéria-prima, o que, por sua vez, favorece a criação de mais sítios de ligação, ampliando sua capacidade de interação com moléculas adsorvidas (Ronix *et al.*, 2017).

As imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) da borra de café, submetida aos tratamentos ácido, básico e de carbonização, evidenciam alta porosidade e estruturas lamelares semelhantes a colmeias, características fundamentais para o potencial adsorvente do material. O tratamento ácido promoveu uma superfície com poros de tamanhos heterogêneos, devido à degradação seletiva de componentes lignocelulósicos, ampliando a exposição de sítios ativos (Tran *et al.*, 2021).

Já o tratamento básico resultou em alterações estruturais similares, embora com menor evidência de lamelas, atribuídas à hidrólise alcalina que aumenta a porosidade (Deivasigamani *et al.*, 2023). A carbonização, por sua vez, gerou cavidades distribuídas irregularmente, formando uma rede porosa robusta e significativamente aumentando a área superficial do material (Ronix *et al.*, 2017). Assim, os diferentes tratamentos otimizam propriedades texturais e morfológicas da borra de café, ajustando-a para aplicações específicas como a adsorção de contaminantes.

5.1.4 Análise BET (Brunauer, Emmett e Teller)

A análise BET (Brunauer, Emmett e Teller), técnica que consiste na adsorção e dessorção de nitrogênio, é de grande importância para a caracterização de compostos sólidos, porosos e adsorventes. Por meio dela é possível determinar a área superficial, o volume total do poro, e o tamanho do poro dos materiais. A tabela 4 sumariza as medidas de área específica, volume de poros e distribuição do tamanho de poros, obtidas por meio da aplicação da equação BET (Brunauer-Emmett- Teller).

Tabela 4 - Características dos materiais, como área específica, volume de poros e distribuição do tamanho de poros, obtidas por meio da aplicação da equação BET (Brunauer-Emmett- Teller).

Material	Área superficial específica (m ² g ⁻¹)	Volume do poro (cm ³ g ⁻¹)	Diâmetro do poro (Å)
Casca de café	2,44	0,0011	18,2908
Casca de café carbonizada	11,44	0,0046	28,7924
Casca de café + ácido	0,89	0,0012	50,2833
Casca de café + base	0,83	0,0013	39,3357
Borra de café	0,98	0,0005	15,4469
Borra de café carbonizada	175,69	0,1350	112,6532
Borra de café + ácido	1,592	0,0008	15,2278
Borra de café + base	1,11	0,0007	18,6197

Fonte: Do autor.

O método de Brunauer-Emmett-Teller (BET) foi utilizado para determinar a área superficial específica, o volume total de poros e a distribuição do tamanho de poros dos materiais CH, CG, CHC, CGC, CHA, CGA, CHB e CGB. A Tabela 3 apresenta os resultados obtidos. Entre os tratamentos avaliados, a carbonização resultou em aumentos substanciais tanto na área superficial específica quanto no volume de poros. Em contraste, os tratamentos ácido e básico reduziram tanto a área superficial quanto o volume de poros, ao mesmo tempo em que aumentaram o diâmetro médio dos poros. É importante ressaltar que, embora a área superficial, o volume de poros e o diâmetro de poros estejam frequentemente correlacionados com a capacidade de adsorção dos materiais, esses fatores não devem ser considerados de forma isolada na escolha do adsorvente mais adequado para uma determinada classe de compostos químicos. Em vez disso, devem ser avaliados em conjunto com outras propriedades físico-químicas dos adsorventes.

O ponto isoelétrico (PIE) do CGA foi determinado a partir de medições de potencial zeta, resultando em um valor de pH aproximado de 3,6, conforme ilustrado na Figura S4. Esse valor reflete a predominância de grupos funcionais ácidos, principalmente carboxílicos (–COOH), cuja constante de dissociação (pKa) normalmente se situa nessa faixa de pH. A análise por infravermelho confirmou que as borras de café acidificadas contêm predominantemente grupos carboxílicos protonados entre pH 3 e 4, o que explica o potencial zeta próximo de zero

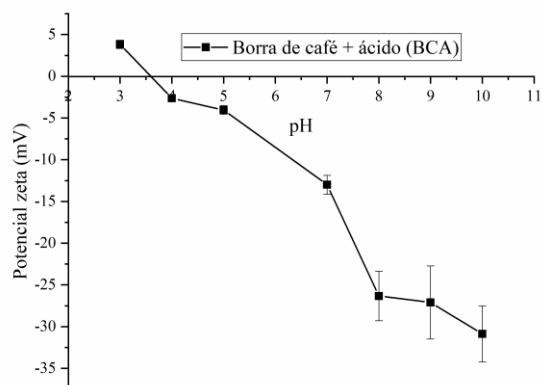
observado no PIE devido ao balanço das cargas superficiais. Nesse ponto de carga superficial líquida nula, a mobilidade eletrocinética é minimizada, indicando um equilíbrio entre os sítios carregados positiva e negativamente na superfície do material.

Esse comportamento superficial influencia diretamente a extração de malathion, disulfoton e clorpirifós, dos quais, nenhum possui grupos funcionais ionizáveis na faixa de pH estudada e, portanto, permanecem praticamente neutros em solução aquosa. Ajustando-se a amostra e o meio de condicionamento para pH 3, próximo ao PIE das borras de café, a carga superficial é reduzida, diminuindo assim a repulsão eletrostática em relação a compostos hidrofóbicos ou fracamente ionizados. Nessas condições, predominam interações não eletrostáticas (interações hidrofóbicas, forças de van der Waals e possíveis ligações de hidrogênio), aumentando a afinidade entre os pesticidas e o sorvente e, conseqüentemente, melhorando a eficiência de extração.

5.1.5 Potencial Zeta

O ponto isoelétrico (PIE) da borra de café pré-tratada com ácido foi determinado por meio da análise do potencial zeta, e resultou num valor aproximado de pH 3,6, como pode ser observado na figura 17. Esse resultado está relacionado à presença predominantemente de grupos funcionais ácidos, como por exemplo os grupos carboxílicos (-COOH), cuja dissociação é caracterizada por valores de pKa típicos nesta faixa.

Figura 17 - Medições do potencial zeta da borra de café pré-tratados com ácido em função do pH.



A partir do infravermelho principalmente, foi possível observar que o material, borra de café acidificada, apresenta apenas grupos carboxílicos, sendo assim, estarão predominantemente protonadas entre pH 3 e 4, o que justifica um potencial Zeta próximo a zero, devido à ausência de carga superficial. Isso caracteriza o ponto isoelétrico, momento no qual a superfície do material apresenta cargas positivas e negativas em equilíbrio, resultando em mínima mobilidade eletro cinética, conforme evidenciado nas medições de potencial Zeta.

Este comportamento da borra de café influencia diretamente as condições ideais para a extração dos pesticidas malathion, disulfoton e clorpirifós. O malathion, disulfoton e clorpirifós não apresentam grupos ionizáveis relevantes na faixa de pH estudada, permanecendo praticamente neutros em solução aquosa.

Assim, ao ajustar o pH da amostra e do meio de condicionamento para 3, a superfície da borra de café também está próxima do seu ponto isoelétrico, apresentando menor carga negativa e reduzida repulsão eletrostática para compostos hidrofóbicos ou pouco ionizados. Essa condição favorece as interações não eletrostáticas, tais como forças hidrofóbicas, interações de Van der Waals e possíveis ligações por pontes de hidrogênio, entre a matriz adsorvente e os pesticidas, otimizando a eficiência da extração.

Portanto, a escolha do pH 3 como condição ótima baseia-se na maximização das interações físico-químicas favoráveis e na minimização das repulsões, fundamentada nos valores de pKa das espécies envolvidas.

5.2 CINÉTICA E ISOTERMA DE ADSORÇÃO UTILIZANDO O ASCG

Os dados experimentais obtidos para a cinética de adsorção foram avaliados segundo os modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem, quimissorção (Elovich) e ordem fracionária, de acordo com os valores de obtidos de R^2 e função erro (F_{error}). Quanto mais próximo o valor de R^2 for de 1,00, maior é a proximidade dos dados obtidos à linha de regressão. A função erro, foi calculada pela equação (X) onde n é o número de experimentos, p é o número de parâmetros do modelo, $q_{i,\text{exp}}$ é o valor de q medido experimentalmente e $q_{i,\text{teórico}}$ é o valor de q previsto pelo modelo. A equação correlaciona os dados obtidos experimentalmente com aqueles calculados após o ajuste ao modelo, assim quanto menores os valores obtidos, menor a diferença entre os dados experimentais e teóricos

$$\text{Equação 5: } F_{\text{error}} = \sqrt{\left(\frac{1}{n-p}\right) \sum_i^n (q_{i, \text{exp}} - q_{i, \text{teórico}})^2}$$

A avaliação da cinética de adsorção dos três pesticidas apresentou comportamento similar. O modelo cinético que apresentou melhor desempenho foi o de pseudo-primeira ordem. Para o malathion apresentou elevado coeficiente de determinação ($R^2=0,99601$) e menor erro ($F_{\text{error}}=2,651$) dentre todos os modelos testados. Embora o modelo de ordem fracionária tenha apresentado um R^2 ligeiramente superior (0,999), seu erro foi consideravelmente mais alto ($F_{\text{error}}=69.016$), indicando que apesar de explicar bem a tendência global dos dados, sua capacidade de previsão pontual é limitada.

No caso do disulfoton apresentou elevado coeficiente de determinação ($R^2=0,99972$) e menor erro ($F_{\text{error}}=0,632581$). E para o clorpirifós apresentou coeficiente de determinação ($R^2=0,99897$) e menor erro ($F_{\text{error}}=1,0768$). Este comportamento indica que o processo de adsorção dos pesticidas é dependente principalmente da quantidade de sítios livres,

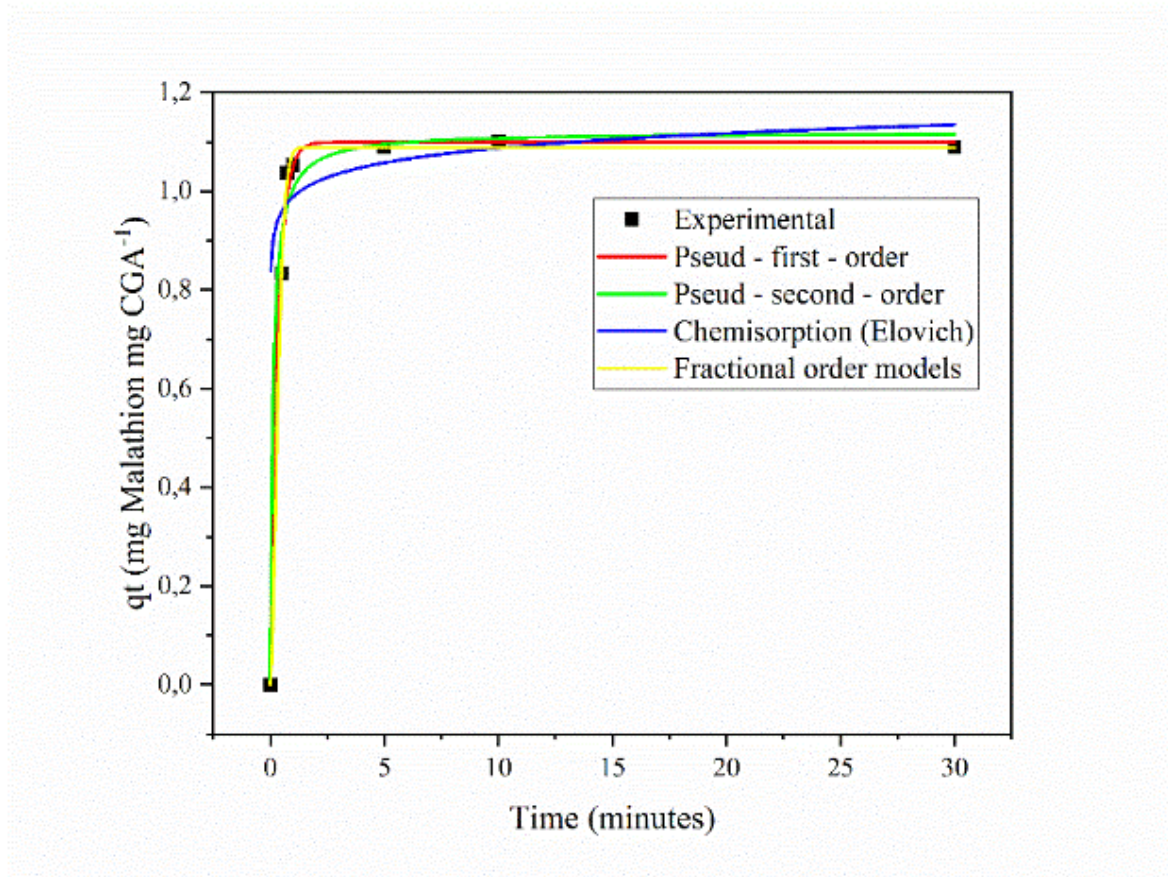
caracterizando uma cinética típica de processos físicos com contribuição secundária de interações químicas.

