

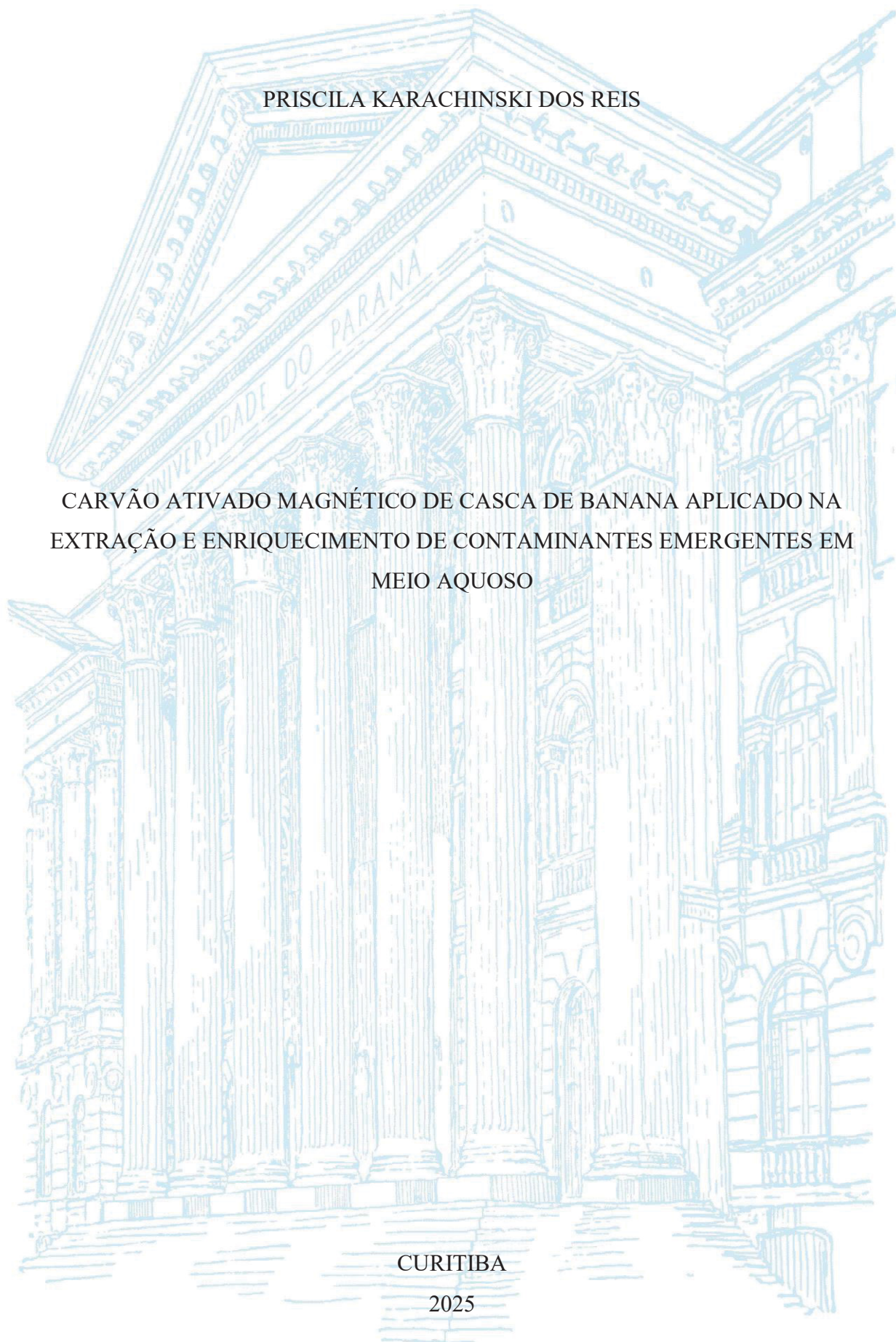
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

PRISCILA KARACHINSKI DOS REIS

CARVÃO ATIVADO MAGNÉTICO DE CASCA DE BANANA APLICADO NA
EXTRAÇÃO E ENRIQUECIMENTO DE CONTAMINANTES EMERGENTES EM
MEIO AQUOSO

CURITIBA

2025



PRISCILA KARACHINSKI DOS REIS

CARVÃO ATIVADO MAGNÉTICO DE CASCA DE BANANA APLICADO NA
EXTRAÇÃO E ENRIQUECIMENTO DE CONTAMINANTES EMERGENTES EM
MEIO AQUOSO

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em
Química, no Setor de Ciências Exatas, na Universidade
Federal do Paraná, como requisito parcial à obtenção do
título de Doutor em Química.

Orientador: Prof. Dr. Gilberto Abate

CURITIBA

2025

DADOS INTERNACIONAIS DE CATALOGAÇÃO NA PUBLICAÇÃO (CIP)
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
SISTEMA DE BIBLIOTECAS – BIBLIOTECA DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA

Reis, Priscila Karachinski dos

Carvão ativado magnético de casca de banana aplicado na extração e enriquecimento de contaminantes emergentes em meio aquoso / Priscila Karachinski dos Reis. – Curitiba, 2025.

1 recurso on-line : PDF.

Tese (Doutorado) - Universidade Federal do Paraná, Setor de Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Química.

Orientador: Gilberto Abate

1. Carbono ativado. 2. Extração (Química). 3. Cromatografia a Líquido. I. Universidade Federal do Paraná. II. Programa de Pós-Graduação em Química. III. Abate, Gilberto. IV. Título.

Bibliotecário: Douglas Lenon da Silva CRB-9/1892

TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação QUÍMICA da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da tese de Doutorado de **PRISCILA KARACHINSKI DOS REIS**, intitulada: **Carvão ativado magnético de casca de banana aplicado na extração e enriquecimento de contaminantes emergentes em meio aquoso**, sob orientação do Prof. Dr. GILBERTO ABATE, que após terem inquirido a aluna e realizada a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua APROVAÇÃO no rito de defesa.

A outorga do título de doutora está sujeita à homologação pelo colegiado, ao atendimento de todas as indicações e correções solicitadas pela banca e ao pleno atendimento das demandas regimentais do Programa de Pós-Graduação.

CURITIBA, 12 de Dezembro de 2025.

Assinatura Eletrônica

15/12/2025 16:38:48.0

GILBERTO ABATE

Presidente da Banca Examinadora

Assinatura Eletrônica

16/12/2025 15:53:50.0

GLAUCIA PANTANO

Avaliador Interno (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

Assinatura Eletrônica

17/12/2025 10:49:12.0

VITOR DE CINQUE ALMEIDA

Avaliador Externo (UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ)

Assinatura Eletrônica

16/12/2025 10:37:44.0

PATRICIO GUILLERMO PERALTA ZAMORA

Avaliador Interno (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

Assinatura Eletrônica

16/12/2025 10:08:59.0

MARCELA ZANETTI CORAZZA

Avaliador Externo (UNIVERSIDADE ESTADUAL DE LONDRINA)

Dedico este trabalho a meus pais Sueli e João (*in memoriam*) que com seu amor e dedicação permitiram que eu chegasse a este momento. Dedico também a meu filho Arthur que me acompanhou nos últimos cinco meses de estudo sendo o combustível que renovou minhas energias.

AGRADECIMENTOS

À Deus, sem o qual eu nada seria.

À minha família e amigos, especialmente minha mãe Sueli e meu esposo Everaldo que sempre estiveram do meu lado, acreditando em minha capacidade, me auxiliando no que lhes era possível e dando apoio nos momentos difíceis.

Ao Prof. Dr. Gilberto Abate pela oportunidade em ser sua aluna na pós-graduação. Também agradeço imensamente sua confiança e sua paciência em todo o tempo de estudo. Os bons professores são eternos pois cada aluno carrega um pouco da sua essência para o futuro. Saiba que aprendi muito com você e levarei seus ensinamentos para miha vida pessoal e profissional.

À Profa. Dra. Glaucia Pantano, pelo aprendizado nas disciplinas que com ela cursei, por todas as sugestões e correções no exame de qualificação, pela correção do do relatório anual, além da sua participação na banca de defesa.

Ao Prof. Dr. Patrício Guillermo Peralta-Zamora, pelo aprendizado nas disciplinas que com ele cursei, pelas sugestões e correções no exame de qualificação e participação na banca de defesa.

Ao Prof Dr. Vitor de Cinque Almeida, pela parceria na síntese do carvão ativado e pela participação na banca de defesa.

À Profa. Dra. Marcela Zanetti Corazza, por ter gentilmente aceitado participar da banca de defesa.

Ao Prof. Dr. Lucas Spessato, pelas orientações e contribuições em diversas etapas deste trabalho.

Aos colegas do Laboratório de Química Analítica Ambiental (LQAA): Danieli, Fabiane, Luis, Andre e Leticia, pela parceria e contribuições ao trabalho. Agradeço em especial a Danielli por sua disponibilidade em me ajudar em todos os momentos que precisei.

Aos colegas e amigos do DAC, em especial aos Professores Ricardo e Maria Madalena que me apoiaram e compreenderam durante todos os anos de estudo.

Aos colegas e amigos do DFAR, em especial ao Maurício e a Gracinha que me auxiliaram muito nas determinações cromatográficas.

Ao DNUT, em especial ao técnico Jair Lima que me auxiliou em diversos ensaios.

Ao Centro de Microscopia Eletrônica (CME), localizado no Campus Centro Politécnico, pela realização das análises de SEM, SEM-EDS.

Ao Laboratório de Magnetismo do Instituto de Física da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS) que realizou em ensaios de magnetometria;

A todos os técnicos do DQUI-UFPR, pelas contribuições para a realização deste trabalho.

Ao Instituto Nacional de Ciências e Tecnologias Analíticas Avançadas (INCTAA), e à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo financiamento parcial do projeto.

E não nos cansemos de fazer o bem, porque no tempo devido colheremos, se não
desanimarmos.

(Gálatas 6:9)

RESUMO

Os métodos analíticos são fundamentais para estudos relacionados ao meio ambiente, pois permitem a coleta e interpretação de dados sobre a qualidade do ar, água e solo por meio de técnicas como cromatografia e espectroscopia. Um grande desafio da atualidade está na identificação e quantificação de contaminantes emergentes (ECs) que incluem compostos de origem natural ou antrópica como pesticidas, plastificantes e hormônios. Os ECs são encontrados em diversos ambientes aquáticos, usualmente em concentrações da ordem de ng L^{-1} a $\mu\text{g L}^{-1}$. Apesar das baixas concentrações podem representar riscos a ecossistemas e a saúde humana. A determinação de ECs orgânicos ocorre principalmente por técnicas cromatográficas, no entanto estas necessitam de procedimentos de preparo de amostras eficientes capazes de isolar e concentrar os analitos e eliminar interferentes. Entre os procedimentos mais utilizados está a extração em fase sólida (SPE) que apesar de eficiente apresenta limitações em relação ao consumo de solventes e o custo das fases adsorventes. Uma alternativa interessante que segue os princípios da sustentabilidade é a microextração em fase sólida magnética (MSPE); sendo que esta técnica apresenta como principais vantagens uso de pequenas quantidades de adsorvente e solvente extrator e a separação facilitada usando ímã. Neste trabalho foi proposta a síntese e caracterização de carvão ativado magnético derivado de cascas de banana (CAM) com posterior aplicação por MSPE de seis EC: ametrina (AME), atrazina (ATZ), bisfenol A (BPA), 17 β -estradiol (BES), estrona (EST) e hexazinona (HEX). A escolha destas substâncias ocorreu em virtude das diferentes propriedades físico-químicas como $\log K_{ow}$ (1,17 a 3,94). A quantificação dos ECs foi realizada por Cromatografia a Líquido com Detector por Arranjo de Diodos (LC-DAD). O CAM e os produtos intermediários de sua síntese: material precursor (MPR), carbonizado (CB), carvão ativado (CAT) e material magnético (MAG) foram caracterizados segundo propriedades superficiais, morfologia, composição e propriedades magnéticas. Para todos os parâmetros o CAM representou maior potencial para aplicação em MSPE justificando todas as etapas de sua síntese. Experimentos de adsorção em batelada dos seis ECs indicaram valores próximos a 100% para CAM e CAT. Estudos sobre a cinética de adsorção de CAM evidenciaram que a adsorção da maioria dos ECs pelo CAM obedeceu ao modelo de pseudo-segunda ordem (PSO) que consideram a quimissorção como etapa limitante. As etapas de adsorção e dessorção em MPSE foram otimizadas sendo considerada acetonitrila o melhor solvente de dessorção. A dessorção de BES e EST não foi eficiente mesmo nas melhores condições o que impediu o processamento de dados cromatográficos e a definição dos parâmetros de mérito para estes compostos. Para AME, ATZ, BPA e HEX foram obtidos limites de quantificação (LOQ) inferiores a $15 \mu\text{g L}^{-1}$, valores de desvio padrão relativo (RSD) entre 9,66% e 20,32%, faixa aceitável para os níveis de concentração investigados com adequada exatidão. O método foi aplicado com seis amostras de águas naturais originárias de rios ou subterrâneas e os resultados remeteram concentrações de ECs abaixo dos valores de LOQ. Experimentos de fortificação das amostras revelaram recuperações entre 71-115% demonstrando uma adequada exatidão. O caráter sustentável do método foi avaliado e pontuado segundo as métricas verdes GREE (0,66) e AGREEprep (0,52) indicando conformidade com os objetivos de desenvolvimento sustentável (SDGs). As constatações deste trabalho sugerem que o CAM representa uma ferramenta atrativa nas perspectivas analíticas e ambientais para a extração e concentração de ECs de diferentes características físico-químicas em amostras de águas naturais.

Palavras-chave: Carvão ativado magnético; extração em fase sólida; triazinas; bisfenol; hormônios.

ABSTRACT

Analytical methods are fundamental for studies related to the environment, because they allow the collection and interpretation of data on the quality of air, water and soil through techniques such as chromatography and spectroscopy. A major current challenge is the identification and quantification of emerging contaminants (EC) that include compounds of natural or human origin such as pesticides, plasticizers and hormones. EC are found in various aquatic environments, usually at concentrations of the order of ng L^{-1} to $\mu\text{g L}^{-1}$. Although low concentrations may pose risks to ecosystems and human health. The determination of organic EC occurs mainly by chromatographic techniques; however, these require efficient sample preparation procedures able to isolate and concentrate the analytes and eliminate interferences. Among the most used procedures is solid phase extraction (SPE) which, although efficient, has limitations in relation to the consumption of solvents and the cost of the sorbent phases. An interesting alternative that follows the principles of sustainability is the magnetic solid phase microextraction (MSPE); this technique presents as main advantages use of small amounts of sorbent and solvent extractor and easy separation using magnet. This work proposed the synthesis and characterization of magnetic activated carbon derived from banana peels (CAM) with subsequent application in the MSPE of six EC: ametrine (AME), atrazine (ATZ), bisphenol A (BPA), 17- β -estradiol (BES), estrone (EST) and hexazinone (HEX). The choice of these substances occurred due to different physicochemical properties such as $\log K_{ow}$ (1.17 to 3.94). The quantification of EC was performed by Liquid Chromatography with Diode Array Detector (LC-DAD). CAM and the intermediate products of its synthesis: precursor material (MPR), carbonized (Cb), activated carbon (CAT) and magnetic material (MAG) were characterized according to surface properties Morphology, composition and magnetic properties. For all parameters the CAM represented greater potential for application by MSPE justifying all stages of its synthesis. Batch sorption tests of the six EC indicated values close to 100% for CAM and CAT. Studies on the adsorption kinetics of CAM showed that the adsorption of most EC by CAM obeys the pseudo-second order model (PSO) which consider chemisorption as a limiting step. The sorption and desorption steps in MPSE were optimized being considered acetonitrile the best solvent of desorption. The desorption of BES and EST was not efficient even in the best conditions, which prevented the processing of chromatographic data and the definition of merit parameters for these compounds. For AME, ATZ, BPA and HEX limits of quantification (LOQ) lower than $15 \mu\text{g L}^{-1}$ and values of relative standard deviation (RSD) between 9.66% and 20.32% were obtained, acceptable range for the investigated concentration levels firming good accuracy. The method was applied for six samples of natural waters from rivers or underground environment and the results returned concentrations of EC below the LOQ. Fortification experiments of the samples revealed recoveries between 71-115% suggesting an adequate accuracy. The sustainability of the method was evaluated and scored according to the green metrics GREE (0.66) and AGREEprep (0.52) indicating compliance with the sustainable development goals (SDGs). The findings of this work suggest that CAM represents an interesting tool in the analytical and environmental perspectives for the extraction and concentration of EC in natural water samples.

Keywords: Magnetic activated charcoal; solid phase extraction; triazines; bisphenol; hormones.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 - ETAPAS DA EXTRAÇÃO EM FASE SÓLIDA.....	25
FIGURA 2 - ETAPAS DA EXTRAÇÃO EM FASE SÓLIDA DISPERSIVA.....	27
FIGURA 3 - ETAPAS DA EXTRAÇÃO EM FASE SÓLIDA MAGNÉTICA.....	29
FIGURA 4 - DIAGRAMA DE PONTUAÇÕES GENÉRICAS AGREE	38
FIGURA 5 - DIAGRAMA DE PONTUAÇÕES GENÉRICAS AGREE _{prep}	39
FIGURA 6 - REATOR UTILIZADO NA CARBONIZAÇÃO E NA ATIVAÇÃO.....	45
FIGURA 7 - SISTEMA DE PRODUÇÃO DO CAM.....	46
FIGURA 8 - ETAPAS GENÉRICAS DOS ENSAIOS DE ADSORÇÃO E DESSORÇÃO DOS ECs POR CAM E PRODUTOS INTERMEDIÁRIOS	54
FIGURA 9 - LOCAIS DE COLETA DE AMOSTRAS DE ÁGUAS NATURAIS. A) RIO ARAUCÁRIA; B) SUBTERRÂNEA ARAUCÁRIA; C) RIO Balsa Nova; D) SUBTERRÂNEA Balsa Nova; E) RIO PORTO Amazonas E F) SUBTERRÂNEA PORTO Amazonas	60
FIGURA 10 - IMAGENS DE SEM PARA OS MATERIAIS MPR, CB, CAT, CAM E MAG	70
FIGURA 11 - MAPEAMENTO POR EDS DA PRESENÇA DE CARBONO, FERRO E OXIGÊNIO NOS MATERIAIS MPR, CB, CAT, CAM E MAG	72
FIGURA 12 - ESPECTROS POR FTIR PARA MPR, CB, CAT, CAM E MAG	74
FIGURA 13 - ESPECTRO RAMAN DO MPR.....	76
FIGURA 14 - ESPECTROS RAMAN PARA CB, CAT, CAM E MAG.....	77
FIGURA 15 - ESPECTROS RAMAN DECONVOLUÍDOS DOS MATERIAIS CB, CAT E CAM.....	78
FIGURA 16 - CURVAS TERMOGRAVIMÉTRICAS DE MPR, CB, CAT, CAM E MAG. A) PERDA DE MASSA EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA E B) DERIVADA DA PERDA DE MASSA EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA	80
FIGURA 17 - CURVAS DE MAGNETIZAÇÃO DOS MATERIAIS ADSORVENTES	82
FIGURA 18 - AVALIAÇÃO DA ATRAÇÃO DE CAM E MAG PELO ÍMÃ APÓS 10 DIAS, 30 DIAS E 60 DIAS	85
FIGURA 19 - CURVAS MAGNÉTICAS PARA CAM PRODUZIDOS EM 240 DIAS (CAM ₂₄₀), 78 DIAS (CAM ₇₈) E 30 DIAS (CAM ₃₀).....	86
FIGURA 20 - PH DO POTENCIAL DE CARGA ZERO PARA CAM	87

FIGURA 21 - CROMATOGRAMAS DOS PERFIS DE SEPARAÇÃO EM DIFERENTES PROPORÇÕES DE FASE MÓVEL	89
FIGURA 22 - CROMATOGRAMA DA CONDIÇÃO ÓTIMA DE FASE MÓVEL PARA AS DETERMINAÇÕES CROMATOGRÁFICAS.....	90
FIGURA 23 - ESPECTROS DE ABSORÇÃO MOLECULAR DE AME, ATZ, BES, BPA, EST E HEX	92
FIGURA 24 - CURVAS ANALÍTICAS PARA AME, ATZ, BES, BPA, EST E HEX, COM CONCENTRAÇÕES ENTRE 25 E 600 $\mu\text{g L}^{-1}$; n = 3.....	93
FIGURA 25 - CROMATOGRAMA OBTIDO A PARTIR DA CONCENTRAÇÃO DE 25 $\mu\text{g L}^{-1}$ DE CADA ANALITO EM SOLUÇÃO AQUOSA.....	95
FIGURA 26 - ADSORÇÃO DE AME, ATZ, BES, BPA, EST E HEX PELOS CINCO MATERIAIS ADSORVENTES MPR, CB, CAT, CAM E MAG.....	96
FIGURA 27 - CROMATOGRAMA INDICANDO OS PICOS DOS CONTAMINANTES AME, ATZ, BES, BPA E EST NA CONCENTRAÇÃO DE 50 $\mu\text{g L}^{-1}$ E CROMATOGRAMAS APÓS ADSORÇÃO PELOS MATERIAIS CAM E CAT	97
FIGURA 28 - DESSORÇÃO DE AME, ATZ, BES, BPA, EST E HEX PELOS 5 MATERIAIS ADSORVENTES MPR,CB, CAT, CAM E MAG.....	98
FIGURA 29 - CURVAS CINÉTICAS OBTIDAS PARA ADSORÇÃO DE AME, ATZ, BES, BPA, EST E HEX POR CAM.....	99
FIGURA 30 - AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DA MASSA DE ADSORVENTE SOBRE A ADSORÇÃO DE AME, ATZ, BES, BPA, EST E HEX UTILIZANDO CAM.....	102
FIGURA 31 - AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DO TEMPO DE AGITAÇÃO SOBRE A ADSORÇÃO DE AME, ATZ, BES, BPA, EST E HEX UTILIZANDO CAM.....	103
FIGURA 32 - AVALIAÇÃO DO EFEITO DA FORÇA IÔNICA SOBRE A ADSORÇÃO DE AME, ATZ, BES, BPA, EST E HEX UTILIZANDO CAM	105
FIGURA 33 - AVALIAÇÃO DO EFEITO DO PH SOBRE A ADSORÇÃO DE AME, ATZ, BES, BPA, EST E HEX UTILIZANDO CAM.....	106
FIGURA 34 - ESTUDO DO MELHOR SOLVENTE PARA DESSORÇÃO DE AME, ATZ, BES, BPA, EST E HEX A PARTIR DE CAM.....	108
FIGURA 35 - CROMATOGRAMA DOS CONTAMINANTES AME, ATZ, BES, BPA E EST APÓS A DESSORÇÃO UTILIZANDO ACN	109
FIGURA 36 - AVALIAÇÃO DO TEMPO DE ULTRASSOM NO PROCESSO DE DESSORÇÃO DE AME, ATZ, BES, BPA, EST E HEX A PARTIR DE CAM.....	110

FIGURA 37 - AVALIAÇÃO DO NÚMERO DE CICLOS NO PROCESSO DE DESSORÇÃO DE AME, ATZ, BES, BPA, EST E HEX A PARTIR DE CAM.....	111
FIGURA 38 - AVALIAÇÃO DO NÚMERO DE CICLOS NO PROCESSO DE DESSORÇÃO DE AME, ATZ, BES, BPA, EST E HEX A PARTIR DE CAM.....	112
FIGURA 39 - CONDIÇÕES ÓTIMIZADAS PARA MSPE DE AME, ATZ, BPA E HEX.	113
FIGURA 40 - CURVAS ANALÍTICAS PARA AME, ATZ, BPA E HEX, EM SOLUÇÕES COM CONCENTRAÇÕES ENTRE 10 E 600 $\mu\text{g L}^{-1}$ APÓS MSPE; $n = 3$	114
FIGURA 41 - CROMATOGRAMA DE SOLUÇÕES PADRÃO ENTRE 5 E 15 $\mu\text{g L}^{-1}$ SUBMETIDAS A MSPE	116
FIGURA 42 - PONTUAÇÃO DE SUSTENTABILIDADE OBTIDA NO AGREE (A) E AGREEPREP (B) PARA O MÉTODO PROPOSTO.....	121

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 - CRITÉRIOS E PESOS PADRÃO USADOS NO AGREE _{prep}	39
TABELA 2 - CARACTERÍSTICAS DAS AMOSTRAS DE ÁGUAS NATURAIS.	60
TABELA 3 - COMPOSIÇÃO DE MATERIAIS PRECURSORES APLICADOS NA PRODUÇÃO DE CARVÕES	62
TABELA 4 - DADOS REFERENTES AS SETE BATELADAS DE PRODUÇÃO DE CAT	63
TABELA 5 - DADOS RELACIONADOS À MAGNETIZAÇÃO DO CAM	65
TABELA 6 - TAMANHO MÉDIO DE POROS, VOLUME DE POROS E ÁREA SUPERFICIAL DE MPR, CB, CAT, CAM E MAG	66
TABELA 7- DADOS RELACIONADOS AO PROCESSO DE ATIVAÇÃO, PROCESSO DE MAGNETIZAÇÃO, ÁREA SUPERFICIAL E APLICAÇÃO DE CARVÕES ATIVADOS MAGNÉTICOS DERIVADOS DE CASCAS DE BANANA EM DIFERENTES TRABALHOS	68
TABELA 8 - COMPOSIÇÃO ELEMENTAR DE MPR, CB, CAT, CAM E MAG.....	73
TABELA 9 – DADOS DOS ESPECTROS RAMAN DECONVOLUÍDOS PARA MPR, CAT E CAM.....	78
TABELA 10 - MAGNETIZAÇÃO DE SATURAÇÃO, MAGNETIZAÇÃO REMANESCENTE E COERCIVIDADE DE MPR, CAT, CAM E MAG	83
TABELA 11 - TEMPOS DE RETENÇÃO E RESOLUÇÃO CALCULADA PARA A DETERMINAÇÃO DE AME, ATZ, BES, BPA, EST E HEX	90
TABELA 12 - PARÂMETROS DE DESEMPENHO PARA AS CURVAS ANALÍTICAS OBTIDAS, ENTRE 25 $\mu\text{g L}^{-1}$ E 600 $\mu\text{g L}^{-1}$	94
TABELA 13 - PARÂMETROS CINÉTICOS PARA ADSORÇÃO DE AME, ATZ, BES, BPA, EST E HEX POR CAM.....	100
TABELA 14 - PARÂMETROS DE DESEMPENHO PARA AS CURVAS ANALÍTICAS OBTIDAS APÓS MSPE.	115
TABELA 15 - RESULTADOS PARA O ESTUDO DE RECUPERAÇÃO DE AME, ATZ, BPA E HEX NAS CONCENTRAÇÕES DE 5, 10, 100 E 500 $\mu\text{g L}^{-1}$	118
TABELA 16 - ESTUDOS RECENTES ENVOLVENDO A DETERMINAÇÃO DE ECs POR DIFERENTES TÉCNICAS ANALÍTICAS.....	18

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ACN	– Acetonitrila
AGREE	– Sustentabilidade Analítica para Pesquisa e Educação (<i>Analytical Greenness for Research and Education</i>)
AGREEprep	– Sustentabilidade Analítica para Pesquisa e Educação para Preparação de Amostras (<i>Analytical Greenness for Research and Education for Sample Preparation</i>)
AME	– Ametrina
ANVISA	– Agência Nacional de Vigilância Sanitária
AOAC	– Association of Official Analytical Chemists
ARA	– Água de Rio Araucária
ARB	– Água de Rio Balsa Nova
ARP	– Água de Rio Porto Amazonas
AS	– Área Superficial
ASA	– Água Subterrânea Araucária
ASB	– Água Subterrânea Balsa Nova
ASP	– Água Subterrânea Porto Amazonas
ASTM	– American Society for Testing and Materials
ATZ	– Atrazina
BES	– 17 β -estradiol
BET	– Brunauer–Emmett–Teller
BPA	– Bisfenol A
CAM	– Carvão Ativado Magnético
CAMs	– Carvões Ativados Magnéticos
CapLC-MS/MS	– Cromatografia a Líquido Capilar Acoplada à Espectrometria de Massas em Tandem (<i>Capillary Liquid Chromatography- tandem Mass Spectrometry</i>)
CAT	– Carvão Ativado
CB	– Carbonizado

DAD	– Detector de Arranjo de Diodos (<i>Diode Array Detector</i>),
d-SPE	– Extração em Fase Sólida Dispersiva (<i>Dispersive Solid-phase Extraction</i>)
ECs	– Contaminantes Emergentes (<i>Emerging Contaminants</i>)
ECD	– Detectores de Captura de Elétrons (<i>Electron Capture Detector</i>)
EDA	– Doador-Aceptor de Elétrons (<i>Electron-donor-acceptor</i>)
EDS	– Espectroscopia de Energia Dispersiva (<i>Energy Dispersive Spectroscopy</i>)
EF	– Fator de Enriquecimento (<i>Enrichment Fator</i>)
EST	– Estrona
FDA	– United States Food and Drug Administration
FID	– Detectores de Ionização de Chama (<i>Flame Ionization Detector</i>),
FLD	– Detector de Fluorescência (<i>Fluorescence Detector</i>)
FTIR	– Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (<i>Fourier Transform Infrared Spectroscopy</i>)
GC	– Cromatografia a Gás (<i>Gas Chromatography</i>)
GC-MS	– Cromatografia a Gás Acoplada a Espectrometria de Massas (<i>Chromatography coupled to Mass Spectrometry</i>)
H	– Campo Magnético
Hc	– Coercividade
HEX	– Hexazinona
LC	– Cromatografia a Líquido (<i>Liquid Chromatography</i>)
LC-DAD	– Cromatografia a Líquido com Detector de Arranjo de Diodos (<i>Liquid Chromatography with a Diode Array Detector</i>)
LC-MS/MS	– Cromatografia a Líquido de Acoplada à Espectrometria de Massas em Tandem (<i>Liquid Chromatography-tandem Mass Spectrometry</i>)
LC-Q Orbitrap-HRM	– Cromatografia a Líquido Acoplada a Espectrometria de Massas de Alta Resolução com detectores Quadrupolo e Orbitrap (<i>Liquid Chromatography coupled Q-Exactive Hybrid Quadrupole Orbitrap Mass Spectrometer</i>)

LC-UV	– Cromatografia a Líquido Capilar com Detector Ultravioleta (<i>Liquid Chromatography with Ultraviolet Detector</i>)
LLE	– Extração Líquido-líquido (<i>Liquid-liquid Extraction</i>)
LOQ	– Limite de Quantificação (<i>Limit of Quantification</i>)
MAG	– Material Magnético
MP	– Partículas magnéticas (<i>Magnetic Particles</i>)
MPR	– Material Precursor
Mr	– Magnetização Remanescente
MS	– Espectrometria de Massas (<i>Mass Spectrometry Detector</i>)
Ms	– Magnetização de Saturação
MSPE	– Extração em Fase Sólida Magnética (<i>Magnetic Solid-phase Extraction</i>)
pH _{pcz}	– pH no Ponto de Carga Zero
PPO	– Pseudo-primeira Ordem
PSO	– Pseudo-segunda Ordem
QAB	– Química Analítica Branca
QAV	– Química Analítica Verde
RSD	– Desvio Padrão Relativo (<i>Relative Standard Deviation</i>)
SDGs	– Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (<i>Sustainable Development Goals</i>)
SEM	– Microscopia Eletrônica de Varredura (<i>Scanning Electron Microscopy</i>)
SPE	– Extração em Fase Sólida (<i>Solid-phase Extraction</i>),
SPME	– Microextração em Fase Sólida (<i>Solid-phase Microextraction</i>)
TGA	– Análise Termogravimétrica (<i>Thermogravimetric Analysis</i>)
UHPLC	– Cromatografia a Líquido de Ultra Eficiência (<i>Ultra-High Performance Liquid Chromatography</i>)
UV	– Ultravioleta
UV-VIS	– Ultravioleta e Visível
VSM	– Magnetometria de Amostra Vibrante (<i>Vibrating Sample Magnetometry</i>)
VTP	– Volume Total de Poros

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	18
2 OBJETIVOS	20
2.1 GERAL.....	20
2.2 ESPECÍFICOS	20
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	21
3.1 CONTAMINANTES EMERGENTES	21
3.2 TÉCNICAS ANALÍTICAS PARA DETERMINAÇÃO DE CONTAMINANTES EMERGENTES	22
3.3 PROCEDIMENTOS DE PREPARO DE AMOSTRA PARA DETERMINAÇÃO DE CONTAMINANTES EMERGENTES	24
3.3.1 Extração em fase sólida	25
3.3.2 Extração em fase sólida dispersiva	26
3.3.3 Extração em fase sólida magnética.....	28
3.4 CARVÕES ATIVADOS.....	30
3.4.1 Mecanismos de adsorção envolvendo carvões ativados.....	32
3.4.2 Casca de banana como material precursor de carvões ativados	34
3.4.3 Carvões ativados magnéticos aplicados na extração em fase sólida magnética.....	35
3.5 MÉTRICAS DE SUSTENTABILIDADE	37
4 EXPERIMENTAL	40
4.1 REAGENTES, MATERIAIS E AMOSTRAS	40
4.2 EQUIPAMENTOS	42
4.3 PRODUÇÃO DO MATERIAL PRECURSOR.....	43
4.3.1 Caracterização do material precursor	43
4.4 PREPARO DO CARVÃO ATIVADO	44
4.5 MAGNETIZAÇÃO DO CARVÃO ATIVADO	45

4.6 LAVAGEM DOS MATERIAIS ADSORVENTES	47
4.7 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS ADSORVENTES.....	47
4.7.1 Fisissorção de N ₂	47
4.7.2 Microscopia Eletrônica de Varredura acoplada a Espectroscopia de Energia Dispersiva	48
4.7.3 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier	48
4.7.4 Espectroscopia Raman.....	48
4.7.5 Análise termogravimétrica	48
4.7.6 Magnetometria de Amostra Vibrante	49
4.7.7 Análise da estabilidade magnética dos materiais magnéticos	49
4.7.8 Determinação de pH no ponto de carga zero pH _{pcz} do CAM	49
4.7.9 Estudo da cinética de adsorção de CAM.....	50
4.7.10 Equilíbrio de adsorção de CAM	51
4.8 ESTUDO DAS CONDIÇÕES CROMATOGRÁFICAS PARA A DETERMINAÇÃO DOS ECs.....	51
4.8.1 Cromatogramas e curvas analíticas	52
4.9 AVALIAÇÃO DA ADSORÇÃO E DESSORÇÃO DOS ECs NOS DIFERENTES ADSORVENTES	53
4.10 OTIMIZAÇÃO DAS CONDIÇÕES DE ADSORÇÃO NA MSPE	55
4.10.1 Avaliação da relação entre massa de adsorvente e volume de solução	55
4.10.2 Avaliação do tempo de agitação	55
4.10.3 Avaliação do efeito da força iônica	55
4.10.4 Avaliação da influência do pH	56
4.11 OTIMIZAÇÃO DAS CONDIÇÕES DE DESSORÇÃO NA MSPE	56
4.11.1 Avaliação do tipo de solvente para dessorção	56
4.11.2 Avaliação do tempo de ultrassom.....	57
4.11.3 Avaliação do número de ciclos de dessorção	57
4.11.4 Avaliação da temperatura	57

4.12 CONSTRUÇÃO DE CURVAS ANALÍTICAS A PARTIR DA EXTRAÇÃO E CONCENTRAÇÃO POR MSPE	58
4.13 APLICAÇÃO DO MÉTODO EM AMOSTRAS DE ÁGUAS NATURAIS E COMPARAÇÃO COM A LITERATURA	58
4.14 AVALIAÇÃO DA MSPE SEGUNDO MÉTRICAS DE SUSTENTABILIDADE	61
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	61
5.1 COMPOSIÇÃO DO MATERIAL PRECURSOR	61
5.2 RENDIMENTO DA PRODUÇÃO DE CAT	63
5.3 SÍNTESE DE MATERIAL MAGNÉTICO E MAGNETIZAÇÃO DO CARVÃO ATIVADO	64
5.4 CARACTERIZAÇÃO DAS FASES SORTIVAS	66
5.4.1 Fisissorção de N ₂	66
5.4.2 Microscopia Eletrônica de Varredura Acoplada a Espectroscopia de Energia Dispersiva	69
5.4.3 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	73
5.4.4 Espectroscopia Raman.....	75
5.4.5 Análise termogravimétrica	79
5.4.6 Magnetometria de Amostra Vibrante	81
5.4.7 Análise da estabilidade dos materiais magnéticos.....	84
5.4.8 Determinação do ponto de carga zero de CAM	87
5.5 DETERMINAÇÕES CROMATOGRÁFICAS	88
5.5.1 Cromatogramas e curvas analíticas	92
5.6 INVESTIGAÇÃO DO PROCESSO DE ADSORÇÃO E DE DESSORÇÃO DOS EC NOS DIFERENTES ADSORVENTES	95
5.7 CINÉTICA DE ADSORÇÃO E ISOTERMAS DE ADSORÇÃO PARA CAM.....	98
5.8 OTIMIZAÇÃO DAS CONDIÇÕES DE ADSORÇÃO PARA CAM	102
5.8.1 Definição da melhor relação entre massa de adsorvente e volume de solução	102
5.8.2 Análise do tempo de agitação	103

5.8.3 Investigação do efeito da força iônica	104
5.8.4 Estudo do efeito do pH	105
5.9 OTIMIZAÇÃO DAS CONDIÇÕES DE DESSORÇÃO PARA O CAM	107
5.9.1 Escolha do solvente de dessorção.....	107
5.9.2 Análise do tempo de ultrassom.....	110
5.9.3 Definição do número de ciclos	111
5.9.4 Avaliação da influência da temperatura	112
5.10 CURVAS ANALÍTICAS UTILIZANDO A MSPE COM CAM E FATOR DE ENRIQUECIMENTO	113
5.11 APLICAÇÃO DO MÉTODO EM AMOSTRAS DE ÁGUAS NATURAIS E TESTE DE RECUPERAÇÃO	117
5.12 COMPARAÇÃO COM A LITERATURA	118
5.13 ANÁLISE DO POTENCIAL SUSTENTÁVEL DO MÉTODO	120
6 CONSIDERAÇÕES FINAIS E CONCLUSÃO	124
REFERÊNCIAS	126

1 INTRODUÇÃO

A química analítica moderna tem foco em procedimentos que combinam a obtenção de dados confiáveis aos princípios da sustentabilidade. Para alcançar tais patamares são necessários estudos relacionados ao desenvolvimento de etapas essenciais como amostragem, preparo de amostras, identificação, quantificação e validação. No contexto ambiental, a determinação de algumas classes de compostos como os contaminantes emergentes (EC, do inglês *emerging contaminants*) pode exigir técnicas analíticas avançadas que consigam manter exatidão e precisão nas medidas.

Os ECs são frequentemente encontrados em matrizes complexas, por exemplo: águas de rios, águas subterrâneas, solos e materiais biológicos, assim as investigações envolvendo estes compostos requerem procedimentos prévios de purificação. A etapa responsável pela extração, isolamento e concentração de analitos é o preparo de amostras, que inclui uma série de recursos com a finalidade de diminuir os efeitos de interferentes e melhorar parâmetros relacionados a seletividade e detectabilidade. O tratamento de amostras ainda é um dos estágios mais trabalhosos e morosos dentro das análises químicas interferindo diretamente sobre os parâmetros de mérito e as características ecológicas de um método (Martínez-Pérez-Cejuela *et al.*, 2024).

A determinação de ECs com estrutura orgânica como pesticidas, plastificantes e hormônios em amostras ambientais, usualmente envolve técnicas cromatográficas, para as quais o pré-tratamento de amostras é indispensável, principalmente quando os analitos estão em concentrações de $\mu\text{g L}^{-1}$ ou menos e em matrizes complexas. Nesse sentido, a extração em fase sólida (SPE, do inglês *solid-phase extraction*), é uma estratégia de grande destaque em virtude da capacidade de concentração dos analitos, eficiência de extração e menor consumo de solventes quando comparada a outros procedimentos como a extração líquido-líquido (LLE, do inglês *liquid-liquid extraction*) (Badawy *et al.*, 2022).