Tabela 5 - Modelos, equações e parâmetros estimados para os modelos cinéticos do malathion.

Modelos cinéticos	Equações	Parâmetros	Dados
Pseudo-primeira ordem	$q_t = q_e [1 - \exp(-k_1 t)]$	q_e (mg g ⁻¹)	1,09959
		k_1 (min ⁻¹)	3,09445
		R^2	0,99601
		F_{error}	2,645806
Pseudo-segunda ordem	$q_t = \frac{k_2 q_e^2 t}{1 + k_2 q_e t}$	q_e (mg g ⁻¹)	1,12024
		K_2 (min ⁻¹)	7,74708
		R^2	0,98354
		F_{error}	5,519638
Quimissorção (Elovich)	$q_t = \frac{1}{k} \ln(n k) + \frac{1}{k} \ln(t)$	N	4,18E8
		K (min ⁻¹)	23,26505
		R^2	0,9669
		F_{error}	8,052716
Modelo de ordem fracionária	$q_t = q_e [1 - \exp(-k t)^n]$	q_e (mg g ⁻¹)	1,08891
		K (min ⁻¹)	2,52399
		N	1,62486
		R^2	0,99866
		F_{error}	69,01602

Fonte: Do autor.

Figura 18 - Modelos cinéticos ajustados do malathion. Pseudo-primeira ordem (PFO), pseudo-segunda ordem (PSO), ordem fracionária (Avrami), quimissorção (Elovich).



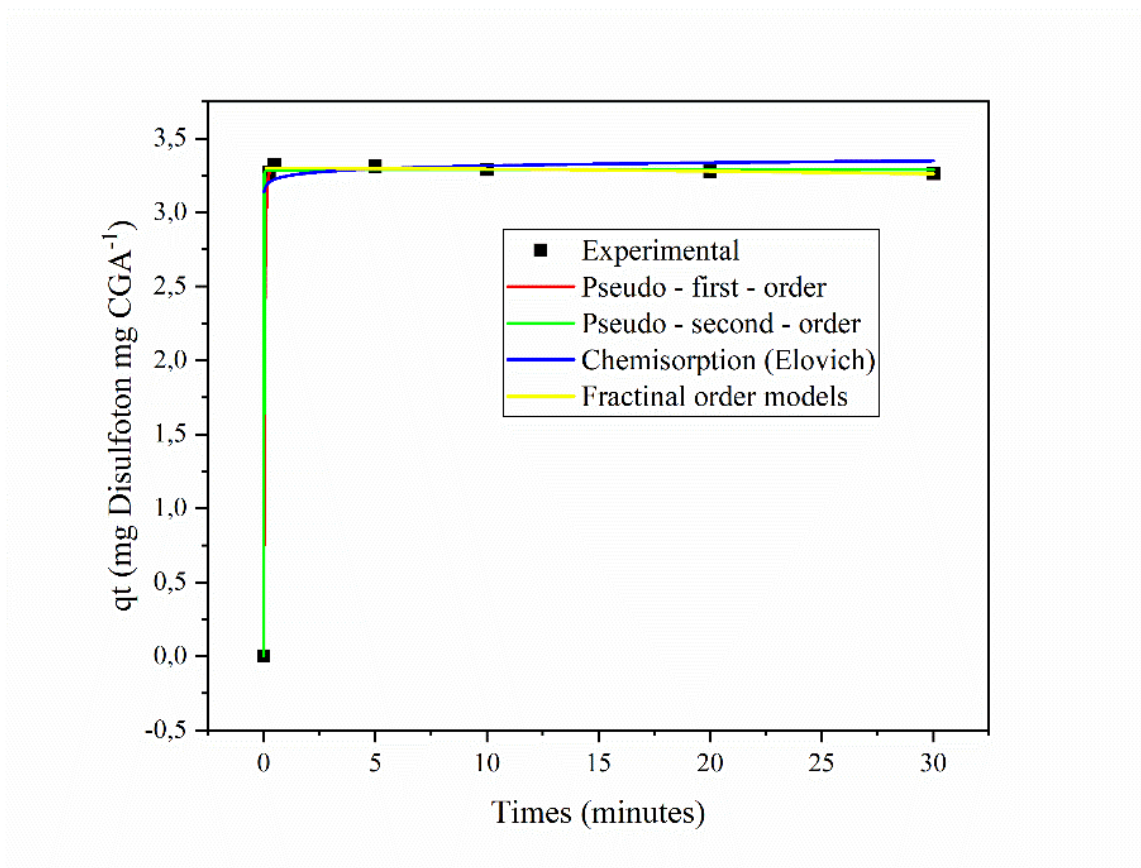
Fonte: Do autor.

Tabela 6 - Modelos, equações e parâmetros estimados para os modelos cinéticos do disulfoton.

Modelos cinéticos	Equações	Parâmetros	Dados
Pseudo-primeira ordem	$q_t = q_e [1 - \exp(-k_1 t)]$	qe (mg g ⁻¹)	3,29172
		k ₁ (min ⁻¹)	20,0215
		R ²	0,99972
		F _{error}	0,632581
Pseudo-segunda ordem	$q_t = \frac{k_2 q_e^2 t}{1 + k_2 q_e t}$	qe (mg g ⁻¹)	3,28898
		K ₂ (min ⁻¹)	1108,95
		R ²	1
		F _{error}	0,687932
Quimissorção (Elovich)	$q_t = \frac{1}{k} \ln(n k) + \frac{1}{k} \ln(t)$	N	4,84E44
		K (min ⁻¹)	32,78184
		R ²	0,99674
		F _{error}	2,160001
Modelo de ordem fracionária	$q_t = q_e [1 - \exp(-k t)^n]$	qe (mg g ⁻¹)	3,29857
		K (min ⁻¹)	3,78E-4
		N	-0,33449
		R ²	0,99977
		F _{error}	107,9151

Fonte: Do autor.

Figura 19 - Modelos cinéticos ajustados do disulfoton. Pseudo-primeira ordem (PFO), pseudo-segunda ordem (PSO), ordem fracionária (Avrami), quimissorção (Elovich).



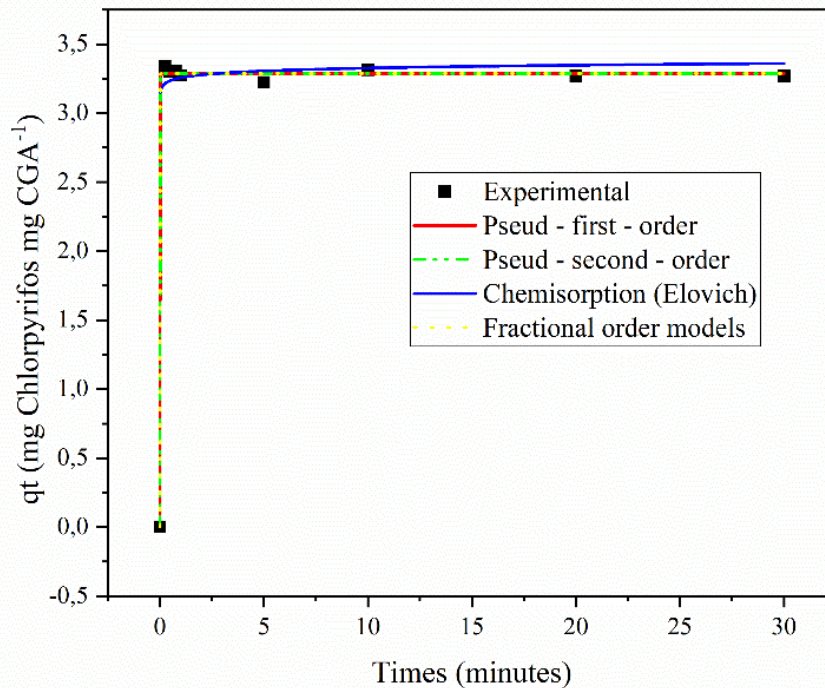
Fonte: Do autor.

Tabela 7 - Modelos, equações e parâmetros estimados para os modelos cinéticos do clorpirifós.

Modelos cinéticos	Equações	Parâmetros	Dados
Pseudo-primeira ordem	$q_t = q_e [1 - \exp(-k_1 t)]$	qe (mg g ⁻¹)	3,28772
		k ₁ (min ⁻¹)	6621,31836
		R ²	0,99897
		F _{error}	1,076878
Pseudo-segunda ordem	$q_t = \frac{k_2 q_e^2 t}{1 + k_2 q_e t}$	qe (mg g ⁻¹)	3,28778
		K ₂ (min ⁻¹)	-1,07E44
		R ²	0,99897
		F _{error}	12,50997
Quimissorção (Elovich)	$q_t = \frac{1}{k} \ln(n k) + \frac{1}{k} \ln(t)$	N	5,95E44
		K (min ⁻¹)	32,73238
		R ²	0,99472
		F _{error}	2,420003
Modelo de ordem fracionária	$q_t = q_e [1 - \exp(-k t)^n]$	qe (mg g ⁻¹)	3,28772
		K (min ⁻¹)	142,0638
		N	3,15365
		R ²	0,9988
		F _{error}	68,4339

Fonte: Do autor.

Figura 20 - Modelos cinéticos ajustados do clorpirifós. Pseudo-primeira ordem (PFO), pseudo-segunda ordem (PSO), ordem fracionária (Avrami), quimissorção (Elovich).



Fonte: Do autor.

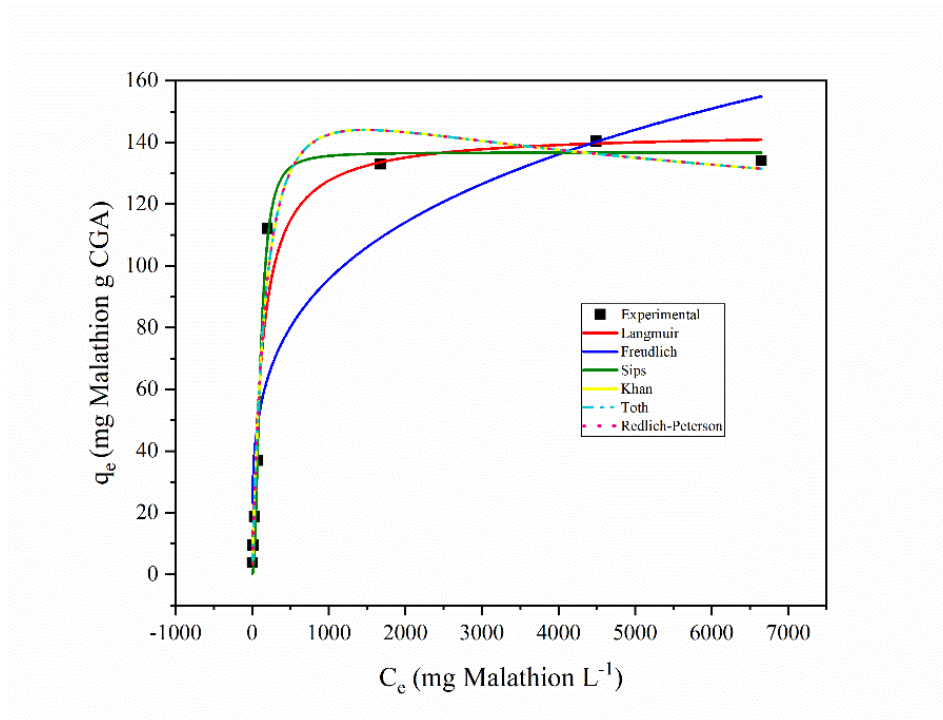
Em relação ao estudo das isotermas, o comportamento do Malathion foi mais bem descrito pelo modelo de Langmuir, que apresentou o menor erro ($F_{\text{error}} = 30,85$) e um coeficiente de determinação satisfatório ($R^2 = 0,95446$), mesmo quando comparado ao modelo de Sips, que embora tenha um R^2 mais elevado (0,98467), resultou em um erro muito superior. Isso sugere que o Malathion é adsorvido predominantemente em uma monocamada sobre uma superfície relativamente homogênea, com pouca influência de heterogeneidade superficial.

Tabela 8 - Modelos, equações e parâmetros estimados para os modelos isotérmicos do malathion.

Modelos isotérmicos	Equações	Parâmetros	Dados
Langmuir	$q_e = \frac{q_s K_L C_e}{1 + b C_e}$	q_s (mg g ⁻¹)	143,52603
		K_L (mg L ⁻¹)	0,008
		R^2	0.95446
		F_{error}	30,85856
		K_F (mg.g ⁻¹) (mg.L ⁻¹) ⁿ	16,47441
Freundlich	$q_e = K_f C_e^{1/n_s}$	n_F	3,92767
		R^2	0.78876
		F_{error}	229,0624
		q_s (mg.g ⁻¹)	136,737
Sips	$q_e = \frac{q_s K_s C_e^{1/n_s}}{1 + a_s C_e^{1/n_s}}$	K_s (mg.L ⁻¹)	4,31E-5
		N_s	2,14957
		R^2	0,98467
		F_{error}	85,01709
		q_s	203,4017
Khan	$q_e = \frac{q_s b_K C_e}{(1 + b_K C_e)^{2/K}}$	a_k	1,12263
		b_k	0,0044
		R^2	0.96238
		F_{error}	57,23125
		K_t	395,1266
Toth	$q_e = \frac{K_T C_e}{(a_T + C_e)^{1/t}}$	A_t	441,6963
		R^2	0,96238
		F_{error}	119,3277
		K_R (g.L ⁻¹)	0,89464
Redlich Peterson	$q_e = \frac{K_e C_e}{1 + a_R C_e^g}$	a_R (mg.L ⁻¹)	0,00227
		g ($0 \leq g \leq 1$)	1,12227
		R^2	0,96238
		F_{error}	115,9856

Fonte: Do autor.

Figura 21 - Modelos isotérmicos ajustados do malathion. Langmuir, Freudlich, Sips, Khan, Toth e Redlich-Peterson.



Fonte: Do autor.

Para o Disulfoton, o modelo que melhor representou os dados foi o de Khan, que apresentou um R^2 de 0,93526 com o menor erro entre os modelos testados ($F_{\text{error}} = 63,98$), além de fornecer uma capacidade máxima de adsorção elevada, o que reflete a forte afinidade do adsorvente por este composto. Embora o modelo de Sips tenha exibido um R^2 superior, os parâmetros gerados foram fisicamente incoerentes, o que desqualifica sua aplicabilidade prática.

O modelo de isoterma de Khan é uma generalização dos modelos clássicos de adsorção, proposto para descrever o equilíbrio de adsorção em soluções puras. Ele busca acomodar sistemas que não se ajustam perfeitamente aos modelos tradicionais, como Langmuir e Freundlich, oferecendo maior flexibilidade na representação do comportamento da adsorção em diferentes condições e é útil quando a adsorção não segue uma monocamada ideal ou apresenta desvios em relação aos modelos tradicionais.

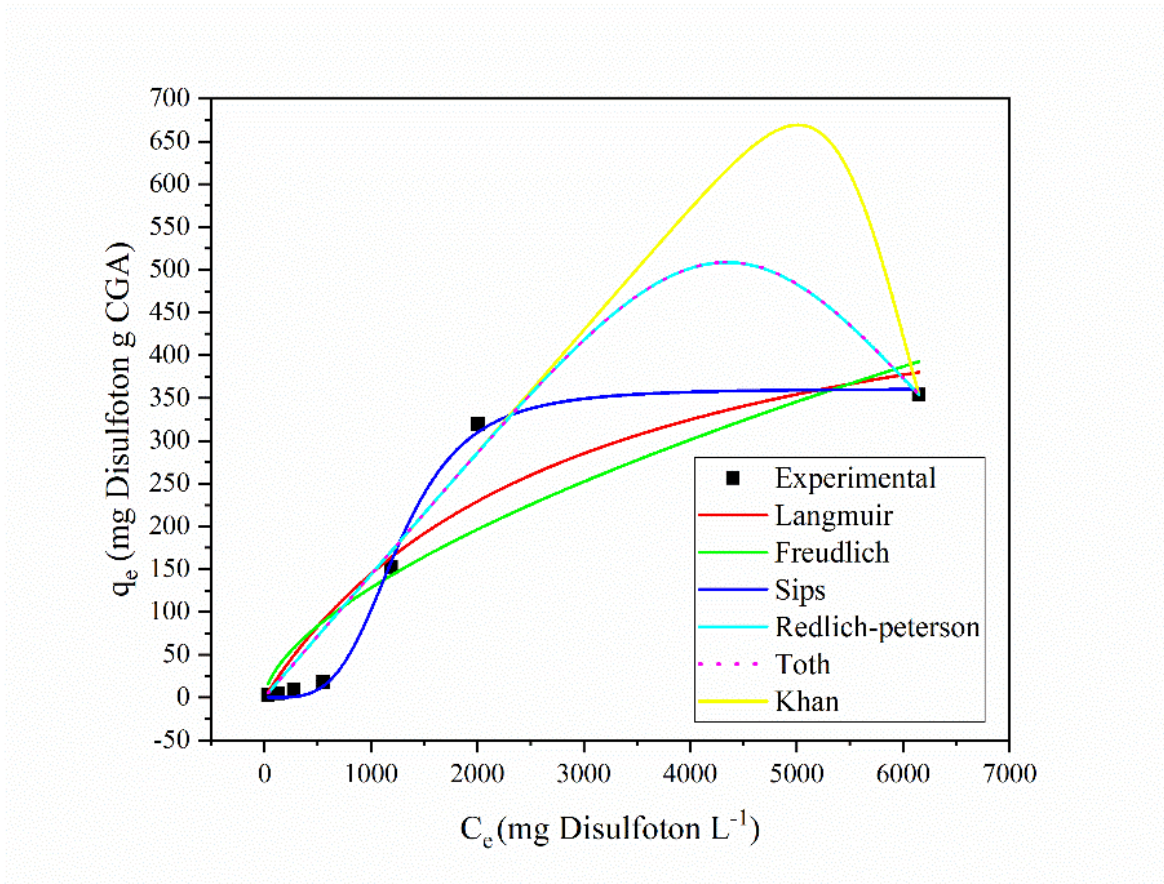
O modelo de isoterma de Khan afirma que a quantidade adsorvida no equilíbrio é função da concentração do soluto, da capacidade máxima de saturação e de parâmetros ajustáveis que permitem maior flexibilidade para descrever diferentes mecanismos e superfícies de adsorção.

Tabela 9 - Modelos, equações e parâmetros estimados para os modelos isotérmicos do disulfoton.

Modelos isotérmicos	Equações	Parâmetros	Dados
Langmuir	$q_e = \frac{q_s K_L C_e}{1 + b C_e}$	q_s (mg g ⁻¹)	556,96098
		K_L (mg L ⁻¹)	3,50E-4
		R^2	0,86654
		F_{error}	53,51743
Freundlich	$q_e = K_f C_e^{1/ns}$	K_F (mg.g ⁻¹) (mg.L ⁻¹) ⁿ	1,79793
		n_F	1,61962
		R^2	0.79111
		F_{error}	168,515
Sips	$q_e = \frac{q_s K_s C_e^{1/ns}}{1 + a_s C_e^{1/ns}}$	q_s (mg.g ⁻¹)	3,93492
		K_s (mg.L ⁻¹)	6,71E-13
		N_s	360,8952
		R^2	0,99716
Khan	$q_e = \frac{q_s b_K C_e}{(1 + b_K C_e)^2 K}$	F_{error}	95,05199
		q_s	856,76876
		a_k	1,48E1
		b_k	1,67E-4
Toth	$q_e = \frac{K_T C_e}{(a_T + C_e)^{1/t}}$	R^2	0.93526
		F_{error}	63,98649
		K_t	4,29E19
		A_t	2,99E20
Redlich Peterson	$q_e = \frac{K_e C_e}{1 + a_R C_e^g}$	R^2	0,93463
		F_{error}	133,4124
		K_R (g.L ⁻¹)	0,14337
		a_R (mg.L ⁻¹)	3,55E-21
		g ($0 \leq g \leq 1$)	5,44325
		R^2	0,93462
		F_{error}	129,676

Fonte: Do autor.

Figura 22 - Modelos isotérmicos ajustados do disulfoton. Langmuir, Freudlich, Sips, Khan, Toth e Redlich-Peterson.



Fonte: Do autor.

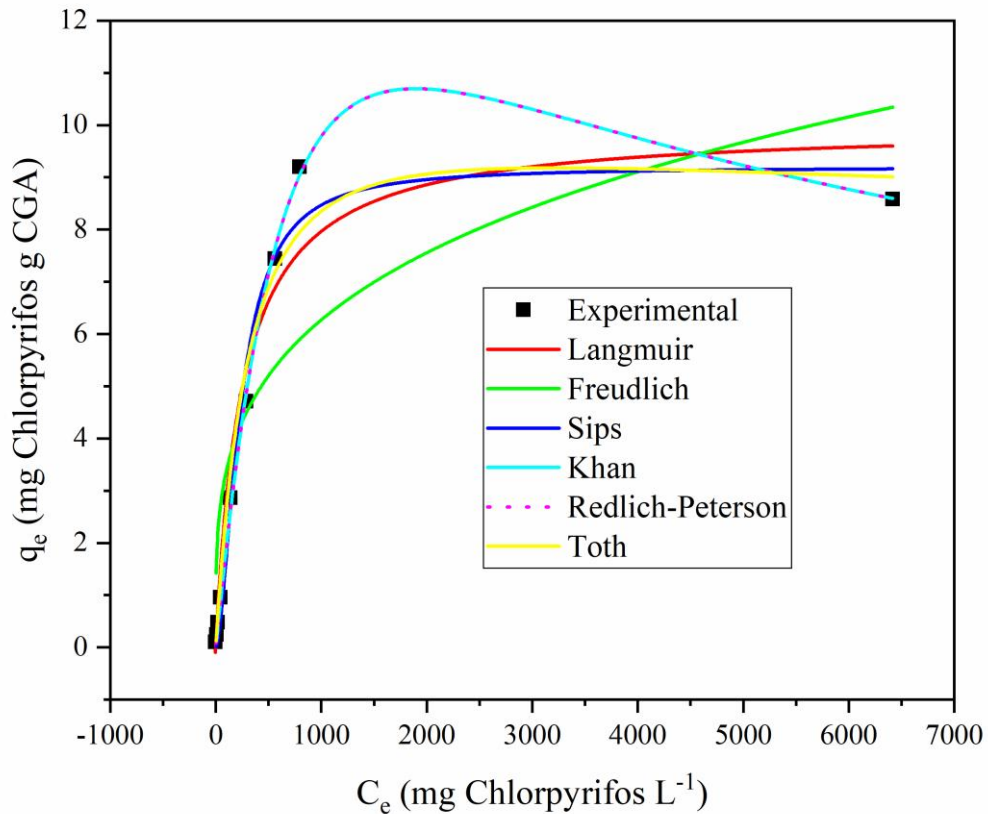
Já para o Clorpirifós, o modelo de Khan novamente se destacou, oferecendo o melhor equilíbrio entre qualidade do ajuste ($R^2 = 0,99748$) e precisão (Error = 52,24), este modelo foi mais robusto do que o Langmuir, que apresentou um erro consideravelmente mais alto, além de desempenho inferior no coeficiente de determinação.

Tabela 10 - Modelos, equações e parâmetros estimados para os modelos isotérmicos do clorpirifós.

Modelos isotérmicos	Equações	Parâmetros	Dados
Langmuir	$q_e = \frac{q_s K_L C_e}{1 + b C_e}$	q_s (mg g ⁻¹)	9,98062
		K_L (mg L ⁻¹)	0,00394
		R^2	0,94731
		F_{error}	78,17498
		K_F (mg.g ⁻¹) (mg.L ⁻¹) ⁿ	0,97444
Freundlich	$q_e = K_f C_e^{1/ns}$	n_F	3,71141
		R^2	0.72795
		F_{error}	257,7643
		q_s (mg.g ⁻¹)	1,69278
Sips	$q_e = \frac{q_s K_s C_e^{1/ns}}{1 + a_s C_e^{1/ns}}$	K_s (mg.L ⁻¹)	9,69E-5
		N_s	9,19562
		R^2	0,97246
		F_{error}	77,60963
		q_s	19,42055
Khan	$q_e = \frac{q_s b_K C_e}{(1 + b_K C_e)^{2K}}$	a_k	1,3958
		b_k	0,00102
		R^2	0.99748
		F_{error}	52,24475
		K_t	22,15676
Toth	$q_e = \frac{K_T C_e}{(a_T + C_e)^{1/t}}$	A_t	692,7528
		R^2	0,98768
		F_{error}	108,9308
		K_R (g.L ⁻¹)	0,01991
Redlich Peterson	$q_e = \frac{K_e C_e}{1 + a_R C_e^g}$	a_R (mg.L ⁻¹)	6,75E-5
		g ($0 \leq g \leq 1$)	1,39538
		R^2	0,99748
		F_{error}	105,8799

Fonte: Do autor.

Figura 23 - Modelos isotérmicos ajustados do clorpirifós. Langmuir, Freudlich, Sips, Khan, Toth e Redlich-Peterson.