Apesar das vantagens, a SPE apresenta limitações como o uso de fases adsorventes de custo elevado, sobrecarga do cartucho, aplicação de solventes tóxicos e dificuldade de automação. Desta maneira novas estratégias envolvendo SPE vêm sendo desenvolvidas, de modo a contornar os obstáculos encontrados em procedimentos clássicos, havendo uma tendência a determinações multiclases, miniaturização e automação das técnicas, o que reduz o consumo de reagentes, diminui custos e torna as operações mais rápidas.

O tratamento de amostras para a determinação múltiplos analitos configura um desafio em SPE, devido à dificuldade de extrair simultaneamente espécies químicas polares e apolares, demandando inovações em relação ao uso das fases sortivas tradicionais como C18. O uso de materiais magnéticos representa uma excelente alternativa caracterizando a chamada extração em fase sólida magnética (MSPE, do inglês *magnetic solid-phase extraction*). Entre as opções de materiais adsorventes magnéticos existem os carvões ativados magnéticos (CAMs), que ampliam as aplicações do método em virtude da ampla disponibilidade de grupos funcionais de superfície, fácil separação, estabilidade, baixo custo e possibilidade de reuso (Sajid *et al.*, 2025).

A produção de CAMs pode ocorrer com o uso de diferentes materiais precursores incluindo resíduos derivados de biomassa como: casca de coco (Lv *et al.*, 2024), casca de toranja (Huang, *et al.*, 2025), casca de arroz (Yuan *et al.*, 2025), bagaço de cana-de-açúcar (Mahawong *et al.*, 2025), e casca de banana (Yin *et al.*, 2025). Muitos estudos já relataram a eficiência do uso de CAMs derivados de biomassa em MSPE (Zhang *et al.*, 2021; Liang *et al.*, 2022; Yildiz *et al.*, 2024), no entanto, a maioria dos estudos já relatados demonstra a avaliação de apenas uma classe de compostos.

Diante das perspectivas em relação ao desenvolvimento de novos procedimentos por MSPE, neste trabalho foi proposta a síntese, caracterização e emprego de carvão ativado magnético derivado de cascas de banana pela técnica de MSPE visando a extração e concentração de ametrina (AME), atrazina (ATZ), bisfenol A (BPA), 17 β -estradiol (BES), estrona (EST) e hexazinona (HEX) a partir de amostras de água de rio e água subterrânea, com posterior quantificação por cromatografia a líquido com detector por arranjo de diodos (LC-DAD, do inglês *liquid chromatography-diode array detector*).

2 OBJETIVOS

2.1 GERAL

Desenvolver um procedimento analítico de extração em fase sólida, empregando carvão ativado magnético derivado de cascas de banana para a extração e concentração de contaminantes emergentes em amostras de água.

2.2 ESPECÍFICOS

- Preparar um carvão ativado magnético a partir de cascas de banana;
- Caracterizar e comparar o carvão ativado magnético com os produtos intermediários de sua síntese, segundo aspectos morfológicos, porosidade e propriedades magnéticas;
- Definir as condições cromatográficas por LC-DAD para quantificação de AME, ATZ, BES, BPA, EST e HEX;
- Avaliar a capacidade de adsorção dos ECs pelo CAM e pelos produtos intermediários de sua síntese;
- Aplicar o carvão ativado magnético na extração e concentração de AME, ATZ, BES, BPA, EST e HEX por MSPE;
- Otimizar de modo univariado os 7 procedimentos propostos em relação a adsorção (razão volume de amostra/massa de fase sortiva, tempo de agitação, pH, força iônica) e dessorção (tipo de solvente extrator, tempo de ultrassom, número de ciclos de extração e temperatura) dos analitos;
- Analisar os parâmetros de mérito dos procedimentos propostos e comparar com outras metodologias já estabelecidas;
- Utilizar as metodologias otimizadas na determinação de contaminantes emergentes em amostras de água de diferentes fontes.
- Avaliar o caráter sustentável do método segundo métricas de sustentabilidade.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 CONTAMINANTES EMERGENTES

Os ECs são compostos de origem natural ou antrópica que podem apresentar ação nociva sobre ecossistemas e saúde humana, tais compostos foram recentemente identificados e muitos não possuem regulamentação ambiental (Li *et al.*, 2024; Nanda *et al.*, 2025). Entre os ECs estão substâncias utilizadas na produção de cosméticos, medicamentos, pesticidas e outros produtos comuns ao estilo de vida humano atual (Luo *et al.*, 2014; Yang, 2017).

A maioria dos ECs apresenta características como lipossolubilidade, potencial acumulativo e dificuldade de biodegradação, o que permite atingir vários organismos vivos quando dispersos no meio ambiente. Já foram observados os efeitos adversos sobre saúde ecológica e/ou humana, causados por ECs mesmo em baixos níveis de concentração, inferiores a ordem de $\mu\text{g kg}^{-1}$ (Petrović, *et al.*, 2010; Noguera-Oviedo; Aga, 2016; Behera *et al.*, 2018; Narendran; Meyyanathan; Babu, 2020).

As classes de ECs com maior impacto ambiental incluem os pesticidas, caracterizados por agroquímicos que compreendem uma série de compostos químicos de diferentes famílias, como organoclorados, organofosforados, carbamatos, triazinas, piretróides e cloroacetamidas (Blair *et al.*, 2014; Ali *et al.*, 2019; Bilal; IqbaL; Barceló, 2019). A contaminação de águas por pesticidas ocorre principalmente devido a escoamentos agrícolas e urbanos, aplicação direta no controle de insetos e vegetação, uso doméstico, lixiviação e operações de controle de pragas em escala industrial (Arbuckle, *et al.*, 2006; JeiranI; Niu; Soltan, 2017).

O contato humano com pesticidas pode gerar danos à saúde que dependem do grau de exposição e da concentração, variando de dor nos olhos, bolhas, erupções cutâneas, irritação na pele, cegueira, náuseas e tontura até problemas respiratórios e morte (Rani, 2021). A exposição a longo prazo aos pesticidas pode promover efeitos crônicos como perturbações do sistema endócrino, anomalias congênitas, danos reprodutivos, toxicidade neurológica e imunológica e ainda contribuir no desenvolvimento de leucemia e cânceres no cérebro, mama, próstata ou ovários (Rathee; Dubey, 2023)

Outra classe importante de ECs são hormônios sexuais como os estrogênios, que podem afetar negativamente os organismos vivos promovendo fenômenos como feminização, desregulação de processos naturais relacionados a reprodução e distúrbios na regulação pró-apoptóticos e anti-apoptóticos (Wojnarowski, *et al.*, 2021). Existem muitas fontes potenciais de

contaminação por estrogênios como grandes aglomerações urbanas, fazendas e matadouros. Estes ECs estão presentes nas excreções humanas e animais devido a processos naturais ou artificiais (como terapia hormonal ou contracepção) e contaminam o meio ambiente principalmente por meio de águas residuais (Yang, *et al.*, 2021).

Ainda no grupo de ECs que geram maior atenção na atualidade existem os bisfenóis, em especial o BPA, tais substâncias são amplamente utilizadas na produção de plásticos constituintes de embalagens, resinas, adesivos e outros materiais (LianG, *et al.*, 2022). A presença de bisfenóis no meio ambiente é consequência em grande parte da atividade industrial e da disposição inadequada de resíduos plásticos (Lee, *et al.*, 2013).

Numerosos efeitos adversos a saúde humana e animal em virtude do contato com BPA já foram relatados, entre eles interferência na fertilidade, aumento de patologias hormônio-dependentes, hipertensão, obesidade, diabetes, e distúrbios do neurodesenvolvimento (Molina-Lopez, *et al.*, 2023).

Os problemas gerados pelos ECs tornaram imprescindível a gestão ambiental eficiente destas espécies químicas, assim sua identificação e quantificação em amostras ambientais são de extrema importância. No entanto, fatores como a complexidade de matrizes ambientais, os baixos níveis de concentração e em alguns casos a baixa solubilidade em água, dificultam muito a determinação de ECs (Ncube *et al.*, 2018).

A necessidade de monitoramento da presença de ECs no meio ambiente, move o desenvolvimento de métodos analíticos de detecção e quantificação dos mesmos. Nesse sentido, a aplicação de procedimentos miniaturizados como a microextração em fase sólida (SPME, do inglês *solid-phase microextraction*) poderiam constituir uma excelente alternativa para a extração e concentração de ECs presentes em matrizes como águas de rio e águas subterrâneas, para posterior quantificação por técnicas cromatográficas.

3.2 TÉCNICAS ANALÍTICAS PARA DETERMINAÇÃO DE CONTAMINANTES EMERGENTES

A determinação de compostos orgânicos em amostras ambientais pode ocorrer a partir de diferentes técnicas como as que envolvem análise imunoanalítica, ensaios microbiológicos e eletroforese capilar; no entanto, tais técnicas apresentam limitações em relação a determinação simultânea de diferentes compostos e a grande dependência dos tipos de matriz (Buchberger, 2011; Rasheed *et al.*, 2019). As técnicas mais indicadas para a separação e

quantificação de EC orgânicos são as cromatográficas como cromatografia a gás (GC, do inglês *gas chromatography*), para compostos volatizáveis ou cromatografia a líquido (LC, do inglês *liquid chromatography*) na separação de compostos pouco voláteis e mais polares. Ambas as técnicas podem ser aplicadas no modo de detecção simples utilizando detectores apropriados, ou em forma hifenada ou sequencial (Martín-Pozo *et al.*, 2019; Ashraf *et al.*, 2024), sendo que alguns sistemas, especialmente a espectrometria de massas (MS, do inglês *mass spectrometry*), possibilitam também a identificação dos analitos.

Diferentes tipos de detectores que podem ser acoplados as técnicas cromatográficas, entre eles detector ultravioleta (UV), detector de arranjo de diodos (DAD, do inglês *diode array detector*), detector de fluorescência (FLD, do inglês *fluorescence detector*), detector de ionização de chama (FID, do inglês *flame ionization detector*), detector de captura de elétrons (ECD, do inglês *electron capture detector*), além da hifenação com a técnica MS.

O acoplamento de técnicas cromatográficas à MS trouxe inúmeros benefícios como maior precisão, sensibilidade, especificidade e seletividade, permitindo obter informações sobre a estrutura dos analitos e detectabilidade da ordem de ng L^{-1} , contudo, esta técnica apresenta um custo relativamente elevado (Nikolaou, 2013; Zhang, Bayen e Kelly, 2015; Salvatierra-Stamp *et al.*, 2018; Wang *et al.*, 2025). No sentido de superar as problemáticas de técnicas alternativas as cromatográficas e a dificuldade de aquisição de equipamentos envolvendo de técnicas hifenadas à MS a utilização de sistemas de detecção como DAD para LC configura uma alternativa interessante.

Na LC-DAD a detecção ocorre a partir da ação de radiação eletromagnética variando em todo o espectro ultravioleta e visível. A medida é fundamentada na quantidade de cada comprimento de onda de luz absorvida em função do tempo de eluição de cada espécie química da coluna. A combinação dos dados espectrais e de retenção ajudam a identificar os diferentes componentes da amostra e suas respectivas concentrações (Scheer, 1995; Collins; Braga; Bonnato, 2011).

A LC-DAD é uma técnica muito versátil e simples e quando combinada a procedimentos de preparo de amostras capazes de concentrar os analitos como SPE, sua detectabilidade pode ser similar às técnicas que aplicam MS garantindo a identificação e quantificação de compostos como ECs em amostras de água que costumam apresentar concentrações na faixa de $\mu\text{g L}^{-1}$ a ng L^{-1} (Pérez-Fernández *et al.*, 2017; Mei; Huang, 2017; Mohd, *et al.* 2019; Gopal *et al.*, 2020).

3.3 PROCEDIMENTOS DE PREPARO DE AMOSTRA PARA DETERMINAÇÃO DE CONTAMINANTES EMERGENTES

A escolha dos procedimentos de preparo de amostras deve levar em consideração as características do instrumento analítico a ser utilizado e as propriedades físico-químicas como solubilidade, estabilidade térmica e coeficiente de partição dos constituintes da amostra, o que inclui analitos, interferentes e matriz. Adicionalmente, a concentração do analito deve ser estimada, visando a necessidade de aumentar ou diminuir sua concentração, para ser compatível com a técnica de detecção (Borges; Pereira; Mano, 2015; Almeida, 2021).

Os ECs são encontrados nos mais diversos compartimentos ambientais, geralmente em baixas concentrações ($\mu\text{g L}^{-1}$ a ng L^{-1}) e associados a matrizes complexas. Desta forma sua determinação requer etapas prévias de filtração, ajuste de pH, extração, limpeza (*clean up*) e enriquecimento de modo a garantir que os analitos sejam extraídos em um nível de concentração que permita a quantificação com elevada confiabilidade (Padrón *et al.*, 2014; Dimpe, Nomngongo, 2016; Wiczorek; Zhou; Pawliszyn, 2024).

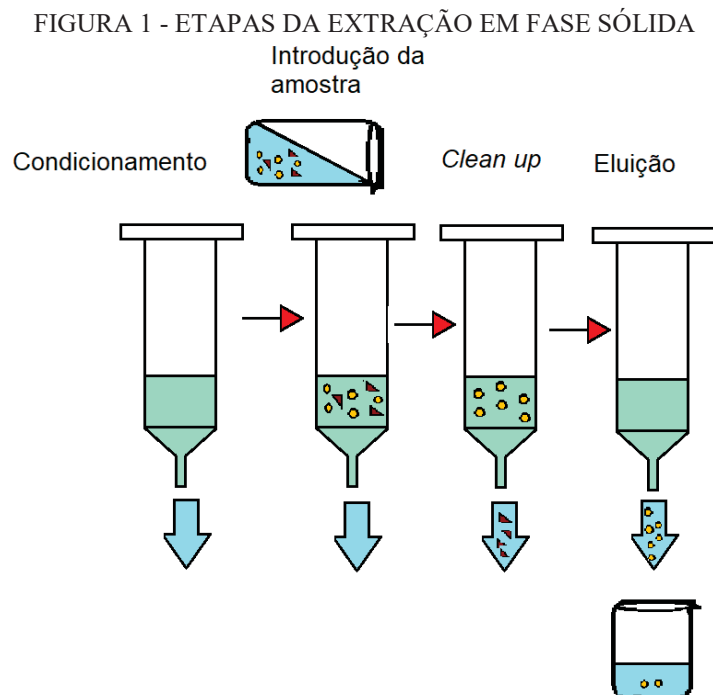
Entre os procedimentos de preparo de amostra convencionalmente aplicados para a determinação de ECs estão a LLE e SPE (Nasiri; Ahmadzeh; Amiri, 2020). A LLE é fundamentada em extrações exaustivas aplicando solventes seletivos às amostras aquosas de modo a extrair os analitos ou os componentes que devem ser eliminados da matriz (*clean up*), sendo um procedimento bastante simples. Entretanto, a LLE exhibe diversas limitações relacionadas ao alto consumo de solventes, a geração de grandes volumes de resíduos, o prolongado tempo de execução, o risco de perda de analitos e de contaminações devido às numerosas etapas de manipulação da amostra, propensão à formação de emulsões, e a exposição do analista a solventes tóxicos, fatores esses que dificultam e oneram a extração (Picó *et al.*, 2007; Spietenun *et al.*, 2014; Barth *et al.*, 2018).

A SPE compreende um procedimento de extração por adsorção, que foi estabelecido em substituição a LLE, pois supera alguns inconvenientes como a formação de emulsões, as baixas porcentagens de recuperação e o elevado consumo de solventes (Plotka-Wasyłka *et al.*, 2016). Em consequência de fatores como a diversidade de materiais adsorventes e as inúmeras aplicações, a SPE tornou-se um procedimento de preparo de amostras frequente na determinação de contaminantes em amostras ambientais (Al-Qaim, *et al.*, 2014; Dimpe; Nomngongo, 2016; MCKenzie; Moffat; Petrie, 2020; Montone, *et al.*, 2022; Mostafa, *et al.*, 2023; Chen, *et al.*, 2023).

3.3.1 Extração em fase sólida

A SPE apresenta um mecanismo de separação semelhante ao da técnica de LC, permitindo que seja frequentemente aplicada na extração de analitos semivoláteis e não voláteis em amostras líquidas e fluidas e ainda na extração a partir de amostras sólidas pré-extraídas por solventes (Vidal; Riekkola; Canals, 2012).

Na SPE convencional, empregam-se cartuchos em forma de seringa de 1 a 6 mL contendo de 50 a 500 mg de sorvente, mas também é comum observar na SPE, o uso de fases extratoras na forma de discos (Jardim, 2010). As etapas envolvidas na SPE, expostas na FIGURA 1 podem ser resumidas em: condicionamento e ativação do sorvente, introdução ou percolação da amostra, lavagem com solvente (*clean up*) e eluição do analito (Queiroz; Collins; Jardim, 2001).



FONTE: A autora (2025).

Em trabalhos como os de Al-Qaim *et al.* (2014), McKenzie, Moffat e Petrie (2020), Kravos e Prosen (2024) Ma *et al.* (2024), o procedimento de SPE foi aplicado para extração de contaminantes emergentes de amostras de águas. Nestes estudos foram obtidos valores de limite de quantificação (LOQ, do inglês *limit of quantification*) na ordem de ng L^{-1} , valores de desvio padrão relativo (RSD, do inglês *relative standart deviation*) inferiores a 20%, recuperações

superiores a 80% e fatores de enriquecimento (EF, do inglês *enrichment factors*) de até 400 vezes demonstrando a eficiência dessa técnica.

Apesar do procedimento de SPE ser eficiente, seu modo de execução clássico é limitado por fatores como o elevado tempo de operação e a utilização de fases adsorventes de custos elevados, único uso, instáveis em valores de pH extremos e com baixa repetibilidade quando lotes diferentes são utilizados (Nováková; Vlčková, 2009; Jardim, 2010; Badawy *et al.*, 2022). A escolha dos solventes também representa um desafio na SPE, pois são necessários ao menos dois solventes, um para remoção de interferentes e outro para eluição dos analitos, o volume gasto destes solventes é variável, mas em alguns casos pode ser elevado consumindo volumes da ordem mL para cada ensaio. (Buszewski; Szultka, 2012).

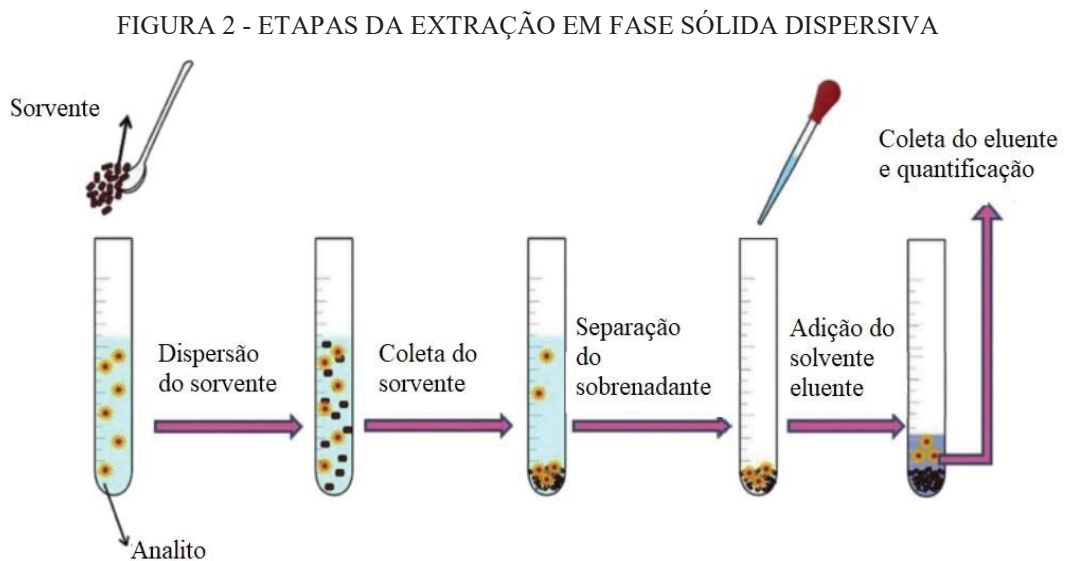
Como os procedimentos de preparo de amostras convencionais para determinação de ECs apresentam certas limitações, e por vezes são muito dispendiosos principalmente quanto ao uso de solventes, estudos das duas últimas décadas tem se voltado ao desenvolvimento de métodos analíticos que atendam os princípios da chamada Química Analítica Verde (QAV). Os conceitos relacionados a QAV, implementados no ano 2000, buscam a criação de produtos e processos que reduzam os impactos ambientais, incentivando o uso de análises diretas e automatizadas, processos miniaturizados, redução do consumo de reagentes, diminuta geração de resíduos, determinações múltiplas e a busca de procedimentos mais seguros ao operador (Filippou; Bitas; Samanidou, 2017; Armenta *et al.*, 2019).

Para o desenvolvimento de técnicas analíticas que sejam condizentes com os princípios da QAV, foram propostos novos procedimentos miniaturizados de preparo de amostras, baseados na SPE para a determinação de EC. Dentre as principais alternativas, pode se mencionar a extração em fase sólida dispersiva (d-SPE do inglês, *dispersive solid-phase extraction*) e a MSPE que apresentam inovações muito significativas em relação a SPE tradicional (Plotka-Wasyłka, *et al.*, 2016; Nasiri; Ahmadzeh; Amiri, 2020).

3.3.2 Extração em fase sólida dispersiva

Anastassiades *et al.* (2003) foram os primeiros a utilizar a técnica por d-SPE, como procedimento de preparo de amostras. Em seu trabalho empregaram amina primária e secundária como adsorventes, dispersos no extrato orgânico de frutas para posterior determinação de pesticidas.

A d-SPE é fundamentada na adição direta da fase sólida extratora à amostra, com posterior dispersão, isto favorece o contato entre as fases, a cinética de adsorção e assim a transferência de massa. Após a dispersão, o adsorvente contendo os analitos retidos é submetido a um processo de separação mecânica como a centrifugação ou filtração. Na fase sólida os analitos ficam sorvidos e podem ser desorvidos termicamente ou em meio líquido dependendo da técnica de detecção adotada. A FIGURA 2 demonstra as principais etapas do procedimento por d-SPE (Islas *et al.*, 2017; Nasiri; Ahmdzeh; Amiri, 2020).



FONTE: Modificado de Khezeli e Daneshfar (2017).

A utilização da d-SPE em métodos analíticos para a determinação de ECs tem sido amplamente difundida, diversos estudos já expuseram a eficiência deste procedimento, como no trabalho de Darvishnejad e Ebrahimzadeh (2017) que descreveram um método para a determinação de pesticidas em amostras de destilados de ervas empregando a técnica de cromatografia a gás acoplada a espectrometria de massas (GC-MS, do inglês *Chromatography coupled to Mass Spectrometry*). Neste estudo um nanocompósito híbrido contendo óxido de grafeno foi aplicado como fase sortiva empregando o procedimento de d-SPE para a extração dos analitos, sendo que os resultados proporcionaram valores de limite de detecção (LOD, do inglês *limit of detection*) entre 2 e 13 ng L⁻¹, uma faixa de RSD entre 6,3% e 9,7% e recuperações superiores a 72,3%.

Outro trabalho no qual a d-SPE foi aplicada com êxito foi realizado por Mi *et al.* (2019), neste caso a fase adsorvente adotada pelos autores foi um polímero hiper ramificado, para a extração de três pesticidas em amostras de água com posterior determinação por LC, tal

trabalho gerou valores de LOQ, entre 5 e 10 ng mL⁻¹, recuperações acima de 83,1% e valores de RSD inferiores a 5,0%, reforçando as vantagens da d-SPE.

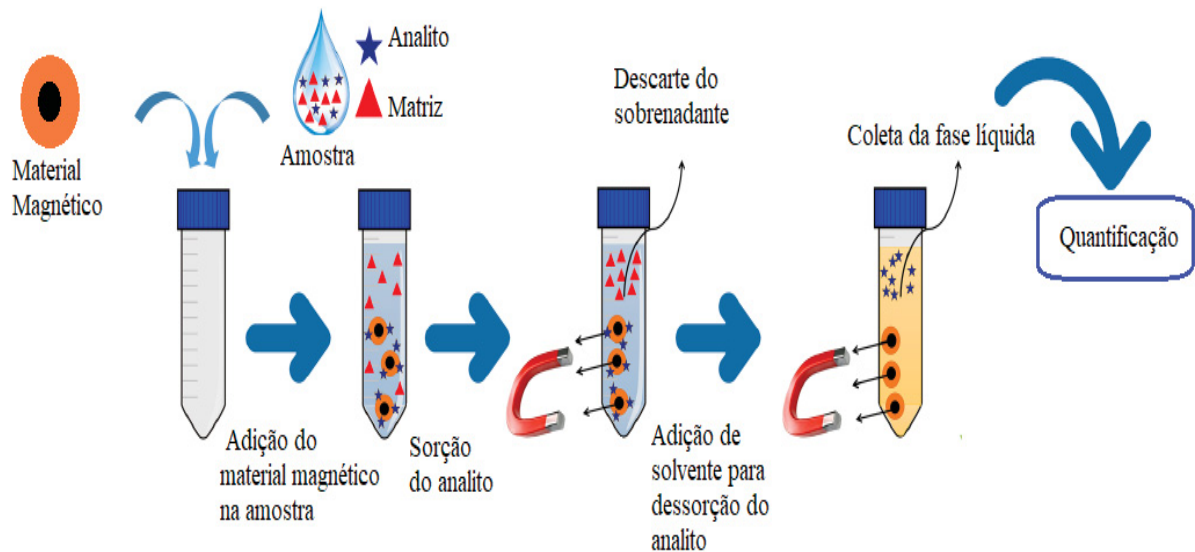
Com base nos relatos citados, é indiscutível a eficiência da d-SPE, havendo, contudo, uma significativa limitação que é a necessidade de filtração ou centrifugação, que pode demandar um maior tempo e dedicação do analista. Desta forma muitos estudos têm sido direcionados para a utilização de adsorventes magnéticos como compósitos magnéticos e estruturas metal-orgânicas para conduzir o processo por MSPE de contaminantes em amostras ambientais e alimentos (Yousefi; Shemirani; Ghorbanian, 2017; Amiri *et al.* 2019).

3.3.3 Extração em fase sólida magnética

Desenvolvida por Šafaříková e Šafařík (1999), a MSPE surgiu como uma alternativa a d-SPE convencional recorrendo a uma fase extratora magnética (Šafaříková; Šafařík, 1999). A execução do procedimento por MSPE convencional é relativamente simples, conforme exposto na FIGURA 3, o processo é iniciado com a adição das partículas magnéticas à amostra, seguida de dispersão, ao alcançar o tempo de equilíbrio, a fase extratora é separada da matriz líquida por meio de um magneto. As partículas magnéticas contendo os analitos sorvidos são novamente agitadas em presença de um pequeno volume de solvente compatível com a dessorção dos analitos. Na sequência, é efetuada uma nova separação das fases utilizando um ímã, a fase líquida contendo os analitos é encaminhada para a determinação analítica e a fase sólida pode ser recuperada e reutilizada após tratamento ou mesmo descartada (Capriotti *et al.*, 2019).

A MSPE apresenta a separação magnética das fases, deste modo o tempo de execução é menor e a perda de analitos é reduzida. Além disso, a MSPE traz benefícios em relação ao baixo consumo de solventes, à pequena quantidade de fase extratora requerida, além da possibilidade de reutilização da fase extratora e a viabilidade de traçar a seletividade de um adsorvente (Silva, *et al.*, 2016). Em MSPE também são superados problemas como entupimento de cartuchos e altas pressões que ocorrem em procedimentos como a SPE convencional (Mahpishanian; Sereshti; Baghdadli, 2015).

FIGURA 3 - ETAPAS DA EXTRAÇÃO EM FASE SÓLIDA MAGNÉTICA



FONTE: Modificado de Capriotti *et al.* (2019).

Desde a sua implementação, a MSPE vem sendo cada vez mais explorada, em virtude da sua versatilidade que permite ser hifenada às técnicas de LC e GC e a possibilidade de aplicação na determinação de compostos orgânicos e inorgânicos em matrizes ambientais, biológicas e alimentos (Ma *et al.*, 2016; Stefanova *et al.*, 2012; Duo *et al.*, 2019).

A escolha da fase extratora é fundamental para a boa execução da MSPE, o material adsorvente aplicado deve expor algumas características importantes como propriedades magnéticas, elevada área superficial, sítios de ligação específicos para os analitos e facilidade de dispersão em fase líquida (Giakisikli; Anthemidis, 2013).

Fazem parte da composição dos materiais já aplicados como adsorventes para MSPE, as partículas magnéticas (MP, do inglês *magnetic particles*) que são constituídas de elementos magnéticos como Fe, Ni, Co e seus óxidos e ainda ligas com características ferromagnéticas ou superparamagnéticas (González-Sálamo *et al.*, 2016).

Entre as MP mais aplicadas em MSPE estão as de óxido de ferro, a maghemita (γ - Fe_2O_3) e a magnetita (Fe_3O_4), nesta última o ferro aparece na forma de Fe^{2+} e Fe^{3+} e o magnetismo é estabelecido pelos momentos magnéticos de spin dos íons Fe^{3+} (Santana; Ramos; Fabris, 2008). No entanto, o uso de MP de forma isolada propicia a formação de grandes agregados alterando as suas propriedades magnéticas e diminuindo sua seletividade. (Jiang *et al.*, 2012; González-Sálamo *et al.*, 2016). Esta limitação é contornada pela combinação das MP com outros materiais que apresentam grupos ativos específicos como sílica, alumina, carbonáceos, polímeros e surfactantes, de modo melhorar a estabilidade química e minimizar a oxidação das MP (Jiang *et al.*, 2012; Giakisikli; Anthemidis, 2013).

Uma tendência demonstrada em inúmeros trabalhos tem sido a utilização de materiais à base de carbono combinados a MP como adsorventes em MSPE. São comumente utilizados grafeno, óxido de grafeno, nanotubos de carbono, nanofibras de carbono, nitreto de carbono grafitico e carvões ativados. A maioria destes materiais possui características importantes em MSPE, como boa estabilidade mecânica, térmica e química, grande área superficial específica e numerosos sítios ativos (Yu *et al.*, 2019).

Kalaboka e Sakkas (2023) aplicaram compósitos magnéticos de óxido de grafeno na extração e concentração por MSPE de trinta e três ECs multiclassas de amostras de água com quantificação por cromatografia a líquido de ultra eficiência (UHPLC, do inglês: *Ultra-High Performance Liquid Chromatography*) acoplada a MS-Orbitrap, com este trabalho foram obtidas recuperações entre 58,4% a 102,6%, valores de LOD inferiores a 98,7 ng L⁻¹ e RSDs de até 24,8%. Waleng *et al.* (2024) utilizaram uma estrutura metal-orgânica aminada (NH₂-MIL-101-Cr) dopada com Fe₃O₄ para a extração de dois β-bloqueadores presentes em amostras de água com posterior determinação por LC-DAD, os autores constataram valores de LOD entre 0,057 µg L⁻¹ e 0,065 µg L⁻¹, RSDs inferiores a 1,178 %, e recuperações superiores a 88%. Os resultados expostos nas análises aplicando a MSPE indicam o quão promissor este procedimento pode ser para extração e concentração de compostos orgânicos em amostras aquosas (Jiang, *et al.*, 2016; Silva, *et al.*, 2016).

Estudos recentes indicam como tipo de fase sortiva conveniente em MSPE, os carvões ativados modificados magneticamente, que têm ampla disponibilidade, alta área superficial e podem apresentar um custo menor em relação a outras fases sortivas como óxidos de grafeno, zeólitas e polímeros funcionalizados (Wang *et al.*, 2016; Huang; Peng; Huang, 2018; Mohd et al 2019; Ferrone *et al.*, 2022; Liang, *et al.*, 2022; Yang *et al.*, 2023).

3.4 CARVÕES ATIVADOS

Os carvões ativados possuem propriedades muito promissoras do ponto de vista tecnológico, principalmente em relação a porosidade, área superficial e capacidade de adsorção. Diversos materiais com elevados teores de carbono podem ser usados para a produção de carvão ativado, sendo a maioria de origem vegetal como madeira, sementes, frutas, cascas, folhas, caules, resíduos agroindustriais e outros (Lee; Walker, 2006; Tadda *et al.*, 2016; Mohd, *et al.*, 2019).

Materiais ricos em carbono, como a biomassa agrícola podem ser convertidos em carvão ativado com a ação de temperatura. Diversos métodos já foram empregados na produção de carvões ativados incluindo carbonização hidrotérmica e pirólise (Córdoba-Ramirez, 2024; Petrovic *et al.*, 2024; Hai *et al.*, 2025; Smedt; Arauzo; Ronsse, 2025)

A pirólise ou carbonização é considerada um dos procedimentos mais populares para a obtenção de carvões ativados e pode ser diferenciada entre pirólise lenta, pirólise rápida e gaseificação a depender de condições operacionais como faixa de temperatura e taxa de aquecimento (Kumar; Singh; Acharya, 2024).

Na produção de CAMs, a pirólise lenta é amplamente aplicada, em ambientes de ausência ou limitação de oxigênio, temperaturas entre 300 e 900 °C e taxa de aquecimento entre 5-20 °C min⁻¹ (Premchand *et al.*, 2023; Kumar; Singh; Acharya, 2024). Este processo tem início com as fases de pré-secagem e secagem do material (100 a 200 °C) onde ocorre a eliminação de umidade, grande quantidade de energia térmica é liberada. A decomposição térmica é iniciada entre 200 e 300 °C, no caso de biomassa a hemicelulose é o componente que começa a se decompor primeiro (Li *et al.* 2020).

Após a secagem ocorre a pirólise primária com decomposição da biomassa em gases leves (CO, CO₂, H₂O e H₂), alcatrão, carvão e cinzas minerais a temperaturas baixas. Na pirólise secundária (>500 °C) ocorrem reações envolvendo produtos da etapa anterior como alcatrão (Premchand *et al.*, 2023).

As alterações químicas da biomassa geradas na carbonização englobam modificações em compostos orgânicos como a clivagem de ligações, rearranjo de moléculas, polimerização térmica e eliminação de H, N e O das cadeias, acima de 500 °C ocorre a formação de ligações C-C e o material atinge um elevado teor de carbono fixo (Tadda *et al.*, 2016; Gopal, *et al.*, 2020; Devi; Rawat; Sharma, 2021).

A estrutura dos carvões gerados por meio de pirólise é formada por uma ampla gama rede de camadas hexagonais de carbono com poros de tamanhos variáveis que possibilitam a adsorção com inúmeras espécies químicas. Processos como ativação química ou física elevam a capacidade de adsorção dos carvões que podem atingir valores de área superficial superiores a 3000 m² g⁻¹ (Shulga, *et al.*, 2021; GayathirI *et al.*, 2022).

A ativação física ocorre pela conversão da estrutura carbonácea por aquecimento em ambiente oxidantes, como CO₂ ou O₂, gases de pirólise em temperaturas acima de 700 °C. O processo leva a perda de massa na forma de gases e voláteis gerando uma estrutura porosa (Sankaranarayanan *et al.* 2021). Apesar de ser uma alternativa interessante, a ativação física demanda um prolongado tempo de conversão, grande quantidade de energia em virtude da

temperatura de ativação e parâmetros como teor de carbono, e área superficial podem ser menores em relação a ativação química (Gao *et al.*, 2020).

Na ativação química, também chamada de oxidação úmida, a carbonização e ativação ocorrem simultaneamente na faixa de temperatura entre 450 e 850 °C. Uma variedade de agentes químicos pode ser aplicada na ativação química como $ZnCl_2$, KOH , H_3PO_4 e $NaOH$ (González-García, 2018). Com a ativação química a remoção de água e compostos voláteis do carvão é aumentada, além disso existe a redução da formação de alcatrão e a promoção de reações de desoxigenação, desidrogenação e aromatização (Ayten, 2024).

Nos carvões quimicamente ativados as interações como as forças de van der Waals que promovem a adsorção das espécies químicas são intensificadas pela presença de grupos contendo O, H, S e N (Heidarinejad *et al.*, 2020; Ganjoo *et al.*, 2023). As propriedades de cada carvão ativado dependem diretamente dos grupos funcionais de superfície, estes têm da origem do material precursor e das etapas de pirólise e ativação do material precursor (Heidarinejad *et al.*, 2020).

3.4.1 Mecanismos de adsorção envolvendo carvões ativados

A adsorção de contaminantes por materiais como carvões ativados geralmente envolve quatro etapas: transporte do adsorvato até a superfície, difusão do filme sobre a superfície do adsorvente, difusão do adsorvato no interior dos poros e interação entre a superfície do adsorvente e as moléculas do adsorvato (Alam *et al.*, 2020).

Diferentes tipos de interações estão envolvidos na remoção de contaminantes orgânicos e inorgânicos de água utilizando carvões ativados: interação eletrostática, troca iônica, preenchimento de poros e precipitação são exemplos.

O predomínio de um mecanismo depende das propriedades físico-químicas do carvão como material precursor e temperatura de pirólise e condições do meio como pH e força iônica (Ambaye *et al.*, 2020; Lee; Kim; Park, 2023).

Quando a adsorção é direcionada a compostos orgânicos os principais mecanismos envolvidos são preenchimento de poros, interações hidrofóbicas, interações eletrostáticas, forças de van der Waals, ligações de hidrogênio, interações doador-aceptor de elétrons (EDA, do inglês *Electron-donor-acceptor*) e empilhamento π - π (Longchar *et al.*, 2025).

A adsorção por preenchimento de poros ocorre em carvões com diâmetro de poros inferiores a 50 nm onde ocorre existe a difusão dos compostos com tamanho compatível, alguns

estudos já demonstraram a ocorrência deste mecanismo na adsorção de paracetamol, tetraciclina e naproxeno em águas (Ninh *et al.*, 2023; Arslan *et al.*, 2024).

Interações hidrofóbicas podem ocorrer na adsorção de compostos orgânicos apolares, o grafeno presente nas estruturas carbonáceas apresenta preferencialmente este mecanismo de adsorção (Ambaye *et al.*, 2020). Kabiri *et al.* (2023) verificaram que a interação hidrofóbica foi o mecanismo dominante na adsorção de substâncias polifluoroalquiladas em carvões ativados.

Os carvões ativados estabelecem interações eletrostáticas com algumas substâncias em razão de grupos carregados da sua superfície que atraem espécies químicas de carga oposta, este mecanismo atua em conjunto com forças de van der Waals (Frota *et al.*, 2024) A interação eletrostática é influenciada por fatores como o pH, sendo que a carga superficial do carvão ativado e a carga da molécula adsorvida variam de acordo com o pH da solução Apesar de ser mais comum na adsorção de íons metálicos, a influência de atrações eletrostáticas sobre a adsorção de compostos orgânicos por carvões já foi relatada na literatura no trabalho de Santos *et al.* (2024) envolvendo cafeína e paracetamol em amostras de água.

As ligações de hidrogênio são um tipo de interação especial entre átomos de hidrogênio e oxigênio, flúor, nitrogênio e outros átomos. Os carvões ativados são ricos em grupos polares, fazendo com que compostos orgânicos contendo elementos eletronegativos se liguem por meio de ligações de hidrogênio. A ligação de hidrogênio é o principal mecanismo de adsorção de compostos orgânicos polares em carvões (Qiu *et al.*, 2022; Li *et al.*, 2022).

Na estrutura de alguns compostos orgânicos existem grupos orgânicos deficientes de elétrons (aceptores π), estes interagem com grupos de superfície de carvões ativados capazes de transferir elétrons como anéis aromáticos (doadores π), estabelecendo o mecanismo por EDA, ao variar o pH existe a possibilidade de inversão dos agentes de doação-acepção (Alam *et al.*, 2020; Paul; Selvasembiam, 2025). Um exemplo de trabalho envolvendo este mecanismo foi descrito por Nguyen *et al.* (2022) na adsorção de ciprofloxacina por biochar.

O empilhamento π configura um tipo de interação não covalente que ocorre por interações π - π de entre anéis aromáticos a partir da sobreposição de seus planos, tal fenômeno deriva da combinação de forças eletrostáticas e de dispersão (Thakuria; Nath; Saha, 2019). A adsorção de compostos orgânicos em MSPE aplicando CAMs envolve diversos mecanismos e alguns estudos apontam que o mecanismo com maior relevância ocorre por interações π - π (Zhang *et al.*, 2022).