Fonte: Do autor.

Portanto, a análise conjunta dos modelos cinéticos e isotérmicos revela que a adsorção de malathion segue uma cinética de pseudo-primeira ordem e é bem representada isotermicamente pelo modelo de Langmuir, indicando predominância de interações físicas e formação de monocamada. Para o disulfoton e clorpirifós tanto a cinética quanto a isoterma são descritas pelos modelos de pseudo-primeira ordem e Khan, revelando uma adsorção com predominância das interações física.

5.4 OTIMIZAÇÃO DOS PARÂMETROS MS/MS

A otimização dos parâmetros MS/MS foi realizada através da injeção direta, sem a utilização de coluna cromatográfica (infusão), das soluções padrões dos analitos, previamente preparadas em metanol na concentração de $1 \mu\text{g L}^{-1}$. Os parâmetros específicos de cada analito,

como monitoramento das transições de reações selecionadas (SEM) e a energia de colisão (CE), foram ajustados de forma a maximizar a intensidade do sinal analítico, conforme apresentado na tabela 4. O modo de ionização positivo foi selecionado para malathion, clorpirifós e disulfoton.

Os critérios de identificação incluíram a observação simultânea de ambos os fragmentos de cada molécula, a comparação da relação entre esses fragmentos com as análises padrão dos pesticidas, bem como a avaliação das abundâncias relativas dos fragmentos. As análises quantitativas foram conduzidas fazendo uso da transição SRM (monitoramento de reações selecionadas) de maior intensidade.

A escolha da ESI como interface é especialmente recomendada para compostos neutros ou polares, pois permite que essas moléculas sejam protonadas ou desprotonadas em condições de pH apropriadas. Os compostos analisados neste estudo possuem um caráter moderadamente polar, e os resultados mostraram que a técnica de ESI proporcionou alta sensibilidade durante as análises.

Tabela 11 - Parâmetros MS/MS

Analito	Íon precursor (m/z)	Fragmentação (m/z)	CE (eV)	CV (V)	Modo de ionização
Malathion	331,0	127	-14,0	-14,0	+
		98,95	-25,0	-23,0	
		284,9	-9,0	-21,0	
Dissulfoton	275,0	89,0	-10,0	-21,0	+
		73,95	-22,0	-13,0	
		60,95	-35,0	-14,0	
Clorpirifós	350,0	96,9	-32,0	-20,0	+
		197,8	-22,0	-14,0	
		124,95	-21,0	-13,0	

Fonte: Do autor.

Os íons mais intensos foram 331,0 – 127,0 para o malathion, 275,0-89,0 para o disulfoton, 350,0 – 96,9 para o clorpirifós.

5.5 AVALIAÇÃO DA CAPACIDADE DE ADSORÇÃO DE MALATHION, DISULFOTON E CLORPIRIFÓS PELOS BIOSORVENTES.

A eficiência na retenção malathion, disulfoton e clorpirifós dos oito biossorventes (casca e borra sem tratamento e após tratamento ácido, básico e carbonização) foram testadas. A seleção do melhor sorvente foi baseada na magnitude das áreas observadas dos pesticidas após análise dos extratos por LC-MS/MS. O critério de escolha foi o sorvente que apresentou os maiores valores de resposta múltipla para os pesticidas avaliados. Ressaltando, que o biossorvente selecionado foi a borra de café pré-tratada com ácido. A tabela 5 e 6 sumariza os dados obtidos.

Tabela 12 - Leituras dos sorventes provenientes da borra de café.

MATERIAL	TR	MÉDIA DAS ÁREAS	RESPOSTA MÚLTIPLA
Borra de café	3,4705 ^a	456813517 ^a	1,7739553
	5,9055 ^b	32659289 ^b	
	9,546 ^c	51867500 ^c	
Borra de café + ácido	3,47 ^a	440575332 ^a	2,71950513
	5,893 ^b	45651892 ^b	
	9,525 ^c	86187422 ^c	
Borra de café + base	3,489 ^a	438980292 ^a	1,38169009
	5,909 ^b	24799669 ^b	
	9,583 ^c	30182463 ^c	
Borra de café carbonizada	3,5005 ^a	513287198 ^a	1,6224024
	5,4755 ^b	23912487 ^b	
	9,559 ^c	19715973 ^c	

Fonte: Do autor.

Nota:^amalathion, ^bdisulfoton, ^cclorpirifós.

Tabela 13 - Leituras dos sorventes provenientes da casca de café

MATERIAL	TR	MÉDIA DAS ÁREAS	RESPOSTA MÚLTIPLA
Casca de café	3,4705 ^a	456813517 ^a	1,77395527
	5,9055 ^b	32659288,5 ^b	
	9,546 ^c	51867499,5 ^c	
Casca de café + ácido	3,483 ^a	536802894 ^a	2,261946934
	5,904 ^b	33859587,5 ^b	
	9,537 ^c	52556303 ^c	
Casca de café + base	3,4895 ^a	434615842 ^a	0,948959285
	5,9175 ^b	24226788,5 ^b	
	9,551 ^c	29540454,5 ^c	
Casca de café carbonizada	3,998 ^a	280427688 ^a	1,97652043
	6,992 ^b	39823479 ^b	
	11,5135 ^c	78232964 ^c	

Fonte: Do autor.

Nota:^amalathion, ^bdisulfoton, ^cclorpirifós.

5.6 OTIMIZAÇÃO DOS PARÂMETROS DE EXTRAÇÃO

Para a otimização do processo de extração foi utilizado um planejamento fatorial fracionário, para cinco variáveis, sendo elas, pH de condicionamento, pH da amostra, massa de material, volume de amostra e volume de eluente, resultando em planejamento 2^{5-1} , para avaliar os contrastes e selecionar as variáveis significativas.

No final do processo, foram realizadas 20 análises, sendo 3 réplicas do ponto central. Como variável dependente utilizou-se a resposta múltipla calculada por meio das áreas dos pesticidas selecionados anteriormente. A tabela 14 mostra os resultados obtidos.

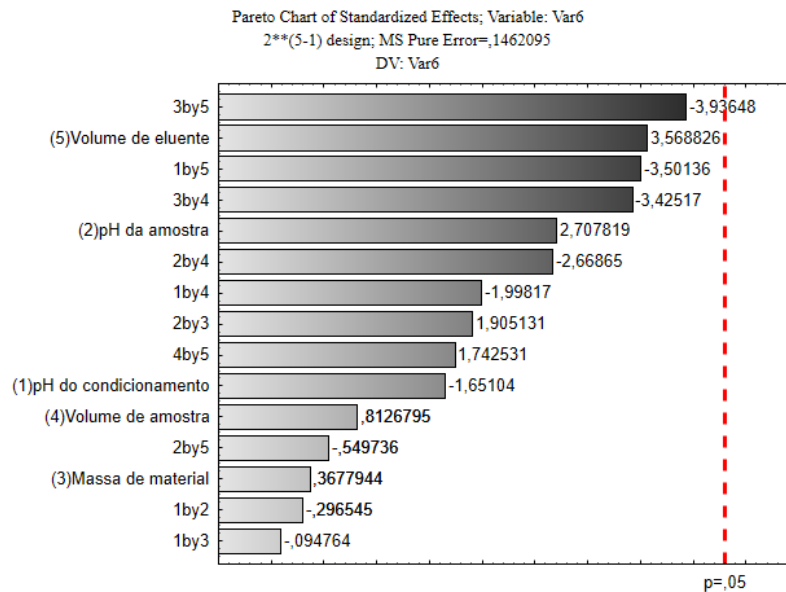
Tabela 14 - Tabela com os valores do planejamento fatorial fracionário.

Experimentos	pH condicionamento	pH amostra	Massa (mg)	Volume de amostra	Volume de eluente	RM
1	3 (-1)	3 (-1)	25 (-1)	1 (-1)	2 (1)	0,1439
2	11 (1)	3 (-1)	25 (-1)	1 (-1)	0,5 (-1)	0,41085
3	3 (-1)	11 (1)	25 (-1)	1 (-1)	0,5 (-1)	0,46751
4	11 (1)	11 (1)	25 (-1)	1 (-1)	2 (1)	0,11058
5	3 (-1)	3 (-1)	200 (1)	1 (-1)	0,5 (-1)	0,65285
6	11 (1)	3 (-1)	200 (1)	1 (-1)	2 (1)	0,17963
7	3 (-1)	11 (1)	200 (1)	1 (-1)	2 (1)	0,12546
8	11 (1)	11 (1)	200 (1)	1 (-1)	0,5 (-1)	0,39105
9	3 (-1)	3 (-1)	25 (-1)	10 (1)	0,5 (-1)	2,75001
10	11 (1)	3 (-1)	25 (-1)	10 (1)	2 (1)	0,82091
11	3 (-1)	11 (1)	25 (-1)	10 (1)	2 (1)	0,34546
12	11 (1)	11 (1)	25 (-1)	10 (1)	0,5 (-1)	2,08784
13	3 (-1)	3 (-1)	200 (1)	10 (1)	2 (1)	1,46405
14	11 (1)	3 (-1)	200 (1)	10 (1)	0,5 (-1)	2,62576
15	3 (-1)	11 (1)	200 (1)	10 (1)	0,5 (-1)	1,86288
16	11 (1)	11 (1)	200 (1)	10 (1)	2 (1)	0,79042
17	7 (0)	7 (0)	100 (0)	5 (0)	1 (0)	0,99072
18	7 (0)	7 (0)	100 (0)	5 (0)	1 (0)	1,12871
19	7 (0)	7 (0)	100 (0)	5 (0)	1 (0)	1,10235

Fonte: do autor.

Por meio dos resultados, foi realizado a investigação da significância dos contrastes estudados assim como suas interações ao nível de 95% de confiança a partir do diagrama de Pareto. A magnitude dos contrastes foi representada por colunas, e a linha vermelha na vertical indica a significância estatística para $p=0,05$, ou seja, as variáveis com valores que ultrapassem a linha vertical são estatisticamente significativas ao nível de confiança 95% (ARAMABARI; GARCIA; MILLAN, 2000). Utilizando o software Statistic[®] obteve-se a o diagrama correspondente à figura 24.

Figura 24 - Diagrama de Pareto obtido pelo planejamento fatorial fracionário 2^{5-1} .



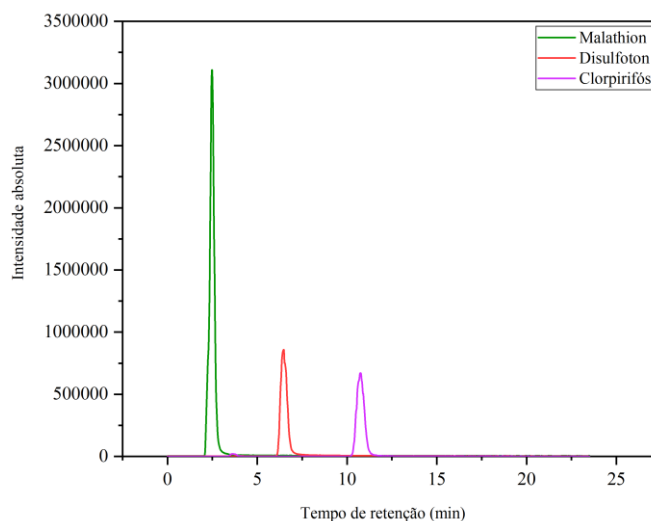
Fonte: Do autor

Legenda: (1): pH de condicionamento; (2): pH da amostra; (3): Massa de material; (4): Volume de amostra; (5): Volume de eluente; (1by2): interação entre 1 e 2; (1by3): interação entre 1 e 3; (1by4): interação entre 1 e 4; (1by5): interação entre 1 e 5; (2by3): interação entre 2 e 3; (2by4): interação entre 2 e 4; (3by4): interação entre 3 e 4; (4by5): interação entre 4 e 5;

De acordo com o diagrama de Pareto, observou-se que nenhuma das variáveis bem como suas interações, foram significativas. Assim, optou-se por trabalhar nos níveis mínimos, com exceção do volume de amostra. As condições otimizadas foram: pH de condicionamento 3,0; pH da amostra 3,0; massa de adsorvente 25,0 mg; volume de amostra 10 mL e volume de eluente 0,5 mL. A escolha do pH 3,0 para o condicionamento e amostra se justifica pois o ajuste é realizado com ácido fórmico, um modificador comumente utilizado em espectrometria de massas para melhorar a ionização dos analitos (Jadeja *et al.*, 2023). Em relação ao maior volume de amostra, optou-se por trabalhar com um volume maior pois ela é abundante, de fácil coleta e em maiores quantidades poderia aumentar o fator de pré concentração.

A figura 17 mostra um cromatograma proveniente da extração de uma amostra dopada com malathion, disulfoton e clorpirifós na concentração de $1 \mu\text{g L}^{-1}$ nas condições otimizadas.