A natureza do material precursor é determinante sobre as características superficiais do carvão que determinam as interações. Desta maneira a seleção do material precursor é um fator muito importante a ser considerado no processo produtivo de carvões. Fundamentos como

disponibilidade, acessibilidade, baixo custo e extensão de ativação são essenciais para materiais precursores e neste sentido resíduos compostos de biomassa como serragem de pinheiro, cascas de arroz, bagaço de cana, cascas de coco e cascas de banana têm sido utilizados (Jjagwe *et al.*, 2021; Chew *et al.*, 2023).

3.4.2 Casca de banana como material precursor de carvões ativados

As cascas de banana são resíduos sólidos gerados a partir do processamento e consumo direto de banana, fruto oriundo de plantas herbáceas do gênero *Musa*. A produção mundial de bananas atingiu 139,28 milhões de toneladas em 2023 e estima-se um crescimento anual de 1,8% até 2028 (FAO, 2024). Como as plantações de banana são encontradas em todos os continentes, pode-se afirmar que existe disponibilidade deste fruto em diferentes regiões do planeta, destacando-se assim a importância de propor alternativas para aplicação dos resíduos sólidos derivados de banana que podem corresponder a cerca de 40% da massa da fruta fresca (Serna-Jiménez *et al.*, 2021).

Um destino promissor e de elevado valor agregado as cascas de banana ocorre na produção de carvões ativados. Esta matéria-prima apresenta diversas características importantes para a produção de carvões como a estrutura fibrosa composta de biopolímeros, como lignina, celulose e hemicelulose dispostas de cadeias de hidrocarbonetos com estruturas reticuladas. O teor de lignina contribui para a obtenção de carvões porosos não grafíticos em determinadas temperaturas de pirólise e carbonização entre 500-1000 °C (Luna-Lama; Morales; Caballero, 2021 *et al.*, 2021).

A utilização de cascas de banana na produção de carvões ativados já foi investigada na literatura correlata. Chen *et al.* (2023) realizaram pirólise assistida por micro-ondas na síntese de biocarvão derivado de cascas de banana, o material gerado apresentou elevada eficiência na adsorção de corante verde malaquita atingindo 2297,84 mg g⁻¹ em 120 minutos. Srenscek-Nazzal *et al.* (2024) alcançaram capacidades de adsorção de CO₂ entre 5,75 mmol g⁻¹ (0 °C) e 3,74 mmol g⁻¹ (25 °C) para carvão ativado produzido a partir de cascas de banana. Al-sareji *et al.* (2024) utilizaram carvão ativado derivado de cascas de banana na adsorção de amoxicilina e carbamazepina em amostras de água, sendo observadas capacidades de adsorção superiores a 330 mg g⁻¹ em 120 minutos.

Os carvões ativados magnéticos derivados de biomassa como cascas de banana também apresentam propriedades interessantes como estabilidade, fácil separação e superfície

rica em grupos funcionais que os tornam excelentes opções como materiais adsorventes em técnicas analíticas de extração e concentração.

3.4.3 Carvões ativados magnéticos aplicados na extração em fase sólida magnética

O emprego do carvão ativado em aplicações analíticas por SPE é antigo, havendo relatos do início do seu uso em 1951 (Liska, 2000), atualmente estes materiais continuam sendo bastante explorados na área analítica, em especial devido à elevada capacidade sortiva dos mesmos (Olorundare *et al.*, 2015; Dimpe; Nomngongo, 2016; Filippou; Deliyanni; Samanidou, 2017; Mohd *et al.*, 2019; Lim; Oh; Shin, 2020). No entanto, as etapas de separação dos carvões dispersos em fases líquidas implicam um desafio que exige procedimentos adicionais como filtração e centrifugação (Jiang *et al.*, 2015).

Para contornar as dificuldades relacionadas à separação de carvões ativados em meios líquidos, foram desenvolvidos os CAMs sintetizados a partir da combinação de carvões ativados e óxidos magnéticos (Spessato *et al.*, 2020). A produção de CAMs pode ocorrer por diferentes estratégias como coprecipitação química, métodos solvotérmicos e métodos hidrotérmicos (Jiang *et al.*, 2015; Gopal *et al.*, 2020; Yang *et al.*, 2023).

A combinação entre carvões ativados e MP representa uma ótima possibilidade de fase extratora para MSPE, pois dificuldades relacionadas à separação do carvão em dispersões são superadas pela separação magnética, além disso, os carvões ativados podem contribuir para a maior área superficial e a melhor estabilidade das MP (Giakisikli; Anthemidis, 2013).

O bom desempenho da aplicação de CAMs em procedimentos de MSPE já foi relatado em estudos como de Wang *et al.* (2016) que utilizaram um carvão ativado derivado de cascas de amendoim magnetizado por redução *in situ* de Fe^{3+} e Fe^{2+} como fase sortiva na MSPE. Foi determinada a concentração de quatro herbicidas em amostras de água de rio e extrato de rosa por LC com detector na região do ultravioleta (UV), e os resultados indicaram recuperações iguais ou superiores a 86,10% valores de LOD entre $0,10 \text{ ng mL}^{-1}$ e $0,80 \text{ ng mL}^{-1}$ e ainda valor de RSD inferior a 6,6%.

Mohd *et al.* (2019) sintetizaram e caracterizaram um carvão ativado comercial modificado com surfactante de silicone não iônico e revestido com nanopartículas magnéticas. O novo material foi aplicado na extração e concentração de herbicidas triazínicos em amostras de leite e arroz com posterior determinação por LC-DAD. A partir dos resultados, os autores averiguaram a eficiência do método com recuperações entre 81% e 111%, RSDs inferiores a

13,5% e valores de LOD de 0,04 - 0,05 $\mu\text{g L}^{-1}$ (amostras de leite) e 0,02 - 0,05 $\mu\text{g L}^{-1}$ (amostras de arroz).

Entre os trabalhos que utilizaram CAMs em procedimentos de MSPE para determinação de ECs em amostras de água, pode-se citar o artigo de Gopal *et al.* (2020) que prepararam um CAM por coprecipitação, a partir de um carvão ativado modificado com surfactante OFX 0309, FeCl_2 e FeCl_3 . O CAM produzido foi então caracterizado e aplicado na MSPE para dois compostos fenólicos em amostras de águas residuais industriais. Os autores constataram recuperações acima de 85,30%, LODs entre 0,0318 $\mu\text{g L}^{-1}$ e 0,0384 $\mu\text{g L}^{-1}$, coeficientes de determinação (R^2) superiores a 0,9991 e RSDs variando de 4,0% a 13,5%.

Rodrigues *et al.* (2020) utilizaram um processo de coprecipitação simples, para obter um carvão ativado impregnado de magnetita (Fe_3O_4), que foi empregado na técnica de MSPE para a extração de 2,4 diclorofenol em amostras de água seguida da determinação por LC-DAD, o método proposto indicou uma faixa linear entre 1 e 6 $\mu\text{g mL}^{-1}$, LOD de 0,293 $\mu\text{g mL}^{-1}$ e RSDs entre 1,34% e 4,68%.

No trabalho de Yang *et al.* (2023) foi conduzida a síntese de CAM a partir de pirólise e carbonização de EDTA-4Na em atmosfera de Ar com subsequente magnetização do carbonizado pelo método solvotérmico aplicando FeCl_3 e éter dimetílico de polietilenoglicol. O CAM produzido foi aplicado na técnica de MSPE para a extração de quatro bisfenóis em solução aquosa e quantificação por eletroforese capilar. Com o estudo os autores obtiveram recuperações entre 87-68% e 108,0%, LODs inferiores a 1,65 ng mL^{-1} e potencial de reutilização do material adsorvente por até cinco vezes.

Face ao que foi exposto e a outros trabalhos relatados na literatura, o uso de CAMs em procedimentos por MSPE para compostos orgânicos como EC, incluindo pesticidas, produtos de higiene e cuidado pessoal, plastificantes, fármacos, hidrocarbonetos policíclicos aromáticos, entre outros, representa um caminho promissor perante as vantagens relacionadas a eficiência, elevada capacidade de adsorção, baixo custo, facilidade de execução e ampla faixa de aplicações (Zhang *et al.*, 2010; Diao *et al.*, 2015; Asfaram *et al.*, 2015; Diao *et al.*, 2016; Rodriguez *et al.*, 2016; Wang *et al.*, 2016; Filippou; Deliyanni; Samanidou, 2017; Huang; Peng; Huang, 2018; Mohd *et al.*, 2019; Rodrigues *et al.*, 2020; Gopal *et al.*, 2020; Ferrone *et al.*, 2022; Liang *et al.*, 2022; Athobaiti *et al.*, 2023).

3.5 MÉTRICAS DE SUSTENTABILIDADE

Estudos das últimas décadas tem se voltado ao desenvolvimento de métodos analíticos que atendam os princípios da chamada QAV, buscando a criação de produtos e processos que reduzam os impactos ambientais e sejam seguros ao operador (Armenta *et al.*, 2019; Filippou; Bitas; Samanidou, 2017). Anastas e Warner (2000) formularam os doze princípios da QAV:

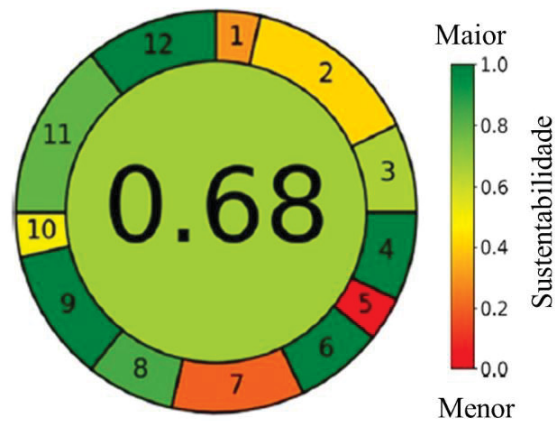
1. Aplicação de técnicas analíticas diretas;
2. O tamanho mínimo da amostra e o número mínimo de amostras são objetivos;
3. Devem ser realizadas medições *in situ*;
4. Deve ocorrer a integração de processos e operações analíticas que economizem energia e reduzam o uso de reagentes;
5. Devem ser selecionados métodos automatizados e miniaturizados;
6. A derivatização deve ser evitada;
7. Deve-se evitar a geração de um grande volume de resíduos analíticos e garantir o gerenciamento adequado desses resíduos;
8. Métodos com múltiplos analitos ou parâmetros são preferíveis a métodos que utilizam apenas um analito por vez;
9. O consumo de energia deve ser minimizado;
10. Deve ser dada preferência os reagentes obtidos a partir de fontes renováveis;
11. Os reagentes tóxicos devem ser eliminados ou substituídos;
12. A segurança do operador deve ser aumentada

Apesar de a QAV ter desempenhado um papel muito relevante na evolução sustentável dos métodos analíticos ela ainda não inclui completamente a análise de fatores sociais, econômicos e ambientais, surge então a Química Analítica Branca (QAB) que busca a eficácia analítica aliada a sustentabilidade ambiental e a viabilidade econômica e operacional (Hussain; Hussain; Keçili, 2023; Zughaibi, 2024; Pereira, *et al.*, 2025).

Recentemente métricas verdes foram criadas para avaliar a qualidade de métodos analíticos segundo a QAV e a QAB, considerando parâmetros como relevância ambiental da análise, consumo de energia, risco ocupacional, risco químico, geração de resíduos, renovabilidade e adequação aos 17 objetivos de desenvolvimento sustentável (SDGs, do inglês *Sustainable Development Goals*) (Peris-Pastor, *et al.* 2024). Entre as métricas verdes estão a Sustentabilidade Analítica para Pesquisa e Educação (AGREE, do inglês *Analytical Greenness for Research and Education*) que atribui uma pontuação de 0 (não sustentável) a 1 (sustentável)

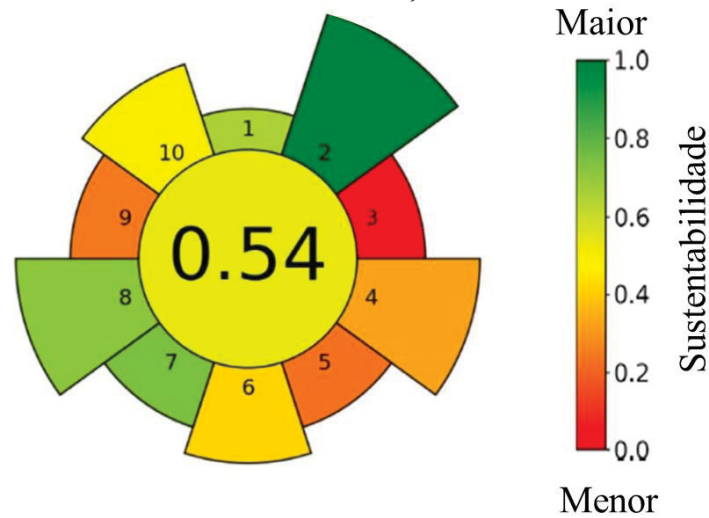
a cada um dos doze princípios da QAV. A pontuação total é calculada como a soma ponderada das pontuações individuais dos princípios. Os resultados são visualizados como um diagrama em forma de relógio (FIGURA 4), com a pontuação central indicando a compatibilidade ambiental do método (pontuações mais próximas de 1 são mais benignas para o meio ambiente). Cada setor (representando um critério) é colorido de verde (baixo impacto), amarelo (impacto médio) ou vermelho (alto impacto).

FIGURA 4 - DIAGRAMA DE PONTUAÇÕES GENÉRICAS AGREE



FONTE: Modificado de Peris-Pastor, *et al.* (2024).

Também existe a AGREE para Preparação de Amostras (AGREEprep) que utiliza dez critérios específicos listados na TABELA 1 para preparação de amostras, os resultados são exibidos em um diagrama circular (FIGURA 5). A pontuação geral (0-1) é exibida no centro, cercada por um anel dividido em 10 setores (Pena-Pereira; Wojnowski; Tobiszewski, 2020; Wang, *et al.*, 2025).

FIGURA 5 - DIAGRAMA DE PONTUAÇÕES GENÉRICAS AGREE_{prep}

FONTE: Modificado de Wojonowski, *et al.* (2022).

TABELA 1 - CRITÉRIOS E PESOS PADRÃO USADOS NO AGREE_{prep}

Critério	Descrição	Pesos padrão
1	Priorizar a preparação de amostras in situ	1
2	Utilizar solventes e reagentes mais seguros	5
3	Materiais sustentáveis, reutilizáveis e renováveis como meta	2
4	Minimizar o desperdício	4
5	Minimizar as quantidades de amostra, produto químico e material	2
6	Maximizar a taxa de processamento de amostras	3
7	Integrar etapas e promover a automação	2
8	Minimizar o consumo de energia	4
9	Escolha de técnica analítica pós preparo mais ecológica possível para análise	2
10	Garantir procedimentos seguros para o operador	3

FONTE: Pena-Pereira, Wojnowski e Tobiszewski, 2020.

As métricas verdes AGREE e AGREE_{prep} já foram empregadas em alguns estudos aplicando técnicas de SPE. Merlo, Speltini e Profumo (2025) avaliaram a sustentabilidade de procedimentos de preparo de amostras a base de biochar apontando que este adsorvente representa uma contribuição positiva para a técnica analítica principalmente em virtude da origem em biomassa, pequena quantidade utilizada e possibilidade de reutilização.

No estudo de Yang *et al.* (2024) foi realizada a análise do viés sustentável de uma técnica analítica de MSPE aplicando nanotubos de carbono modificados magneticamente como

material sorvente, e por meio do AGREEprep os autores verificaram a pontuação de 0,62 que indicou que o método estava de acordo com os princípios da sustentabilidade.

Diante da necessidade de incluir a Química Analítica no rumo dos SGDs, ferramentas como AGREE e AGREEprep representam uma ótima alternativa que permite classificar e comparar métodos analíticos guiando novos estudos no sentido da sustentabilidade, bem-estar social e maior produtividade.

Este trabalho buscou o desenvolvimento que siga os princípios da sustentabilidade por meio da produção de um material adsorvente magnético a base resíduo (cacas de banana) e sua aplicação na MSPE de ECs de diferentes classes a partir de amostras de água.

4 EXPERIMENTAL

4.1 REAGENTES, MATERIAIS E AMOSTRAS

O material precursor (MPR) foi produzido a partir de cascas de banana caturra adquiridas no comércio da região de Curitiba. Os reagentes usados no preparo dos materiais adsorventes e em procedimentos de caracterização como FeCl_2 , FeCl_3 , HCl , NaOH , KBr e KOH apresentavam grau analítico de pureza. Os solventes n-hexano e acetato de etila utilizados nas lavagens apresentavam pureza superior a 99,0% de marcas como Merck (Darmstadt, Alemanha) e Vetec (Rio de Janeiro, Brasil) ou qualidade similar.

Durante a síntese dos carvões e do material magnético foi utilizado gás nitrogênio 5.0 de grau analítico com pureza de 99,999%, marca White Martins (Rio de Janeiro, Brasil). Em separações magnéticas foram empregados ímãs de $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, grau N35, em formato de pastilha com 10 mm de diâmetro por 2 mm de espessura, marca Neoímã.

No estudo das melhores condições do método cromatográfico foram utilizados os solventes metanol e acetonitrila da marca Merck (Darmstadt, Alemanha) com pureza superior a 99,9%, também foi empregada água ultrapura com resistividade superior a $18 \text{ M}\Omega \text{ cm}$.

Os padrões dos ECs estudados AME, ATZ, BES, BPA e HEX, da marca Sigma-Aldrich (Missouri, USA) apresentavam pureza superior a 97%. Tais compostos apresentam características variáveis em termos de propriedades físico-químicas conforme o Quadro 1, o que torna sua determinação simultânea um grande desafio. A partir dos padrões foram preparadas soluções em metanol com concentração de 5 mg L^{-1} . Estas soluções foram armazenadas em temperatura -18°C e utilizadas no preparo de soluções aquosas em até 30 dias.

QUADRO 1 – PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DOS ECs SELECIONADOS

Composto (classe)	Fórmula estrutural	Solubilidade em água (mg L ⁻¹)	Massa molar (g mol ⁻¹)	pKa	log K _{ow}
Ametrina (Herbicida) ^{A,B}		200 a 20 °C	227,12	10,07	2,63
Atrazina (Herbicida) ^{B,C}		35 a 20 °C	215,69	1,7	2,50
Hexazinona (Herbicida) ^{d,e}		33000 a 25°C	252,32	2,2	1,17
Bisfenol A (Matéria-prima de plásticos) ^f		300,0 a 25 °C	228,29	9,60	3,40
17 β -estradiol (Hormônio) ^{h,i,j}		13 a 20	272,38	10,23	3,94
Estrona (Hormônio) ^{h,i,j}		30 a 20°C	270,37	10,4	3,43

FONTE: ^aIghalo; Adeniyi; Adelodun (2021); ^bDuarte; Dores; Villa (2016); ^cSingh; Chauhan; Kumar, (2018); ^dPPDB (2024) ^eSilva, *et al.* (2022); ^fMathon *et al.*, (2016); ^hReis Filho; Araújo; Vieira (2006); ⁱWishard *et al.* (2022); ^jHamid; Eskicioglu (2012).

4.2 EQUIPAMENTOS

A cascas de banana foram secas em estufa empregando secagem com circulação de ar Solab modelo SL – 10, moídas em moinho de facas tipo Willye modelo STAR FT-50 e separadas em diferentes granulometrias em agitador de peneiras Bertel. Para a análise elementar do MPR foi utilizado forno mufla marca Zezimaq modelo 2000-G. Todos os equipamentos destas etapas foram disponibilizados pelo Departamento de Nutrição (DNUT) da Universidade Federal do Paraná (UFPR).

O preparo dos carvões demandou o uso de forno mufla, marca EDG, modelo F7000 com injeção de N₂, disponível no Departamento de Química da Universidade Estadual de Maringá (UEM)

Para a caracterização do CAM e produtos intermediários diversos equipamentos foram utilizados. A análise sobre morfologia e composição superficial utilizou um microscópio eletrônico de varredura, marca FEI Quanta 450 FEG com resolução de 1 nm e análise elementar via espectrometria de energia dispersiva de raios-X, EDS presente no Departamento de Física (DFIS) da UFPR.

As propriedades superficiais foram determinadas com analisador de área superficial Belsrop mini X concedido pelo Departamento de Engenharia Química (DEQ) da UFPR.

Para a determinação de grupos de superfície utilizou espectrômetro na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), VERTEX 70 com faixa de número de onda 400 a 4000 cm⁻¹, e a estabilidade térmica foi investigada por c Os dois equipamentos mencionados anteriormente estão presentes no Departamento de Química (DQUI) da UFPR.

A organização estrutural e a presença de defeitos na rede cristalina demandaram um microscópio raman Confocal Witec alpha 300R disponibilizado pelo DFIS. Já as propriedades magnéticas foram determinadas por magnetômetro de amostra vibrante (VSM), MicroSense modelo EZ9 partilhado pelo Laboratório de Magnetismo do Instituto de Física da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS).

A caracterização e quantificação dos EC foi conduzida utilizando equipamentos disponíveis no Departamento de Farmácia (DFAR) da UFPR: um espectrômetro de absorção molecular na região do ultravioleta e visível (UV-VIS) marca Shimadzu, modelo 1601PC e um cromatógrafo a líquido detector com arranjo de diodos, marca Shimadzu, modelo LC-2050C 3D LC920.

O sistema de purificação de água por osmose reversa da marca Quimis, modelo Q842-210 e purificador da marca Millipore, modelo Simplicity UV que proporciona água com

resistividade superior a 18 M Ω cm (água ultrapura) e outros equipamentos como balança analítica Radwag, modelo AS220/C/2, agitador tipo vórtex Biomixer, modelo QL-901, lavadora ultrassônica Shenzhen Codyson, modelo CD- 4860, centrífuga Madoli e pHmetro MS Tecnopon, modelo mPA210 estão disponíveis no DFAR.

4.3 PRODUÇÃO DO MATERIAL PRECURSOR

No preparo do material precursor (MPR) a partir de cascas de banana caturra, aproximadamente 5 kg de cascas de banana foram lavadas com água destilada e picadas em pedaços com dimensões aproximadas entre 1 e 3 cm e posteriormente secas em estufa a 70 °C por 48 h. O material seco foi moído em várias bateladas de aproximadamente 60 g em moinho de facas de fluxo contínuo por 10 min, as partículas foram separadas usando peneiras de diferentes malhas em agitador de peneiras por 20 min. A fração utilizada apresentou granulometria entre 80 e 100 mesh, ou seja, partículas com diâmetro entre 0,177 mm e 0,149 mm correspondentes a fração de maior massa separada.

4.3.1 Caracterização do material precursor

A caracterização do MPR ocorreu seguindo a norma da American Society for Testing and Materials Internacional: D1762-1984 (ASTM, 2013), com o objetivo de determinar umidade, cinzas, materiais voláteis e carbono fixo.

Para a definição da umidade aproximadamente 1 g (m_1) do material foi transferido para um cadinho previamente calcinado e pesado. O material foi mantido em uma estufa a 105 °C por 2h e em seguida, transferido para um dessecador até atingir a temperatura ambiente para então ser pesado. O procedimento foi repetido retornando o mesmo cadinho para a estufa a 105 °C por 1 h até a massa permanecer constante. Considerando m_2 como a massa de amostra após a secagem, a Equação 1 foi usada para obter o teor de umidade (%).

$$Umidade = \frac{(m_1 - m_2)}{m_1} \cdot 100 \quad (1)$$

A material volátil foi determinado utilizando o cadinho com material remanescente do ensaio de umidade. Um forno mufla foi aquecido até 950 °C, com a porta do forno aberta o cadinho com tampa foi inserido sobre a porta (~300 °C) por 2 min, depois na borda do forno

(~500 °C) por 3 min sem tampa e logo em seguida o cadinho sem tampa foi movido para a parte interna do forno (950 °C) onde permaneceu por 6 min com a porta fechada. Após estes procedimentos o cadinho foi retirado do forno mufla e mantido em dessecador até atingir a temperatura ambiente para então ser pesado. O teor de material volátil foi calculado com base na Equação 2.

$$\text{Matéria volátil} = \frac{(m_2 - m_3)}{m_1} \cdot 100 \quad (2)$$

Onde: m_3 equivale a massa de amostra após secagem a 950 °C

Transferiu-se o cadinho da etapa anterior para a mufla com a finalidade de determinar o teor de cinzas. O material foi mantido a 750 °C por 6 h, depois o cadinho foi acondicionado em dessecador até atingir a temperatura ambiente para ser pesado. A Equação 3 foi usada para determinar o teor de cinzas (%).

$$\text{Cinzas} = \frac{m_4}{m_1} \cdot 100 \quad (3)$$

Onde: m_4 equivale a massa de resíduo ao final do ensaio de cinzas.

A fração de carbono fixo (%) foi obtida pela Equação 4.

$$\text{Carbono fixo} = \frac{(m_3 - m_4)}{m_1} \cdot 100 \quad (4)$$

Todos esses ensaios foram realizados em triplicata.

4.4 PREPARO DO CARVÃO ATIVADO

O carvão ativado (CAT) foi produzido usando o protocolo descrito por Spessato *et al.* (2019) com adaptações. A pirólise ocorreu em bateladas de aproximadamente 70 g do MPR introduzidos em um reator de aço inoxidável horizontal, exposto na FIGURA 6, acondicionado em mufla a temperatura de 500 °C, vazão de N₂ de 100 mL min⁻¹ e taxa de aquecimento de 20 °C min⁻¹, o reator foi mantido nestas condições por 2h. O material remanescente desta etapa foi chamado de carbonizado (CB).

FIGURA 6 - REATOR UTILIZADO NA CARBONIZAÇÃO E NA ATIVAÇÃO



FONTE: A autora (2025).

A ativação química do CB ocorreu a partir da adição de KOH sólido e água ultrapura (H₂O) a uma proporção aproximada de 10:3:1 (v:m:m) H₂O(mL):KOH(g):CB(g), seguida de agitação. A mistura seguiu para estufa a 130 °C por 4 h. O reator foi então transferido para forno mufla aquecido 700 °C (taxa de aquecimento de 20 °C min⁻¹), por 1,5 h sob vazão de N₂ de 100 mL min⁻¹. Após a ativação o CAT foi lavado a quente com solução de HCl de 1,0 mol L⁻¹ e água destilada com a finalidade de eliminar sais pouco solúveis e resíduos de agente ativante, até chegar em pH 6. Foram efetuados sete ciclos de lavagem, dois com solução de HCl de 1,0 mol L⁻¹ e cinco com água ultrapura em cada ciclo ocorreu a mistura de CAT e solução ou solvente de lavagem na proporção 1:10 (m m⁻¹), seguida de agitação com barra magnética por 5 min e separação por filtração a vácuo. Depois da lavagem o CAT foi seco em estufa a 110 °C por 24 h.

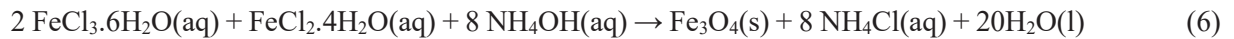
O rendimento da produção de CAT foi definido pela razão entre a massa CAT (m_{CAT}) obtida e a massa de MPR utilizada (m_{MPR}), de acordo com a Equação 5, descrita por Bergna *et al.* (2018).

$$Rendimento (\%) = \frac{m_{CAT}}{m_{MPR}} \cdot 100 \quad (5)$$

4.5 MAGNETIZAÇÃO DO CARVÃO ATIVADO

A coprecipitação química foi adotada como estratégia para produção dos materiais magnéticos em virtude da simplicidade e maior controle das condições operacionais (Li *et al.*, 2023b). A síntese do carvão ativado magnético (CAM) seguiu o procedimento descrito por Spessato *et al.* (2020) com adaptações, para a incorporação de partículas magnéticas de Fe₃O₄

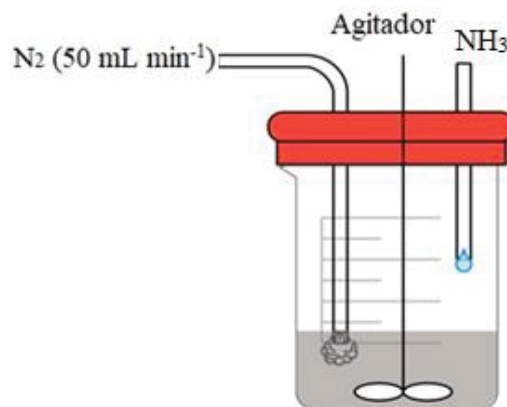
na superfície do CAT. As partículas magnéticas foram geradas pela reação entre $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ e solução de NH_3 , conforme descrito na Equação 6.



Uma suspensão aquosa do CAT foi preparada, adicionando aproximadamente 2,78 g do sólido seco a 150 mL de uma solução contendo $0,08 \text{ mol L}^{-1}$ de FeCl_3 e $0,04 \text{ mol L}^{-1}$ FeCl_2 . O pH da solução foi ajustado até 2,0 com adição de HCl $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ e em seguida, sendo mantido em banho termostático a temperatura de $70 \text{ }^\circ\text{C}$ foi efetuada a adição gradativa de 10,0 mL de solução de NH_3 ($32\% \text{ v v}^{-1}$) promovendo a reação de coprecipitação de Fe_3O_4 que se impregna no CAT. O sistema seguiu a $70 \text{ }^\circ\text{C}$ com agitação mecânica e borbulhamento de N_2 (50 mL min^{-1}) por 60 min de acordo com o esquema da FIGURA 7. Todas as soluções utilizadas neste procedimento foram previamente degaseificadas em atmosfera de N_2 durante 30 minutos.

O CAM gerado foi naturalmente resfriado, separado usando imã, lavado com água ultrapura até pH neutro, seco em estufa por 12 h a $110 \text{ }^\circ\text{C}$ e armazenado em frascos de vidro com tampa, sendo mantidos em dessecador.

FIGURA 7 - SISTEMA DE PRODUÇÃO DO CAM.



FONTE: A autora (2025).

O material magnético (MAG) foi produzido isoladamente para verificar o rendimento da reação e para comparações posteriores em relação ao processo de adsorção. A metodologia adotada seguiu o protocolo adaptado de Spessato *et al.* (2020), de modo similar a síntese de CAM, utilizando 150 mL de uma solução $0,08 \text{ mol L}^{-1}$ de FeCl_3 e $0,04 \text{ mol L}^{-1}$ FeCl_2 sem a adição de CAT. O MAG sintetizado foi lavado com água ultrapura até pH neutro, seco em

estufa por 12 h a 110 °C e armazenado em frascos de vidro com tampa, os quais foram mantidos em dessecador.

4.6 LAVAGEM DOS MATERIAIS ADSORVENTES

Antes de serem aplicados como fase sortivas, MPR, CB, CAT, CAM e MAG foram submetidos a um procedimento preliminar de lavagem com solventes de diferentes polaridades. Esta estratégia foi adotada no presente estudo, visando minimizar a presença de possíveis espécies químicas interferentes do meio extrator. Os solventes usados foram n-hexano, acetato de etila, acetonitrila e metanol (nessa ordem), empregando dois ciclos de limpeza para cada solvente. O número de ciclos foi estabelecido até que a última lavagem gerasse um sobrenadante sem picos interferentes a leitura cromatográfica.

Os processos de lavagem iniciaram com a adição de 10 mL de n-hexano a 3 g de material sorvente, seguida de agitação em agitador vórtex por 10 min, separação das fases por centrifugação ou por imã e retirada do máximo possível do solvente. Em seguida foi adicionado o acetato de etila e efetuado o mesmo procedimento, e analogamente foi conduzido o procedimento com a acetonitrila e por fim com o metanol. Na sequência o procedimento foi conduzido com água ultrapura, porém utilizando três ciclos de lavagem e 5 min em ultrassom para garantir a máxima remoção do metanol, ou mesmo de traços de outros solventes. Ao final as fases sólidas foram secas em estufa a 100 °C por 2 h.

4.7 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS ADSORVENTES

4.7.1 Fisissorção de N₂

A caracterização textural dos materiais adsorventes segundo volume e diâmetro de poros, identificação do tipo de estrutura porosa predominante e área superficial foi realizada por meio de isotermas de adsorção/dessorção de N₂ (método Brunauer–Emmett–Teller, BET). Inicialmente as amostras foram secas em estufa por 24 h a 100 °C e em seguida submetidas a um pré-tratamento a 150 °C por 4h sob vácuo eliminando umidade e espécies adsorvidas da superfície do material. O equipamento utilizado foi o analisador de área superficial Belsrop Mini X com registro das isotermas de adsorção e dessorção na temperatura do nitrogênio líquido (-196 °C).

4.7.2 Microscopia Eletrônica de Varredura acoplada a Espectroscopia de Energia Dispersiva

Com a finalidade de observar a morfologia e verificar a composição elementar qualitativa da superfície das amostras foram realizadas análises por Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM, *do inglês Scanning Electron Microscopy*) acoplada a Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS, *do inglês Energy Dispersive Spectroscopy*). As imagens por SEM foram obtidas utilizando resolução de 1 nm e 10 kV e 1000x e 4000x de magnificação.

4.7.3 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier

Para avaliar os grupos funcionais que compõem as fases sortivas foram obtidos espectros por Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR, *do inglês Fourier Transform Infrared Spectroscopy*) aplicando uma resolução de 4 cm^{-1} e 16 scans min^{-1} . A faixa de varredura adotada compreendeu a região entre 4000 e 400 cm^{-1} . As amostras dos materiais adsorventes foram preparadas utilizando aproximadamente $1,0\text{ mg}$ de cada material misturado e homogeneizado com cerca de 99 mg de KBr em almofariz de ágata. Posteriormente a mistura foi prensada com uma prensa hidráulica por 1 min . A adequação do uso das pastilhas obtidas foi averiguada mediante a observação da distribuição homogênea do material e ausência de particulados.

4.7.4 Espectroscopia Raman

Os espectros Raman foram obtidos por meio de um Microscópio Confocal Witec Alpha 300R, utilizando um laser de 532 nm , com potência de $5,55\text{ mW}$, e amostragem em 4 pontos da amostra.

4.7.5 Análise termogravimétrica

O comportamento térmico dos materiais adsorventes foi avaliado por meio análise termogravimétrica (TGA, *do inglês Thermogravimetric Analysis*). O equipamento utilizado foi um analisador térmico simultâneo Netzsch STA 449 F3 Jupiter. As condições operacionais foram: taxa de aquecimento de 10 °C/min , faixa de temperatura de 25 °C a 800 °C e vazão de gás de 50 mL min^{-1} em atmosfera de N_2 .

4.7.6 Magnetometria de Amostra Vibrante

A avaliação das propriedades magnéticas dos materiais adsorventes foi avaliada por magnetometria de amostra vibrante (VSM, do inglês *Vibrating Sample Magnetometry*), que proporcionou a obtenção das curvas de magnetização dos materiais com intensidade do campo magnético máximo de 22 kOe, no plano da amostra a temperatura de 25 °C.

4.7.7 Análise da estabilidade magnética dos materiais magnéticos

Com a finalidade de verificar a manutenção da atividade magnética de CAM e MAG em presença de oxigênio, aproximadamente 100 mg de cada material produzido foram mantidos em atmosfera isenta de oxigênio em jarra de anaerobiose e massas idênticas foram mantidas em condições com presença de oxigênio. Após 5, 10, 15 e 30 e 60 dias as propriedades magnéticas foram testadas aproximado um magneto do frasco onde estavam contidas e o distanciando até 1 cm. Nesse caso, foi feita uma avaliação visual, sendo esse procedimento adotado no presente trabalho, no sentido de proporcionar uma comparação entre os materiais.

Amostras de CAM com 240 dias (CAM₂₄₀), 78 dias (CAM₇₈) e 30 dias (CAM₃₀) após a data de produção, mantidas em presença de oxigênio tiveram suas propriedades magnéticas investigadas por VSM sob intensidade do campo magnético máximo de 22 kOe, no plano da amostra a temperatura de 25 °C. Todos os ensaios foram realizados em triplicata.

4.7.8 Determinação de pH no ponto de carga zero pH_{pcz} do CAM

O pH quando a carga de superfície do carvão é zero é chamado carga de ponto zero ou ponto de carga zero (pH_{pcz}). O procedimento para determinar o pH_{pcz} do CAM seguiu a metodologia proposta por Prahas *et al.* (2008) com adaptações. Alíquotas de 25,0 mL de uma solução de NaCl 0,01 mol L⁻¹ foram adicionadas em oito tubos de polietileno de 50 mL. O pH de cada solução foi ajustado para os valores de 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10 e 11 usando soluções de HCl 0,01 mol L⁻¹ e NaOH 0,01 mol L⁻¹. Após a estabilização do pH, foi adicionada uma massa de 0,10 g de CAM em cada tubo, em seguida os tubos foram agitados em agitador orbital a 56 gf por 48h. Ao final do tempo de agitação, o pH foi medido, a faixa em que o pH inicial é igual ao pH final corresponde ao pH_{pcz} (Prahas *et al.*, 2008). As determinações foram realizadas em triplicata.

4.7.9 Estudo da cinética de adsorção de CAM

Para obter as curvas de adsorção cinética para CAM, alíquotas de 25 mL de soluções contendo os seis analitos a uma concentração de 10 mg L^{-1} e pH ajustado de 6,2 foram colocadas em contato com 10 mg de CAM. A mistura foi submetida a agitação constante a 1 gf a uma temperatura de $21 \text{ }^\circ\text{C}$ por 210 min. Amostras de 1,0 mL foram retiradas em intervalos de tempo predefinidos que foram magneticamente separados com um ímã, sendo a fase líquida filtrada em membrana (PTFE, porosidade de $0,45 \text{ }\mu\text{m}$), para a quantificação por LC-DAD. A determinação da quantidade máxima (q_t) sorvida em mg g^{-1} foi baseada na Equação 7.

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t)v}{m} \quad (7)$$

Onde C_0 é a concentração no tempo inicial (mg g^{-1}), C_t representa a concentração em qualquer momento t (mg g^{-1}), m é a massa de CAM (g) e v é volume da solução (L).

Os dados cinéticos foram avaliados utilizando os modelos de pseudo-primeira ordem (PPO) definido pela Equação 8 e pseudo-segunda ordem (PSO) representado pela Equação 9. Estes modelos permitem a avaliação do comportamento cinético de sistemas envolvendo a adsorção de diversos compostos como EC em adsorventes como carvões ativados (Lagergren, 1898; Ho; Mckay, 1998; Plazinski; Rudzinski; Plazinska, 2009).

$$q_t = q_e [1 - e^{(-k_1 \cdot t)}] \quad (8)$$

$$q_t = \frac{k_2 q_e^2 t}{1 + q_e k_2} \quad (9)$$

Onde q_e (mg g^{-1}) é a concentração de EC adsorvida no equilíbrio, k_1 (min^{-1}) é a constante para PPO e k_2 ($\text{g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$) é a constante para PSO.

Os modelos cinéticos de adsorção PPO e PSO foram ajustados aos dados experimentais por meio do software Origin 8.5. A avaliação estatística ocorreu em função do coeficiente de determinação (R^2) e do desvio padrão relativo normalizado Δq_e (%) determinado pela Equação 10.

$$\Delta q_e(\%) = 100 \cdot \sqrt{\frac{\sum[(q_{eexp} - q_{ecal})/q_{eexp}]^2}{n-1}} \quad (10)$$

Onde q_{exp} (mg g^{-1}) é a capacidade máxima de adsorção experimental, $q_{\text{e,cal}}$ (mg g^{-1}) é a capacidade máxima de adsorção calculada e n é o número de ensaios experimentais.

4.7.10 Equilíbrio de adsorção de CAM

O equilíbrio de adsorção foi avaliado utilizando soluções com concentrações iniciais de cada ECs entre 0,5 a 10 mg L^{-1} em pH 6. Alíquotas de 25 mL das soluções com diferentes concentrações foram colocadas em contato com 10 mg de CAM e agitadas por 210 min a 12° rpm em temperatura controlada de 21°C. Após o tempo de equilíbrio 210 min. as soluções foram magneticamente separadas, filtradas e levadas à quantificação por LC-DAD. Os procedimentos foram realizados em triplicata. A determinação da capacidade máxima de adsorção do CAM foi realizada usando Equação 11.

$$q_{\text{ads}} = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (11)$$

Onde q_{ads} é a quantidade de ECs adsorvida em equilíbrio (mg L^{-1}), C_0 é a concentração inicial de ECs na solução, C_e é a concentração de equilíbrio de ECs na solução (mg L^{-1}), m é a massa de CAM (g) e v é o volume (L) da solução de ECs utilizada no experimento.

4.8 ESTUDO DAS CONDIÇÕES CROMATOGRÁFICAS PARA A DETERMINAÇÃO DOS ECs

A determinação de diferentes classes de compostos como os seis analitos: ametrina (AME), atrazina (ATZ), 17 β -estradiol (BES), bisfenol A (BPA), estrona (EST) e hexazinona (HEX), demanda a investigação das melhores condições de separação cromatográfica por LC-DAD.

A definição das condições cromatográficas iniciais envolveu o levantamento prévio de estudos que incluíam a determinação dos ECs de interesse por LC-DAD (Manousi *et al.*, 2021; Ortiz, *et al.*, 2021; Florez, *et al.*, 2020; Tsalbouris, 2021). Alguns parâmetros foram fixados como vazão da fase móvel (1 mL min^{-1}), volume de injeção (50 μL) e varredura entre 210 e 300 nm com o detector DAD. A composição da fase móvel foi estudada em seis diferentes proporções de acetonitrila:água (ACN:H₂O v v⁻¹), 48:52, 50:50, 52:48, 56:44, 60:40 e 70:30 em eluição isocrática.

Para o estudo da separação dos analitos foram preparadas soluções estoque individuais (500 mg L^{-1}) dos ECs em metanol grau HPLC, tais soluções foram mantidas a $-18 \text{ }^\circ\text{C}$. A partir destas foram preparadas soluções aquosas de $500 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ usadas para determinar as melhores condições do método cromatográfico. A mistura contendo todos os analitos em concentração de $500 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ cada foi utilizada para avaliar as melhores condições de separação. Nestas avaliações utilizou-se uma coluna cromatográfica da marca Pickering composta de fase octadecilsilano (C_{18}) dimensões $4,6 \times 250 \text{ mm}$ e diâmetro de partícula de $5 \text{ } \mu\text{m}$.

A separação dos seis ECs foi avaliada segundo a resolução determinada entre os picos com base nas condições adotadas, usando a Equação 12 proposta por Collins, Braga e Bonatto (2011).

$$R_S = \frac{1,177(t_{r2} - t_{r1})}{(W_{h2} + W_{h1})} \quad (12)$$

Onde: t_{r1} e t_{r2} são os tempos de retenção de dois componentes consecutivos e W_{h1} e W_{h2} as larguras de pico à meia altura.

A determinação da melhor região de absorção de cada analito a ser monitorada no método cromatográfico foi avaliada empregando soluções aquosas de $500 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ de cada um dos analitos, submetidas a análise por espectrometria de absorção molecular na região do UV-VIS com varredura entre 190 e 600 nm .

4.8.1 Cromatogramas e curvas analíticas

Para a construção de curvas analíticas, foram preparadas soluções aquosas de $25, 50, 100, 200, 300, 400, 500, 600 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$, contendo a mistura dos analitos. A partir das curvas analíticas, foi realizada a determinação de alguns parâmetros de mérito como RSD, LOD e LOQ, sendo os dois últimos obtidos em função da estimativa do desvio padrão (sd) dos interceptos de três curvas analíticas e o valor médio da inclinação destas curvas (S) conforme as Equações 13 e 14 (ANVISA, 2017).

$$LOD = \frac{3,3.sd}{S} \quad (13)$$

$$LOQ = \frac{10.sd}{S} \quad (14)$$

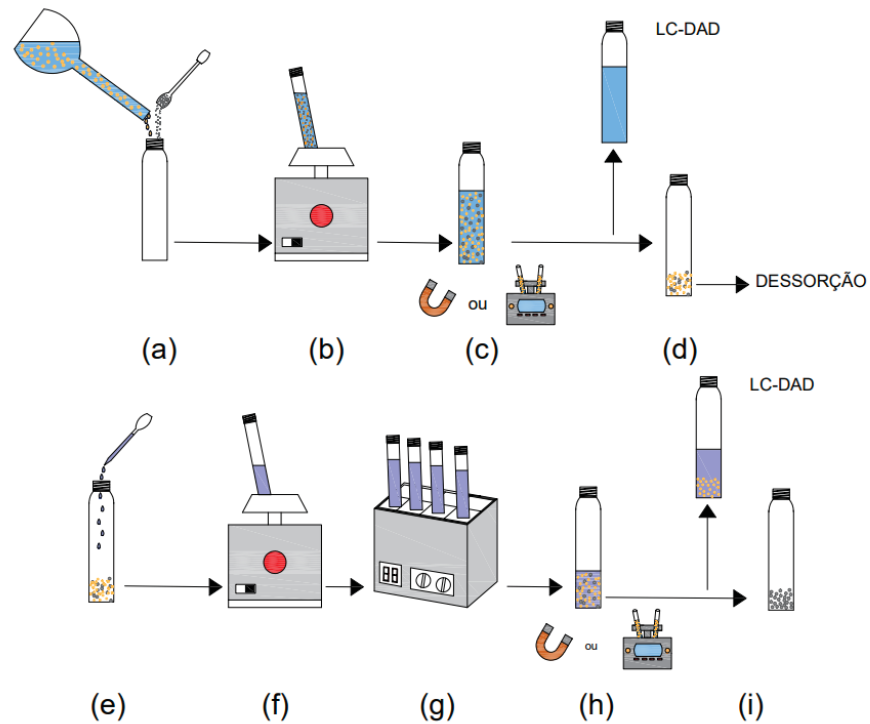
4.9 AVALIAÇÃO DA ADSORÇÃO E DESSORÇÃO DOS ECs NOS DIFERENTES ADSORVENTES

Foram realizados ensaios para verificar a capacidade de adsorção e de dessorção dos cinco materiais adsorventes. Para tanto, soluções de $500 \mu\text{g L}^{-1}$ contendo os seis analitos (AME, ATZ, BES, BPA, EST e HEX) foram preparadas. Um volume de 25,0 mL da solução mista foi mantido na presença de 10 mg dos materiais sob agitação em vórtex por 30 segundos. Em seguida as fases magnéticas CAM e MAG foram separadas com auxílio de um ímã e as não magnéticas MPR, CB e CAT por centrifugação por 10 minutos a 1118 gf. A fase sobrenadante foi filtrada em filtro para seringa (PTFE, porosidade de $0,45 \mu\text{m}$), visando a quantificação dos analitos supracitados, de modo a avaliar o desempenho do processo de adsorção.

Para avaliar a dessorção, os materiais adsorventes separados da fase sobrenadante receberam a adição de $500 \mu\text{L}$ da mistura ACN:H₂O (56:44 v v⁻¹), seguida de agitação em vórtex por 1 min e sonicação por 5 min. Novamente foi efetuada a separação entre as fases utilizando ímã ou centrifugação por 10 minutos a 1118 gf, a fase líquida foi filtrada através de filtro para seringa (PTFE, porosidade de $0,45 \mu\text{m}$) e submetido à determinação cromatográfica por LC-DAD.

Todos os ensaios foram realizados em triplicata e os procedimentos relacionados às etapas de adsorção e dessorção, que posteriormente irão nortear o emprego da técnica de MSPE estão expostos na FIGURA 8.

FIGURA 8 - ETAPAS GENÉRICAS DOS ENSAIOS DE ADSORÇÃO E DESSORÇÃO DOS ECs POR CAM E PRODUTOS INTERMEDIÁRIOS



FONTE: A autora (2025).

LEGENDA:

- a) Adição de adsorvente na solução contendo ECs
- b) Agitação em vórtex por 30 segundos
- c) Separação da fase sólida por imã ou centrífuga
- d) Fases separadas: fase sólida encaminhada a dessorção e solvente contendo ECs para quantificação por LC-DAD
- e) Adição de solvente para a dessorção dos ECs
- f) Agitação em vórtex por 60 segundos
- g) 5 min em banho ultrassônico
- h) Separação da fase sólida por imã ou centrífuga
- i) Fases separadas: fase sólida e solvente contendo ECs para quantificação por LC-DAD

A quantificação dos ECs por LC-DAD fez uso das condições cromatográficas definidas anteriormente. Em todas as avaliações foram conduzidas provas em branco e os ensaios efetuados em triplicata.

4.10 OTIMIZAÇÃO DAS CONDIÇÕES DE ADSORÇÃO NA MSPE

A otimização de um procedimento analítico é essencial para verificar a influência de determinadas variáveis, garantir as melhores condições de execução e gerar resultados confiáveis. Pretende-se propor um método analítico utilizando MSPE para a extração e concentração de ECs em soluções aquosas, assim torna-se necessária a otimização das condições de adsorção e dessorção no CAM.

As condições inicialmente avaliadas foram: relação entre massa de adsorvente e volume de solução, tempo de agitação e efeito da força iônica. Em todas as etapas de otimização os procedimentos foram realizados em triplicata e as soluções foram filtradas com filtro para seringa (PTFE, porosidade de 0,45 μm) antes da determinação por LC-DAD.

4.10.1 Avaliação da relação entre massa de adsorvente e volume de solução

Para verificar a influência entre a relação massa de adsorvente e volume de solução, 25,0 mL de solução aquosa com concentração de 500 $\mu\text{g L}^{-1}$ dos analitos selecionados AME, ATZ, BES, BPA, EST e HEX, foram transferidos para tubos de vidro de 50 mL com tampa. Diferentes massas de CAM (5 mg, 10 mg, 15 mg, 20 mg e 25 mg) foram adicionadas aos tubos. Após a adição os tubos foram agitados em vórtex por 30 s. O CAM foi separado com imã, a solução remanescente foi filtrada e os analitos quantificados por LC-DAD.

4.10.2 Avaliação do tempo de agitação

A avaliação do tempo de agitação foi conduzida, utilizando uma solução aquosa contendo a mistura dos analitos com concentração de 500 $\mu\text{g L}^{-1}$. Em tubos de vidro de 50 mL com tampa foram adicionados 25,0 mL da solução e 10 mg de CAM. Os tubos foram agitados em vórtex por diferentes tempos, 15 s, 30 s, 60 s, 90 s e 120 s. Em seguida o CAM foi separado utilizando imã, o sobrenadante foi filtrado e as determinações efetuadas por LC-DAD.

4.10.3 Avaliação do efeito da força iônica

A avaliação do efeito da força iônica teve início com o preparo de soluções do ECs em concentração de 500 $\mu\text{g L}^{-1}$ e adição prévia de diferentes massas de NaCl de modo a

proporcionar as seguintes concentrações: 1,0 5,0 e 15,0% m v⁻¹, além de uma solução na ausência de NaCl. Tubos de vidro de 50 mL com tampa receberam 25,0 mL das soluções com essas concentrações de NaCl e 10 mg de CAM. A mistura foi agitada em vórtex por 30 s, sendo em seguida as fases sólidas separadas por meio de imã, o sobrenadante foi filtrado e a determinação da concentração dos analitos foi conduzida por LC-DAD.

4.10.4 Avaliação da influência do pH

O pH pode interferir sobre os fenômenos de adsorção dos EC, assim os valores de pH 3,0, 5,0, 7,0, 9,0 e 11,0 foram avaliados. Aliquotas de 25,0 mL da solução aquosa com concentração de 500 µg L⁻¹ dos analitos foram adicionadas em tubos de vidro de 50 mL e o pH foi ajustado por meio de soluções de HCl 0,1 mol L⁻¹ e NaOH 0,1 mol L⁻¹. Os tubos com pH ajustado receberam 10 mg de CAM e seguiram para agitação em vórtex por 30 s. Ocorreu então a separação magnética com imã do CAM a fase líquida foi filtrada e a concentração dos compostos foi realizada por LC-DAD.

4.11 OTIMIZAÇÃO DAS CONDIÇÕES DE DESSORÇÃO NA MSPE

Para a otimização das condições de dessorção, foi realizada previamente a etapa de adsorção com as condições fixas: volume de 25,0 mL de solução com 500 µg L⁻¹ dos analitos em pH 6,2, adicionados de 10 mg de CAM e agitados por 30 s em vórtex. Após a separação magnética, a concentração dos compostos foi determinada por LC-DAD e o material adsorvente seguiu para a otimização. Os extratos obtidos após a dessorção foram avolumados para 1,0 mL com água ultrapura, filtrados através de filtro para seringa (PTFE, porosidade de 0,45 µm) e submetidos à determinação cromatográfica por LC-DAD. Todos os procedimentos foram realizados em triplicata.

4.11.1 Avaliação do tipo de solvente para dessorção

A escolha do tipo de solvente a ser utilizado na etapa de dessorção representa uma etapa crucial para MSPE. Neste trabalho foram avaliados como solventes de dessorção: metanol, ACN, etanol, acetona e a própria fase móvel composta de ACN:H₂O (56:44 v v⁻¹). Para esta avaliação foram adicionados 250 µL de cada solvente no CAM após a adsorção, a

mistura seguiu para banho ultrassônico por 3 min a 20 °C e então foi realizada a separação magnética. Foram realizados três ciclos de extração.

4.11.2 Avaliação do tempo de ultrassom

A utilização de energia ultrassônica em procedimentos de SPE pode elevar a recuperação dos analitos, assim foram avaliados diferentes tempos de ultrassom no processo de dessorção. Neste estudo foram adicionados 250 µL de ACN em tubos contendo CAM após adsorção, em seguida os tubos foram submetidos a banho ultrassônico por tempos de 0, 1, 3, 5, 7 e 10 min a 20 °C. O material magnético foi separado e o sobrenadante reservado para análise. Três ciclos de extração foram aplicados.

4.11.3 Avaliação do número de ciclos de dessorção

Em muitos processos de SPE pode ser necessário mais de um ciclo de dessorção visando a maior taxa de recuperação do analito e a reutilização do sorvente. A avaliação do número de ciclos incluiu como condições fixas em cada ciclo, a adição de 250 µL de ACN ao CAM utilizado na adsorção, 3 min de ultrassom a 20 °C seguido da separação magnética. Nessa etapa de otimização, foram utilizados de um a três ciclos de extração, sempre avolumando o extrato final para 1,0 mL com água ultrapura.

4.11.4 Avaliação da temperatura

A dessorção de analitos a partir de fases sólidas como carvões é fortemente influenciada pela temperatura. A fim de averiguar a influência deste parâmetro, foram conduzidos três ciclos de extração utilizando 250 µL de ACN misturados ao CAM pós adsorção e submetidos a 3 min de ultrassom com diferentes temperaturas (20, 30, 40, 50 e 60 °C). Após a dessorção, a fase sólida foi separada utilizando um ímã.

4.12 CONSTRUÇÃO DE CURVAS ANALÍTICAS A PARTIR DA EXTRAÇÃO E CONCENTRAÇÃO POR MSPE

Com as condições ótimas de adsorção e dessorção para MSPE, foram construídas curvas analíticas aplicando concentrações iniciais dos analitos entre 25 e 600 $\mu\text{g L}^{-1}$. Todas as etapas foram realizadas em triplicata e os extratos filtrados em filtro para seringa (PTFE, porosidade de 0,45 μm) antes da determinação cromatográfica por LC-DAD. Os valores de LOQ foram obtidos a partir de ensaios utilizando soluções com concentrações entre 5 e 15 $\mu\text{g L}^{-1}$, sendo considerado o LOQ a menor concentração cujo o sinal era passível de integração e RSD inferior a 21%, valor aceito pelas normas (AOAC, 2016). Os LOD foram calculados a partir da Equação 13. O primeiro ponto das faixas lineares foi reestabelecido como o LOQ de cada analito.

O valor de EF de cada analito foi calculado a partir da razão entre as inclinações das curvas analíticas geradas com e sem a concentração dos analitos seguindo a recomendação da literatura (Mehrabi; Ghaedi, 2023; Vargas-Muñoz *et al.* 2024). Foram utilizados os coeficientes angulares das curvas analíticas obtidas aplicando o procedimento de MSPE otimizado, em soluções padrão aquosas e os coeficientes angulares das curvas analíticas gerados pela leitura direta de soluções padrão aquosas.

4.13 APLICAÇÃO DO MÉTODO EM AMOSTRAS DE ÁGUAS NATURAIS E COMPARAÇÃO COM A LITERATURA

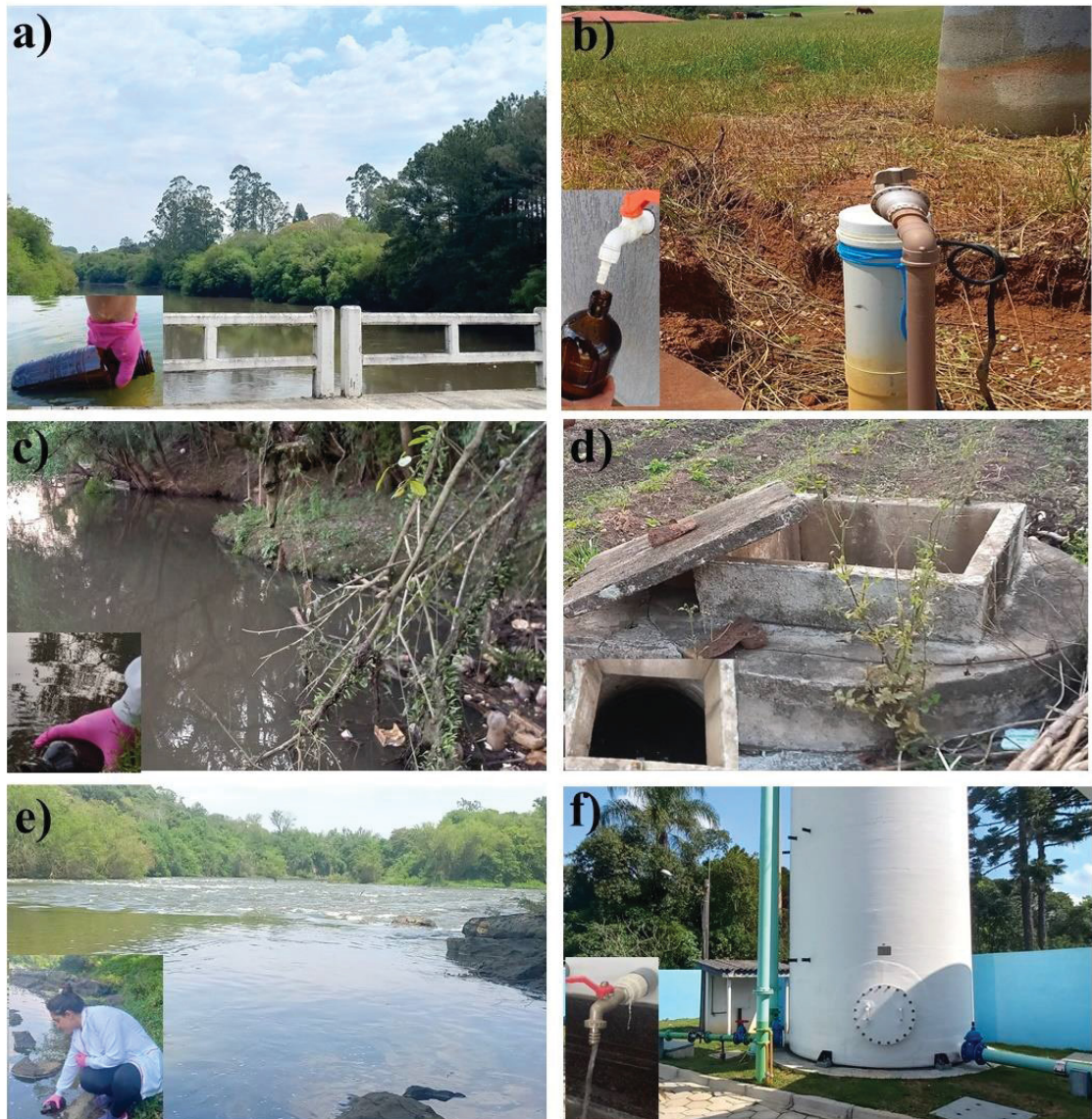
Para avaliar a eficiência do método proposto, foi empregada a técnica de MSPE em condições ótimas na determinação dos EC selecionados em seis amostras de águas naturais, sendo três provenientes de rio e três de águas subterrâneas. As coletas de águas de rio e subterrâneas ocorreram em três cidades paranaenses Araucária, Balsa Nova e Porto Amazonas.

- Araucária – a coleta de água de rio (ARA) ocorreu próxima a ponte sobre o Rio Iguaçu no distrito de Guajuvira (FIGURA 9a) e a amostra de água subterrânea (ASA) foi coletada a partir do poço de uma residência (FIGURA 9b) a 6 km do ponto de coleta de ARA. A região foi escolhida em virtude da grande atividade agrícola, com culturas de milho, soja, batata, pêssego e morango e também por se tratar da primeira cidade após o curso do rio passar pela cidade Curitiba, que apresenta grande densidade demográfica e atividade industrial.

- Balsa Nova – a coleta de água de rio (ARB) foi realizada próxima a rampa náutica do Rio Iguaçu (FIGURA 9c) e a água subterrânea (ASB) foi coletada em poço de terreno residencial (FIGURA 9d) a 260 m do ponto de coleta de ARB. A cidade de Balsa Nova foi selecionada em virtude da ampla atividade agrícola envolvendo culturas como milho, soja, trigo e feijão.
- Porto Amazonas – amostra (ARP) foi coletada a partir do Rio Iguaçu no Recanto da Biquinha (FIGURA 9e) e a água subterrânea (ASP) foi obtida na Estação de coleta de água da companhia de abastecimento da cidade (FIGURA 9f), a amostra não havia passado por nenhum tratamento prévio. A cidade de Porto Amazonas conta com atividade agrícola variada incluindo o cultivo de maçã, trigo e milho, característica que motivou a seleção como ponto de coleta das amostras de água.

A coleta foi conduzida em frascos de vidro tipo âmbar de 1 L que foram previamente lavados com água ultrapura por três vezes e secos em estufa a 50 °C. A coleta manual teve início com a lavagem dos frascos com a água de coleta por três vezes, após o preenchimento de cada frasco estes foram fechados com tampa e mantidos em caixas térmicas com gelo. As amostras coletadas foram mantidas sob refrigeração entre 4 e 8 °C e analisadas no máximo sete dias após a coleta. As informações sobre as amostras coletadas estão descritas na TABELA 2.

FIGURA 9 - LOCAIS DE COLETA DE AMOSTRAS DE ÁGUAS NATURAIS. A) RIO ARAUCÁRIA; B) SUBTERRÂNEA ARAUCÁRIA; C) RIO Balsa NOVA; D) SUBTERRÂNEA Balsa NOVA; E) RIO PORTO AMAZONAS E F) SUBTERRÂNEA PORTO AMAZONAS



FONTE: A autora (2025).

TABELA 2 - CARACTERÍSTICAS DAS AMOSTRAS DE ÁGUAS NATURAIS.

AMOSTRA	CIDADE	pH	T (°C)	COORDENADAS
ARA	Araucária	7,45	18 ± 2	25°36'02.5"S 49°30'49.4"W
ARB	Balsa Nova	6,33	21 ± 2	25°35'16.9"S 49°37'54.3"W
ARP	Porto Amazonas	6,79	20 ± 2	25°32'53.6"S 49°53'20.0"W
ASA	Araucária	7,23	17 ± 2	25°38'14.6"S 49°29'34.1"W
ASB	Balsa Nova	6,85	20 ± 2	25°35'10.4"S 49°37'57.3"W
ASP	Porto Amazonas	6,93	20 ± 2	25°32'50.3"S 49°53'27.7"W

FONTE: A autora (2025).

As amostras foram filtradas por filtro qualitativo (porosidade de 14 μm) a vácuo e aplicadas na MSPE para a determinação dos EC selecionados. Para verificar a exatidão do método foram realizados experimentos de recuperação com a fortificação (*spikes*) em concentrações de 5, 10, 100 e 500 $\mu\text{g L}^{-1}$ das amostras de águas naturais coletadas e filtradas. Todos os procedimentos foram realizados em triplicata.

4.14 AVALIAÇÃO DA MSPE SEGUNDO MÉTRICAS DE SUSTENTABILIDADE

O método proposto foi avaliado segundo as métricas de AGREE e AGREEprep para verificação do caráter prático e sustentável do mesmo. Os links para obtenção dos softwares e os tutoriais para avaliação das métricas foram descritos por Pena-Pereira, Wojnowski e Tobiszewski (2020) e Wojnowski *et al.* (2022).

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 COMPOSIÇÃO DO MATERIAL PRECURSOR

Diversos materiais vegetais podem ser usados como precursores de carvões ativados. Fatores como custo, disponibilidade, facilidade de ativação, conteúdo inorgânico e teor de carbono são determinantes na escolha para a produção de carvões ativados (Hassan, *et al.*, 2020; Neme; Gonfa; Mais, 2022). Os precursores mais aplicados apresentam altas quantidades de C, O e H, elementos presentes em muitas biomoléculas como celulose, hemicelulose e lignina, o que faz de resíduos vegetais como cascas de banana, bons materiais precursores (González-Garcia, 2018).

A análise da composição dos materiais pode auxiliar no estudo do potencial de um precursor de CAT, uma vez que características como o teor de carbono fixo e materiais voláteis estão relacionadas à formação dos poros e das características da superfície de CAT, também o teor de cinzas pode remeter a propriedades como a calagem e presença de minerais. De modo geral são desejáveis materiais precursores com alto teor de carbono fixo e baixo teor de cinzas (Jjagwe *et al.*, 2021). A TABELA 3 mostra a composição de diferentes materiais precursores.

O MPR preparado com casca de banana apresentou composição comparável a outros materiais comumente utilizados para a produção de CAT, o teor de umidade de $2,3 \pm 0,2\%$ se

deve a secagem durante o preparo do material que facilita a etapa seguinte de pirólise do material.

TABELA 3 - COMPOSIÇÃO DE MATERIAIS PRECURSORES APLICADOS NA PRODUÇÃO DE CARVÕES

Origem do material precursor	Umidade (%)	Materiais voláteis (%)	Carbono fixo (%)	Cinzas (%)	Referência
Bagaço de cana-de-açúcar	8,70 ± 2,30	78,89 ± 2,50	4,31 ± 2,33	8,10 ± 2,30	Naqvi, <i>et al.</i> (2020)
Cascas de arroz	6,33 ± 0,58	70,34 ± 1,15	6,00 ± 0,22	17,33 ± 0,58	Kumar, Upadhyay e Mishra (2019)
Serragem	14,25	74,95	11,04	0,76	Yang, <i>et al.</i> (2019)
Folhas de abacaxi	13,76	78,07	3,56	4,52	Beltrame, <i>et al.</i> (2018)
Caule de girassol	8,1	82,3	11,1	1,5	Román, <i>et al.</i> (2013)
Cascas de banana secas	2,3 ± 0,2	86,8 ± 0,2	3,3 ± 0,1	7,56 ± 0,02	Presente trabalho

FONTE: A autora (2025).

O teor de materiais voláteis de $86,8 \pm 0,2$, mais elevado em relação a outros materiais revela um fator favorável para a formação de um carvão ativado com estrutura altamente porosa (Lua; Lau; Guo, 2006; Yahya; Al-Qodah; Ngah, 2015).

A casca de banana apresenta um alto teor de minerais como Ca, K, Na, Fe e outros o que explica o teor de cinzas de $7,56 \pm 0,02$, maior que dos demais materiais como serragem, folhas de abacaxi e caule de girassol (Jamal; Olorunnisola; Alam, 2012).

Apesar do teor de cinzas elevado e do teor de carbono fixo de $3,3 \pm 0,1$, mais baixo em relação aos demais materiais mencionados, cabe ressaltar que a casca de banana configura um ótimo precursor com ampla disponibilidade e baixo custo já aplicado em diversos estudos que obtiveram carvões ativados com excelentes características para a adsorção de contaminantes como plastificantes, pesticidas, fármacos, e hormônios em água (Li *et al.*, 2017; Singh; Kumar; Gupta, 2020; Liang, *et al.*, 2022).

5.2 RENDIMENTO DA PRODUÇÃO DE CAT

A conversão do MPR por carbonização buscou elevar a concentração de carbono fixo do material com a eliminação de umidade e material volátil por meio de pirólise sob atmosfera inerte ou controlada (Beltrame *et al.*, 2018).

Apesar de elevar o teor de carbono a carbonização não gera um material com porosidade e área superficial muito elevadas, diante disso recorreu-se a etapa de ativação que proporciona a formação de poros e a melhor ordenação da estrutura do material (Guo, *et al.*, 2009).

A ativação química do carvão ocorreu com a utilização de KOH como agente ativador, devido a capacidade de gerar carvão ativado com alta área superficial, melhor distribuição de poros finos e menor custo quando comparado a outros agentes ativadores (Zuo *et al.*, 2016; Heidarinejad *et al.*, 2020).

A massa aproximada de 490 g de MPR, obtida na separação granulométrica, foi convertida em CAT. Para tal, sete bateladas foram conduzidas com cerca 70 g de MPR, valor máximo comportado pelo reator demonstrado na FIGURA 6. Os dados referentes às massas de CAT obtidas e o rendimento de cada batelada constam na TABELA 4.

TABELA 4 - DADOS REFERENTES AS SETE BATELADAS DE PRODUÇÃO DE CAT

Batelada	Massa de CAT (g)	Rendimento (%)
1	28,6	41
2	33,2	48
3	37,6	54
4	32,0	46
5	34,7	50
6	29,9	43
7	36,7	52

FONTE: A autora (2025).

Ao final das etapas de carbonização e ativação foram produzidos 232,6 g de CAT, indicando um rendimento médio de 48 %, valor acima dos relatados em trabalhos como de Maharjan e Jha (2023) que utilizaram de ativação física em diferentes condições para o preparo de carvões ativados derivados de cascas de banana chegando em um rendimento máximo de 44,88% e de Bibaj *et al.* (2019), no qual os autores aplicaram a ativação química com NaOH para a síntese de carvão ativado oriundo de cascas de banana resultando em 26% de rendimento.

O rendimento superior apresentado pela ativação química com KOH, ocorre em virtude da capacidade de o agente ativador formar intermediários não volatilizáveis na temperatura de ativação (Lillo Ródenas; Cardoza-Amorós, Linares-Solano, 2003; Chen, *et al.*, 2020).

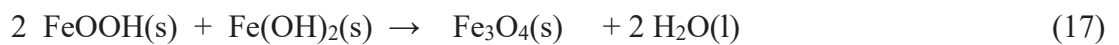
As massas obtidas em cada batelada para CAT foram misturadas e homogeneizadas para obter um material único para ser utilizado nas etapas de caracterização, adsorção e dessorção de EC.

5.3 SÍNTESE DE MATERIAL MAGNÉTICO E MAGNETIZAÇÃO DO CARVÃO ATIVADO

A síntese do material magnético MAG e a magnetização do CAT para formar CAM, ocorreram por coprecipitação. Considerada a rota de síntese de MP mais utilizada, a coprecipitação de óxidos metálicos, ocorre pela precipitação alcalina de Fe^{2+} e Fe^{3+} de acordo com a Equação 15.



Após a formação de hidróxidos de ferro, existe a conversão de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ a FeOOH , seguida da reação entre FeOOH e $\text{Fe}(\text{OH})_2$ que forma a magnetita Fe_3O_4 , segundo as Equações 16 e 17.



A Equação 18 representa a equação geral de síntese de magnetita.



A magnetita é instável em ambientes oxidantes podendo ser convertida a outros compostos, que possuem menor potencial magnético; desta maneira, todos os procedimentos de síntese foram conduzidos em ambientes livres de O_2 com injeção de N_2 (Gnanaprakash *et al.* 2007; Valenzuela *et al.* 2009; Daoush, 2017; Badi *et al.*, 2018; Rocha *et al.*, 2020).

Na etapa de produção de MAG foi utilizada uma solução de 0,04 mol L⁻¹ de FeCl₂ e 0,08 mol L⁻¹ de FeCl₃, que gerou uma massa de 2,6972 g de material magnético seco. Seguindo a reação proposta na Equação 6, o valor teórico de magnetita a ser produzida com as mesmas concentrações de FeCl₂ e FeCl₃ seria de 3,6450 g revelando que o procedimento proposto proporcionou um rendimento de aproximadamente 73,9% em relação ao valor teórico.

A magnetização de CAT ocorreu em seis bateladas, para obter uma quantidade de CAM suficiente para todos os ensaios posteriores. As soluções de FeCl₂ e FeCl₃ foram preparadas e imediatamente utilizadas no preparo do CAM. Na TABELA 5 são apresentadas as massas envolvidas em cada batelada e o rendimento.

A produção total de CAM, obtida por meio das seis bateladas foi de 27,7051 g, massa suficiente a ser utilizada nas etapas de caracterização do material e ensaios de adsorção e dessorção de EC.

TABELA 5 - DADOS RELACIONADOS À MAGNETIZAÇÃO DO CAM

Batelada	Massa de CAT(g)	Massa de CAM (g)	Rendimento (%)
1	2,7870	4,6723	85,2
2	2,7839	4,6577	85,0
3	2,7829	4,8000	87,6
4	2,7839	4,1257	75,3
5	2,7832	4,7829	87,3
6	2,7832	4,6665	85,2

FONTE: A autora (2025).

Na avaliação da etapa de magnetização foi considerada uma massa de 2,6972 g como a quantidade máxima de magnetita que poderia ser precipitada sobre as partículas de CAT. Entre as bateladas, a produção de CAM gerou um rendimento médio de 84,2% valor aceitável, que se justifica pela escolha do procedimento de coprecipitação aplicado na produção de partículas magnéticas.

De acordo com autores como Niculescu, Chircov e Grumezescu (2022) e Rocha *et al.* (2020) a coprecipitação de óxidos de ferro configura um método de grande sucesso na obtenção partículas magnéticas pois é simples, rápido, apresenta alto rendimento e baixo custo quando comparado a procedimentos de preparo de CAM como hidrólise (HU, *et al.*, 2015), sol-gel

(Lemine, *et al.*, 2012), decomposição térmica (Wang, *et al.*, 2019), e moagem mecânica (Shan, *et al.*, 2016).

5.4 CARACTERIZAÇÃO DAS FASES SORTIVAS

5.4.1 Fisissorção de N₂

A morfologia e distribuição de poros em carvões têm conexão direta sobre a difusão de um adsorvato para pontos de adsorção. Também a área superficial (AS) e volume de poros influenciam a capacidade de adsorção. Desta forma a disposição e estrutura dos poros são fundamentais para a cinética e o equilíbrio de adsorção e dessorção de espécies químicas por carvões (Phothong; Tangsatitkulchai; Lawtae, 2021).

A avaliação de características como tamanho médio de poros, volume total de poros (VTP) e AS são fundamentais no estudo de materiais porosos como carvões. Um método muito utilizado na determinação das propriedades dos poros é conhecido como BET, em que se avalia a isoterma de adsorção de N₂ linearizada, permitindo calcular os valores de capacidade de adsorção da monocamada e outras informações relacionadas a porosidade (Gun'ko, 2022). Os dados relacionados a análise por BET dos materiais adsorventes MPR, CB, CAT, CAM e MAG constam na TABELA 6.

TABELA 6 - TAMANHO MÉDIO DE POROS, VOLUME DE POROS E ÁREA SUPERFICIAL DE MPR, CB, CAT, CAM E MAG

Material	Tamanho médio de poros (nm)	Volume total de poros (cm ³ g ⁻¹)	Área Superficial (m ² g ⁻¹)
MPR	46,29	0,008	0,06
CB	28,85	0,016	1,78
CAT	2,14	0,601	1341
CAM	2,75	0,526	767
MAG	18,03	0,312	6,92

FONTE: A autora (2025).

O tamanho de poro é utilizado para classificar os materiais porosos como nanoporosos ou microporosos (poros menores que 2 nm), mesoporosos (entre 2 e 50 nm) e macroporosos (poros maiores que 50 nm) (Wu, *et al.*, 2020; Williams *et al.* 2023). Todos os materiais adsorventes avaliados, MPR, CB, CAT, CAM e MAG apresentaram tamanho médio de poros entre e 2 e 50 nm, indicando a característica de materiais mesoporosos; no entanto, cabe

salientar que os carvões podem apresentar uma distribuição heterogênea de tamanhos de poros, o que requer a confrontação de diferentes modelos de adsorção para melhor definir as suas características segundo porosidade (Kwiatkowski; Fierro; Celzard, 2019).

A ordem crescente de VTP para os materiais carbonáceos $MPR < CB < CAM < CAT$ apresentou a mesma tendência observada em relação à AS, isto é condizente com o esperado visto que o volume de poros tende a elevar a área disponível para interação (Leng, *et al.*, 2021).

A grande diferença de AS para CAT e CAM comparada aos outros materiais pode ser justificada pelas etapas de pirólise, carbonização e ativação com KOH que promovem reações com subsequente formação de voláteis na superfície da biomassa, usualmente quando o KOH se combina com o carbono da biomassa são gerados, K_2CO_3 , K e CO segundo as Equações 19 a 22 (Nandi *et al.*, 2023).



ou



Também alguns grupos funcionais presentes no material precursor são degradados em compostos voláteis como H_2O e CO_2 que contribuem para um aumento do VTP e AS à medida que são liberados através da estrutura do carbono (Nandi *et al.*, 2023).

Os materiais CAT e CAM que apresentaram valores mais elevados de AS e VTP tendem a apresentar maior capacidade de adsorção em relação aos demais, pois estes parâmetros são determinantes para a acessibilidade de cargas superficiais responsáveis pela retenção de espécies químicas na superfície (Leng *et al.*, 2021). A menor AS de CAM ($767 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) em relação a CAT ($1341 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) é justificada pelo fato de a impregnação de partículas magnéticas na superfície de carvões bloquear parcialmente os poros reduzindo o VTP e também a AS (Spessato *et al.*, 2020).

O MAG apresentou um valor de AS ($6,92 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) superior a MPR ($0,06 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) e CB ($1,78 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) isto ocorre pois o processo de síntese de partículas magnéticas interfere sobre as características físicas destes materiais, como na AS que pode ser bem variável. Apesteguy *et al.* (2015) produziram partículas magnéticas por coprecipitação química, assim como ocorreu

neste trabalho, os autores observaram valores de AS entre $14,4 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ e $77,8 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, que apresentam a mesma ordem de grandeza da AS verificada para MAG.

A AS do CAM relatada neste trabalho foi comparada as obtidas em outros estudos da literatura envolvendo carvões ativados magnéticos derivados de cascas de banana, conforme demonstrado na TABELA 7.

TABELA 7- DADOS RELACIONADOS AO PROCESSO DE ATIVAÇÃO, PROCESSO DE MAGNETIZAÇÃO, ÁREA SUPERFICIAL E APLICAÇÃO DE CARVÕES ATIVADOS MAGNÉTICOS DERIVADOS DE CASCAS DE BANANA EM DIFERENTES TRABALHOS

Processo de ativação	Processo de magnetização	Área Superficial ($\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$)	Aplicação	Fonte
Químico com NaCl	Coprecipitação de MgFe_2O_4	88,134	Remoção de corante azul de metileno de água	Hardian, <i>et al.</i> (2020)
Químico com H_2SO_4	Coprecipitação de Fe_3O_4	215,05	Sorção de corante Indigo Carmin de água	Channei, <i>et al.</i> (2021)
Químico com KOH	Coprecipitação de Fe_3O_4	351,5	Extração e concentração de 6 bisfenóis de água	Liang <i>et al.</i> (2022)
Químico com H_3PO_4	Coprecipitação de Fe_3O_4	394,85	Sorção de corante Basic Blue 41 de água	Mohammadi, <i>et al.</i> (2022)
Químico com KOH	Coprecipitação de Fe_3O_4	767	Extração e concentração de 6 ECs multiclases de água	Este trabalho

FONTE: A autora (2025).

As diferenças entre os valores de AS dos trabalhos mencionados na TABELA 7 têm relação direta com os procedimentos de carbonização e ativação química aplicados, Hardian *et al.* (2020) utilizaram NaCl com agente de ativação gerando uma AS de apenas $88,134 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Nos trabalhos de Channei *et al.* (2021) e Mohammadi *et al.* (2022) ocorreu a aplicação de ácidos fortes como agentes de ativação (H_2SO_4 e H_3PO_4) implicando em áreas superficiais de $215,05 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ e $394,85 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Já o estudo de Liang *et al.* (2022) trouxe a síntese de um carvão ativado magnético com o mesmo agente de ativação (KOH) usado neste trabalho. Apesar disto a AS ($351,5 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) foi inferior a de CAM ($767 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$).