Figura 25 - Cromatograma dos extratos provenientes de uma amostra dopada malathion (TR 3,5), disulfoton (TR 6,0) e clorpirifós (TR 9,8) na concentração de 1 mg L⁻¹ nas condições otimizadas.



Fonte: Do autor.

5.7 AVALIAÇÃO DA ETAPA DE LAVAGEM

A Tabela 8 demonstra os resultados da extração de cinco amostras dopadas com malathion, clorpirifós e disulfoton na concentração de 1 mg L⁻¹ e um branco analítico extraído ao final das extrações das amostras. Com o intuito de se avaliar a eficiência e necessidade desta etapa, as transições SMR da cafeína, substância inerentemente presente na borra de café, também foram monitoradas.

Os valores de coeficiente de variação (CV) inferiores a 15% para todas as substâncias indicam excelente repetibilidade dos dados, garantindo a confiabilidade do método analítico empregado.

No entanto, a detecção significativa de cafeína nas réplicas, mesmo após o processo de limpeza, evidencia a ineficiência desta etapa na remoção completa desse composto. Isso levanta questionamentos sobre a real necessidade dessa etapa no método desenvolvido.

Assim, a adição de uma etapa de lavagem não apresentou aumento efetivo nas recuperações dos analitos contribuindo apenas para aumentar a complexidade e o tempo de execução das análises. Desta forma optou-se por não incluir uma etapa de lavagem na extração.

Todavia, o efeito de memória observado, confirma a necessidade de uma etapa de limpeza entre as extrações.

Tabela 15 - Resultados dos testes de limpeza

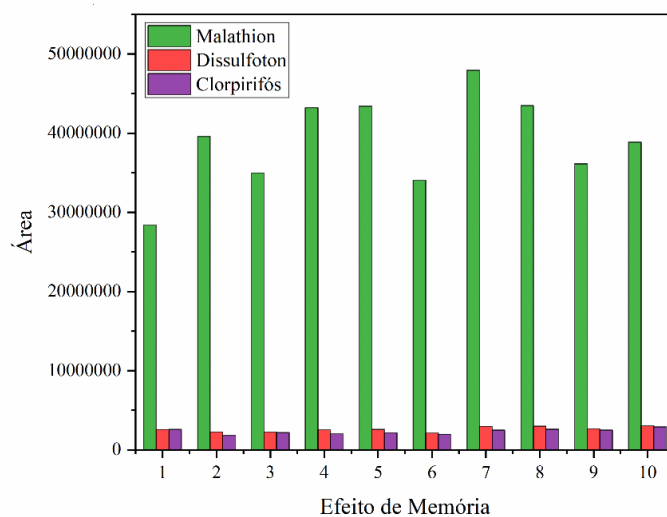
ANALÍTO	TR	ÁREA	CV
Caféina	2,3834	117563,2	104,473
Malathion	3,524	546522053,4	14,02
Disulfoton	6,0484	70466435,8	10,14
Clorpirifós	9,8208	148202093	8,611

Fonte: Do autor.

5.8 AVALIAÇÃO DO EFEITO DE MEMÓRIA

Para avaliar a eficiência da limpeza entre extrações e a possibilidade de reutilização dos cartuchos, eliminado o efeito de memória, 1 mL de uma solução de metanol acidificada com 0,1% de ácido fórmico foi percolada pelo cartucho entre as extrações. Foram realizadas dez extrações consecutivas utilizando o mesmo cartucho. O CV calculado foi menor que 15% para os três analitos de interesse (malathion 14,79; disulfoton: 12,48 e clorpirifós 14,02) e o branco não apresentou picos nos tempos de retenção dos analitos de interesse. A figura 26 apresenta as áreas obtidas nesta avaliação.

Figura 26 - Efeito de memória



Fonte: Do autor.

Assim, após observar os resultados, comprovou a eficiência do metanol acidificado com ácido fórmico 0,1% como solução de limpeza entre as extrações para eliminar resíduos de pesticidas que permaneceram adsorvidos, evitando contaminação cruzada entre as amostras. A ausência de picos no branco e o coeficiente de variação inferior a 15% para os analitos demonstram que o procedimento de lavagem adotado garante a reprodutibilidade das medidas e a integridade dos resultados. Desta forma, essa etapa possibilita a reutilização dos cartuchos em até 10 vezes, diminuindo custos operacionais e volume de resíduos gerados sem prejuízo à qualidade analítica do método.

5.9 VALIDAÇÃO ANALÍTICA

5.9.1 Validação analítica

O método desenvolvido demonstrou linearidade para o Malathion na faixa de concentração de 5,0 a 250,0 $\mu\text{g L}^{-1}$ e para o Disulfoton e Clorpirifós na faixa de 25,0 e 250,0 $\mu\text{g L}^{-1}$. No que se refere à precisão, as variações intraensaio e interensaio apresentaram coeficientes de variação (CV%) inferiores a 15%. A exatidão intraensaio e interensaio foi avaliada por meio do teste de adição e recuperação, apresentando valores satisfatórios dentro de 85% e 115%. Os limites de detecção (LoD) e quantificação (LoQ) para o Malathion foi de 1,67 $\mu\text{g L}^{-1}$ e 5,0 $\mu\text{g L}^{-1}$, e para o Disulfoton e Clorpirifós de 8,33 $\mu\text{g L}^{-1}$ e 25,0 $\mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente. O LoQ representa a menor concentração detectada que apresentou precisão e exatidão satisfatórias. Todos os parâmetros avaliados estão em conformidade com as diretrizes para controle analítico de qualidade de procedimentos de validação de métodos para análise de resíduos de pesticidas da União Europeia SANTE/12830/2020⁹³, conforme detalhado nas Tabelas 16,17 e 18.

Tabela 16 - Dados obtidos na etapa de validação do método analítico em água para o Malathion.

(continua)	
Parâmetros	Malathion
Faixa linear ($\mu\text{g L}^{-1}$)	5,0 - 250,0
Curva de calibração	$y=96285x+460020$
Coeficiente de determinação (R^2)	0,995
Coeficiente de correlação	0,997

Tabela 16 - Dados obtidos na etapa de validação do método analítico em água para o Malathion.

Parâmetros	(conclusão)
	Malathion
LoD ($\mu\text{g L}^{-1}$)	1,67
LoQ ($\mu\text{g L}^{-1}$)	5,0
Precisão intradias CV% (n=6)	12,6 ^a
	13,7 ^b
	15,0 ^c
Precisão interdias CV% (n=6, 3 dias)	12,0 ^a
	10,0 ^b
	10,0 ^c
Exatidão (R%) (n=6)	97,1 ^a
	107,1 ^b
	97,3 ^c
Exatidão (R%) (n=6, 3 dias)	94,0 ^a
	93,1 ^b
	95,3 ^c

Fonte: Do autor.

Nota:^a5,0 $\mu\text{g L}^{-1}$, ^b100,0 $\mu\text{g L}^{-1}$, ^c250,0 $\mu\text{g L}^{-1}$

Tabela 17 - Dados obtidos na etapa de validação do método analítico em água para o Disulfoton.

Parâmetros	(continua)
	Disulfoton
Faixa linear ($\mu\text{g L}^{-1}$)	25,0 - 250,0
Curva de calibração	$y=9535,9x+ 178096$
Coeficiente de determinação (R^2)	0,996
Coeficiente de correlação	0,998
LoD ($\mu\text{g L}^{-1}$)	8,33
LoQ ($\mu\text{g L}^{-1}$)	25,0
Precisão intradias CV% (n=6)	3,6 ^a
	1,4 ^b
	6,9 ^c
Precisão interdias CV% (n=6, 3 dias)	6,6 ^a
	8,4 ^b
	8,9 ^c

Tabela 17 - Dados obtidos na etapa de validação do método analítico em água para o Disulfoton.

Parâmetros	(conclusão)
	Disulfoton
Exatidão (R%) (n=6)	85,9 ^a
	109,3 ^b
	99,6 ^c
Exatidão (R%) (n=6, 3 dias)	86,9 ^a
	93,1 ^b
	102,0 ^c

Fonte: Do autor.

Nota:^a25,0µg L⁻¹, ^b100,0 µg L⁻¹, ^c250,0 µg L⁻¹

Tabela 18 - Dados obtidos na etapa de validação do método analítico em água para o Clorpirifós.

Parâmetros	Clorpirifós
Faixa linear (µg L ⁻¹)	25,0 - 250,0
Curva de calibração	y=36425x+322194
Coefficiente de determinação (R ²)	0,995
Coefficiente de correlação	0,997
LoD (µg L ⁻¹)	8,33
LoQ (µg L ⁻¹)	25,0
Precisão intradias CV% (n=6)	8,3 ^a
	4,5 ^b
	4,1 ^c
Precisão interdias CV% (n=6, 3 dias)	8,7 ^a
	11,1 ^b
	7,7 ^c
Exatidão (R%) (n=6)	97,9 ^a
	97,1 ^b
	99,9 ^c
Exatidão (R%) (n=6, 3 dias)	92,6 ^a
	102,0 ^b
	100,5 ^c

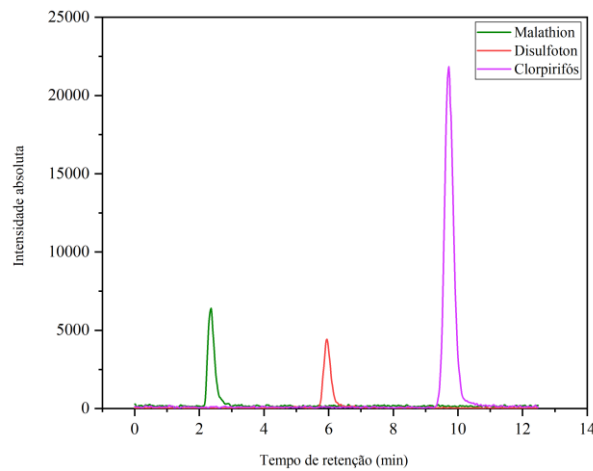
Fonte: Do autor

Nota:^a25,0µg L⁻¹, ^b100,0 µg L⁻¹, ^c250,0 µg L⁻¹

As Figuras 27, 28 e 29 apresentam os cromatogramas representativos obtidos para os analitos nas respectivas concentrações utilizadas na validação do método. A figura 19 apresenta o cromatograma no limite de quantificação para malathion 5 µg L⁻¹ e disulfoton e clorpirifós

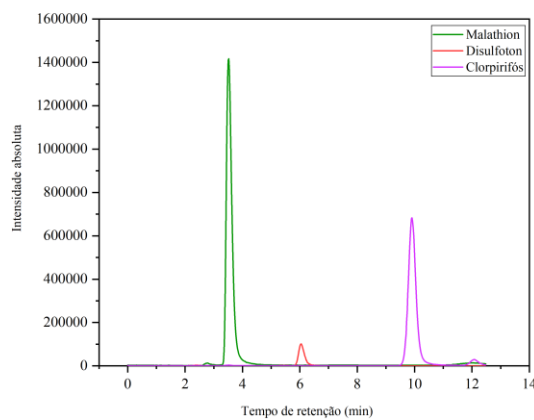
nas concentrações de $25 \mu\text{g L}^{-1}$. Já a figura 20 apresenta o cromatograma no ponto central da curva, concentração igual à $100 \mu\text{g L}^{-1}$ para os três pesticidas e a figura 21 no limite superior da curva, tendo concentração de $250 \mu\text{g L}^{-1}$ para os três pesticidas.

Figura 27 - Cromatograma dos extratos provenientes de uma amostra dopada malathion (TR 3,5), na concentração de $5 \mu\text{g L}^{-1}$, disulfoton (TR 6,0) e clorpirifós (TR 10,0) na concentração de $25 \mu\text{g L}^{-1}$ nas condições otimizadas.



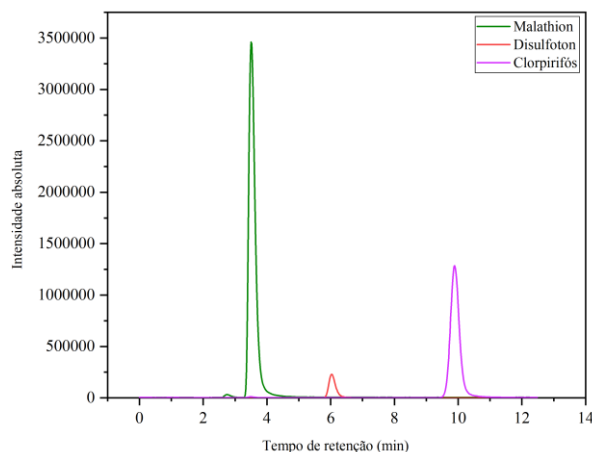
Fonte: Do autor.