Além das diferenças em relação a agentes de ativação, os trabalhos são divergentes em na etapa de magnetização que interfere nas propriedades superficiais dos materiais. Considerado que todos os materiais mencionados nos trabalhos da TABELA 7 foram eficientes na adsorção de contaminantes em água e que o CAM apresenta AS superior a todos eles, sua aplicação na adsorção de ECs é bastante promissora.

Materiais carbonáceos que apresentam estruturas porosas, como os estudados neste trabalho, são indispensáveis na pesquisa científica moderna devido às suas propriedades vantajosas para a adsorção e separação de moléculas, produção de capacitores elétricos de camada dupla, aplicação como suportes catalíticos e tratamento de águas residuais (Rahman, *et al.*, 2021).

5.4.2 Microscopia Eletrônica de Varredura Acoplada a Espectroscopia de Energia Dispersiva

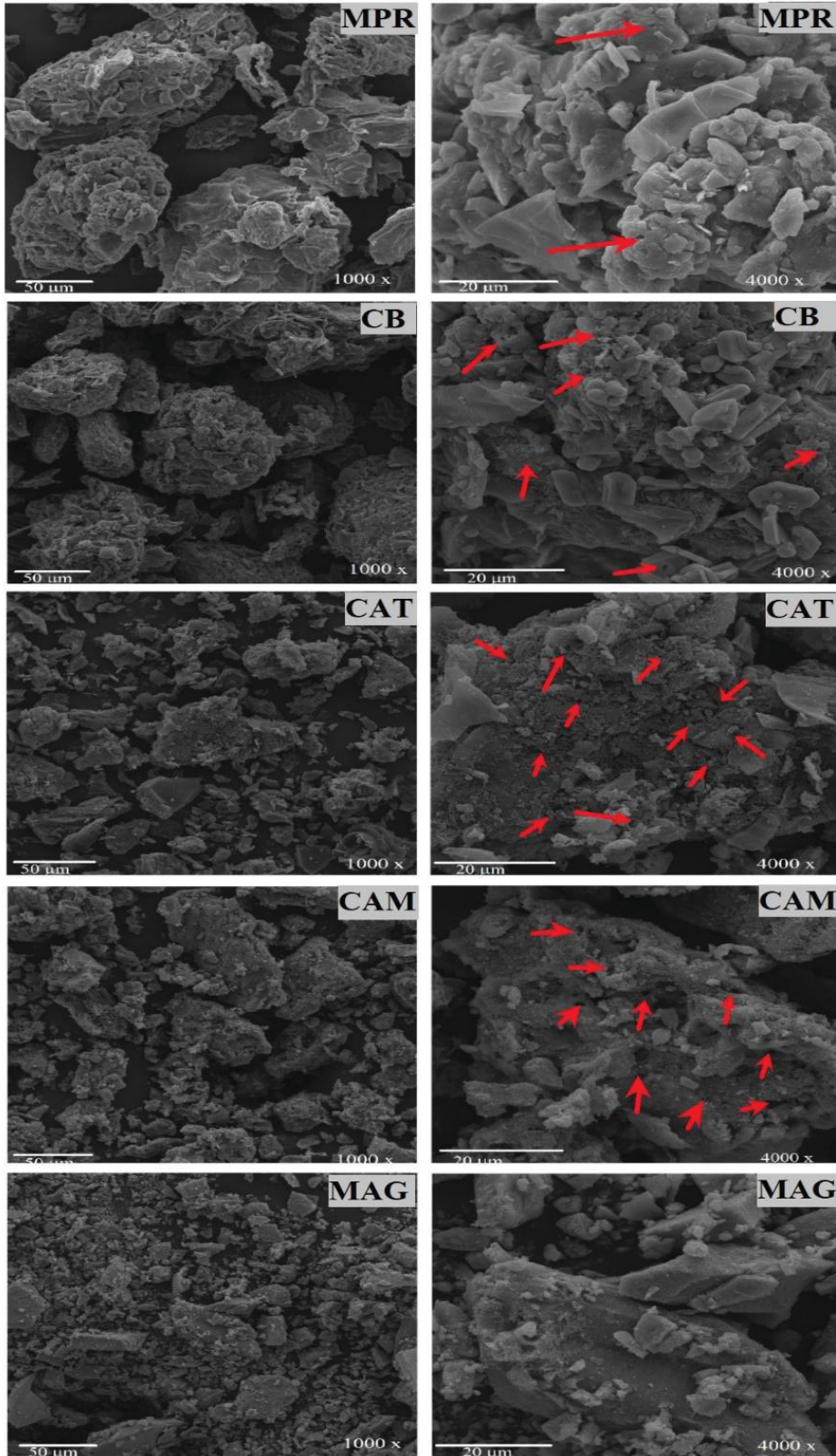
A morfologia dos materiais adsorventes obtidos nas diferentes etapas de síntese do CAM foi avaliada por SEM que utiliza de imagens ampliadas usando um feixe de elétrons. Atualmente, os microscópios aplicados a SEM podem ter um poder de resolução inferior a 1 nm e podem ampliar mais de 400.000x (Kwiecinska; Pusz; Valentine, 2019).

Na FIGURA 10 são expostas as imagens representativas obtidas por SEM dos cinco materiais adsorventes com ampliações de 1000 x e 4000 x. De acordo com as imagens é possível observar que os materiais que passaram por tratamentos térmicos CB, CAT e CAM apresentaram superfícies lamelares e irregulares, fatores que podem estar relacionados a carbonização e aromatização de carboidratos presentes nas cascas de banana (Rong, *et al.*, 2019; Oladipo; Ahaka; Gazi, 2019).

O MPR é o material com superfície mais lisa e possivelmente pobre em poros pois não passou por etapas de carbonização, já CAT e CAM demonstram ter um elevado número de poros. Esta constatação tem relação com o fato de a decomposição térmica por pirólise envolver reações de reticulação, despolimerização e fragmentação de componentes como celulose, hemicelulose e lignina gerando o encolhimento e rachaduras da estrutura que somados a liberação de gases elevam consideravelmente o número de poros (Mohd, *et al.*, 2019; Moosavi, *et al.*, 2020; Zhu, *et al.* 2021).

Ainda segundo as imagens obtidas por SEM percebe-se que o CAM apresenta uma superfície com menor evidências de poros em relação ao CAT, tal constatação pode estar relacionada a diminuição de microporos gerada pela impregnação de partículas magnéticas sobre a superfície do carvão (Moosavi *et al.*, 2020; Spessato *et al.*, 2020).

FIGURA 10 - IMAGENS DE SEM PARA OS MATERIAIS MPR, CB, CAT, CAM E MAG



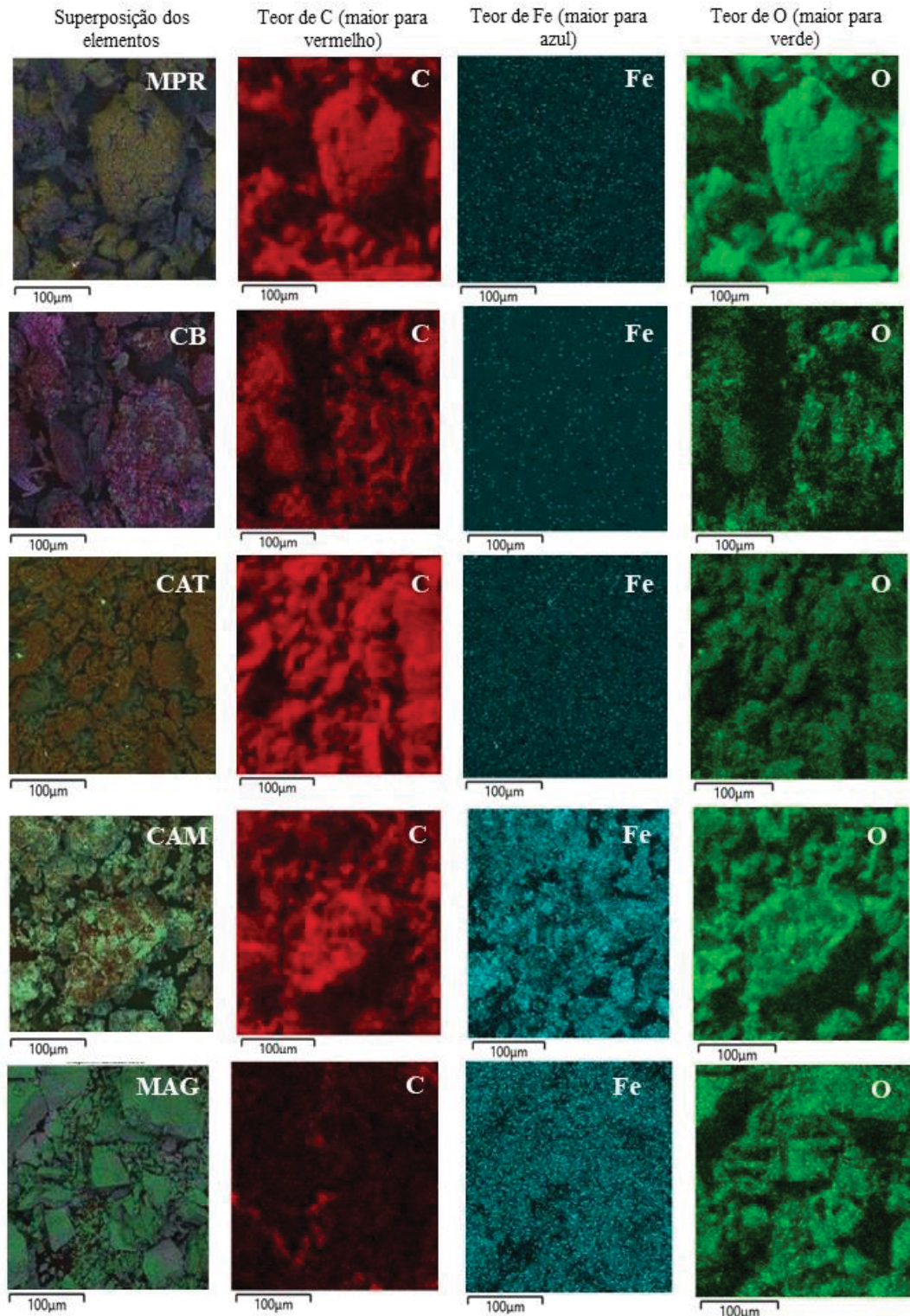
FONTE: A autora (2025).

Os materiais magnéticos como magnetita e maghemita podem apresentar estruturas diferenciadas como octaédricas, piramidais quadradas e feixes agulhados dependendo das condições de síntese (Malik; Powell, 2016). O MAG apresentou uma estrutura mista com alguns octaedros.

Para verificar a composição elementar semiquantitativa da superfície das amostras foram realizadas análises por espectroscopia de energia dispersiva (EDS). Na FIGURA 11 é possível observar a distribuição espacial de carbono (C), Ferro (Fe) e Oxigênio (O) nos diferentes materiais, estes elementos foram selecionados pois são fundamentais para perceber a eficiência das etapas de carbonização e magnetização. Também na TABELA 8 é possível verificar os teores aproximados de C, Fe e O obtidos por EDS para as fases sortivas.

As determinações por EDS demonstraram que MPR, CB e CAT têm como componentes majoritários C e O, existindo maior quantidade de C no CAT, cerca de 85,7 %. Tal observação era esperada uma vez que os procedimentos de carbonização e ativação tendem a elevar o teor de carbono dos materiais (Zuo, *et al.*, 2016; Heidarinejad, *et al.*, 2020; Chen, *et al.*, 2020).

FIGURA 11 - MAPEAMENTO POR EDS DA PRESENÇA DE CARBONO, FERRO E OXIGÊNIO NOS MATERIAIS MPR, CB, CAT, CAM E MAG



FONTE: A autora (2025).

TABELA 8 - COMPOSIÇÃO ELEMENTAR DE MPR, CB, CAT, CAM E MAG

Material	C (% m m ⁻¹)	Fe (% m m ⁻¹)	O (% m m ⁻¹)	Outros (% m m ⁻¹)
MPR	57,4	<0,10	29,2	13,4
CB	65,3	<0,10	16,0	18,7
CAT	85,7	0,60	12,3	1,35
CAM	24,7	55,7	13,2	6,38
MAG	6,02	66,7	23,9	3,38

FONTE: A autora (2025).

A avaliação da composição de CAM e MAG por EDS revela que os elementos mais abundantes são o Fe e o O e no CAM, existe uma distribuição significativa dos três elementos, indicando que existiu uma boa deposição de partículas magnéticas na superfície do CAT. A presença de C na MAG pode ser justificada pelo uso de fitas adesivas na fixação do material ao utilizar o microscópio.

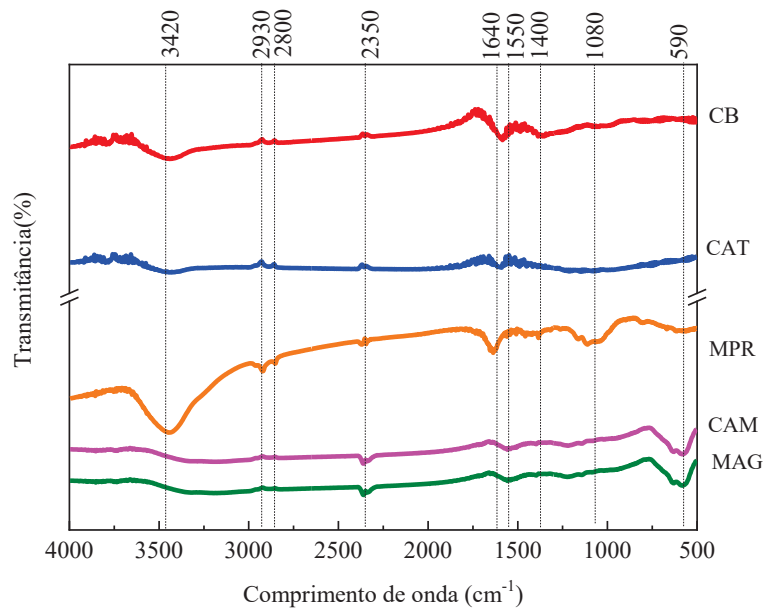
5.4.3 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia na região do infravermelho (FTIR) é uma das técnicas mais importantes disponíveis para a análise de componentes orgânicos e inorgânicos em um carvão (Yin *et al.*, 2018). Na FIGURA 12 é apresentado o espectro obtido por FTIR dos cinco materiais adsorventes estudados MPR, CB, CAT, CAM e MAG.

O MPR é um material composto de casca de banana seca, as bandas largas entre 3400 cm⁻¹ e 3500 cm⁻¹ caracterizam grupos hidroxila (O-H) livres devido à presença de água e em compostos poliméricos como a celulose ou ainda ao estiramento de grupos N-H de aminoácidos (Gnanasambandam; Proctor, 2000; Kamsonlian *et al.* 2011; Dahiru; Zango; Haruna, 2018; Yin *et al.*, 2019). Entre 2700 e 2900 cm⁻¹ existem bandas relacionadas a ligação C-H presente em moléculas como alcanos e ácidos carboxílicos (Akter *et al.*, 2021).

Ainda, segundo o espectro obtido por FTIR para MPR uma banda intensa em 1640 cm⁻¹ é equivalente às vibrações de estiramento C=C de compostos aromáticos e quanto mais próximo de 1700 cm⁻¹ a banda é atribuída a estiramentos C=O de grupos -COOH e -COCH₃ de ácidos carboxílicos e aldeídos (Deshmukh, *et al.*, 2017; Dahiru; Zango; Haruna, 2018). A série de bandas de pequena intensidade variando de 1300 cm⁻¹ a 1550 cm⁻¹ pode referir-se a estiramentos C-O de grupos ésteres e éteres (Basirun, *et al.*, 2023). A região entre 1000 cm⁻¹ e 1350 cm⁻¹ compreende bandas relacionadas a ligações C-H de alcanos e a flexão C-H de celulose, hemicelulose ou lignina.

FIGURA 12 - ESPECTROS POR FTIR PARA MPR, CB, CAT, CAM E MAG



FONTE: A autora (2025).

A banda em 1080 cm^{-1} corresponde de acordo com Rengga *et al.* (2021) ao estiramento C-OH de compostos fenólicos, já aquelas entre 600 cm^{-1} e 800 cm^{-1} estão vinculadas aos grupos amina (Dahiru; Zango; Haruna, 2018; Basirun *et al.*, 2023). A banda em 2350 cm^{-1} é característica da presença de CO_2 atmosférico, portanto foi observada nos espectros dos cinco materiais com mais intensidade para CAM de MAG (Azzolina-Jury; Thubault-Starzyk, 2017).

A caracterização do MPR por meio de FTIR permitiu identificar grupos funcionais que são característicos de macromoléculas biológicas presentes nos vegetais como proteínas, aminoácidos, carboidratos e lipídios, cujo estudo é fundamental para determinar a capacidade adsorvente em relação a ECs (Basirun *et al.*, 2023; Hock *et al.*, 2023).

Na FIGURA 12 também estão representados os espectros por FTIR dos materiais que passaram pela etapa de carbonização CB e CAT, é possível observar similaridade entre os espectros, ressaltando a presença de bandas também encontradas no MPR como a ligação C-H de alcanos (entre 2700 e 2930 cm^{-1}) e as bandas entre 1000 cm^{-1} a 1550 cm^{-1} relacionadas à presença de grupos carboxílicos, lactônicos, fenólicos, carbonílicos e outros que podem fazer parte da estrutura de materiais carbonáceos (Kamsonlian *et al.* 2011; Yahya; Al-Qodah; Ngah, 2015).

Nos espectros FTIR de CB, CAT e MPR notam-se bandas entre 1400 cm^{-1} e 1640 cm^{-1} vinculadas ao estiramento C=C de compostos aromáticos. Para CB e CAT isto ocorre por que a carbonização remove componentes voláteis e gera uma estrutura composta majoritariamente de carbono (Sekirifa *et al.*, 2013; Deshmukh *et al.*, 2017; Dahiru; Zango; Haruna, 2018). Já para MPR os estiramentos remetem a presença de compostos orgânicos presentes em biomoléculas (Basirun *et al.*, 2023)

Os espectros por FTIR de CAM e MAG expostos na FIGURA 12 demonstram a presença de uma banda intensa na região de 600 cm^{-1} atribuída ao estiramento Fe-O, típico de óxidos de Fe. Tal constatação sugere que a síntese e deposição de partículas magnéticas sobre o CAT foi eficiente pois os sais de ferro foram convertidos em óxidos (Tang *et al.*, 2014; Cazetta *et al.*, 2016).

Tadesse, Kasaw e Lubben (2023) em seu estudo envolvendo a produção e ativação química por KOH de carvão provindo de cascas de banana, compararam os espectros obtidos para a casca de banana crua, o material carbonizado e o carvão ativado e perceberam que as bandas observadas entre 1200 cm^{-1} e 1500 cm^{-1} são referentes ao estiramento OH e flexão COO e OH, para os três materiais, no entanto para o carvão ativado estas bandas tendem a ser intensificadas devido à presença de um maior número de grupos OH, conforme também foi observado neste trabalho.

A literatura aponta possíveis estruturas para carvões ativados magnéticos derivados de biomassa, contendo as partículas magnéticas acopladas a uma estrutura carbonácea que pode apresentar grupos como carbonilas, éteres, lactonas e fenóis (Cazetta *et al.*, 2016; Thue *et al.*, 2024).

A natureza da química da superfície dos carvões afeta a seletividade ou especificidade para um determinado sorvato. Os carvões que contém heteroátomos, por exemplo, oxigênio, nitrogênio, hidrogênio, enxofre, etc. podem interagir com mais intensidade com determinadas espécies químicas em relação à outras, o que é favorável na aplicação destes materiais em MSPE (Phothong; Tangsathitkulchai; Lawtae, 2021).

5.4.4 Espectroscopia Raman

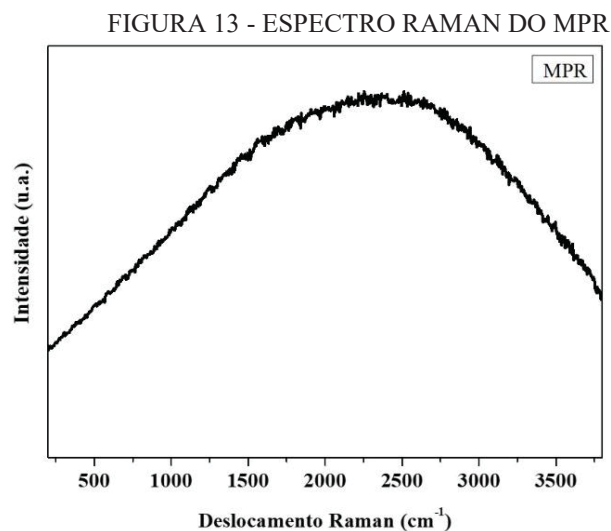
A espectroscopia Raman tem sido amplamente aplicada na caracterização de materiais, a obtenção de dados surge a partir da interação de uma espécie química com um campo elétrico oscilante. Dessa forma, o feixe de um laser de excitação interage com a molécula e distorce sua

distribuição de carga, a mudança de tamanho, forma e orientação do elipsóide de polarização e pode ser usada para identificar a vibração Raman-ativa (Li *et al.*, 2023a).

O estudo de materiais carbonáceos aplica espectroscopia Raman desde 1970, a técnica permite obter informações relevantes sobre a organização estrutural e a presença de defeitos na rede cristalina de tais materiais (Beysac *et al.*, 2003; Adar, 2022). Nos espectros Raman de materiais carbonáceos destacam-se duas bandas: G (1590 cm^{-1}), de grafite cristalino, que representa a vibração dos átomos de carbono tangencialmente ao plano do grafeno e D (1350 cm^{-1}) vinculada às desordens, defeitos associados a quebra da simetria hexagonal dos átomos de carbono nas folhas de grafeno (Souza *et al.*, 2020).

Os cinco materiais adsorventes foram caracterizados por espectroscopia Raman. A FIGURA 13 apresenta o espectro Raman para MPR, onde pode ser constatada uma banda larga e acentuada, alterações nos parâmetros instrumentais como aumento da intensidade do laser (de $0,7\text{ mW}$ a $0,89\text{ mW}$) foram realizadas, mas os novos espectros apresentavam as mesmas características. Este resultado pode ser gerado por fenômenos de fluorescência que impedem a identificação dos sinais Raman.

O MPR não passou pela etapa de carbonização e, portanto, mantém em sua estrutura moléculas biológicas repletas de ligações duplas conjugadas e anéis aromáticos promotores de fluorescência (Rojalin *et al.*, 2016).

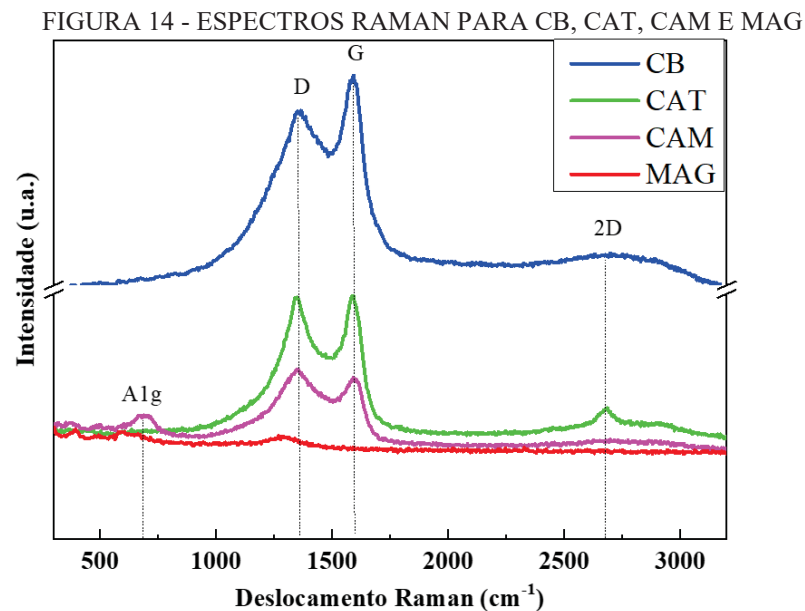


FONTE: A autora (2025).

Na FIGURA 14 é possível observar os espectros Raman de CB, CAT, CAM e MAG, os três primeiros, que são carvões, apresentaram a banda D com maior intensidade em torno de 1350 cm^{-1} , característica da hibridização sp^3 e da desordem estrutural do carbono e a banda G

próxima de 1590 cm^{-1} vinculada ao modo vibracional E_{2g} e a predominância do carbono sp^2 que exprime o ordenamento de redes gráficas de carvões (Gao *et al.*, 2015; Xueqiu *et al.*, 2017). Nos materiais carbonáceos foi observada ainda a banda 2D entre 2500 cm^{-1} e 3000 cm^{-1} que é harmônica à banda D, indicando as ligações C-C entre anéis aromáticos presentes no grafeno (Ngankan, *et al.*, 2020; Xu, *et al.*, 2021; Culka, Jehlicka; Oplustil, 2023).

A banda A_{1g} , entre 660 cm^{-1} e 700 cm^{-1} presente em CAM e MAG, está relacionada ao fônon ativo característico da vibração de alongamento do O em ligações Fe-O expostas por óxidos de Fe como magnetita e maghemita (Cazetta *et al.*, 2016; Jubb; Allen, 2010; Almeida-Naranjo, *et al.*, 2021). A identificação deste grupo de maneira análoga ao que foi observado nos espectros por FTIR, demonstra a existência de óxidos de ferro em CAM e MAG, indicando uma inclusão adequada de partículas magnéticas ao CAT.

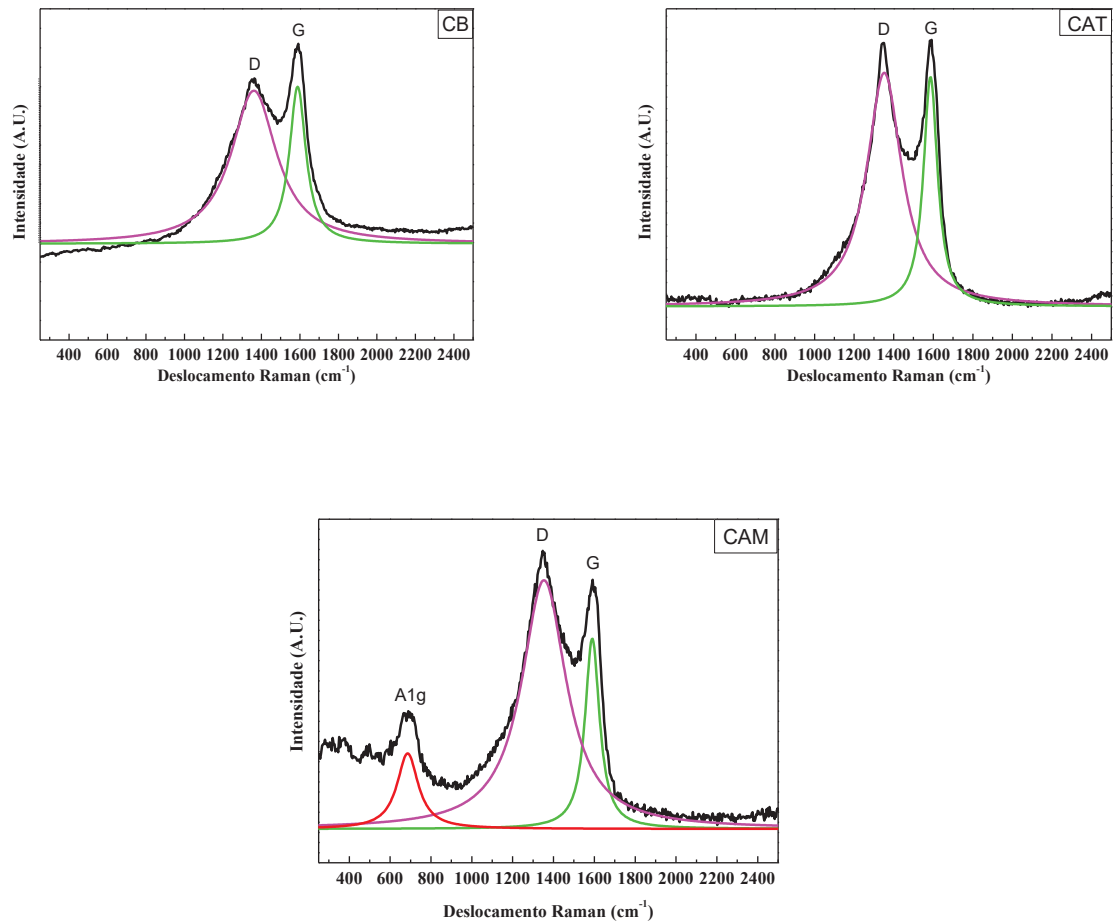


FONTE: A autora (2025).

A sobreposição entre as bandas D e G dificulta a extração de informações sobre as características de materiais carbonáceos, especialmente carvões. Desta maneira os espectros de CB, CAT e CAM foram submetidos a deconvolução Lorentziana com o software OriginPro 8.5 (OriginLab Corporation, EUA), os espectros provenientes desta etapa constam na FIGURA 15.

Os dados provenientes dos espectros deconvoluídos, posições precisas dos picos, larguras de bandas (W_D e W_G) e a razão entre áreas de pico (A_D/A_G) constam na TABELA 9. A razão A_G/A_D tem sido utilizada para avaliar o grau de cristalização ou imperfeições nas estruturas de carbono que forma os materiais.

FIGURA 15 - ESPECTROS RAMAN DECONVOLUÍDOS DOS MATERIAIS CB, CAT E CAM



FONTE: A autora (2025).

TABELA 9 – DADOS DOS ESPECTROS RAMAN DECONVOLUÍDOS PARA MPR, CAT E CAM

Material	Posição do pico D (cm ⁻¹)	Posição do pico G (cm ⁻¹)	W _D (cm ⁻¹)	W _G (cm ⁻¹)	A _D /A _G
CB	1360	1588	480	180	2,48
CAT	1352	1585	240	120	2,54
CAM	1352	1594	375	115	3,39

FONTE: A autora (2025).

Conforme verificado, as razões A_D/A_G apresentaram a seguinte ordem crescente CB (2,48), CAT (2,54) e CAM (3,39), isto demonstra que a estrutura carbonácea de CB é mais ordenada, ou seja, seu grau de grafitação é maior (Luna-Lama; Morales; Caballero, 2021). Os maiores valores de A_D/A_G para CAT e CAM, sugerem que estes materiais são mais

desordenados e com maior número de defeitos em relação ao CB, isto reforça a validade dos tratamentos de ativação e magnetização que inseriram heteroátomos como O e Fe na estrutura do material distanciando-os da configuração tradicional de grafeno.

Estudos envolvendo a ativação química de carvões com KOH, como o de Oginni *et al.* (2019) demonstraram que a ativação leva à formação de grupos funcionais contendo oxigênio na superfície dos materiais de carbono, remetendo a mais defeitos em anéis aromáticos que compõem os carvões.

Nagankam *et al.* (2020) compararam os espectros Raman de biochar produzido a partir de cascas de banana e do mesmo material após a coprecipitação de Fe_3O_4 , os autores verificaram razões entre as intensidades de banda de 0,98 para biochar e 2,4 para biochar/ Fe_3O_4 , assim como neste trabalho a presença de óxidos de ferro criou desordem na estrutura dos materiais carbonáceos.

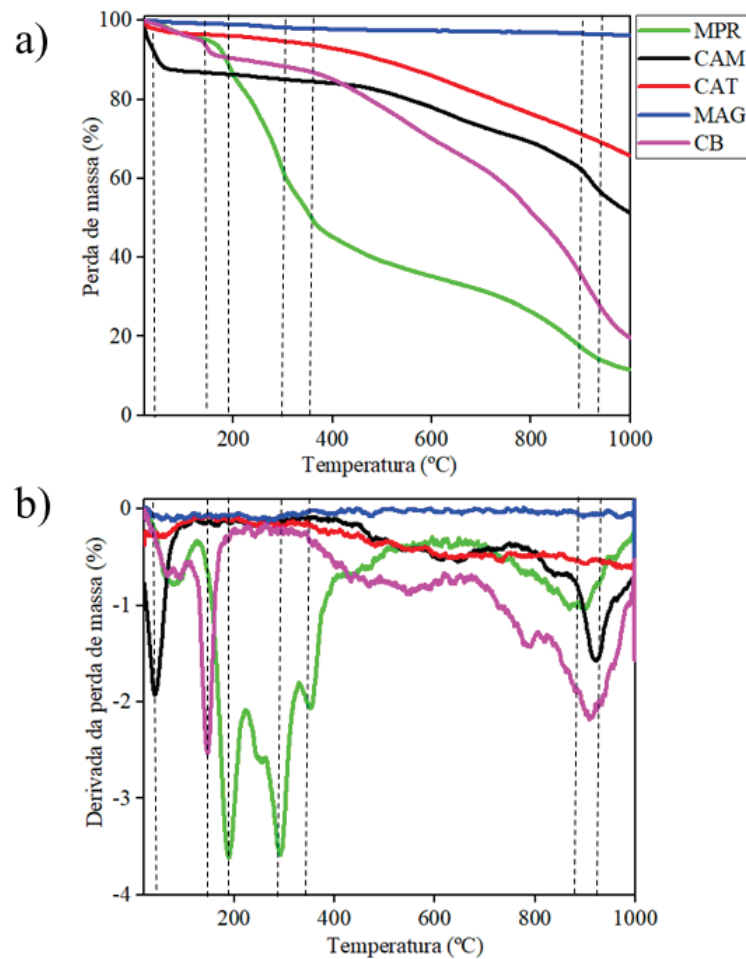
5.4.5 Análise termogravimétrica

Quando uma substância recebe energia térmica (aquecimento) ou perde energia térmica (resfriamento), várias mudanças podem ocorrer sequencialmente ou em paralelo, estas alterações incluem reações de síntese, decomposições e transições de fase envolvendo nucleação e crescimento de cristais. Para avaliar estas mudanças recorre-se à técnica de TGA que monitora a perda de massa em função da variação de temperatura (Arévalo, *et al.*, 2017).

Na FIGURA 16 são apresentadas as curvas termogravimétricas dos cinco materiais adsorventes, com a perda de massa em função da temperatura (FIGURA 16a) e a derivada da perda de massa em função da temperatura (FIGURA 16b). Conforme observado, todos os materiais com exceção de MAG, apresentam diferentes regiões com perdas de massa representativas, indicando que os processos de decomposição térmica de materiais contendo carbono ocorrem em diferentes etapas.

Entre as temperaturas de 40 °C e 190 °C, MPR, CB, CAT e CAM apresentaram uma redução de massa de até 15%, isto se deve a perda de água e de compostos voláteis (Al-Sareji *et al.*, 2024).

FIGURA 16 - CURVAS TERMOGRAVIMÉTRICAS DE MPR, CB, CAT, CAM E MAG. A) PERDA DE MASSA EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA E B) DERIVADA DA PERDA DE MASSA EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA



FONTE: A autora (2025).

O MPR sofreu uma perda de massa de aproximadamente 37,4% na região entre 200 °C e 375 °C devido à degradação de matéria orgânica como celulose e hemicelulose (Al-Sareji *et al.*, 2024). Acima de 400 °C até 800 °C o MPR continua a perder massa (32%), passando pelo processo pirolítico e formação de aromáticos e estruturas carbonáceas (Luna-Lama *et al.*, 2021).

Os materiais derivados de MPR que sofreram pirólise e carbonização: CB, CAM e CAT demonstraram perdas de massa de 67,3, 26,6% e 15,8%, respectivamente, entre as temperaturas de 200 °C e 800 °C. Estas perdas estão relacionadas a decomposição de compostos termolábeis como grupos funcionais oxigenados presentes na superfície dos carvões (carbonilas e carboxilas) e a dessorção de compostos como CO₂, CO e H₂O (Szymanski *et al.*, 2002; Spessato *et al.*, 2020; Nascimento *et al.*, 2023).

A perda de massa mais significativa em CB entre 200 °C e 800 °C, ocorre devido ao fato de este material não ter passado pela etapa de ativação com KOH que elimina algumas substâncias provenientes de lignina e gera grupos com maior estabilidade térmica encontrados em CAM e CAT (XIE *et al.*, 2015). Em temperaturas acima de 900 °C, existe a decomposição do carbono, assim na faixa entre 900 °C e 1000 °C, MPR, CB, CAT e CAM apresentaram redução de massa (Tadesse; Kasaw; Lubben, 2023).

Avaliando os percentuais de massa remanescente de CAT (71,67%) e de CAM (56,24%) percebe-se uma maior perda para CAM que se justifica em temperaturas de até 200 °C pela retenção de água superior em CAT e em temperaturas acima de 700 °C pela redução de espécies magnéticas de ferro presentes somente em CAT (Kozak, 2021).

A massa final de CAM pode ser comparada à valores relatados na literatura após análise termogravimétrica de CAMs como no trabalho de Spessato *et al.* (2020) com percentuais de massa remanescentes de TGA entre 51,80% e 74,93% para CAMs produzidos a partir de cascas do fruto de jatobá em diferentes graus de impregnação de Fe₃O₄. Nascimento *et al.* (2023) sintetizaram CAMs com serragem de madeira Sapelli que geraram massas remanescentes de TGA entre 78,26% e 75,20%, no entanto, ambos os estudos utilizaram a temperatura máxima de 800 °C. Como o CAM produzido neste trabalho forneceu 56,24% de massa remanescente, constatado por TGA até 1000 °C, pode-se inferir que este material apresenta boa estabilidade térmica mesmo em elevadas temperaturas.

5.4.6 Magnetometria de Amostra Vibrante

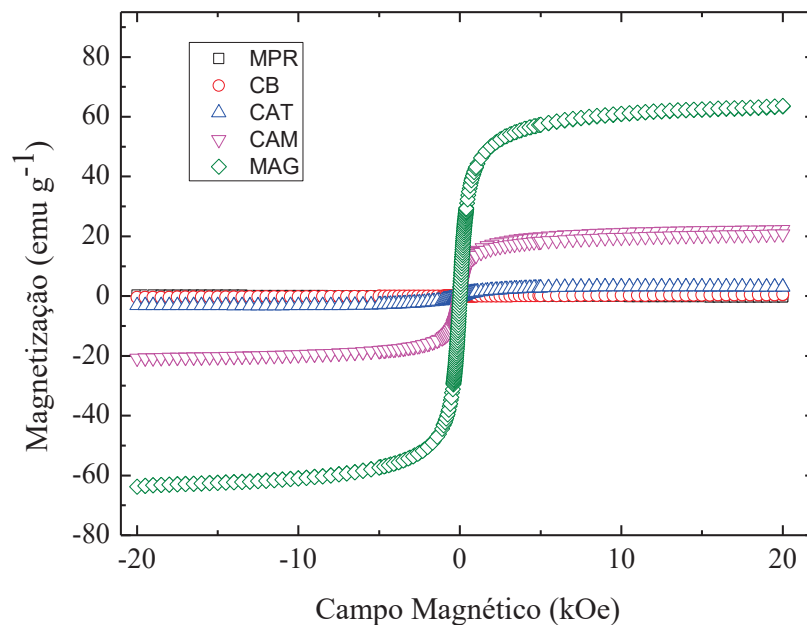
A VSM é uma técnica baseada na Lei de indução de Faraday, que fornece informações sobre as propriedades magnéticas de um material. Tratando-se de fases adsorventes, a VSM é usada para avaliar a adequação dos mesmos para a separação magnética, quando dispersos em meio líquido (Phillips *et al.*, 2022).

No ensaio por VSM, um campo magnético (H) inicialmente magnetiza a amostra e depois é removido. A amostra magnetizada promove então seu próprio campo magnético e é vibrada pelo equipamento, gerando um campo elétrico proporcional ao campo magnético aplicado na amostra, que é captado por um conjunto de bobinas fornecendo dados sobre a magnetização do material (M), com a curva de magnetização e saturação magnética. Os resultados são expressos em termos de magnetização de saturação (M_s) em unidades de emu g⁻¹ (Pellenz, *et al.*, 2023).

A VSM fornece curvas de magnetização que permitem identificar a histerese magnética, capacidade de um material manter a magnetização adquirida após a aplicação de um campo magnético externo. Nestas curvas inicialmente observa-se um aumento da intensidade de H, os momentos magnéticos do material respondem ao campo externo até atingirem a M_s . Nas proximidades de M_s a curva se torna horizontal. Ao diminuir o campo magnético, para alguns materiais magnéticos não há uma diminuição totalmente proporcional da magnetização, assim quando H é nulo verifica-se a magnetização remanescente (M_r). Com a corrente invertida o H possui direção oposta até chegar a zero, onde é identificada a coercividade (H_c) (Möreé; Leijon, 2023).