Figura 28 - Cromatograma dos extratos provenientes de uma amostra dopada malathion (TR 3,5), disulfoton (TR 6,0) e clorpirifós (TR 10,0) na concentração de $100 \mu\text{g L}^{-1}$ nas condições otimizadas.



Fonte: Do autor.

Figura 29 - Cromatograma dos extratos provenientes de uma amostra dopada malathion (TR 3,5), disulfoton (TR 6,0) e clorpirifós (TR 10,0) na concentração de $250 \mu\text{g L}^{-1}$ nas condições otimizadas.



Fonte: Do autor.

A Tabela 19, 20 e 21 apresenta uma comparação entre este estudo e métodos previamente relatados na literatura, evidenciando a técnica analítica, as técnicas de preparo de amostras, LoQ e faixa linear.

Tabela 19 - Comparação entre estudos relatados na literatura e os obtidos neste trabalho para a determinação de malathion em amostras de água.

Técnica Analítica	Técnica de Preparo de Amostra	LoQ	Faixa Linear	Referência
GC-FID	SPME	$1 \mu\text{g L}^{-1}$	$1 - 200 \mu\text{g L}^{-1}$	REZAEI <i>et al.</i> , 2019
GC-MS/MS	SPE	$21,66 \mu\text{g L}^{-1}$	$4,33 - 1000 \mu\text{g L}^{-1}$	WOZNIAK <i>et al.</i> , 2024
GC-MS	SPE	$0,247 \mu\text{g L}^{-1}$	$1 - 50 \mu\text{g L}^{-1}$	ÖZER <i>et al.</i> , 2020
LC-MS/MS	SPE	$5 \mu\text{g L}^{-1}$	$5 - 250 \mu\text{g L}^{-1}$	Esse trabalho

Fonte: Do autor.

Tabela 20 - Comparação entre estudos relatados na literatura e os obtidos neste trabalho para a determinação de disulfoton em amostras de água.

Técnica Analítica	Técnica de Preparo de Amostra	LoQ	Faixa Linear	Referência
GC-MS/MS	LLE	0,005 $\mu\text{g L}^{-1}$	0,005 – 0,02 $\mu\text{g L}^{-1}$	KOMLAN <i>et al.</i> , 2024
GC-MS	SPE	0,395 $\mu\text{g L}^{-1}$	1 – 30 $\mu\text{g L}^{-1}$	ÖZER <i>et al.</i> , 2020
GC-MS	SPE	0,05 $\mu\text{g L}^{-1}$	0,05 – 300 $\mu\text{g L}^{-1}$	MOINFAR <i>et al.</i> , 2022
LC-MS/MS	SPE	25 $\mu\text{g L}^{-1}$	25 – 250 $\mu\text{g L}^{-1}$	Esse trabalho

Fonte: Do autor.

Tabela 21 - Comparação entre estudos relatados na literatura e os obtidos neste trabalho para a determinação de clorpirifós em amostras de água.

Técnica Analítica	Técnica de Preparo de Amostra	LoQ	Faixa Linear	Referência
GC-MS/MS	LLE	0,005 $\mu\text{g L}^{-1}$	0,005 – 0,02 $\mu\text{g L}^{-1}$	KOMLAN <i>et al.</i> , 2024
GC-MS	TFME	5 $\mu\text{g L}^{-1}$	50 - 200 $\mu\text{g L}^{-1}$	QUINTANILLA <i>et al.</i> , 2023
GC-MS	SPE	0,301 $\mu\text{g L}^{-1}$	2,5 – 50 $\mu\text{g L}^{-1}$	ÖZER <i>et al.</i> , 2020
LC-MS/MS	SPE	25 $\mu\text{g L}^{-1}$	25 – 250 $\mu\text{g L}^{-1}$	Esse trabalho

Fonte: Do autor.

O método desenvolvido neste estudo apresenta avanços significativos em relação às metodologias previamente reportadas na literatura, em relação ao desempenho analítico e à sustentabilidade da abordagem empregada.

No que se refere aos parâmetros analíticos, a metodologia por LC-MS/MS demonstrou elevada sensibilidade, com uma faixa linear de 5,0 – 250,0 $\mu\text{g L}^{-1}$ para Malathion (LoQ: 5,0 $\mu\text{g L}^{-1}$) e de 25,0 – 250,0 $\mu\text{g L}^{-1}$ para Disulfoton e Clorpirifós (LoQ: 25,0 $\mu\text{g L}^{-1}$). Em comparação

com os estudos reportados, observa-se que diversas metodologias apresentam limites de quantificação mais elevados e faixas lineares mais restritas, como os métodos descritos por Wozniak *et al.* (2021) e Özer *et al.* (2020). O LoQ determinado para Malathion no presente estudo destaca-se como um dos mais baixos reportados na literatura, evidenciando a elevada sensibilidade do método proposto.

Além da eficiência analítica, um dos aspectos mais inovadores deste estudo reside na utilização de um bioissorvente sustentável obtido a partir de resíduos da produção cafeeira. Diferentemente dos métodos convencionais, que empregam extração em fase sólida (SPE) com fases comerciais ou extração líquido-líquido (LLE), técnicas frequentemente associadas a custos elevados e impactos ambientais devido ao uso de solventes orgânicos, a abordagem desenvolvida faz uso de um material alternativo, de baixo custo e renovável. A utilização de resíduos de café como adsorvente representa um avanço relevante no campo da química analítica ambiental, uma vez que contribui para a valorização de subprodutos agroindustriais, promovendo uma alternativa mais sustentável e alinhada aos princípios da Química Verde.

Dessa forma, o presente estudo não apenas apresenta parâmetros analíticos comparáveis ou superiores aos métodos convencionais, mas também inova ao propor uma alternativa ecologicamente responsável para a extração e determinação de pesticidas organofosforados em amostras de águas ambientais. Os resultados obtidos demonstram o potencial dos resíduos de café como adsorventes eficientes, reforçando a viabilidade técnica e ambiental do método desenvolvido e sua relevância para futuras aplicações em monitoramento ambiental.

5.10 EFEITO DE MATRIZ

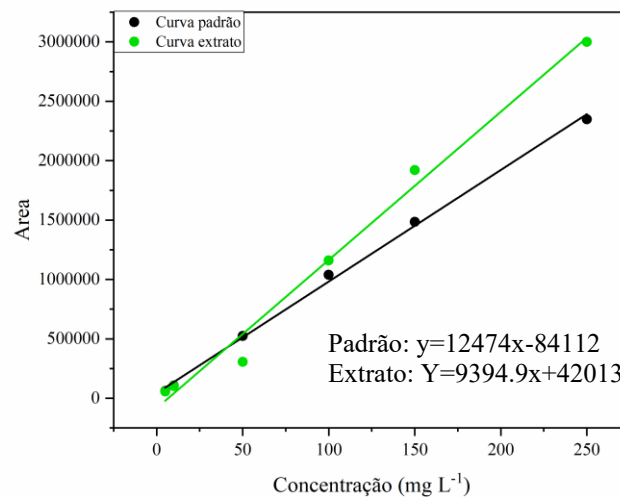
Com o objetivo de avaliar a presença do efeito matriz no método analítico desenvolvido, foi adotado o procedimento recomendado pelo documento SANTE/11312/2021 (SANTE, 2022). A avaliação qualitativa do efeito matriz foi realizada por meio da comparação das inclinações das curvas analíticas obtidas em metanol e no extrato da matriz. De acordo com o referido documento, a presença do efeito matriz em um método analítico é confirmada quando não ocorre a sobreposição entre as curvas analíticas.

Conforme pode ser observado nas Figuras 30 (A: malathion; B: dissulfoton; C: clorpirifós) constatou-se a existência de efeito matriz no método proposto para a determinação de malathion, dissulfoton e clorpirifós em águas ambientais, uma vez que as inclinações das curvas analíticas são distintas.

Além da avaliação qualitativa, realizou-se também a avaliação quantitativa do efeito matriz, por meio do cálculo do percentual de efeito matriz (%EM), conforme descrito pela Equação 4. Utilizando-se os coeficientes angulares das curvas analíticas preparadas em metanol e no extrato da matriz, obteve-se um valor de %EM de 32% para o malathion, 19% para o disulfoton e 32% para o clorpirifós. De acordo com Economou *et al.* (2010), esse resultado indica que o efeito matriz pode ser classificado como moderado para malathion e clorpirifós, e negligenciável para o disulfoton. Ressalta-se que, conforme os critérios estabelecidos, variações inferiores a 20 % são consideradas negligenciáveis; variações entre 20 % e 50 % indicam efeito matriz moderado, enquanto valores superiores a 50 % caracterizam efeito matriz forte (ECONOMOU *et al.*, 2009).

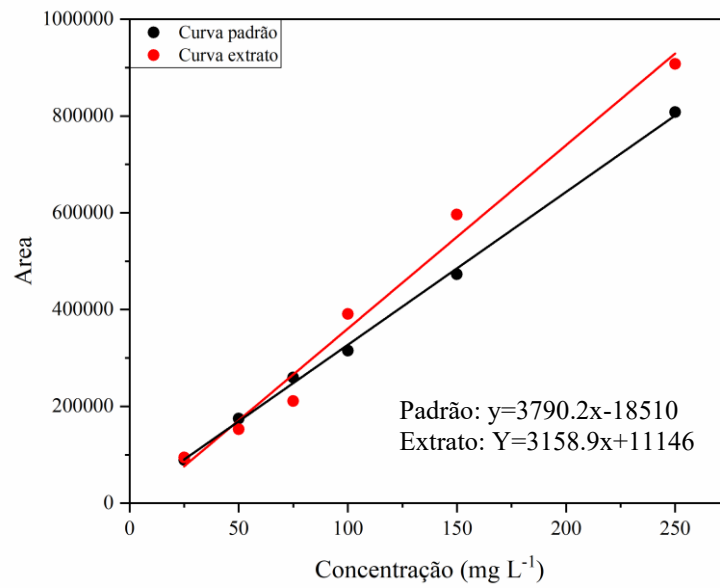
Diante da presença de efeito matriz moderado para dois dos pesticidas, a quantificação destes deverá ser realizada utilizando-se a equação da reta correspondente à curva analítica obtida no extrato da matriz, de modo a compensar adequadamente o efeito observado. É importante destacar que, em análises envolvendo matrizes complexas, a ocorrência de efeito matriz é frequentemente reportada na literatura (PINHO *et al.*, 2009).

Figura 30 - Resultados efeito de matriz do malathion



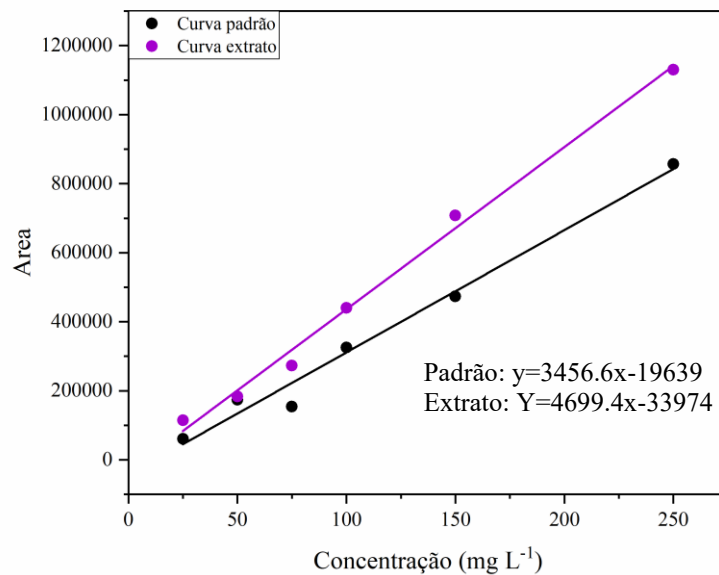
Fonte: Do autor.

Figura 31 - Resultados efeito de matriz do dissulfoton.



Fonte: Do autor.

Figura 32 - Resultados efeito de matriz do clorpirifós.



Fonte: Do autor.

5.11 ANÁLISE EM AMOSTRAS REAIS

O método desenvolvido para determinar pesticidas em amostras de água ambientais foi aplicado na análise de quatorze amostras adquiridas na região de alfenas, incluindo poços artesianos, minas e a represa de furnas. Dentre as amostras analisadas, quatro apresentaram traços dos pesticidas, conforme indicado na Tabela 22, abaixo dos limites de quantificação.

Tabela 22 - Concentrações dos pesticidas determinadas em amostras de águas ambientais.