Na FIGURA 17 são apresentadas as curvas de magnetização de MPR, CB, CAT, CAM e MAG, a partir das quais foram obtidos os dados relacionados a M_s , M_r e H_c presentes na TABELA 10.

FIGURA 17 - CURVAS DE MAGNETIZAÇÃO DOS MATERIAIS ADSORVENTES



FONTE: A autora (2025).

TABELA 10 - MAGNETIZAÇÃO DE SATURAÇÃO, MAGNETIZAÇÃO REMANESCENTE E COERCIVIDADE DE MPR, CAT, CAM E MAG

Material	Massa analisada (mg)	Magnetização de saturação (emu g ⁻¹)	Magnetização remanescente (emu g ⁻¹)	Coercividade (Oe)
MPR	50	1,53.10 ⁻²	2,54.10 ⁻⁴	0,00
CB	16,1	1,22.10 ⁻³	9,39.10 ⁻⁷	13,41
CAT	22	6,95.10 ⁻²	7,23.10 ⁻³	139,39
CAM	16,4	21,52	5,87.10 ⁻¹	11,71
MAG	45,4	63,65	1,07	10,81

FONTE: A autora (2025).

Os valores de M_s verificados para MPR, CB e CAT, $1,53 \cdot 10^{-2}$, $1,22 \cdot 10^{-3}$ e $6,95 \cdot 10^{-2}$ emu g⁻¹ nesta ordem, são ao menos 200 vezes menores que os apresentados pelos materiais magnéticos, indicando que estes têm magnetização nula. Assim a avaliação dos dados referentes a M_r e H_c destes materiais não é pertinente.

Alguns estudos descrevem os valores de M_s de carvão ativado magnético derivado de cascas de banana, Liang *et al.* (2022) obtiveram 18,7 emu g⁻¹ utilizando magnetização por coprecipitação de Fe₃O₄ na proporção carvão:Fe₃O₄ (1:0,7 m m⁻¹). Yanti *et al.* (2023) relataram M_s de 14,04 emu g⁻¹ para carvão magnetizado na proporção carvão:Fe₃O₄ (1:1 m m⁻¹). A M_s observada para CAM, 21,52 emu g⁻¹ foi superior aos relatados na literatura, mesmo aplicando uma maior proporção carvão:Fe₃O₄ (2:1 m m⁻¹), o que indica que o processo de magnetização foi bem sucedido promovendo as características magnéticas desejáveis aos carvões.

Hardian *et al.* (2020) ressaltam que para garantir uma separação magnética eficiente em meios aquosos utilizando ímãs convencionais, são necessários valores de M_s superiores a 16,3 emu g⁻¹. O CAM apresentou M_s superior ao indicado afirmando seu potencial como fase adsorvente para o emprego pela técnica de MSPE.

A M_r representa o campo magnético que permanece no material após o campo magnético cessar. Os valores de M_r para CAM ($5,87 \cdot 10^{-1}$ emu g⁻¹) e MAG (1,07 emu g⁻¹), indicam uma pequena capacidade de retenção gerada por flutuação térmica independente de pequenos domínios ferromagnéticos dentro das partículas e de defeitos que impedem a propagação da ordem magnética (Daoush, 2017).

A H_c , indica a intensidade de H necessária para os materiais reverterem sua magnetização, CAM e MAG geraram coercividades de 11,7 Oe e 10,81 Oe, respectivamente. Estes valores muito próximos demonstram que a deposição de partículas magnéticas sobre o

carvão promoveu propriedades magnéticas similares às daquelas das partículas isoladas. A coercividade da magnetização é sensível a variação no tamanho das partículas; é reconhecido que a coercividade eleva-se gradualmente até um valor máximo com o tamanho da partícula, e depois diminui rapidamente até zero à medida que o tamanho diminui. Assim os baixos valores de H_c observados para CAM e MAG são justificados pelo pequeno tamanho das partículas o que os aproxima do estado superparamagnético (Lee *et al.* 2015).

5.4.7 Análise da estabilidade dos materiais magnéticos

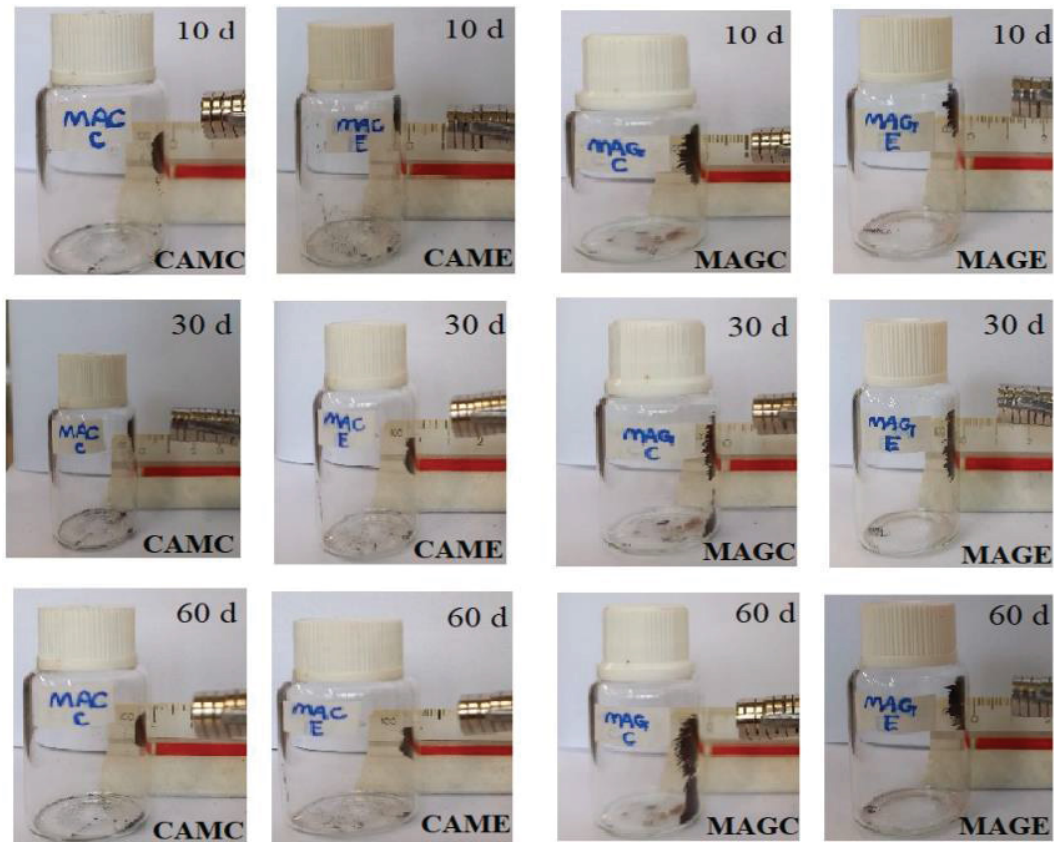
Os ensaios de estabilidade do material magnético, tiveram como propósito avaliar possíveis modificações nas propriedades magnéticas, em relação a exposição ao O_2 . Uma vez que a presença de O_2 e o pH (por exemplo, pH 7) podem promover a oxidação da magnetita alterando suas propriedades magnéticas (Petrova *et al.*, 2011; Rocha *et al.*, 2020).

Para avaliar possíveis variações nas propriedades magnéticas, parte do CAM e do MAG sintetizados, foram armazenados em condições de ausência e presença de O_2 por diferentes tempos. Com a aproximação de um ímã de $Nd_2Fe_{14}B$ a distância de 1 cm dos materiais armazenados observou-se a capacidade de atração das partículas. A escolha de um ímã de $Nd_2Fe_{14}B$ foi motivada pelo fato de ímãs compostos de neodímio, ferro e boro com uma fase magnética dura, tornarem-se os ímãs de maior desempenho produzidos em escala industrial, o que permite maior eficiência de separação (Delette, 2023).

Na FIGURA 18 são demonstrados os resultados obtidos após 10 dias, 30 dias e 60 dias de armazenamento do CAM e MAG em ambientes com a presença de O_2 (CAME e MAGE) e ambiente controlado na ausência de O_2 (CAMC e MAGC).

Os resultados referentes aos ensaios de estabilidade de atração magnética pelo ímã, indicaram os materiais armazenados em ambiente isento de O_2 e os armazenados em presença de O_2 apresentaram comportamentos similares em relação a separação magnética. Esta constatação aponta que os materiais magnéticos avaliados mantêm sua capacidade de atração pelo ímã pelo período estudado (até 60 dias) mesmo em presença de O_2 , facilitando o armazenamento dos mesmos após sua síntese.

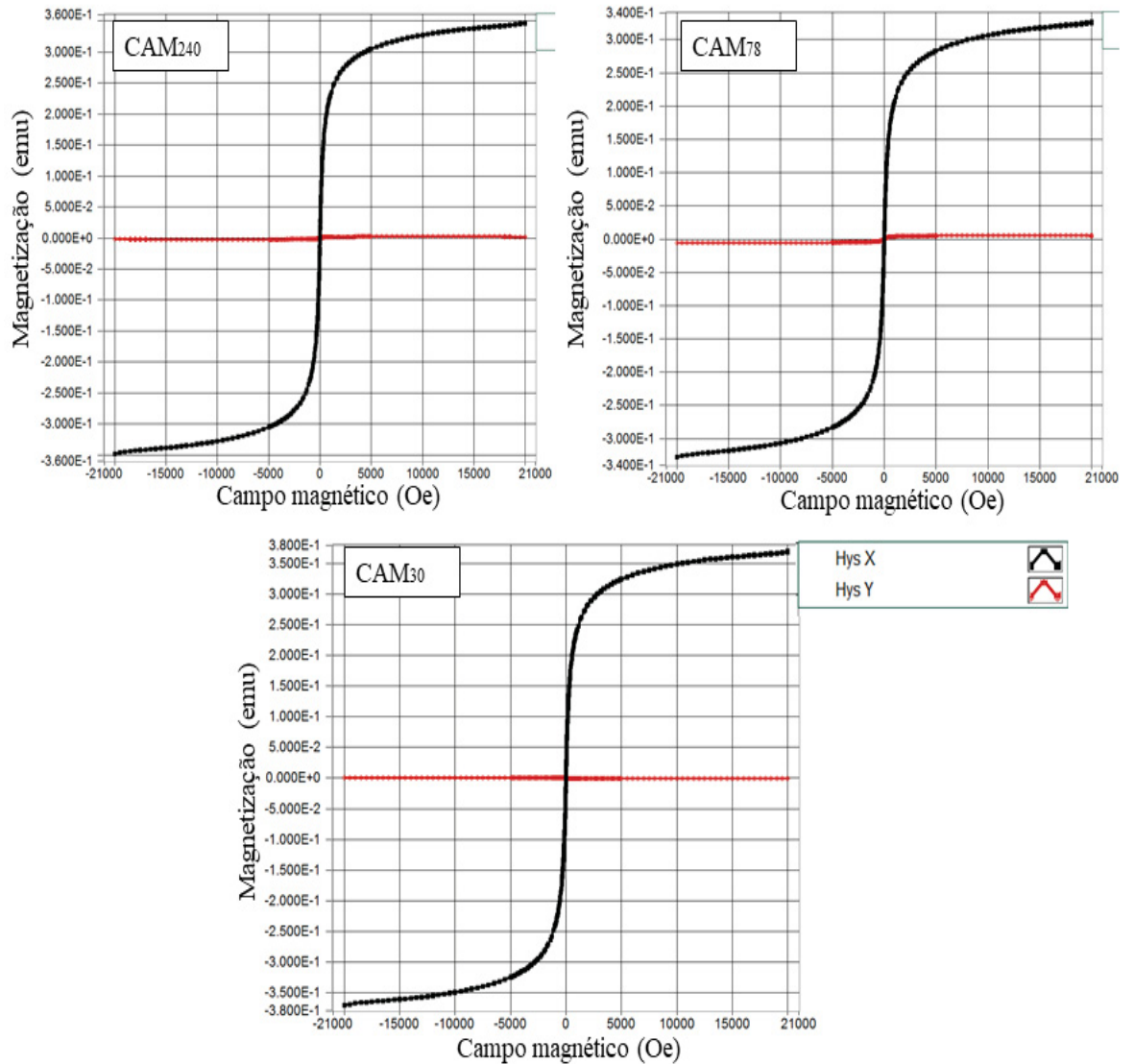
FIGURA 18 - AVALIAÇÃO DA ATRAÇÃO DE CAM E MAG PELO ÍMÃ APÓS 10 DIAS, 30 DIAS E 60 DIAS



FONTE: A autora (2025).

A avaliação da estabilidade dos materiais magnéticos também foi efetuada, investigando as propriedades magnéticas de CAM com diferentes dias de exposição a O_2 , as curvas de magnetização obtidas por VSM para os tempos de 240 dias (CAM_{240}), 78 dias (CAM_{78}) e 30 dias (CAM_{30}) constam na FIGURA 19.

FIGURA 19 - CURVAS MAGNÉTICAS PARA CAM PRODUZIDOS EM 240 DIAS (CAM240), 78 DIAS (CAM78) E 30 DIAS (CAM30)



FONTE: A autora (2025).

Os valores de M_s para CAM₂₄₀, CAM₇₈ e CAM₃₀ foram 20,32 emu g⁻¹, 19,03 emu g⁻¹ e 22,61 emu g⁻¹ respectivamente. As M_s similares entre as amostras de CAM com diferentes tempos de exposição a O₂ remete ao fato de o processo oxidativo da magnetita à temperatura ambiente ser lento sem interface definida entre as fases e também a presença de outras espécies magnéticas como maghemita que são mais estáveis a processos oxidativos (Tang *et al.*, 2003; Rai; Singh, 2018).

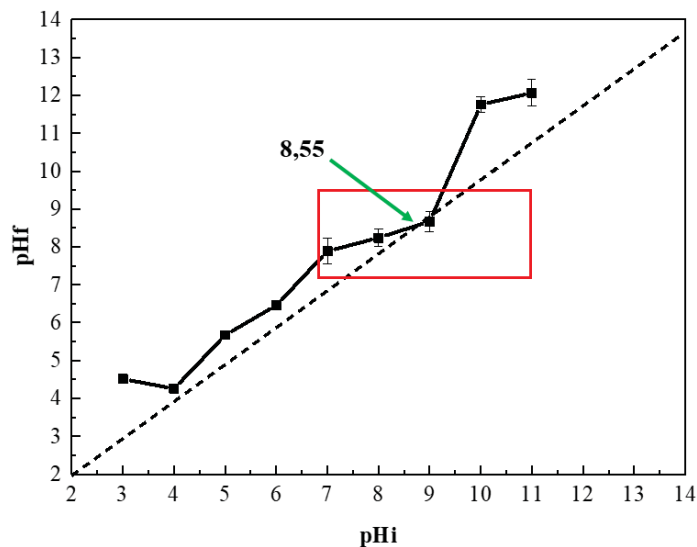
Nos tempos estudados o CAM não sofreu alterações representativas na M_s , parâmetro essencial para sua aplicação na técnica de MSPE, indicando a possibilidade de uso do CAM

como fase adsorvente mesmo após 240 dias de sua produção e armazenamento em presença de O_2 .

5.4.8 Determinação do ponto de carga zero de CAM

Uma medida simples e bastante utilizada na caracterização de adsorventes é o ponto isoelétrico, comumente conhecido como ponto de carga zero, que identifica o valor de pH sob o qual o potencial zeta, ou carga superficial geral é zero (Pellenz *et al.*, 2023). Abaixo do valor pH_{pcz} a superfície carrega uma carga positiva e acima do pH_{pcz} a superfície está carregada negativamente (Lamaga *et al.*, 2023). Na FIGURA 20 estão apresentados os resultados do ensaio para determinação do pH_{pcz} do CAM, material que será aplicado posteriormente na técnica de MSPE.

FIGURA 20 - PH DO POTENCIAL DE CARGA ZERO PARA CAM



FONTE: A autora (2025).

A identificação de pH_{pcz} ocorre por meio da observação da faixa de pH final (pHf) que se manteve mais próxima do valor inicial (pHi), para CAM o pH_{pcz} foi de 8,55. Este valor indica uma carga superficial ligeiramente básica atribuído aos grupos OH presentes no carvão. A ativação com KOH pode formar grupos ácidos e básicos na superfície dos carvões como carboxilas, carbonilas e grupos fenólicos que interferem diretamente na definição do pH_{pcz} (Jedynak; Charmas, *et al.*, 2024).

Resultados similares aos apresentados neste trabalho já foram relatados em trabalhos envolvendo a produção de carvões ativados. Kra *et al.* (2019) prepararam carvões a base de madeira com diferentes agentes de ativação como H_3PO_4 , NaOH e NaCl, os autores relataram valores de pH_{pcz} entre 4,8 e 8,2, sendo o maior valor referente a ativação com NaOH. Zeeshan, Khan e Saeed (2023) produziram carvões a partir de palha de trigo e pneus e ativaram quimicamente com KOH, estes materiais apresentaram valores de pH_{pcz} entre $7,33 \pm 0,02$ e $8,36 \pm 0,02$. Isto demonstra que o agente de ativação interfere diretamente sobre as características superficiais dos carvões sendo que a ativação com substâncias básicas, como o caso deste trabalho podem gerar maiores valores de pH_{pcz} .

A carga superficial dos materiais adsorventes é extremamente relevante na adsorção de moléculas carregadas como metais e íons derivados de compostos orgânicos, pois este tipo de interação é favorecido ou dificultado por interações eletrostáticas (Pal *et al.*, 2021).

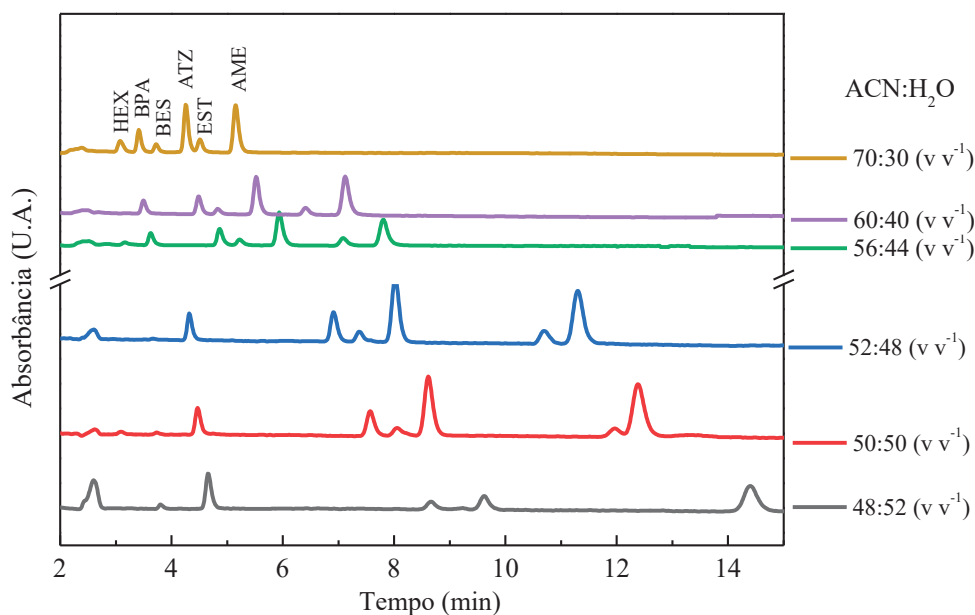
De modo geral adsorventes carregados negativamente têm mais afinidade por sorvatos carregados positivamente e o contrário também ocorre, como a alteração no pH acima ou abaixo do pH_{pcz} pode carregar a superfície com uma determinada carga, o pH pode ser ajustado para alcançar um melhor desempenho na adsorção (Pellenz *et al.*, 2023).

5.5 DETERMINAÇÕES CROMATOGRÁFICAS

As determinações cromatográficas incluíram a avaliação da separação dos seis analitos AME, ATZ, BPA, BES, EST e HEX em diferentes condições analíticas segundo a composição da fase móvel. A FIGURA 22 demonstra as corridas obtidas nas diferentes condições analíticas testadas variando a proporção ACN:H₂O.

A fase móvel é responsável por transportar os analitos através da coluna e sua composição é de fundamental importância na separação cromatográfica. Alguns requisitos importantes como volatilidade, viscosidade, disponibilidade, pureza e polaridade devem ser considerados na escolha da fase móvel. Entre os solventes mais utilizados em fase reversa para separação de ECs estão água ultrapura e acetonitrila (Agrahari; Bajpai; Nanda, 2013; Lawal; Abdulra'Uf, 2022).

FIGURA 21 - CROMATOGRAMAS DOS PERFIS DE SEPARAÇÃO EM DIFERENTES PROPORÇÕES DE FASE MÓVEL



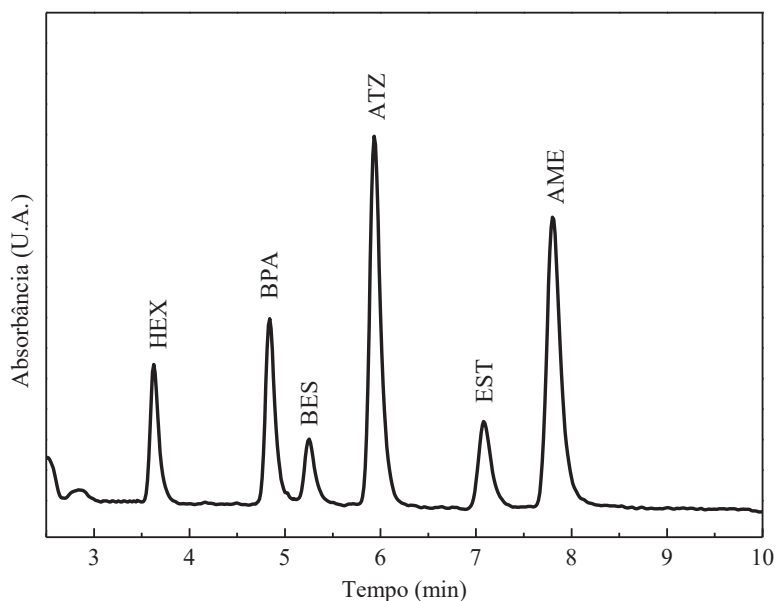
FONTE: A autora (2025).

LEGENDA: Condições fixas: Vazão de 1,0 mL min⁻¹; $\lambda = 220$ nm; volume de injeção = 50 μ L, concentração dos analitos 500 μ g L⁻¹

Conforme observado na FIGURA 21 as diferentes proporções entre ACN:H₂O, geraram tempos de retenção distintos entre os analitos. Maiores teores de ACN como nas proporções 70:30 v v⁻¹ e 60:40 v v⁻¹ diminuiram o tempo de corrida, no entanto, a resolução entre picos de HEX, BPA e BES e entre ATZ e EST foi comprometida, isto se deve ao fato de a acetonitrila ser um solvente aprótico polar com força de eluição superior a água na cromatografia em fase reversa (Ganesh *et al.*, 2023).

As condições envolvendo menores proporções de ACN como 52:48 v v⁻¹, 50:50 v v⁻¹ e 48:52 v v⁻¹ promoveram tempos de retenção maiores e melhores separações para a maioria dos EC, contudo, a resolução entre EST e AME diminuiu. Desta maneira, a composição de fase móvel que proporcionou a melhor separação com um tempo de corrida de 10 min foi ACN:H₂O 56:44 v v⁻¹. Na FIGURA 22 é apresentado o cromatograma obtido na condição ótima definida para fase móvel.

FIGURA 22 - CROMATOGRAMA DA CONDIÇÃO ÓTIMA DE FASE MÓVEL PARA AS DETERMINAÇÕES CROMATOGRÁFICAS



FONTE: A autora (2025).

LEGENDA: Condições: eluição isocrática com fase móvel ACN:H₂O (56:44 v v⁻¹); vazão de 1,0 mL min⁻¹; $\lambda = 220$ nm; volume de injeção = 50 μ L, concentração dos analitos 500 μ g L⁻¹.

Na TABELA 11 são apresentados os dados referentes aos tempos de retenção e resolução entre picos dos seis analitos utilizando a fase móvel escolhida, com proporção ACN:H₂O de 56:44 v v⁻¹.

TABELA 11 - TEMPOS DE RETENÇÃO E RESOLUÇÃO CALCULADA PARA A DETERMINAÇÃO DE AME, ATZ, BES, BPA, EST E HEX

Contaminante	Tempo de retenção (min)	Largura de pico(min)	Resolução
HEX	3,62	0,21	
BPA	4,84	0,23	3,26
BES	5,32	0,18	1,38
ATZ	5,93	0,38	1,28
EST	7,08	0,31	1,96
AME	7,80	0,36	1,26

FONTE: A autora (2025).

As interações hidrofóbicas de analitos com a camada ligada por grupos alquil da fase estacionária caracterizam o mecanismo geral da separação em cromatografia por fase reversa, utilizada neste trabalho, usualmente as espécies químicas não polares fazem uso das forças de van der Waals para interagir com a fase estacionária, enquanto as polares são eluídas mais rapidamente, desenvolvendo uma relação linear entre $\log K_{OW}$ e tempo de retenção (Silva; Razaboni; Abate, 2014).

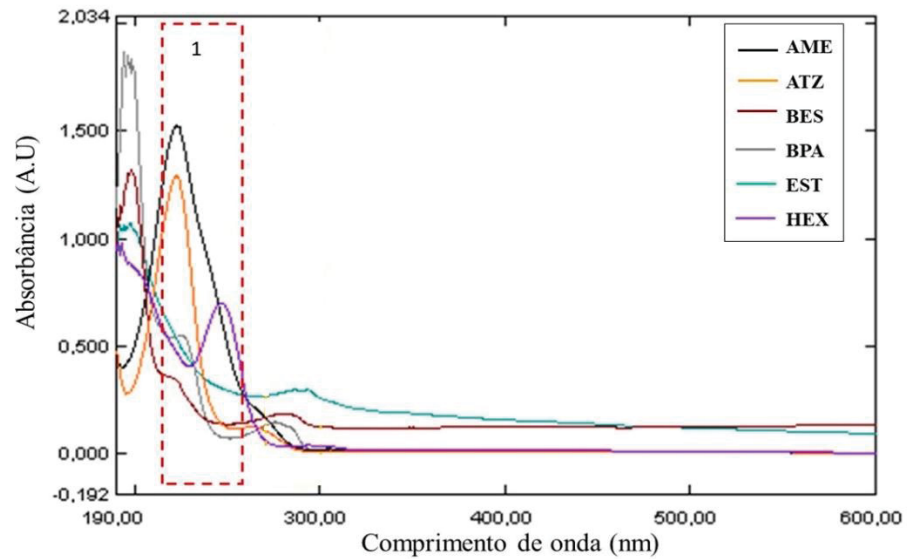
A ordem de eluição: HEX, BPA, BES, ATZ, EST e AME, não seguiu uma relação direta com os valores de $\log K_{OW}$. De acordo com Ganesh *et al.* (2023) isto ocorre porque a separação cromatográfica sofre interferência de fatores como pK_a , pH da fase móvel e presença de modificador orgânico que alteram parâmetros relacionados à retenção e seletividade.

Os EC selecionados possuem uma variação representativa de valores de pK_a mostrados no Quadro 1, estudos demonstram que analitos com caráter mais básico podem ficar mais retidos devido as interações por troca iônica ou atração eletrostática com silanóis residuais superficiais da fase estacionária apolar (Carr *et al.*, 2015). Desta maneira o pK_a pode auxiliar na justificativa da ordem de eluição incompatível com a progressão de $\log K_{OW}$.

Em relação a resolução, Collins, Braga e Bonnato (2011) relatam que quanto maiores forem os valores de resolução melhor será a separação, sendo assim são necessários resoluções $\geq 1,25$ para fins quantitativos. Os resultados mostrados na TABELA 11 indicaram entre todos os pares de picos, valores de resolução adequados entre todos os compostos, nas condições cromatográficas adotadas.

As condições de detecção também foram otimizadas, o detector DAD utilizado nas determinações cromatográficas monitora todo o espectro UV-VIS das espécies de interesse, produzindo dados utilizados na identificação e quantificação dos componentes (Wysocki; Dong, 2019). Assim foi realizada a determinação do sinal analítico de cada composto por espectroscopia de absorção molecular na região do UV-VIS, os resultados estão expostos na FIGURA 23.

FIGURA 23 - ESPECTROS DE ABSORÇÃO MOLECULAR DE AME, ATZ, BES, BPA, EST E HEX



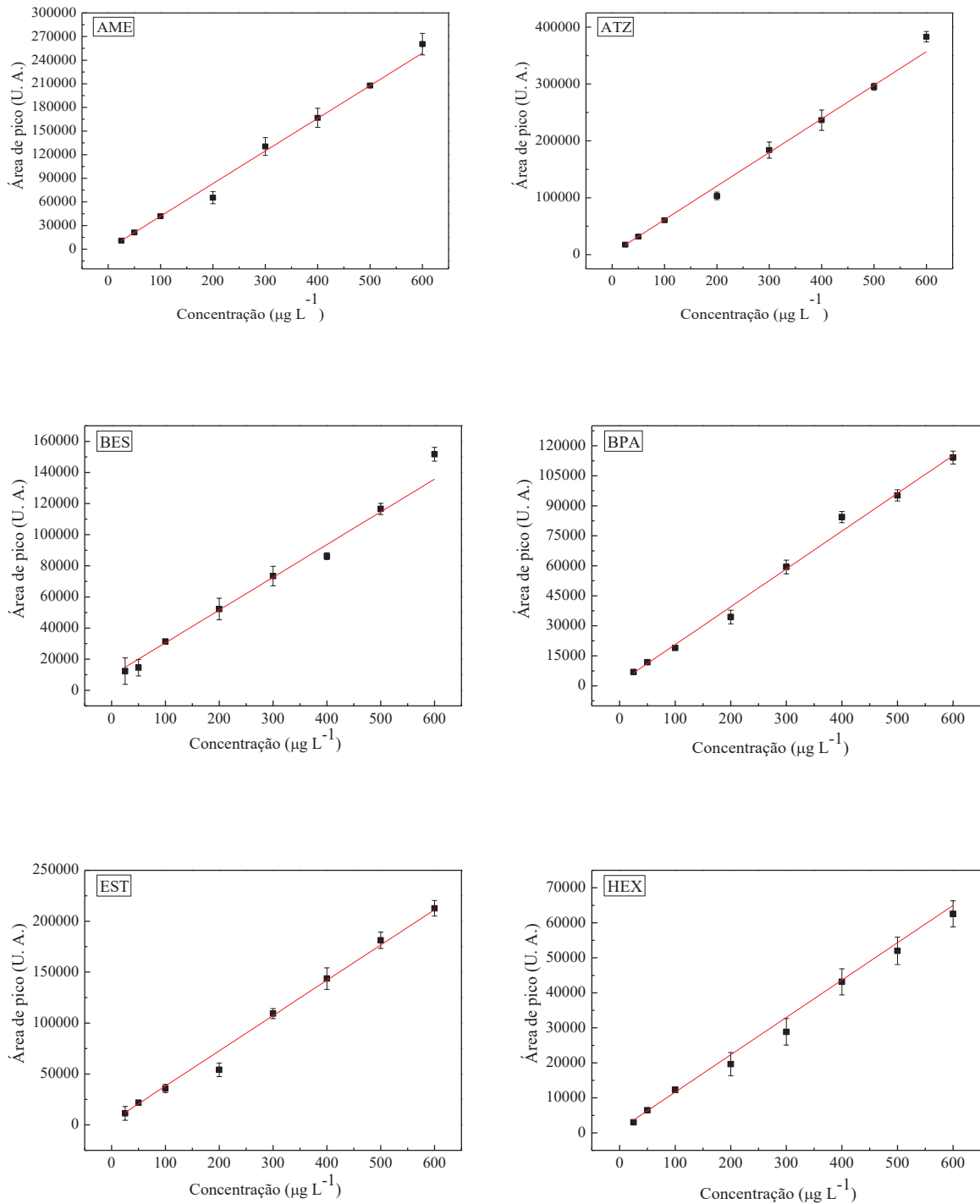
FONTE: A autora (2025).

De acordo com espectro de absorção molecular dos EC, a região de maior absorção para AME, ATZ, HEX e BPA está entre 210 nm e 230 nm região 1 da FIGURA 26, adotou-se então o λ de 220 nm para a determinação dos mesmos. Já para BES e EST, o λ adotado foi de 200 nm que gerou os melhores resultados em termos de sinal analítico.

5.5.1 Cromatogramas e curvas analíticas

As curvas analíticas foram preparadas a partir de soluções aquosas de 25, 50, 100, 200, 300, 400, 500 e 600 $\mu\text{g L}^{-1}$, contendo a mistura dos seis analitos. Na FIGURA 24 são apresentadas as curvas analíticas para AME, ATZ, BES, BPA, EST e HEX, ao passo que na Tabela 10 estão expostos os parâmetros de desempenho relacionados às respectivas curvas analíticas.

FIGURA 24 - CURVAS ANALÍTICAS PARA AME, ATZ, BES, BPA, EST E HEX, COM CONCENTRAÇÕES ENTRE 25 E 600 $\mu\text{g L}^{-1}$; n = 3



FONTE: A autora (2025).

LEGENDA: Condições: eluição isocrática com fase móvel ACN:H₂O (56:44 v v⁻¹); vazão de 1,0 mL min⁻¹; $\lambda = 220$ nm (AME, ATZ, BPA e HEX) e $\lambda = 200$ nm (BES e EST); volume de injeção = 50 μL .

As curvas demonstraram visualmente a linearidade entre os pontos e valores de RSD aceitáveis. A confirmação do ajuste de uma regressão linear simples é efetuada por meio do

coeficiente de determinação (R^2). As curvas analíticas proporcionaram valores de R^2 superiores a 0,9952 para todos os compostos, indicando boa adequação em relação à variação nos dados (Sanches, 2021). Os resíduos também demonstraram resultados satisfatórios com a inexistência de pontos anômalos e a independência entre os pontos (homocedasticidade) evidenciando o bom ajuste nos modelos.

A Association of Official Analytical Chemists (AOAC, 2016) recomenda RSD de até 21% para frações mássicas de 10^{-8} . Os valores de RSD máximo, presentes na TABELA 12, indicam uma faixa entre 7,69% e 15,76%, tais valores são aceitáveis para concentração avaliada denotando uma adequada precisão das medidas realizadas.

TABELA 12 - PARÂMETROS DE DESEMPENHO PARA AS CURVAS ANALÍTICAS OBTIDAS, ENTRE $25 \mu\text{g L}^{-1}$ E $600 \mu\text{g L}^{-1}$.

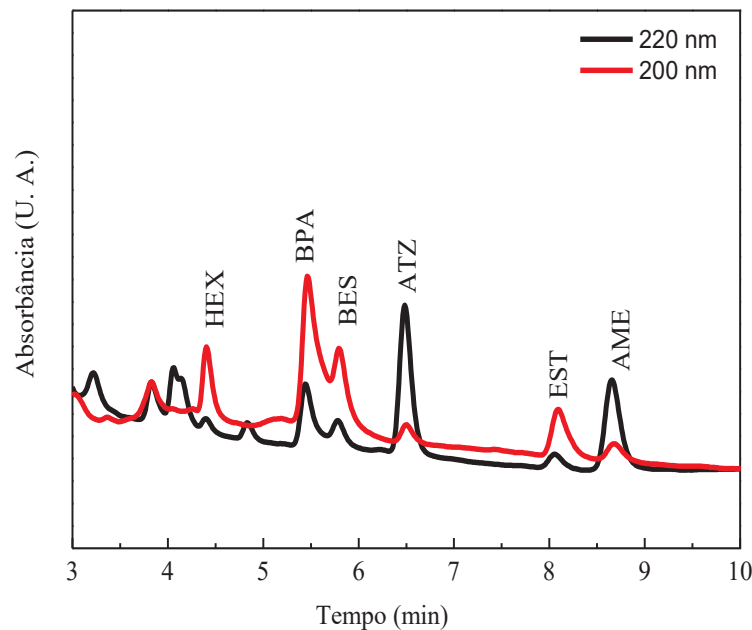
Analito	Faixa de trabalho ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Equações das curvas	R^2	LOD ($\mu\text{g L}^{-1}$)	LOQ ($\mu\text{g L}^{-1}$)	RSD máximo (%)
AME	25-600	$A_p = 414,32(\pm 5,66)c_{AME} + 426,25(\pm 269,48)$	0,9987	2,14	6,50	11,69
ATZ	25-600	$A_p = 590,97(\pm 13,37)c_{ATZ} - 2368,62(\pm 809,61)$	0,9964	4,52	13,69	7,69
BES	25-600	$A_p = 226,86(\pm 8,52)c_{BES} + 8315,08(\pm 1101,34)$	0,9952	11,96	36,24	13,29
BPA	25-600	$A_p = 200,20(\pm 6,01)c_{BPA} + 1177,38(\pm 1101,34)$	0,9965	18,15	55,02	15,76
EST	25-600	$A_p = 352,44(\pm 9,63)c_{EST} + 3085,79(\pm 2349,17)$	0,9980	15,52	47,02	12,32
HEX	25-600	$A_p = 92,43(\pm 2,43)c_{HEX} + 1647,10(\pm 237,10)$	0,9952	8,47	25,65	13,16

FONTE: A autora (2025).

O conjunto de EC apresentou valores de $\text{LOD} \leq 18,15 \mu\text{g L}^{-1}$ e $\text{LOQ} \leq 55,02 \mu\text{g L}^{-1}$. O LOQ calculado para AME foi $6,50 \mu\text{g L}^{-1}$ e para ATZ $13,69 \mu\text{g L}^{-1}$ valores inferiores ao primeiro ponto da faixa de trabalho. Para estes casos, observa-se a recomendação de agências reguladoras como a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) e a United States Food and Drug Administration (FDA) que manifesta a adoção do primeiro nível de concentração da curva analítica como o LOQ ou limite inferior de quantificação. Assim se

estabeleceu um novo LOQ de $25 \mu\text{g L}^{-1}$ para AME e ATZ (ANVISA, 2024; US-FDA, 2001). O cromatograma mostrado na FIGURA 25 representa a concentração mínima utilizada para a determinação das curvas analíticas ($25,0 \mu\text{g L}^{-1}$), neste cromatograma é possível observar os picos que permitiram a determinação dos compostos.

FIGURA 25 - CROMATOGRAMA OBTIDO A PARTIR DA CONCENTRAÇÃO DE $25 \mu\text{g L}^{-1}$ DE CADA ANALITO EM SOLUÇÃO AQUOSA



FONTE: A autora (2025).

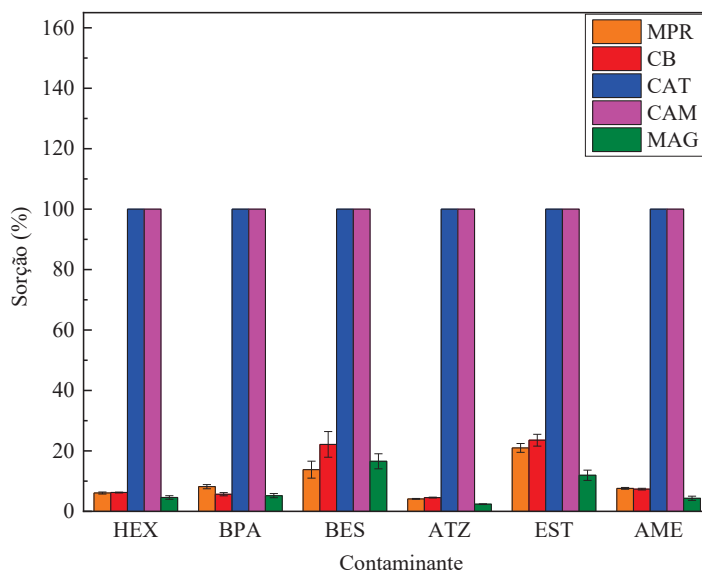
LEGENDA: Condições: eluição isocrática com fase móvel ACN:H₂O (56:44 v v⁻¹); vazão de 1,0 mL min⁻¹; $\lambda = 220 \text{ nm}$ e $\lambda = 200 \text{ nm}$; volume de injeção = 50 μL , concentração dos analitos $25 \mu\text{g L}^{-1}$.

O LOQ de cada analito foi correlacionado com uma relação sinal-ruído (S/N) de no máximo 10 vezes, seguindo recomendações dos guias de referência (Souza *et al.*, 2023; Sengane *et al.* 2024). Em termos simples, o LOQ é a menor concentração do analito que pode ser quantificada com precisão aceitável.

5.6 INVESTIGAÇÃO DO PROCESSO DE ADSORÇÃO E DE DESSORÇÃO DOS EC NOS DIFERENTES ADSORVENTES

Para conduzir os estudos de adsorção, foram empregadas soluções em concentração de $500 \mu\text{g L}^{-1}$ de cada EC, sendo que os resultados estão expostos na FIGURA 26.

FIGURA 26 - ADSORÇÃO DE AME, ATZ, BES, BPA, EST E HEX PELOS CINCO MATERIAIS ADSORVENTES MPR, CB, CAT, CAM E MAG



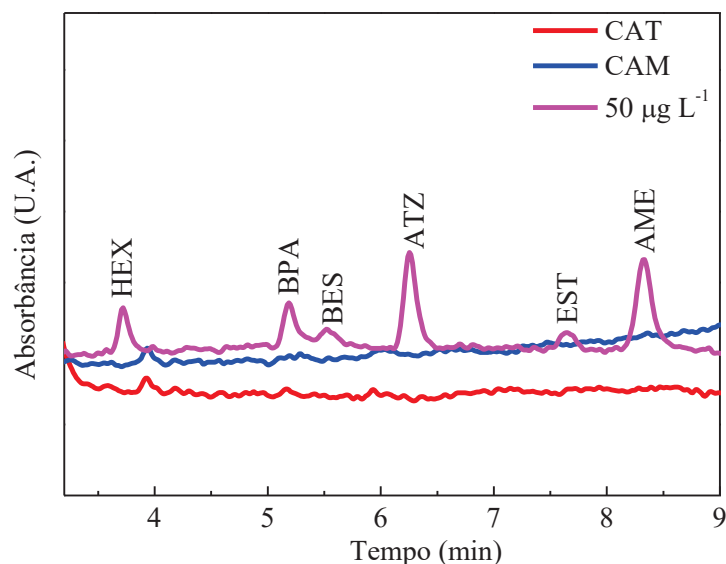
FONTE: A autora (2025).

LEGENDA: Condições de adsorção: massa de adsorvente = 10mg; volume de solução = 25 mL; concentração dos analitos = 500 $\mu\text{g L}^{-1}$; tempo de agitação = 30 s; pH 6,2; $n = 3$.

A avaliação da adsorção pelos diferentes materiais adsorventes revelou que CAT e CAM têm perfis similares, em vista dos grupos funcionais de superfície e das elevadas áreas superficiais $1341 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ e $767 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ verificados nas etapas de caracterização, respectivamente. O percentual de adsorção de todos os EC foi muito próximo de 100% em ambos os materiais, reforçando a potencialidade dos mesmos para procedimentos envolvendo extração de EC pertencentes às diferentes classes.

Este fato também foi elucidado pela FIGURA 27, onde é possível observar os cromatogramas obtidos para CAT e CAM após adsorção e o cromatograma para a concentração de $50,0 \mu\text{g L}^{-1}$ de cada composto. Verificou-se que esses materiais adsorventes apresentaram adsorção total de todos os compostos para a concentração inicial de $500 \mu\text{g L}^{-1}$, com base na ausência de picos em ambos os cromatogramas, quando comparados ao cromatograma do padrão de $50,0 \mu\text{g L}^{-1}$. Cabe ainda salientar, o tempo de apenas 30 s para esse processo de adsorção completo. Os desvios relacionados a adsorção de 100% não puderam ser determinados pois não haviam picos cromatográficos nestas condições.

FIGURA 27 - CROMATOGRAMA INDICANDO OS PICOS DOS CONTAMINANTES AME, ATZ, BES, BPA E EST NA CONCENTRAÇÃO DE $50 \mu\text{g L}^{-1}$ E CROMATOGRAMAS APÓS ADSORÇÃO PELOS MATERIAIS CAM E CAT



FONTE: A autora (2025).

LEGENDA: Condições de adsorção: massa de adsorvente = 10mg; volume de solução = 25 mL; concentração dos analitos = $500 \mu\text{g L}^{-1}$ (sorvido) e $50 \mu\text{g L}^{-1}$; tempo de agitação = 30 s; $n = 3$.

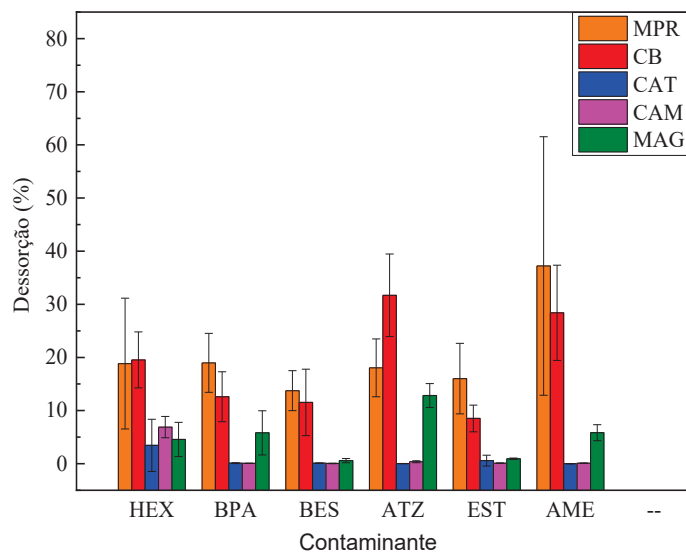
Os valores de RSD entre as medidas de adsorção para CAT e CAM, não puderam ser mensurados, visto que não havia picos dos analitos nos cromatogramas após a adsorção. Estima-se, no entanto, uma variação de percentuais de adsorção entre 77% e 96% considerando os valores de LOQ determinados com as curvas analíticas.

Os demais adsorventes avaliados apresentaram sorções inferiores a 24 %, sendo que isso provavelmente ocorre devido ao pequeno tempo de contato (30s) e às áreas superficiais, que implicam em capacidades de interação limitadas em relação a CAT e CAM.

Foi efetuada também a análise da etapa de dessorção dos EC, cujos resultados estão demonstrados na FIGURA 28. O MPR foi o adsorvente com maior percentual de dessorção, atingindo 37% para a AME, também o CB proporcionou uma dessorção superior a 30% para ATZ.

Os materiais com maiores valores de área superficial, CAT e CAM apresentaram valores de dessorção inferiores a 7%. Tais constatações indicam que AS maiores podem dificultar a dessorção dos analitos e também que as condições aplicadas na dessorção, tipo e volume de solvente, agitação e tempo de ultrassom não foram as mais adequadas para garantir uma dessorção eficiente, demandando ensaios adicionais de otimização.

FIGURA 28 - DESSORÇÃO DE AME, ATZ, BES, BPA, EST E HEX PELOS 5 MATERIAIS ADSORVENTES MPR,CB, CAT, CAM E MAG



FONTE: A autora (2025).

LEGENDA: Condições de dessorção: solvente = ACN:H₂O (56:44 v v⁻¹); volume de eluente = 500 μL⁻¹; tempo de agitação = 30 s; tempo de ultrassom= 5 min; n = 3.

Apesar de encontradas limitações vinculadas a dessorção, cabe informar que trabalhos já relatados na literatura demonstraram bons resultados utilizando carvão ativado magnético como fase sortiva na extração e concentração de pesticidas, plastificantes e hormônios tendo sido constatados valores de recuperação acima de 70% (Jiao *et al.*, 2016; Mohd, *et al.*, 2019; Liang, *et al.*, 2022; Mpupa *et al.*, 2022).

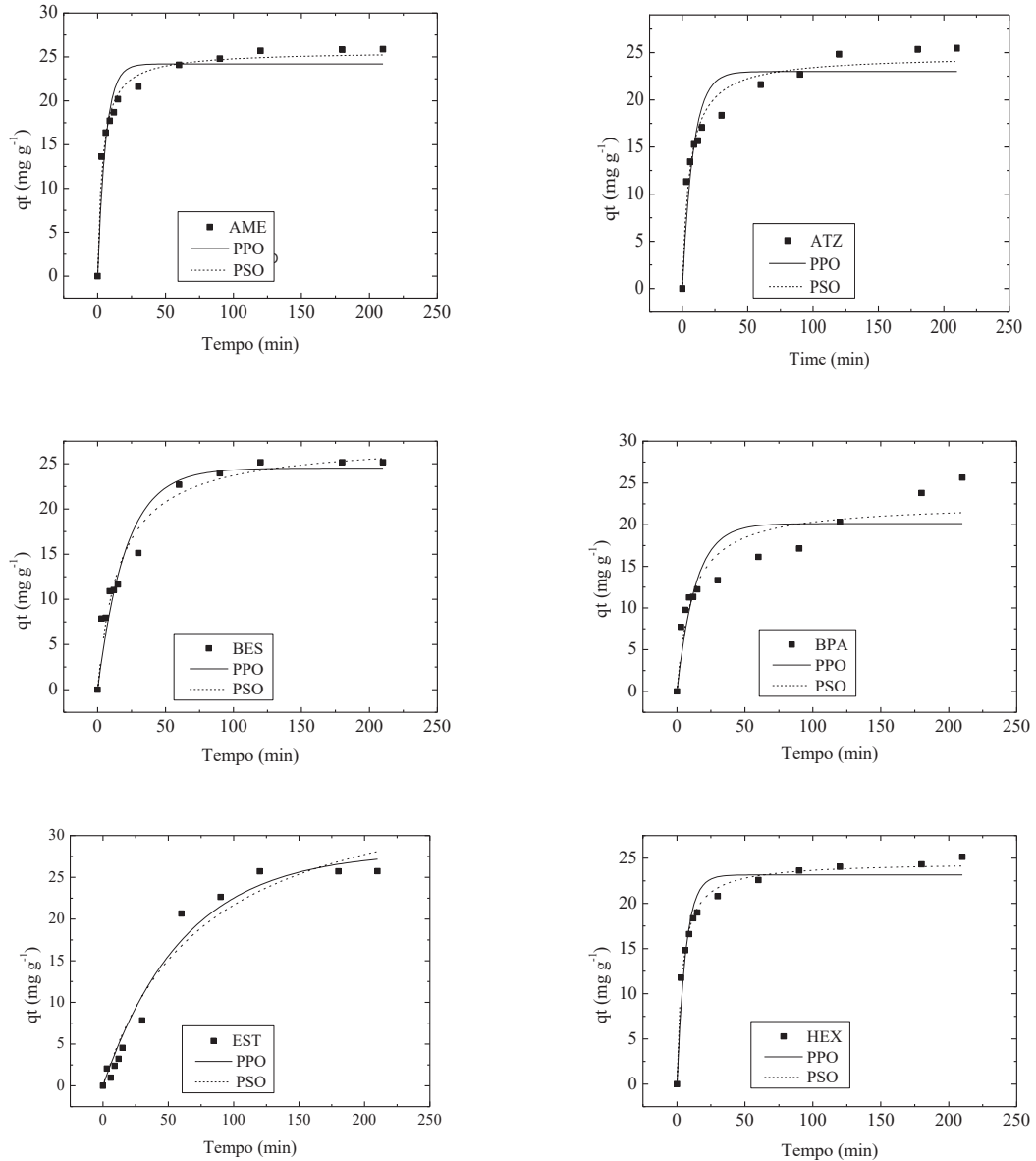
A comparação entre os materiais adsorventes, em relação a adsorção e dessorção dos EC, permitiu inferir que o CAT e CAM, têm maior aplicabilidade em procedimentos de extração de EC do que os materiais MPR, CB e MAG, produzidos em etapas intermediárias da síntese de CAM. Já a utilização em MSPE, foi viável apenas para CAM, visto que CAT não possui capacidade de separação magnética. Cabe salientar ainda, que esses materiais apresentaram percentuais de remoção muito elevados, mesmo para compostos mais polares como ATZ e HEX, com valores de log K_{ow} de 2,50 e 1,17, respectivamente, (QUADRO 1), o que configura um desafio nos processos de extração de meio aquoso.

5.7 CINÉTICA DE ADSORÇÃO E ISOTERMAS DE ADSORÇÃO PARA CAM

Para melhor compreensão dos mecanismos de adsorção empregando CAM como adsorvente, foram realizados estudo sobre a cinética de adsorção de AME, ATZ, BES, BPA,

EST e HEX, segundo os modelos de PPO e PSO (FIGURA 29). Os parâmetros cinéticos são expressos na TABELA 13.

FIGURA 29 - CURVAS CINÉTICAS OBTIDAS PARA ADSORÇÃO DE AME, ATZ, BES, BPA, EST E HEX POR CAM



FONTE: A autora (2025).

LEGENDA: Condições: 10 mg de adsorvente; 25,0 mL de solução com concentração de 10,0 mg L⁻¹; tempo de contato 120 a 210 min; $n = 3$.

A adsorção dos diferentes ECs por CAM foi inicialmente rápida e atingiu um equilíbrio aparente após 120 min para cinco dos compostos avaliados, apenas o BPA exigiu o tempo de 210 min para atingir essa condição. É importante notar que para o estudo preliminar de adsorção, um tempo de apenas 30 s foi suficiente para a remoção total dos seis compostos

na concentração 500 g L⁻¹. Por outro lado, na presente seção esse tempo foi muito maior (120 ou 210 min), provavelmente devido à maior concentração empregada (10,0 mg L⁻¹), exigindo mais tempo para um processo de adsorção completo.

TABELA 13 - PARÂMETROS CINÉTICOS PARA ADSORÇÃO DE AME, ATZ, BES, BPA, EST E HEX POR CAM

	AME	ATZ	BES	BPA	EST	HEX
C₀ (mg L⁻¹)	10	10	10	10	10	10
PFO						
q_e	24.20	22.99	24.52	20.12	28.11	23.15
k₁	0.1698	0.1201	0.0484	0.0734	0.0161	0.156
R²	0.9227	0.8834	0.9393	0.7784	0.9707	0.9461
Δq_e (%)	3.68	4.83	8.67	6.20	17.15	3.86
PSO						
q_e	25.65	24.71	27.59	22.57	38.45	24.59
k₂	0.0110	0.0073	0.0022	0.0039	0.0003	0.0103
R²	0.9837	0.9579	0.9636	0.8712	0.9575	0.9920
Δq_e (%)	2.07	2.93	6.07	5.63	14.89	1.71

FONTE: A autora (2025).

LEGENDA: Condições: 10 mg de adsorvente; 25,0 mL de solução com concentração de 10,0 mg L⁻¹; tempo de contato 120 a 210 min; *n* = 3.

As equações empíricas de PPO e PSO foram adotadas neste trabalho porque são as mais comumente aplicadas em sistemas de adsorção em fase líquida (Qureshi; Hameed; Ahmed, 2020; Bouider; Rida, 2024; Mello *et al.*, 2025). Os parâmetros cinéticos sugerem que a adsorção da maioria dos EC por CAM segue o modelo cinético de PSO com valores maiores de R², entre 0,8712 (BPA) e 0,9920 (HEX) e menores valores de Δq_e(%) para os seis compostos. Apenas a EST apresentou um valor maior de R² para PPO (0,9707), entretanto, com maior valor de Δq_e(%), sendo assim considera-se que adsorção ocorreu principalmente de acordo com o modelo da PSO. Este modelo é mais comum para descrever a adsorção de espécies em soluções e considera a quimissorção como o passo limitante da taxa no processo de adsorção, que pode ser explicado pela adsorção monocamada, multicamadas ou por ciclos irreversíveis de adsorção e dessorção (Vareda, 2023).

Outros estudos que já avaliaram a cinética de adsorção de EC como ATZ, BPA, EST em meio aquoso por carvões, também relataram que a adsorção desses compostos ocorre principalmente por meio de interações π-π que podem assumir uma forma simples de camada

única ou uma forma complexa de multicamadas, evidenciando o melhor ajuste com modelo cinético de PSO (Sun *et al.*, 2020; Dana *et al.*, 2022; Cheng *et al.*, 2022; Jia *et al.*, 2024; Kochar; Al-Juboori; Hilal, 2025). O CAM tem uma estrutura carbonácea repleta de compostos aromáticos e alguns grupos oxigenados como mencionado nas etapas de caracterização (5.4). O modelo de adsorção de CAM pode ser correlacionado a adsorção por orbitais moleculares de fronteira e interações eletrostáticas como doador-aceptor (EDA hidrofóbica π - π e EDA n - π), interação por ligação de hidrogênio e ligação de π -hidrogênio (ligação de núcleos aromáticos de hidrogênio) (Spessato *et al.*, 2019; Samghouli *et al.*, 2025).

Os experimentos relacionados à isoterma de adsorção revelaram que na faixa de concentrações avaliada entre 0,50 e 10,0 mg L⁻¹, foi observada a adsorção total de todos os analitos, após o tempo de equilíbrio aparente de 210 min. Este resultado impediu a determinação da concentração em equilíbrio após o tempo de contato, e conseqüentemente não foi possível descrever as isotermas.

Vale ressaltar que essa faixa de concentração foi adotada, uma vez que alguns EC apresentam baixa solubilidade em água à temperatura ambiente (20 °C) como BES (13 mg L⁻¹), EST (30 mg L⁻¹) e ATZ (35 mg L⁻¹), conforme o QUADRO 1. Uma massa de apenas 10 mg do adsorvente foi empregada, e o uso de quantidades menores não seria adequado, devido à precisão da escala analítica empregada. Além disso, o uso de concentrações mais elevadas nos experimentos não é interessante, pois este trabalho busca aplicar o CAM na adsorção de EC que estão normalmente presentes em concentrações da ordem de μ g L⁻¹ ou ng L⁻¹ em amostras aquosas (Selwe *et al.*, 2022). Outro problema é a possibilidade de efeitos cosolventes, devido à necessidade de preparar os padrões em metanol.

Apesar desta limitação, apenas 10 mg do adsorvente propiciou a adsorção total dos seis compostos usando 120 min (AME, ATZ, BES, EST e HEX) ou 210 min (BPA), apresentando ainda fácil separação do adsorvente magnético. Embora não tenha sido possível calcular a capacidade de adsorção da MAC, pode-se estimar que esse valor foi de pelo menos 150 mg g⁻¹. Esta estimativa baseou-se na massa do adsorvente (10 mg), na maior concentração de cada um dos seis compostos (10,0 mg L⁻¹), no volume de 25,0 mL e admitindo a adsorção completa, de forma análoga +/aos cromatogramas apresentados na FIGURA 28.

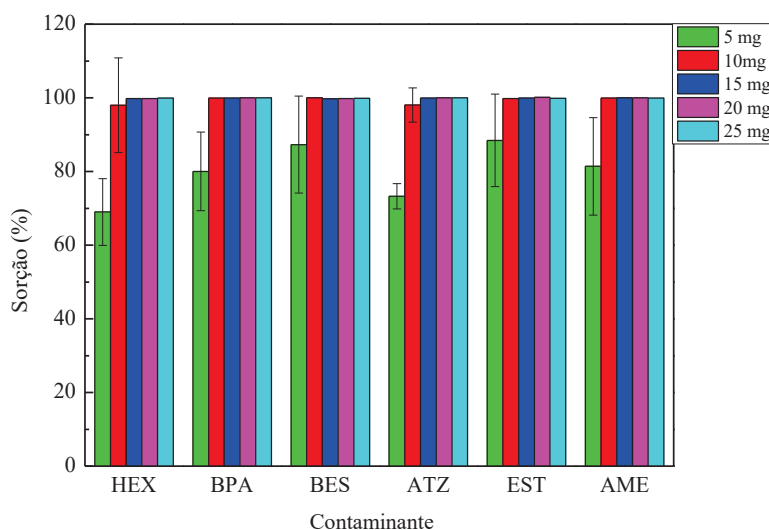
5.8 OTIMIZAÇÃO DAS CONDIÇÕES DE ADSORÇÃO PARA CAM

5.8.1 Definição da melhor relação entre massa de adsorvente e volume de solução

A definição da massa de adsorvente mais conveniente para o processo de extração é de fundamental importância, pois a relação sorvente:sorvato pode influenciar a capacidade sorviva de procedimentos envolvendo carvões ativados. Conforme já relatado na literatura, maiores massas tendem a atribuir um maior número de sítios disponíveis para o sorvato elevando o percentual de remoção (Sharma 2010; Huang; Peng; Huang, 2018; Francoeur *et al.*, 2022; Liang *et al.*, 2022)

A avaliação da quantidade de massa de CAM necessária para a adsorção dos EC foi conduzida com diferentes massas de adsorvente (5 mg, 10 mg, 15 mg, 20 mg e 25 mg) em um volume fixo de 25,0 mL de solução contendo a mistura dos analitos. Na FIGURA 30 são apresentados os resultados por meio do percentual de adsorção em função da massa de sorvente.

FIGURA 30 - AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DA MASSA DE ADSORVENTE SOBRE A ADSORÇÃO DE AME, ATZ, BES, BPA, EST E HEX UTILIZANDO CAM



FONTE: A autora (2025).

LEGENDA: Condições de adsorção fixas: volume de solução = 25 mL; pH = 6,2; concentração dos analitos = 500 $\mu\text{g L}^{-1}$; tempo de agitação = 30 s; $n = 3$.

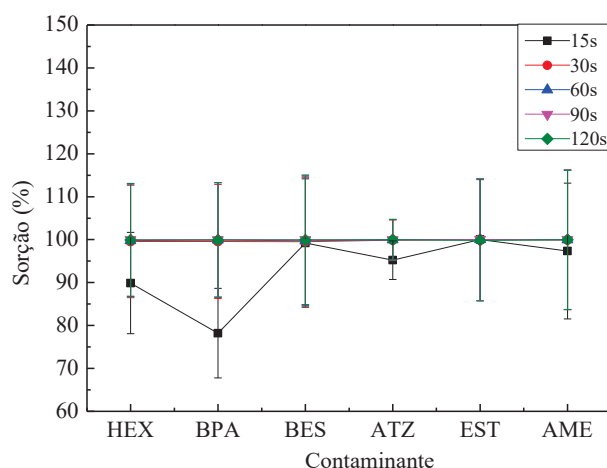
A menor massa utilizada de 5 mg de CAM promoveu percentuais de adsorção entre $69 \pm 9\%$ (AME) e $88 \pm 12\%$ (EST), estes são valores consideráveis, no entanto, a partir de 10 mg observou-se que o processo de adsorção foi superior a 98% para todos os compostos na concentração inicial de $500 \mu\text{g L}^{-1}$. Como a adsorção também foi de 100% em massas maiores,

adotou-se 10 mg, menor massa com resultados satisfatórios, como condição ótima. A eficiência de adsorção mesmo com relação sorvente:soluto baixa é característica de carvões ativados, em virtude da elevada AS e disponibilidade de sítios de interação que apresentam interação com diversas espécies químicas, atribuindo a estes materiais grande capacidade de retenção (Zhou *et al.*, 2017).

5.8.2 Análise do tempo de agitação

O tempo de contato permite a interação entre os sorvatos e o sorvente, ou seja, avaliar o tempo necessário para atingir o equilíbrio torna-se muito relevante em estudos relacionados a fenômenos de adsorção (Hardian *et al.*, 2020). Neste trabalho, a influência do tempo de agitação sobre a adsorção foi analisada nos seguintes valores: 15 s, 30 s, 60 s, 90 s e 120 s. Na FIGURA 31 são apresentados os resultados relacionados à adsorção em função do tempo de agitação.

FIGURA 31 - AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DO TEMPO DE AGITAÇÃO SOBRE A ADSORÇÃO DE AME, ATZ, BES, BPA, EST E HEX UTILIZANDO CAM



FONTE: A autora (2025).

LEGENDA: Condições de adsorção fixas: massa de adsorvente = 10 mg; volume de solução = 25 mL; pH = 6,2; concentração dos analitos = 500 $\mu\text{g L}^{-1}$; $n = 3$.

Entre os tempos de agitação avaliados, somente o tempo de 15 s apresentou diferença significativa em relação aos demais, com percentuais de adsorção inferiores a 100%, principalmente para AME ($90 \pm 15\%$), ATZ ($78 \pm 4\%$) e BPA ($95 \pm 13\%$). Isto demonstra que 15 s não foi suficiente para que exista o equilíbrio entre a fase extratora e os analitos. Os resultados evidenciam ainda que em tempos de agitação iguais ou superiores a 30 s foi atingida

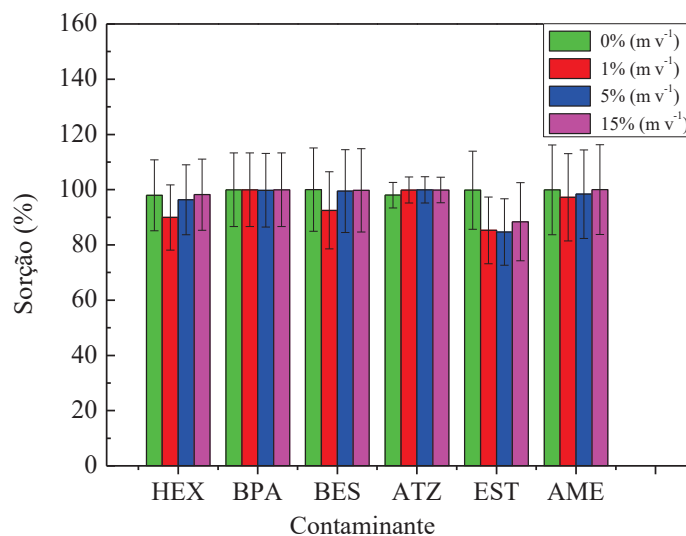
a máxima adsorção de todos os EC avaliados, mantendo um equilíbrio; esta tendência já foi observada em outros trabalhos envolvendo a otimização do tempo de adsorção de contaminantes por carvões (Sharma 2010; Khoshakhlagh *et al.*, 2020).

5.8.3 Investigação do efeito da força iônica

O efeito da força iônica no processo de adsorção envolvendo carvões é variado e depende das características físico-químicas do adsorvente e do sorvato. As forças atrativas ou repulsivas entre adsorventes e sorbatos polares são afetadas pelas espécies iônicas presentes na solução, devido à neutralização parcial da carga superficial do carvão por meio dos íons dissolvidos (Al-Degs *et al.*, 2007; Bernal; Giraldo; Moreno-Piraján, 2020). A avaliação da interferência da força iônica sobre a adsorção dos EC foi investigada por meio de uma faixa de adições de NaCl entre 1% m v⁻¹ e 15% m v⁻¹ e na ausência de NaCl, sendo os resultados expostos na FIGURA 32.

A força iônica não apresentou impacto representativo para as frações de NaCl adicionadas. Com base nos resultados verifica-se que o percentual de adsorção não foi alterado com o aumento da força iônica. Isto decorre do fato de os fenômenos relacionados à variação na força iônica para compostos orgânicos como de agregação intramolecular, transformação de configuração, ponte catiônica e alterações de solubilidade (*salting-out* ou *salting-in*) não exprimirem impactos apreciáveis sobre as interações soluto:sorvente nas condições avaliadas (Zhang *et al.*, 2019).

FIGURA 32 - AVALIAÇÃO DO EFEITO DA FORÇA IÔNICA SOBRE A ADSORÇÃO DE AME, ATZ, BES, BPA, EST E HEX UTILIZANDO CAM



FONTE: A autora (2025).

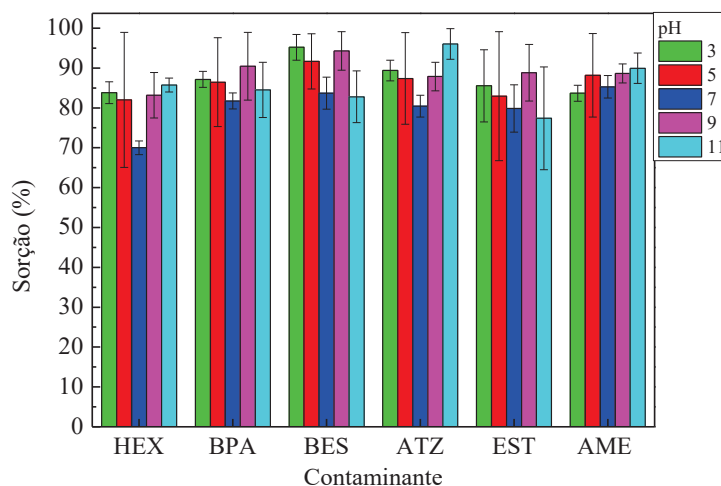
LEGENDA: Condições de adsorção fixas: massa de adsorvente = 10 mg; volume de solução = 25 mL; pH = 6,2; concentração dos analitos = 500 $\mu\text{g L}^{-1}$; tempo de agitação = 30 s; $n = 3$.

A ausência de efeitos da força iônica sobre a adsorção pode estar relacionada a menor representatividade das interações eletrostáticas sobre o mecanismo de adsorção no CAM, que possivelmente é melhor definida pela combinação com outros tipos de interações como ligações de hidrogênio e interações π - π , processos que sofrem menor efeito da força iônica (Jeirani; Niu; Soltan, 2016). A manutenção da capacidade de adsorção em função das alterações relacionadas a força iônica demonstra um fator positivo, pois implica na maior estabilidade do procedimento ao utilizar águas de ambientes naturais, cujos teores de sal são variáveis, ou mesmo pela possibilidade de aplicar o processo de extração com águas de elevada força iônica.

5.8.4 Estudo do efeito do pH

Os resultados relacionados com a variação do pH na adsorção dos ECs são mostrados na FIGURA 33.

FIGURA 33 - AVALIAÇÃO DO EFEITO DO PH SOBRE A ADSORÇÃO DE AME, ATZ, BES, BPA, EST E HEX UTILIZANDO CAM



FONTE: A autora (2025).

LEGENDA: Condições de adsorção fixas: massa de adsorvente = 10 mg; volume de solução = 25 mL; concentração dos analitos = 500 $\mu\text{g L}^{-1}$; tempo de agitação = 30 s; $n = 3$.

A avaliação da influência do pH na adsorção dos ECs pela CAM, permitiu observar que houve uma adsorção total de AME, ATZ, BES, BPA, EST e HEX para os valores de pH estudados (3,0, 5,0, 7,0, 9,0 e 11,0). Isto demonstra que vários mecanismos de adsorção podem ocorrer simultaneamente e que os predominantes não são eletrostáticos, pois não foram significativamente influenciados por valores de pH entre 3 e 11 (Tan *et al.*, 2016; Rocha *et al.*, 2020).

Características como a composição e morfologia do adsorvente e os valores de pK_a e K_{ow} dos compostos, podem interferir com o mecanismo de adsorção. No fenômeno da adsorção em carvões, podem ocorrer ligações químicas ou interações físicas, incluindo ligações de hidrogênio, interações π - π e interações hidrofóbicas (Alam *et al.*, 2020; Burbano *et al.*, 2023).

As ligações de hidrogênio ocorrem entre átomos eletronegativos (F, N, O) e o núcleo eletropositivo de H presente em grupos como -OH e -NH (Selmi *et al.*, 2024). De acordo com a caracterização realizada, o CAM mostrou a presença de grupos suscetíveis à formação de ligação de hidrogênio, mecanismo já mencionado por outros pesquisadores que investigaram a adsorção de contaminantes em água incluindo ATZ e BES por carbonos ativados (Fuerhacker; Dürauer; Jungbauer, 2001; Amézquita-Marroquín *et al.*, 2020).

Anéis aromáticos e ativação alcalina de CAM podem contribuir para a geração de interações do tipo π - π durante os processos de adsorção. Essas interações ocorrem entre elétrons

de anéis aromáticos e camadas de grafeno, e a ativação com KOH pode aumentar a densidade eletrônica nos planos de grafite do CAM (LI *et al.*, 2017; Jeirani; Niu; Soltan, 2017; Shin *et al.*, 2021). Alguns estudos já demonstraram que as interações π - π são relevantes na adsorção de contaminantes como ATZ e BPA pelo carvão (Sun *et al.*, 2020; Cheng *et al.*, 2022).

Interações hidrofóbicas também podem ser responsáveis pela grande capacidade de adsorção do material. Os valores de K_{ow} dos seis EC estudados são variados (QUADRO 1), apresentando diferentes graus de hidrofobicidade. O CAM apresenta uma ampla estrutura de hidrocarbonetos com grupos funcionais polares como -OH, que provavelmente são responsáveis pela capacidade de adsorção de compostos de diferentes polaridades (Kah *et al.*, 2017).

Como a adsorção não sofreu influência do pH na faixa estudada 3-11, qualquer valor incluso na faixa foi aceito no procedimento proposto sem necessidade de ajuste.

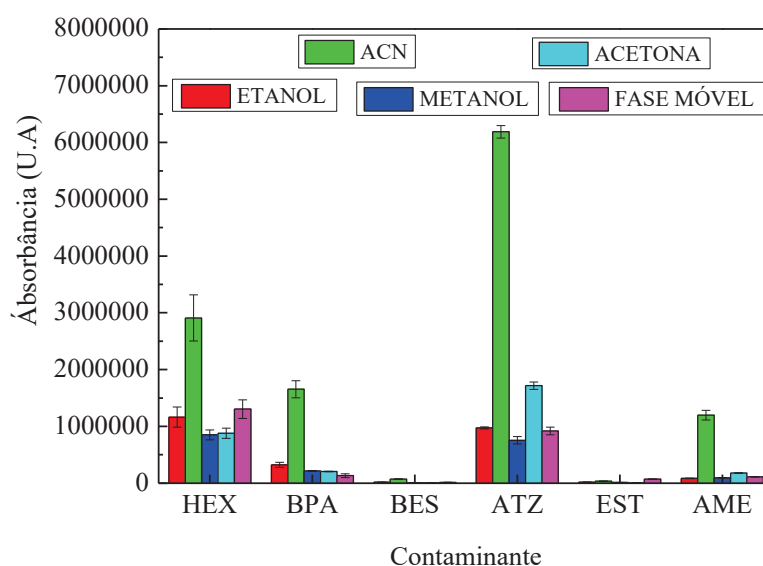
5.9 OTIMIZAÇÃO DAS CONDIÇÕES DE DESSORÇÃO PARA O CAM

Ensaio preliminares que buscavam maior concentração dos analitos, envolveram a evaporação dos solventes após a dessorção em banho-maria envolvendo temperaturas entre 40 °C e 80 °C. Com temperaturas inferiores a 50 °C o tempo de evaporação foi superior a 10 min para solventes como ACN e fase móvel. Nesta situação a maioria dos solventes gerou valores de recuperação < 15% com RSD elevados > 21%, o que pode ser justificado pela possível degradação dos analitos. Tais constatações e questões relacionadas a gasto energético e custos inviabilizaram a etapa de evaporação na MSPE proposta.

5.9.1 Escolha do solvente de dessorção

Foram avaliados cinco tipos de solventes: etanol, ACN, etanol, acetona e a fase móvel ACN:H₂O (56:44 v v⁻¹). As condições estabelecidas para avaliação foram um ciclo de eluição, 250 μ L de solvente e 3 minutos de ultrassom a 30 °C. O volume do extrato foi ajustado para 1,0 mL com água ultrapura. Os resultados apresentados na FIGURA 34 indicaram que a ACN proporcionou os melhores resultados para AME, ATZ, BPA e HEX com maiores recuperações.

FIGURA 34 - ESTUDO DO MELHOR SOLVENTE PARA DESSORÇÃO DE AME, ATZ, BES, BPA, EST E HEX A PARTIR DE CAM



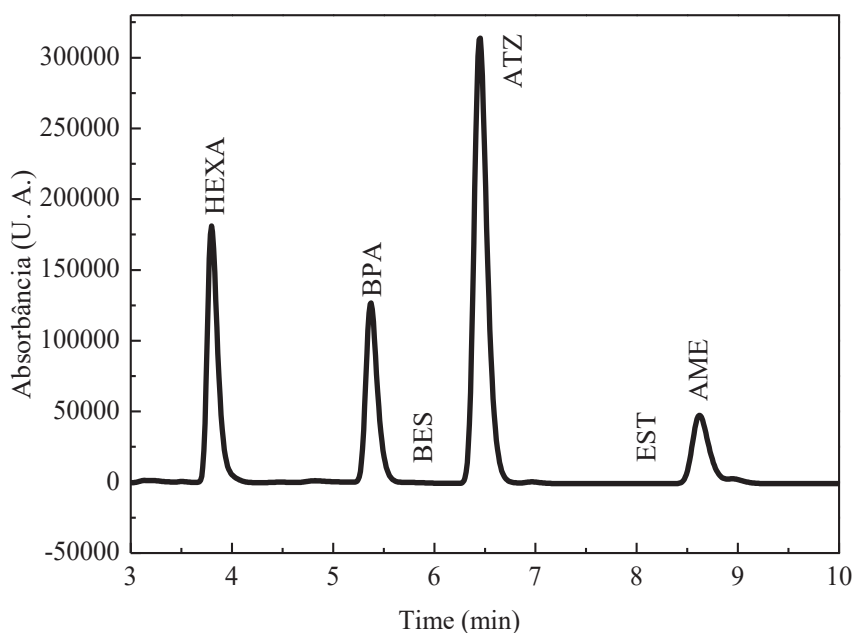
FONTE: A autora (2025).

LEGENDA: Condições de dessorção fixas: volume de solvente = 250 μ L; tempo de ultrassom = 3 min; temperatura = 20 $^{\circ}$ C; número de ciclos = 30 s; volume final = 1 mL; $n = 3$.

A ACN já foi descrita na literatura como um solvente de dessorção eficiente (Kharazmi; Hosseini; Homeira, 2023; Batista *et al.*, 2024). O solvente apresenta uma estrutura com grupos polares e não-polares que permitem interação com compostos de diferentes polaridades, bem como a competição por interações entre adsorvente e analito facilita sua extração (Hernández-Cobos *et al.*, 2020). Suas características já relatadas como interação com analitos de diferentes polaridades, baixa viscosidade, compatibilidade com a fase móvel e alta eficiência de dessorção contribuíram para a definição do ACN como o melhor solvente de dessorção neste trabalho (Gamonchuang; Grudpan; Burakham, 2021; Kharazmi; Hosseini; Homeira, 2023).

Para BES e EST, os resultados não ficaram evidentes em virtude da baixa recuperação obtida, o cromatograma para a dessorção destes compostos com ACN estão apresentados na FIGURA 35.

FIGURA 35 - CROMATOGRAMA DOS CONTAMINANTES AME, ATZ, BES, BPA E EST APÓS A DESSORÇÃO UTILIZANDO ACN



FONTE: A autora (2025).

LEGENDA: Condições de dessorção: solvente: ACN; volume de solvente = 250 μ L; tempo de ultrassom = 3 min; temperatura = 20 $^{\circ}$ C; número de ciclos = 3; volume final = 1,0 mL; λ = 200 nm n = 3.

A dificuldade encontrada na dessorção dos estrogênios BES e EST pode estar relacionada ao seu caráter hidrofóbico com valores de $\log K_{ow}$ de 3,94 e 3,43 respectivamente, o que promove forte adsorção em materiais sólidos porosos a base de carbono como CAM (Odehnalová *et al.*, 2023; Bell; Tavares; Dumont, 2025). Além disso, alguns estudos já descreveram que hormônios como BES e EST apresentam adsorção em carvões dividida em três estágios adsorção rápida, estágio moderado de difusão intrapartícula em que pode existir o preenchimento dos poros e estágio final de equilíbrio lento (Prokiv *et al.*, 2022; Bell; TAVARES; Dumont, 2025).

As interações realizadas entre BES e EST com CAM ocorrem provavelmente por ligações de hidrogênio entre a porção fenólica dos compostos e os grupos hidroxila, carbonila e carboxila da superfície do carvão e interações π - π a partir da porção fenólica de BES e EST e os grupos aceptores de elétrons presentes no CAM (Guo *et al.*, 2022). Diante do mecanismo de adsorção e das interações estabelecidas entre estrogênios e carvões, foram justificados os resultados insatisfatórios na etapa de dessorção dos mesmos.