(continua)

Amostras	Concentração ($\mu\text{g L}^{-1}$)	CV (%)
1	^a Não detectado	a _
	^b Não detectado	b _
	^c Não detectado	c _
2	^a Não detectado	a _
	^b Não detectado	b _
	^c Não detectado	c _
3	^a Não detectado	a _
	^b Não detectado	b _
	^c Não detectado	c _
4	^a Não detectado	a _
	^b Não detectado	b _
	^c <LoQ	c
5	^a <LoQ	a
	^b Não detectado	b _
	^c <LoQ	c
6	^a <LoQ	a
	^b Não detectado	b _
	^c Não detectado	c _
7	^a Não detectado	a
	^b Não detectado	b
	^c <LoQ	c
8	^a Não detectado	a
	^b Não detectado	b
	^c Não detectado	c

Tabela 22 - Concentrações dos pesticidas determinadas em amostras de águas ambientais.

(conclusão)		
Amostras	Concentração ($\mu\text{g L}^{-1}$)	CV (%)
9	^a Não detectado	a
	^b Não detectado	b
	^c Não detectado	c
10	^a Não detectado	a
	^b 33,03	^b 7,71
	^c Não detectado	c
11	^a Não detectado	a
	^b Não detectado	b
	^c Não detectado	c
12	^a Não detectado	a
	^b 76,75	^b 9,37
	^c Não detectado	c
13	^a Não detectado	a
	^b 69,66	^b 0,62
	^c Não detectado	c
14	^a Não detectado	a
	^b Não detectado	b
	^c Não detectado	c

Fonte: Do autor

Nota: ^aMalathion; ^bDisulfoton; ^cClorpirifós.

Entre as quatorze amostras de água analisadas, foi possível determinar a presença de pesticidas em algumas delas, evidenciando diferentes níveis de contaminação ambiental. Quatro amostras apresentaram concentrações detectáveis de pesticidas, ainda que inferiores ao limite de quantificação (LoQ), enquanto quatro amostras exibiram valores mensuráveis acima desse limite. Esses resultados ressaltam a eficiência do método analítico empregado, especialmente diante da complexidade das matrizes ambientais avaliadas.

Nas amostras 4, 5, 6 e 7, foram identificados resíduos de pesticidas em concentrações inferiores ao LoQ, o que indica a presença de traços dessas substâncias, porém em níveis insuficientes para uma quantificação precisa e exata, conforme os critérios analíticos estabelecidos.

Resultados mais expressivos foram observados nas amostras 10, 12 e 13, que apresentaram concentrações quantificáveis de disulfoton, com valores de $33,03 \mu\text{g L}^{-1}$, $76,75$

$\mu\text{g L}^{-1}$ e $69,66 \mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente. Essas concentrações estão significativamente acima do limite de quantificação, demonstrando a capacidade do método em detectar e quantificar pesticidas em águas subterrâneas ou superficiais de diferentes origens. Os coeficientes de variação associados a essas análises, de 7,71%, 9,37% e 0,62%, respectivamente, evidenciam a precisão e a confiabilidade dos dados obtidos.

As demais amostras não apresentaram traços dos pesticidas avaliados neste estudo, o que pode ser atribuído à ausência desses compostos nas fontes analisadas, à degradação dos pesticidas no ambiente ou à presença em níveis inferiores ao limite de detecção do método. Portanto, os resultados obtidos reforçam a importância do monitoramento sistemático da qualidade das águas destinadas ao consumo humano e animal, especialmente em regiões agrícolas como a de Alfenas, onde o uso de pesticidas é frequente. O método desenvolvido demonstrou-se eficaz tanto para a detecção de resíduos em níveis traço quanto para a quantificação em situações de maior contaminação, validando sua aplicação em estudos ambientais e ações de vigilância sanitária.

6 CONCLUSÃO

Neste estudo, foram avaliados oito materiais adsorventes obtidos a partir de diferentes tratamentos da borra e da casca de café, com o objetivo de aplicá-los na extração de pesticidas em águas ambientais. Os materiais produzidos foram caracterizados em relação às suas propriedades físicas e químicas por meio de diversas técnicas analíticas, o que permitiu uma compreensão aprofundada de suas características estruturais e funcionais.

Os resultados da caracterização e dos testes de eficiência indicaram que todos os materiais apresentaram desempenho satisfatório na extração dos pesticidas investigados. No entanto, a borra de café acidificada destacou-se por apresentar os melhores resultados, sendo, por esse motivo, selecionada para os experimentos subsequentes.

A etapa de otimização do processo de extração foi realizada por meio de planejamento fatorial fracionário, uma abordagem multivariada que possibilitou adaptar o método para diferentes pesticidas (OPS) com variadas características físico-químicas. Esse procedimento permitiu aprimorar a recuperação dos analitos, reduzindo o número de experimentos necessários, o tempo de trabalho, o consumo de solventes orgânicos e a quantidade de material adsorvente empregado. Além disso, a otimização forneceu informações relevantes sobre os efeitos e as interações de cinco variáveis experimentais, contribuindo para o entendimento dos fatores que influenciam a eficiência do método.

O método desenvolvido foi submetido à validação, apresentando ampla faixa linear, excelente coeficiente de correlação, além de precisão e exatidão satisfatórias. Os limites de detecção (LoD) e quantificação (LoQ) obtidos foram baixos, evidenciando a elevada sensibilidade da metodologia proposta.

Por fim, o método foi aplicado na análise de 14 amostras de águas ambientais coletadas na região de Alfenas, MG. A presença de pesticidas foi detectada em sete dessas amostras, sendo que, em quatro delas, as concentrações encontradas estavam abaixo do limite de quantificação, enquanto em três amostras os níveis detectados foram superiores a esse limite. Esses resultados demonstram a aplicabilidade e a eficiência do método desenvolvido para o monitoramento de resíduos de pesticidas em diferentes tipos de águas ambientais.

REFERÊNCIAS

- ADEYINKA, Adebayo *et al.* Organophosphates. In: **StatPearls [Internet]**. [s.l.]: StatPearls Publishing, 2023.
- ADVANCED CHEMISTRY DEVELOPMENT. **ACD/ChemSketch, versão 2024**. Toronto, ON, Canada: ACD, 2025. Disponível em: <https://www.acdlabs.com/resources/freeware/chemsketch/>. Acesso em: 11 jul. 2025
- AHSAN, M. A. *et al.* Green synthesis of a highly efficient biosorbent for organic, pharmaceutical, and heavy metal pollutants removal: Engineering surface chemistry of polymeric biomass of spent coffee waste. **Journal of Water Process Engineering**, [s.l.], v. 25, p. 309–319, 1 Oct. 2018.
- AL-ZABEN, M. I.; MEKHAMER, W. K. Removal of 4-chloro-2-methyl phenoxy acetic acid pesticide using coffee wastes from aqueous solution. **Arabian Journal of Chemistry**, [s.l.], v. 10, p. S1523–S1529, 1 May 2017.
- AZAR, I.; KUMRAL, N. A. Validation of LC-MS/MS method for simultaneous determination of chlorpyrifos, deltamethrin, imidacloprid and some of their metabolites in maize silage. **Journal of Environmental Science and Health, Part B**, [s.l.], v. 57, n. 2, p. 125-132, 21 Jan. 2022.
- BRIFFA, J. *et al.* Heavy metal pollution in the environment and their toxicological effects on humans. **Heliyon**, [s.l.], v. 6, n.9, Sept. 2020.
- BRITO, N. *et al.* Validação de métodos analíticos: estratégia e discussão. **R. Ecotoxicol e Meio Ambiente**, Curitiba, v. 13, p. 129-146, 2003.
- CASADO, D. *et al.* Multi-residue analysis of pesticides in surface water by liquid chromatography quadrupole-Orbitrap high resolution tandem mass spectrometry. **Analytica Chimica Acta**, United Kingdom, v. 1024, p. 1-17, Sept. 2018.
- CERINO-CÓRDOVA, F. J. *et al.* Biosorption of Cu(II) and Pb(II) from aqueous solutions by chemically modified spent coffee grains. **International Journal of Environmental Science and Technology**, [s.l.], v. 10, n.3, p. 611-622, 2013.
- CHROMACADEMY. **Sample preparation- solid phase extraction – overview**. Reino Unido, UK: Crawford Scientific, 2010. Disponível em: <https://www.chromacademy.com/>. Acesso em: 10 de out. 2025.
- DEMIR DELIL, A. *et al.* Optimization of Adsorption for the Removal of Cadmium from Aqueous Solution Using Turkish Coffee Grounds. **International Journal of Environmental Research**, v. 13, n. 5, p. 861–878, 1 Oct. 2019.
- DEIVASIGAMANI, P. *et al.* Deep insights into kinetics, optimization and thermodynamic estimates of methylene blue adsorption from aqueous solution onto coffee husk (Coffee arabica) activated carbon, **Environmental Research**, v. 236, n. 2, Nov. 2023.
- DONATO, F.F. *et al.* Chromatography with triple quadrupole tandem mass spectrometry. **J. Braz. Chem. Soc.**, Santa Maria – RS, v. 26, n. 10, p. 2077-2087, 2015.
- DONATO, F. F. *et al.* **Development of a multiresidue method for pesticide analysis in drinking water by solid phase extraction and determination by gas and liquid**. 2012, 148f Dissertação (Mestrado em Química Analítica) - Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, RS, 2012.
- DOU, X. *et al.* Impact of the acid treatment on lignocellulosic biomass hard carbon for sodium-ion battery anodes. **ChemSusChem**, v. 11, n. 18, p. 3276-3285, 2018.
- ELBAZ, Ghadeer A. *et al.* LC-MS/MS determination and quantitation of some pesticides residues in thyme and guava leaves extracts: Application of QuEChERS protocol. **Microchemical Journal**, [s.l.], v. 185, p. 108218, 2023.

- EL-ANEED, A. *et al.* Mass spectrometry, review of the basics: electrospray, MALDI, and commonly used mass analyzers. **Applied spectroscopy reviews**, v. 44, n. 3, p. 210-230, 2009.
- FENG, J.; ZHONG, Q.; ZHOU, T. Online pressure change focusing-supercritical fluid selective extraction chromatography for analyzing chiral drugs in microliter-scale plasma samples. **Analytical Chemistry**, [s.l.], v. 94, n. 46, p. 16222-16230, 2022.
- FRANCO, P. *et al.* Development of a liquid chromatography-electrospray ionization-tandem mass spectrometry method for the simultaneous analysis of intact glucosinolates and isothiocyanates in Brassicaceae seeds and functional foods. **Journal of chromatography. A**, [s.l.], v. 1428, p. 154-161, 1 Jan. 2016.
- GALLIEN, S. *et al.* Selectivity of LC-MS/MS analysis: implication for proteomics experiments. **Journal of proteomics**, [s.l.], v. 81, p. 148-158, 2013.
- GETACHEW, A. *et al.* Effect of pretreatments on isolation of bioactive polysaccharides from spent coffee grounds using subcritical water. **International journal of biological macromolecules**, [s.l.], v. 109, p. 711-719, Apr. 2018.
- HGEIG, A. *et al.* Sorption of carbendazim and linuron from aqueous solutions with activated carbon produced from spent coffee grounds: Equilibrium, kinetic and thermodynamic approach. **Journal of Environmental Science and Health - Part B Pesticides, Food Contaminants, and Agricultural Wastes**, [s.l.], v. 54, n. 4, p. 226–236, 3 Apr. 2019.
- JADEJA, S. *et al.* A stationary phase with a positively charged surface allows for minimizing formic acid concentration in the mobile phase, enhancing electrospray ionization in LC-MS proteomic experiments. **The Analyst**, [s.l.], v. 148, n. 23, p. 5980-5990, 1 Jan. 2023.
- JARDIM, I.C.S.F. Extração em fase sólida- fundamentos teóricos e novas estratégias para preparação de fases sólidas. **Scientia Chromatographica**, Campinas – SP, v. 2, n. 1, p. 13-25, 2010.
- JAYARAJ, R; MEGHA, P; SREEDEV, P. Organochlorine pesticides, their toxic effects on living organisms and their fate in the environment. **Interdisciplinary Toxicology**, [s.l.], v. 9, n. 3-4, p. 90, 2016.
- JOHN, E. M.; SHAIKE, J. M. Chlorpyrifos: pollution and remediation. **Environ Chem Lett** 13, [s.l.] v. 13, p. 269–291, 2015.
- JORDAN-SINISTERRA, M.; LANÇAS, F. Microextraction by packed sorbent of selected pesticides in coffee samples employing ionic liquids supported on graphene nanosheets as extraction phase. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, [s.l.], v. 414, p. 413-423, 2021.
- KANG, L.-L. *et al.* Removal of pollutants from wastewater using coffee waste as adsorbent: a review. **Journal of Water Process Engineering**, [s.l.], v. 49, p. 103178, Oct. 2022.
- KANG, M. J.; LEE, M. Y. Toxicoproteomic analysis of deltamethrin exposure in neuroblastoma cell lines. **Molecular and Cellular Toxicology**, [s.l.], v. 16, n. 1, p. 93–101, 1 Jan. 2020.
- KESKIN, B. *et al.* Pilot and full-scale applications of membrane processes for textile wastewater treatment: a critical review. **Journal of Water Process Engineering**, [s.l.], v. 42, p. 102172, Aug. 2021.
- KHATAEE, A. *et al.* Ultrasound-assisted removal of Acid Red 17 using nanosized Fe₃O₄-loaded coffee waste hydrochar. **Ultrasonics Sonochemistry**, [s.l.], v. 35, p. 72–80, 1 Mar. 2017.
- KOMLAN, K.J. *et al.* Occurrence and risk assessment of pyrethroids and organophosphorus pesticides in the middle part of mono river basin. **International Journal of Environment Monitoring and Analysis**, [s.l.], v. 12, p. 14-20, 2024.
- LANÇAS, F.M. A cromatografia líquida moderna e a espectrometria de massas- Finalmente “compatíveis”? II. A escolha do analisador de massas. **Scientia Chromatographica**, São Carlos – SP, v. 5, n. 1, p. 27-46, 2013.

- LAKSACI, H. *et al.* Synthesis and characterization of microporous activated carbon from coffee grounds using potassium hydroxides. **Journal of Cleaner Production**, [s.l.], v. 147, p. 254–262, 20 Mar. 2017.
- LI, C. *et al.* Towards Higher Sensitivity of Mass Spectrometry: A Perspective from the Mass Analyzers. **Frontiers in Chemistry**, [s.l.], v. 9, 21 Dec. 2021.
- LUO, J. Basic principle from electrospray ionization to soft ionization mass spectrometry and development of ion source: part II. **Chem RXIV**, [s.l.], v. 31 (2), p. 314-318, 2023.
- MERHI, A.; KORDAHI, R.; HASSAN, H.F. A review on the pesticides in coffee: usage, health effects, detection, and mitigation. **Frontiers in Public Health**, [s.l.], v. 10, p. 1004570, 8 Nov. 2022.
- MOINFAR, S. *et al.* Development of a SPE/GC-MS method for the determination of organophosphorus pesticides in food samples using syringe filters packed by GNP/MIL-101 (Cr) nanocomposite. **Food Chemistry**, [s.l.], v. 371, p. 130997, 1 Mar. 2022.
- MOJIRI, A. *et al.* Pesticides in aquatic environments and their removal by adsorption methods. **Chemosphere**, [s.l.], v. 253, p. 126646, 1 Aug. 2020
- MOHD A. *et al.* Chapter 2 - pollution status and biodegradation of organophosphate pesticides in the environment. **Abatement of Environmental Pollutants, Elsevier**, [s.l.], p. 25-66, 2020.
- MESONZHNIK, N. V. *et al.* LC-MS/MS Identification and structural characterization of main biodegradation products of nitroproston-A novel prostaglandin-based pharmaceutical compound. **Drug metabolism letters**, [s.l.], v. 12, n. 1, p. 54-61, 2018.
- MENG, Y. *et al.* Understanding the local structure of disordered carbons from cellulose and lignin. **Wood Science and Technology**, [s.l.], v. 55, n. 3, p. 587-606, 2021.
- NAGA BABU, A. *et al.* Removal of lead and fluoride from contaminated water using exhausted coffee grounds-based bio-sorbent. **Journal of Environmental Management**, [s.l.], v. 218, p. 602–612, 15 July 2018.
- NAGANATHAN, K. K. *et al.* Adsorptive removal of Bisphenol a from aqueous solution using activated carbon from coffee residue. **Materials Today: Proceedings**, [s.l.], v. 47, p. 1307-1312, 2021.
- NASCIMENTO, R. F. *et al.* **Cromatografia gasosa- aspectos teóricos e práticos**. [s.l.], editor: repositório.ufc.br, 2018.
- NGUEABOUO, A.M.S. *et al.* Strategy for optimizing the synthesis and characterization of activated carbons obtained by Chemical activation of coffee husk. **Materials Advances**, [s.l.], v. 3, n. 22, p. 8361-8374, Sept. 2022.
- NGUYEN, D. *et al.* Data on chemical composition of coffee husks and lignin microparticles as their extracted product, **Data in Brief**, [s.l.], v. 51, p. 109781, 1 Dec. 2023.
- NISA, Liliana Marina dos Santos. **Validação de um método analítico para determinação de anti-hipertensores em amostras de sangue por LC-MS/MS**. 2017. 98f. Dissertação (Mestrado em Química Forense) – Universidade de Coimbra, Portugal, 2017.
- NIZIOŁ, J. *et al.* Localization of metabolites of human kidney tissue with infrared laser-based selected reaction monitoring mass spectrometry imaging and silver-109 nanoparticle-based surface assisted laser desorption/ionization mass spectrometry imaging. **Analytical chemistry**, [s.l.], v. 92, n. 6, p. 4251-4258, 2020.
- PANG, X. *et al.* Wide-scope multi-residue analysis of pesticides in beef by ultra-high-performance liquid chromatography coupled with quadrupole time-of-flight mass spectrometry. **Food Chemistry**, [s.l.], v. 351, p. 129345, 2021.
- PASUPULETI, R. R. *et al.* Novel fast pesticides extraction (FaPEX) strategy coupled with UHPLC-MS/MS for rapid monitoring of emerging pollutant fipronil and its metabolite in food and environmental samples. **Environmental Research**, [s.l.], v. 217, p. 114823, 2023.

- PICÓ, Y. *et al.* Environmental and food applications of lc–tandem mass spectrometry in pesticide-residue analysis- an overview. **Mass Spectrometry Reviews**, [s.l.], v. 23, n. 1, p. 45– 85, 2004.
- POYILIL, S. *et al.* Physico-chemical characterization study of coffee husk for feasibility assessment in fluidized bed gasification process. **Environmental Science and Pollution Research**, [s.l.], v. 29, p. 51041-51053, Oct. 2022.
- QADER, B. *et al.* Electrochemical determination of disulfoton using a molecularly imprinted poly-phenol polymer. **Electrochimica Acta**, [s.l.], v. 295, p. 333-339, 2019.
- QUINTANILLA, I. *et al.* Multiwalled carbon nanotubes embedded in a polymeric matrix as a new material for thin film microextraction (TFME) in organic pollutant monitoring. **Polymers**, [s.l.], v. 15, n. 2, p. 314, 2023.
- QUYEN, V. T. *et al.* Biosorbent derived from coffee husk for efficient removal of toxic heavy metals from wastewater. **Chemosphere**, [s.l.], v. 284, 1 Dec. 2021.
- USUI, K. *et al.* Rapid determination of disulfoton and its oxidative metabolites in human whole blood and urine using QuEChERS extraction and liquid chromatography–tandem mass spectrometry, **Legal Medicine**, [s.l.], v. 14, n. 6, p. 309-316, Nov. 2012.
- REZAEI, M. *et al.* Determination of malathion by homogeneous liquid-liquid micro extraction via flotation assistance combined with gas chromatography in water samples. **Bulletin of the Chemical Society of Ethiopia**, [s.l.], v. 33, p. 1-10, 2019.
- RONIX, A. *et al.* Hydrothermal carbonization of coffee husk: Optimization of experimental parameters and adsorption of methylene blue dye, **Journal of Environmental Chemical Engineering**, [s.l.], v. 5, n. 5, p. 4841-4849, Oct. 2017.
- SETTER, C. *et al.* Energy quality of pellets produced from coffee residue: characterization of the products obtained via slow pyrolysis. **Industrial Crops and Products**, [s.l.], v. 154, 15 Oct. 2020.
- SHAMSIPUR, M. *et al.* Combination of solid-phase extraction with dispersive liquid–liquid micro extraction followed by GC–MS for determination of pesticide residues from water, milk, honey and fruit juice. **Food Chemistry**, [s.l.], v. 204, p. 289-297, 2016.
- SHREYA, M. *et al.* Organophosphate pesticide: environmental impact and toxicity to organisms. **International Journal of Research in Agronomy**, [s.l.], v. 7, n. 4S, p. 138-141, 1 Apr. 2024.
- SINGH, B. *et al.* Microbial degradation of an organophosphate pesticide, malathion. **Critical Reviews in Microbiology**, [s.l.], v. 40, n. 2, p. 146-154, 26 Feb, 2013.
- SYEDA, H. I. *et al.* Biosorption of heavy metals from aqueous solution by various chemically modified agricultural wastes: a review. **Journal of Water Process Engineering**, [s.l.], v. 46, p. 102446, 1 Apr. 2022.
- SOARES, S. *et al.* Organophosphorus pesticide determination in biological specimens: bioanalytical and toxicological aspects. **Internacional Journal of Legal Medicine**, [s.l.], v. 133, p. 1763–1784, 12 July 2019.
- SUD, D. *et al.* Toxicity, natural and induced degradation of chlorpyrifos. **Journal of the Chilean Chemical Society**, [s.l.], v. 65, n. 2, p. 4807-4816, June 2020.
- SULTANA, M. *et al.* A review on experimental chemically modified activated carbon to enhance dye and heavy metals adsorption. **Cleaner Engineering and Technology**, [s.l.], v. 6, p. 100382, Feb. 2022.
- TOFFOLI, A.L.; LANÇAS, F.M. Recentes avanços da microextração em fase sólida no tubo (in-tube SPME) e sua aplicação em análises ambientais e alimentícias. **Scientia Chromatographica**, [s.l.], v. 7, n. 4, p. 297-315, 2015.
- TRAN, T.H. *et al.* Comparative study on methylene blue adsorption behavior of coffee husk-derived activated carbon materials prepared using hydrothermal and soaking methods. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, [s.l.], v. 9, n. 4, Aug. 2021.

- TRAN, V. *et al.* Typical low cost biosorbents for adsorptive removal of specific organic pollutants from water. **Bioresource technology**, [s.l.], v. 182, p. 353-363, Apr. 2015.
- VELKOSKA-MARKOVSKA, L.; PETANOVSKA-ILIEVSKA, B. Determination of malathion and its residues by normal-phase high-performance liquid chromatography method. **Acta Chromatographica**, [s.l.], v. 34, n. 3, p. 315–322, 30 Sept. 2022.
- WANG, X. *et al.* Determination of pesticides and their degradation products in water samples by solid-phase extraction coupled with liquid chromatography-mass spectrometry. **Microchemical Journal**, [s.l.], v. 149, p. 7, 2019.
- WEN, X. *et al.* Large-scale converting waste coffee grounds into functional carbon materials as high-efficient adsorbent for organic dyes. **Bioresource Technology**, [s.l.], v. 272, p. 92–98, 1 Jan. 2019.
- WILM, M. Principles of electrospray ionization. **Molecular & Cellular Proteomics**, [s.l.], v. 10, n. 7, July 2011.
- WILSON, L. *et al.* Coffee husks gasification using high temperature air/steam agent, **Fuel Processing Technology**, [s.l.], v. 91, n. 10, p. 1330-1337, Oct. 2010.
- WOZNIAK, J. *et al.* Novel application of metal-organic frameworks as efficient sorbents for solid-phase extraction of chemical warfare agents and related compounds in water samples. **Molecules**, [s.l.], v. 29, p. 3259, 2024.
- XIE, Z. *et al.* Organophosphate ester pollution in the oceans. **Nature Reviews Earth & Environment**, [s.l.], v. 3, n. 5, p. 309-322, 2022.
- YADAV, S. *et al.* Adsorptive potential of modified plant-based adsorbents for sequestration of dyes and heavy metals from wastewater - a review. **Journal of Water Process Engineering**, [s.l.], v. 42, p. 102148, Aug. 2021.
- YANG, Z. *et al.* Development of a newly compact double-focusing mass spectrometer. **Vacuum**, [s.l.], v. 210, p. 111815, 2023.
- YU, C. *et al.* A one adsorbent QuEChERS method coupled with LC-MS/MS for simultaneous determination of 10 organophosphorus pesticide residues in tea. **Food Chemistry**, [s.l.], v. 321, p. 126657, 1 Aug. 2020.
- YIFIRA, M. T. *et al.* Coffee husk and coffee ground as an adsorbent for the removal of lead, copper and chromium from aqueous solution. **Pakistan Journal of Analytical and Environmental Chemistry**, [s.l.], v. 24, n. 1, p. 106–117, 30 June 2023.
- YOSHIMURA, K. *et al.* Micro determination of chromium, iron, copper and cobalt in water. **Talanta**, [s.l.], v. 23, n. 6, p. 449-454, Jun. 1976.
- ZELEKE, N. *et al.* Chemical composition and extraction of micro crystalline cellulose from outer skin isolated coffee husk. **Advances in Materials Science and Engineering**, [s.l.], v. 2022, n. 1, p. 7163359, 2022.
- ZINI, L. B. **Contaminação de agrotóxicos na água para consumo humano no RS Avaliação de riscos, desenvolvimento e validação de método empregando SPE e LC-MS/MS**. 2016. 133 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2016.