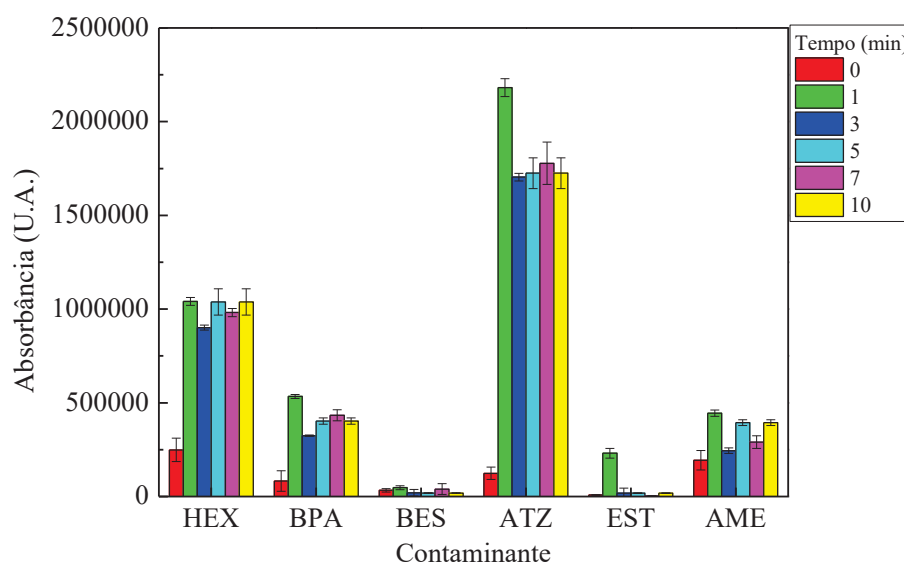
Solventes de maior polaridade não foram testados para garantir a dessorção e determinação de compostos com caráter mais polar como as triazinas que configuram um maior impasse analítico, e também para evitar o uso de solventes de alta toxicidade.

5.9.2 Análise do tempo de ultrassom

O uso de ultrassom nas técnicas de SPE é comum, uma vez que facilita a etapa de dessorção devido à cavitação acústica: as microbolhas criadas em fase líquida crescem e oscilam rapidamente antes de colapsar devido às mudanças de pressão, tais implosões violentas fragmentam ou quebram a superfície da matriz sólida, aumentando a transferência de massa e acelerando a difusão (Campello; Gómez; Gutiérrez, 2025).

O método proposto incluiu a avaliação do uso de ultrassom na etapa de dessorção, com tempos entre 0 e 10 min cujos resultados estão presentes na FIGURA 36.

FIGURA 36 - AVALIAÇÃO DO TEMPO DE ULTRASSOM NO PROCESSO DE DESSORÇÃO DE AME, ATZ, BES, BPA, EST E HEX A PARTIR DE CAM



FONTE: A autora (2025).

LEGENDA: Condições de dessorção fixas: volume de ACN = 250 μ L; temperatura = 20 $^{\circ}$ C; número de ciclos = 3; volume final = 1,0 mL; $n = 3$.

A avaliação dos diferentes tempos de ultrassom indicou que o tempo de 1 min foi suficiente para a dessorção máxima a ser alcançada pelo método para AME, ATZ, BPA e HEX isso pode ser justificado pela alta frequência utilizada (35.000 Hz) que gera bolhas menores e

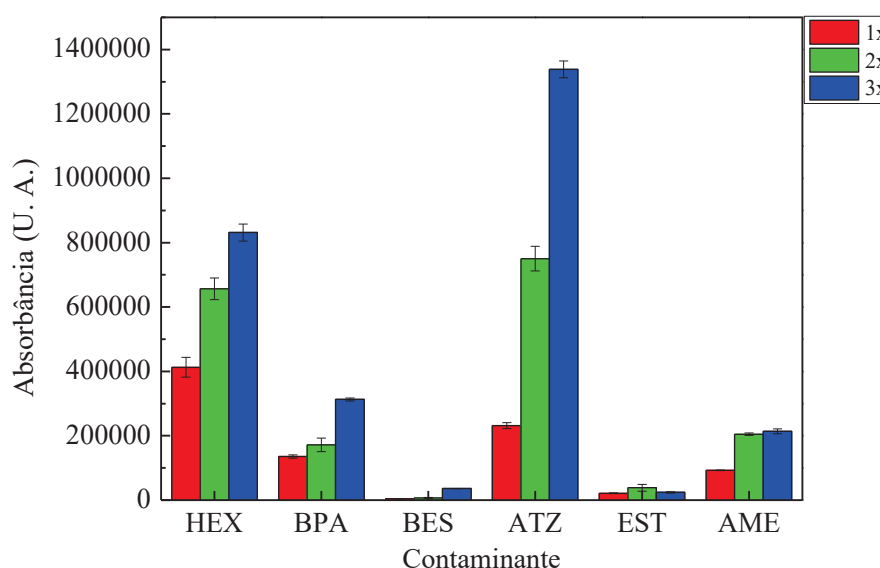
um maior número de colapsos por unidade de tempo aumentando a difusão (Pérez; Alberto, 2023). Os compostos BES e EST não apresentaram resultados conclusivos em virtude do pequeno sinal analítico obtido.

5.9.3 Definição do número de ciclos

A dessorção dos analitos na MSPE depende de fatores como polaridade dos compostos, estrutura da fase do sorvente, tipo e volume do solvente, geralmente para alcançar maiores recuperações dos analitos deve ser adotada uma dessorção multiciclo (Castell *et al.*, 2024).

Neste trabalho, foram avaliados entre um e três ciclos de eluição consecutivos (FIGURA 37) mantendo-se como condições fixas a adição de 250 μL de ACN e 3 min de ultrassom a 20 $^{\circ}\text{C}$.

FIGURA 37 - AVALIAÇÃO DO NÚMERO DE CICLOS NO PROCESSO DE DESSORÇÃO DE AME, ATZ, BES, BPA, EST E HEX A PARTIR DE CAM



FONTE: A autora (2025).

LEGENDA: Condições de dessorção fixas: volume de ACN = 250 μL ; tempo de ultrassom = 3 min; temperatura = 20 $^{\circ}\text{C}$; volume final = 1,0 mL; $n = 3$.

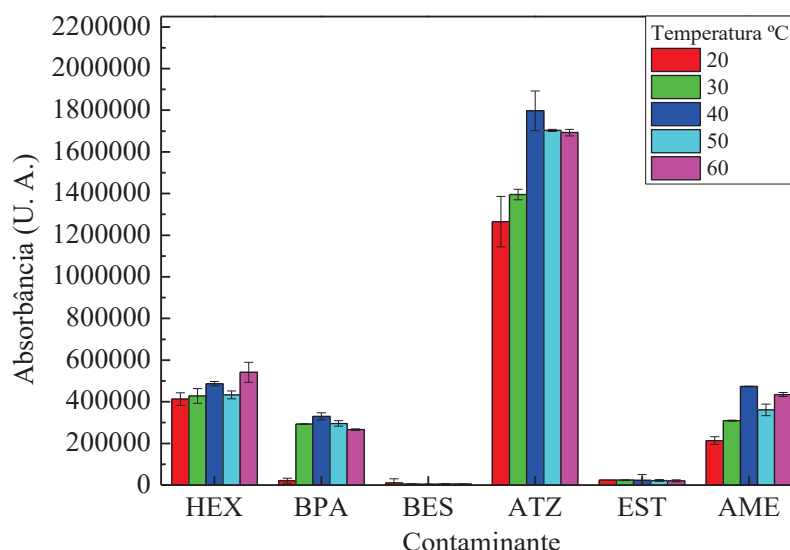
Os resultados da avaliação do número de ciclos indicaram um aumento da dessorção de ATZ, BPA e HEX em cada ciclo, e AME não mostrou diferença significativa na dessorção após o segundo ciclo. Três ciclos de extração foram adotados como a condição ideal. Um

número adicional de ciclos não foi testado, para manter as vantagens da simplicidade e velocidade dos procedimentos MSPE (Chemat *et al.*, 2017; Xu *et al.*, 2025).

5.9.4 Avaliação da influência da temperatura

Para a etapa de otimização da temperatura utilizada no banho ultrassônico foram investigados valores entre 20 e 60 °C e mantidos três ciclos de extração com 250 µL de ACN e 1 min de ultrassom. Na FIGURA 38 são apresentados os resultados obtidos.

FIGURA 38 - AVALIAÇÃO DO NÚMERO DE CICLOS NO PROCESSO DE DESSORÇÃO DE AME, ATZ, BES, BPA, EST E HEX A PARTIR DE CAM



FONTE: A autora (2025).

LEGENDA: Condições de dessorção fixas: volume de ACN = 250 µL; tempo de ultrassom: 3 min; número de ciclos = 3; volume final = 1,0 mL; $n = 3$.

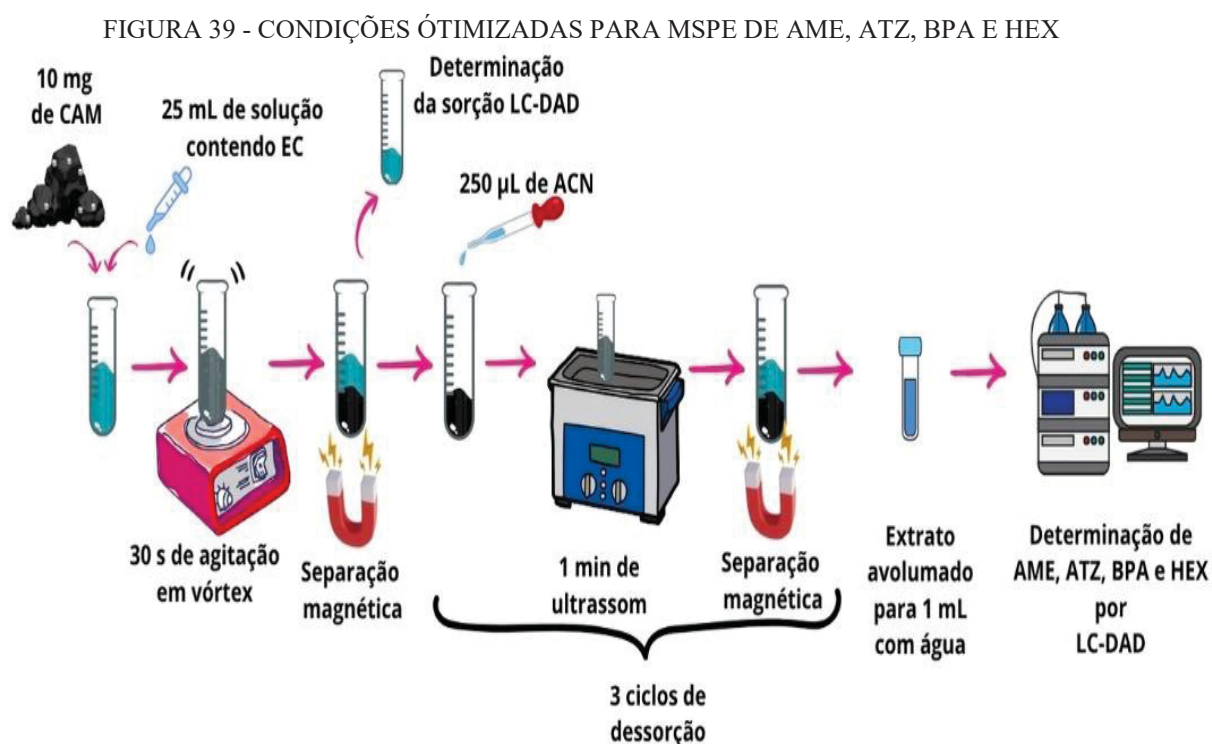
Os resultados desse estudo revelaram que a temperatura de 40 °C foi a condição que mais favoreceu a dessorção de AME, ATZ, BPA e HEX. O valor acima da temperatura ambiente pode ser atribuído ao fato de a temperatura influenciar a adsorção e dessorção de compostos orgânicos em materiais carbonáceos, o aumento da temperatura fornece energia para quebrar as interações entre os compostos e as superfícies do material. Além disso, temperaturas mais altas aumentam a energia cinética de partículas que tendem a se difundir mais facilmente Campello; Gómez; Gutiérrez, 2025). No entanto, para compostos orgânicos como os EC

estudados neste trabalho, temperaturas muito altas podem degradar as moléculas, prejudicando sua identificação e quantificação (Wu *et al.*, 2024).

Conforme observado em todas as etapas de otimização da dessorção, os resultados para BES e EST foram insatisfatórios levando a considerar que o procedimento de MSPE para estes compostos não foi adequado em virtude da forte interação com CAM.

5.10 CURVAS ANALÍTICAS UTILIZANDO A MSPE COM CAM E FATOR DE ENRIQUECIMENTO

Com a intenção de verificar parâmetros de mérito relacionados ao método proposto foram construídas curvas analíticas utilizando soluções padrão de AME, ATZ e BPA e HEX com concentrações entre 10 e 600 $\mu\text{g L}^{-1}$ aplicadas ao procedimento de MSPE otimizado (FIGURA 39).



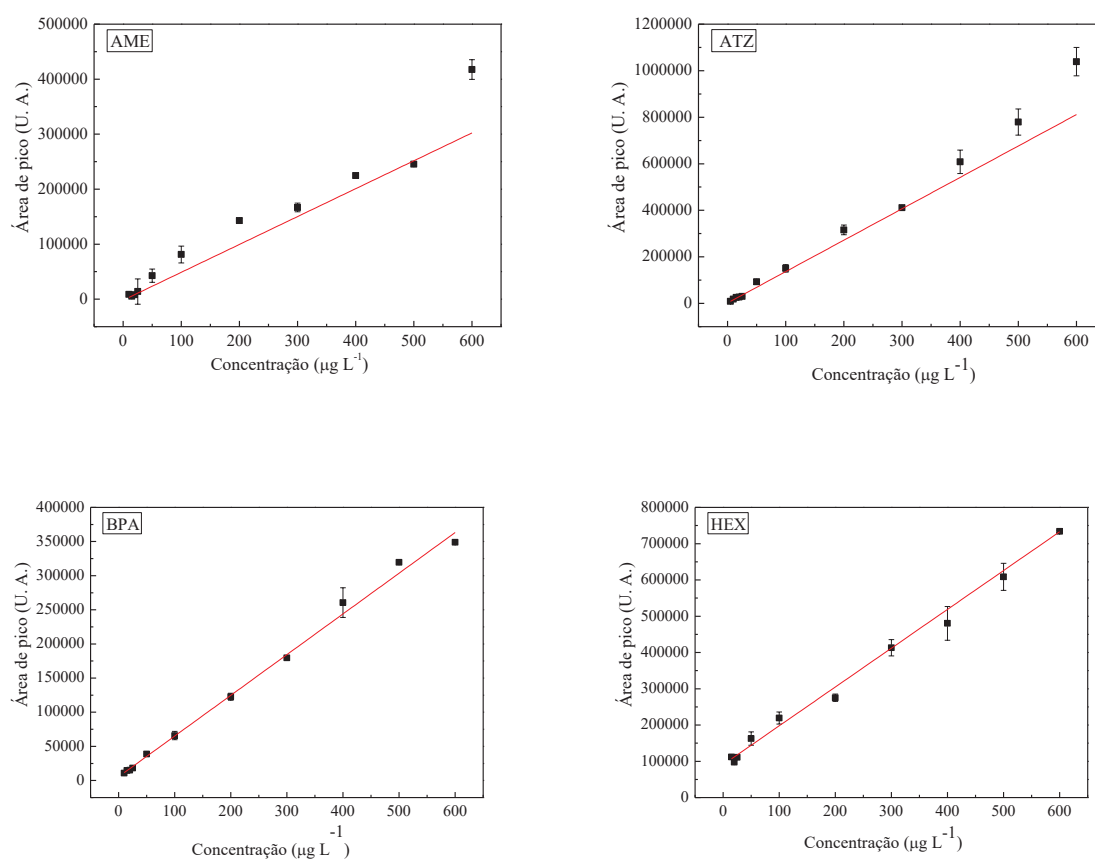
FONTE: A autora (2025).

LEGENDA: Condições de adsorção: massa de adsorvente = 10 mg; volume de solução = 25,0 mL; concentração dos analitos = 10 a 600 $\mu\text{g L}^{-1}$; tempo de agitação = 30 s.

Condições de dessorção: volume de ACN = 250 μL ; tempo de ultrassom: 1 min; número de ciclos = 3; volume final = 1,0 mL; $n = 3$.

As curvas analíticas obtidas a partir de MSPE constam na FIGURA 40 e os respectivos parâmetros analíticos de desempenho são expostos na TABELA 12. Os valores do R^2 obtidos para as curvas com MSPE foram superiores a 0,9859. A linearidade das curvas pode ser considerada aceitável uma vez que outros métodos propostos na literatura envolvendo SPE já ponderaram valores de R^2 superiores a 0,98 em virtude da heterogeneidade presente nas superfícies de materiais sólidos usados como adsorventes e a adsorção simultânea de diferentes compostos (Sanches, 2021; Rodrigues; Costa; Berlinck, 2022; Batista *et al.*, 2024; Németh *et al.*, 2025).

FIGURA 40 - CURVAS ANALÍTICAS PARA AME, ATZ, BPA E HEX, EM SOLUÇÕES COM CONCENTRAÇÕES ENTRE 10 E 600 $\mu\text{g L}^{-1}$ APÓS MSPE; $n = 3$.



FONTE: A autora (2025).

LEGENDA: Condições cromatográficas: eluição isocrática com fase móvel ACN:H₂O (56:44 v v⁻¹); vazão de 1,0 mL min⁻¹; $\lambda = 220$ nm; volume de injeção = 50 μL .

TABELA 14 - PARÂMETROS DE DESEMPENHO PARA AS CURVAS ANALÍTICAS OBTIDAS APÓS MSPE.

EC	Faixa linear ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Equação da regressão	R ²	LOD ($\mu\text{g L}^{-1}$)	LOQ ($\mu\text{g L}^{-1}$)	RSD (%) máximo	EF
AME	10-600	$A_P = 538,29(\pm 20,32)x_{C_{AME}} - 2497,53(\pm 989,06)$	0,9859	6,06	18,37	15,21	1,30
ATZ	10-600	$A_P = 1347,78(\pm 20,80)x_{C_{ATZ}} + 1742,14(\pm 374,08)$	0,9974	0,93	2,81	20,32	2,28
BPA	10-600	$A_P = 597,91(\pm 11,22)x_{C_{BPA}} + 4381,66(\pm 3192,41)$	0,9964	33,51	48,57	11,34	3,00
HEX	15-600	$A_P = 1067,38(\pm 18,67)x_{C_{HEX}} + 90627,59(\pm 3226,30)$	0,9967	11,05	30,23	9,66	11,54

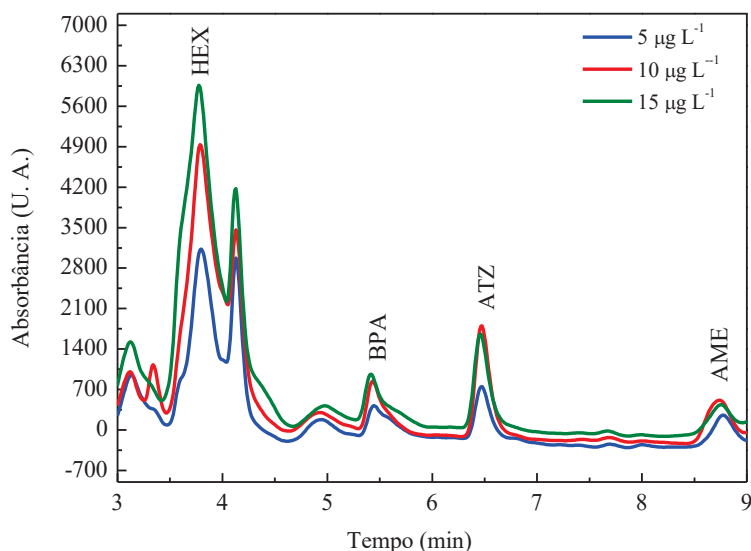
FONTE: A autora (2025)

A inclinação das curvas variou entre 538,29 para AME e 1347,78 ATZ indicando boa relação entre o sinal e concentração dos analitos determinados. Os maiores valores de RSD associados a quantificação dos ECs oscilaram entre 9,66 e 15,21 (%).

Os valores de LOQ obtidos por meio da Equação 12 e expostos na TABELA 14 variaram entre 2,81 e 48,57 $\mu\text{g L}^{-1}$ para as curvas com MSPE. No entanto, houve também a determinação do limite real de quantificação com base na preparação e quantificação de soluções padrão com concentrações a partir de 5 $\mu\text{g L}^{-1}$. Novos valores de LOQ foram definidos como as menores concentrações que geraram áreas de pico com possibilidade de integração e RSD abaixo de 21% conforme recomendação para a faixa de concentração avaliada (AOAC, 2016). Na FIGURA 41 é possível observar o cromatograma para as concentrações avaliadas.

A técnica por MSPE revelou valores de LOQ entre 10 $\mu\text{g L}^{-1}$ para AME, ATZ e BPA e 15 $\mu\text{g L}^{-1}$ para HEX que apresentou uma divisão de pico em baixas concentrações dificultando sua determinação. Os novos valores de LOQ foram adotados como os primeiros pontos das faixas lineares conforme órgãos regulamentadores indicam a métodos analíticos (ICH, 2005; AOAC, 2016; INMETRO, 2020).

FIGURA 41 - CROMATOGRAMA DE SOLUÇÕES PADRÃO ENTRE 5 E 15 $\mu\text{g L}^{-1}$ SUBMETIDAS A MSPE



FONTE: A autora (2025).

LEGENDA: Condições: eluição isocrática com fase móvel ACN:H₂O (56:44 v v⁻¹); vazão de 1,0 mL min⁻¹; $\lambda = 220$ nm e $\lambda = 200$ nm; volume de injeção = 50 μL .

O RSD máximo atingiu valores entre 9,66% para HEX e 20,32% para ATZ, tais valores apesar de elevados estão de acordo com o estabelecido de 21% estabelecido para a faixa de concentrações adotada (AOAC, 2016). Os valores de RSD superiores em relação aos obtidos pela curva analítica instrumental são justificados pela aplicação do método que envolve a adsorção e dessorção em CAM, material de alta complexidade que promove diversos tipos de interações com os analitos o que pode gerar variações maiores nas concentrações finais.

O EF determinado pela razão entre as inclinações das curvas analíticas com e sem MSPE variou entre 1,30 e 11,54. Tais valores indicam uma boa capacidade de concentração dos analitos permitindo a quantificação da ECs em amostras de águas naturais. Ao comparar o EF observado para cada analito com outros já relatados na literatura como nos trabalhos de Yildiz, Toprak e Çabuk (2022) com EF de 21 para HEX e Yang *et al.*, (2023) com EF de 67,9 para BPA o presente estudo remete valores inferiores. No entanto trabalhos como os mencionados anteriormente determinam o EF a partir da razão entre a concentração de um ponto intermediário da curva analítica antes e depois do procedimento de SPE, o que pode gerar interpretações erradas para amplas faixas de concentração.

Os valores de EF inferiores aos esperados para todos os analitos podem ser justificados pela alta área superficial do CAM ($767 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) que fornece inúmeros locais para adsorção e promove fácil difusão de moléculas de sorvato e também devido as diferentes interações que podem ocorrer entre os grupos funcionais do adsorvente e o sorvato como as forças de van der Waals, dipolo-dipolo, empilhamento π - π e ligações de hidrogénio que dificultam a dessorção dos compostos (Thakur; Kumar, 2024).

5.11 APLICAÇÃO DO MÉTODO EM AMOSTRAS DE ÁGUAS NATURAIS E TESTE DE RECUPERAÇÃO

Seis amostras de água natural foram coletadas em cidades com grande potencial agrícola, principalmente em cultivos de soja, milho e trigo, o que pode contribuir para a contaminação de rios e águas subterrâneas por agrotóxicos. Além disso, há necessidade de estudos relacionados à contaminação das águas do rio Iguaçu na região metropolitana e em torno de Curitiba, uma vez que é o maior rio do estado do Paraná e o segundo rio urbano mais poluído do Brasil, devido ao despejo industrial, resíduos agrícolas e urbanos (IBGE, 2017; Rubio-Vargas *et al.*, 2021).

As amostras foram analisadas seguindo as condições ótimas de MSPE e os resultados estão expostos na TABELA 13. Conforme verificado nenhuma amostra apontou a presença dos EC estudados em concentrações acima do LOQ, e também não foram observados indícios de picos nos cromatogramas que pudessem sugerir a presença dos compostos, ou ainda picos que pudessem dificultar a quantificação dos mesmos. Isso é consistente com estudos anteriores, nos quais foram avaliadas águas fluviais e subterrâneas do estado do Paraná, sendo determinadas concentrações de atrazina na ordem de 0,001 e $1,0 \mu\text{g L}^{-1}$ (Rubio-Vargas *et al.*, 2021; Machado; Orrutéa; Panis, 2024).

Para verificar a acurácia do método, foram realizados experimentos de recuperação com fortificações nas concentrações de 5, 10, 100 e $500 \mu\text{g L}^{-1}$ de AME, ATZ, BPA e HEX adicionadas em cada uma das amostras de águas naturais. O primeiro ponto foi escolhido mesmo estando abaixo do LOQ em virtude da capacidade de concentração da MSPE para a maioria dos compostos. Os resultados dos experimentos de recuperação (TABELA 15) indicaram valores entre $58 \pm 12\%$ e $115 \pm 10\%$.

TABELA 15 - RESULTADOS PARA O ESTUDO DE RECUPERAÇÃO DE AME, ATZ, BPA E HEX NAS CONCENTRAÇÕES DE 5, 10, 100 E 500 $\mu\text{g L}^{-1}$

EC	Adição ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Recuperação (%)					
		ARA	ARB	ARP	ASA	ASB	ASP
AME	5	68 ± 13	72 ± 6	63 ± 8	81 ± 10	70 ± 10	66 ± 10
	10	102 ± 18	71 ± 14	71 ± 6	71 ± 5	90 ± 14	103 ± 10
	100	109 ± 3	75 ± 11	115 ± 10	84 ± 4	112 ± 5	96 ± 7
	500	110 ± 8	97 ± 8	91 ± 1	101 ± 2	89 ± 8	100 ± 3
ATZ	5	73 ± 13	80 ± 9	58 ± 11	74 ± 10	71 ± 8	69 ± 7
	10	105 ± 6	105 ± 12	119 ± 11	87 ± 10	81 ± 5	102 ± 17
	100	112 ± 8	111 ± 10	114 ± 3	96 ± 3	114 ± 10	94 ± 10
	500	102 ± 6	98 ± 5	89 ± 5	98 ± 6	89 ± 9	93 ± 3
BPA	5	75 ± 10	62 ± 4	69 ± 3	68 ± 4	69 ± 3	72 ± 5
	10	111 ± 6	113 ± 5	102 ± 3	111 ± 9	97 ± 14	91 ± 14
	100	86 ± 4	83 ± 1	72 ± 8	98 ± 5	103 ± 10	113 ± 10
	500	85 ± 7	86 ± 9	105 ± 3	114 ± 6	115 ± 9	89 ± 7
HEX	5	72 ± 9	74 ± 5	85 ± 6	76 ± 10	66 ± 11	74 ± 10
	10	106 ± 13	84 ± 13	82 ± 10	91 ± 13	101 ± 3	101 ± 16
	100	73 ± 7	82 ± 8	92 ± 2	93 ± 11	109 ± 1	110 ± 10
	500	90 ± 8	105 ± 9	96 ± 2	90 ± 3	88 ± 8	90 ± 6

FONTE: A autora (2025).

Os baixos valores de recuperação para 5,0 $\mu\text{g L}^{-1}$ eram esperados, devido a concentração inferior a o LOQ e também pela complexidade do processo de extração. As demais concentrações avaliadas 10,100 e 500 $\mu\text{g L}^{-1}$ apresentaram recuperações entre 71 ± 14% e 115 ± 10%, valores estes considerados adequados para a faixa de concentrações avaliada (AOAC, 2016). O RSD do ensaio de recuperação variou entre 0,9 e 19,7%, sugerindo uma precisão adequada do método. Cabe ressaltar que grande parte das dificuldades encontradas em termos dos baixos valores de recuperação é devido ao intenso processo de adsorção observado entre os compostos e a fase sorvente, o que limita os valores de EF, e conseqüentemente os valores de LOQ. Apesar disso, esses experimentos de recuperação indicaram que o CAM pode atuar como uma fase adsorvente promissora para a técnica de MSPE para AME, ATZ, BPA e HEX com quantificação por LC-DAD, ou mesmo por uma técnica com melhor detectabilidade como LC-MS.

5.12 COMPARAÇÃO COM A LITERATURA

Os resultados obtidos neste estudo foram confrontados com outros apresentados em trabalhos semelhantes já relatados na literatura (TABELA 16). Como pode ser observado, os valores de LOQ apesar de superiores aos demais trabalhos são comparáveis a estudos bem-

sucedidos como de Bekele e Megersa (2022) que obtiveram LOQ entre 0,4 e 2,68 $\mu\text{g L}^{-1}$ na extração e concentração de ATZ, simazina, propazina e prometrina. Essa limitação, como já mencionado anteriormente, está relacionada com a dificuldade de dessorção dos analitos.

A relação massa de amostra/sorvente apresentada neste trabalho (25mL/10mg) foi similar àquelas de trabalhos como de Liang *et al.* (2022) e Cardoso e Lanças (2025), sendo até mais vantajosa em relação a outros trabalhos como de Mohd *et al.* (2018) e Yang *et al.* (2023) cuja relação amostra/sorvente é menor.

A faixa de recuperações apresentada para os quatro compostos de interesse (71-115%) foi satisfatória, sendo semelhante ou superior as apresentadas em estudos como de Yildiz, Toprak e Çabuk (2022) e Cardoso e Lanças (2025).

Os valores de EF deste trabalho foram relativamente inferiores aos muitos já relatados na literatura envolvendo SPE, fato derivado da elevada capacidade de adsorção de CAM. No entanto, estudos como de Liang *et al.* (2022) apresentam faixas de EF incluindo valores como 15 que são similares ao EF obtido para HEX no presente estudo.

TABELA 16 - ESTUDOS RECENTES ENVOLVENDO A DETERMINAÇÃO DE ECs POR DIFERENTES TÉCNICAS ANALÍTICAS

Fase sólida	Matriz	Técnica de extração / quantificação	Análito	LOQ ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Relação amostra/sorvente (mL/mg)	Recuperação (%)	EF	Referência
CAM derivado de cascas de banana	Água e bebidas	MSPE/LC-Q Orbitrap-HRMS	BPA e mais cinco bisfenóis	0,1-1,0	100 / 30	71,9-108,4	15-112	Liang <i>et al.</i> (2022)
CAM derivado louro-cerejeiro	Água de torneira e água de riacho	MSPE/LC-UV	HEX, cloropropano prometrina	0,18-0,94	10/10	71-101	71-84	Yildiz, Toprak e Çabuk (2022)
CAM derivado de EDTA-4Na	Água de lago, água de torneira e água engarrafada	MSPE/Eletroforese capilar	BPA e mais quatro bisfenóis	0,71-1,65	30 / 30	87,68-108,0	67,9-91,3	Yang <i>et al.</i> (2023)
CAM de origem mineral	Leite e arroz	MSPE/LC-DAD	ATZ, propazina and prometrina	0,075-0,159	10 / 15	81-111	-	Mohd <i>et al.</i> (2018)
Óxido de grafeno	Água de rio	d-SPE	ATZ, simazina, propazina e prometrina	0,4-2,68	10 / 10	-	69,06-95,53	Bekele e Megersa (2022)
Estruturas orgânicas porosas funcionalizadas	Água de lago e suco de watermelon	MSPE/LC-DAD	Cianazina, metribizna, simetrina e propazina	0,10-0,73	50 / 35	84-113	113-190	Liu <i>et al.</i> (2023)
Óxido de grafeno funcionalizado	Água de rio e água subterrânea	SBSE/CapLC-MS/MS	AME, ATZ, simazina, prometrina e propazina	0,0014-0,45	10 / 5	41-105,3	-	Cardoso e Lanças (2025)
CAM derivado de cascas de banana	Água de rio e água subterrânea	MSPE/LC-DAD	AME, ATZ, BPA and HEX	10-15	25 / 10	58-115	1,30 - 11,54	Este estudo

FONTE: A autora (2025).

LEGENDA: LC-DAD: Cromatografia a líquido e alta eficiência com detecção por arranjo de diodos, LC-UV: Cromatografia a líquido de alta eficiência com detecção ultravioleta, LC-MS/MS: Cromatografia a líquido de alta eficiência acoplada à espectrometria de massas em tandem, CapLC-MS/MS: Cromatografia a líquido capilar acoplada à espectrometria de massas em tandem; MSPE/LC-Q Orbitrap-HRMS Cromatografia a líquido acoplada a Espectrometria de Massas de Alta Resolução com analisadores Quadrupolo e Orbitrap; d-SPE: Extração em fase sólida dispersiva; MSPE: Extração em fase sólida magnética; SBSE: Extração sortiva em barra de agitação.

Apesar das limitações encontradas pelo procedimento de MSPE proposto vale destacar os méritos deste estudo em relação à alta capacidade de adsorção do CAM e à determinação simultânea dos quatro compostos pertencentes a diferentes classes, o que representa uma inovação em comparação com outros estudos que se limitaram a apenas uma classe (Mohd *et al.*, 2018; Liang *et al.*, 2022; Yildiz; Toprak; Çabuk, 2022; Yang *et al.*, 2023). Pesquisas adicionais podem ser realizadas, visando à produção carvões ativadas magnéticos com menor área superficial, o que provavelmente resultará em maior dessorção, consequentemente valores de EF mais altos e valores de LOD e LOQ mais baixos.

5.13 ANÁLISE DO POTENCIAL SUSTENTÁVEL DO MÉTODO

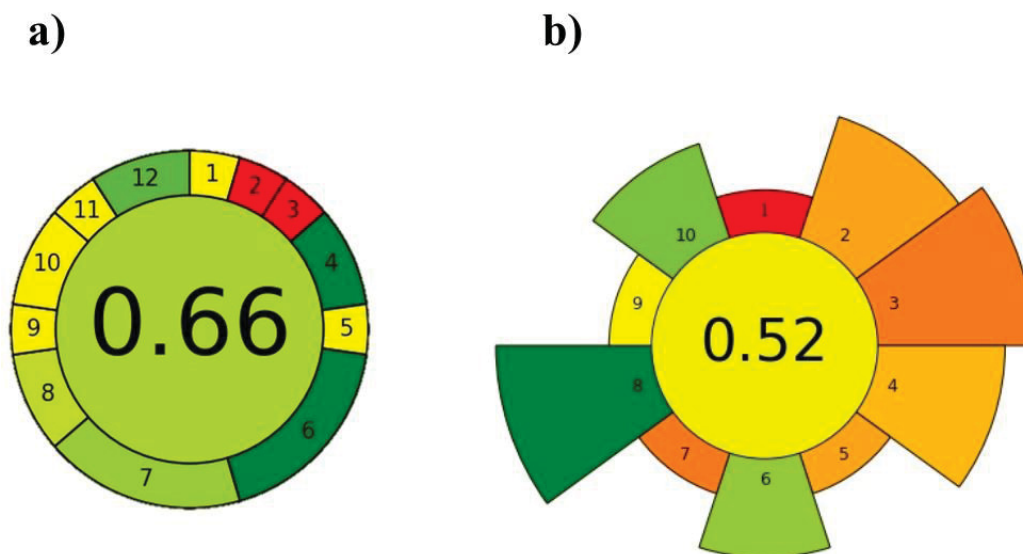
Para avaliar o potencial sustentável do método proposto foram utilizadas as métricas verdes AGREE e AGREEprep que configuram excelentes ferramentas de avaliação pois consideram os princípios dos SDGs, da QAV e da QAB, em softwares gratuitos e de simples operação (Pena-Pereira; Wojnowski; Tobiszewski, 2020; Wojnowski *et al.*, 2022).

Os pictogramas obtidos a partir das métricas verdes AGREE (FIGURA 42a) e AGREEprep (FIGURA 42b) consideraram maior peso para os critérios relacionados à sustentabilidade, geração de resíduos e utilização de materiais e reagentes perigosos. A definição do peso de cada critério seguiu escalas já utilizadas na avaliação de métodos envolvendo carvões em SPE (Merlo; Speltini; Profumo, 2025).

Entre os primeiros critérios de cada métrica existem perspectivas relacionadas ao preparo de amostras de modo direto na matriz investigada, o método proposto foi enquadrado como análise *off-line* ou *ex situ*, pois em boa parte dos casos a análise de matrizes ambientais *in situ* não é viável.

Para os critérios dois da AGREE e cinco da AGREEprep importa a utilização de mínima quantidade de amostra, o procedimento por MSPE utiliza 25,0 mL de água, classificando o método como macroanálise de acordo com a AGREE, apesar disto o volume adotado é considerado um valor razoável que pode ser comparado aos valores adotados em outros trabalhos utilizando técnicas de extração similares (Liang *et al.*, 2022; Yang *et al.*, 2023; Liu *et al.*, 2023).

FIGURA 42 - PONTUAÇÃO DE SUSTENTABILIDADE OBTIDA NO AGREE (A) E AGREEPREP (B) PARA O MÉTODO PROPOSTO



FONTE: A autora (2025).

Nos critérios três (AGREEprep) e dez (AGREE) existe a proposta de utilização de materiais sustentáveis, reutilizáveis e renováveis, considerando preferível a aplicação de reagentes de origem biológica. A utilização do CAM derivado de biomassa pode ser relevante, mesmo demandando energia e liberando gases em seu processo produtivo. A utilização de cascas de banana no preparo de CAM promoveu a alocação do método entre os que utilizam 25-50% dos reagentes sustentáveis de acordo com as métricas.

A integração de etapas e a promoção de automação são consideradas nos critérios quatro (AGREE) e sete (AGREEprep), nestes critérios a pontuação é dada em função do número de etapas envolvidas no método. Exemplos representativos de etapas de preparação de amostras incluem decantação, mineralização, extração, centrifugação, adsorção, derivatização de analitos, secagem e liofilização, operações menores como a adição de reagente não devem ser consideradas como etapas (Pena-Pereira *et al.*, 2022). As principais etapas consideradas neste trabalho foram adsorção e dessorção, duas etapas rápidas que consomem cerca de 5 min para cada amostra.

As duas métricas trazem critérios relacionados à automatização e miniaturização das técnicas analíticas; conforme verificado o método proposto não incluiu a automatização mas sim a miniaturização com o uso de uma massa de adsorvente de apenas 10 mg e volume total de solvente de 750 μL , seguindo esta constatação ocorreu a pontuação nos critérios 5 de ambas as métricas.

Na AGREE o critério seis recomenda a não derivatização das amostras comumente explorada em química analítica (Pena-Pereira; Wojnowski; Tobiszewski, 2020). A estratégia de MSPE proposta, não utiliza derivatização ou agentes de derivatização garantindo maior pontuação em relação a sustentabilidade neste quesito. No AGREEprep existe a mesma recomendação no segundo critério.

A menor geração e gestão de resíduos também são princípios das métricas verdes (sete AGREE; quatro AGREEprep). A geração de resíduos foi minimizada com a utilização da MSPE descrita, as vidrarias foram reutilizadas após lavagem, o volume de amostra após a extração não foi considerado problemático pois no método otimizado ocorre a adsorção total dos EC e a massa de adsorvente utilizada foi armazenada para estudos futuros de reaproveitamento após tratamento térmico ou com solventes. O resíduo gerado na etapa de preparo de amostras deriva do extrato final após ser utilizado na determinação por LC-DAD, ou seja, cerca de 1 mL por amostra.

Nas métricas existe ainda a proposta de utilização de métodos multianalíticos ou multiparamétricos, no caso da MSPE exposta neste trabalho este parâmetro foi seguido com a determinação simultânea de quatro analitos de diferentes classes.

A minimização do consumo energético representa um dos temas de maior atenção no que diz respeito a busca por metodologias mais sustentáveis. As métricas apresentam este tema entre seus princípios, o método de preparo de amostras proposto demanda cerca de 5,25 Wh para cada amostra, valor calculado segundo metodologia descrita por Pena-Pereira *et al.* (2022) considerando as potências o agitador tipo vórtex (60 W) e da lavadora ultrassônica (300W). O baixo consumo energético promovido pelo método contribui para seu caráter verde.

Em relação a segurança do operador que está inclusa entre os parâmetros das métricas empregadas, existe apenas um risco associado ao operador oferecido pela manipulação do solvente de dessorção, a ACN. Apesar disto o volume de ACN aplicado em cada ciclo é de apenas 250 μ L e sua manipulação deve ser realizada sob exaustão reduzindo impactos a saúde.

As pontuações finais obtidas pelo método estudado em relação a AGREE (0,66) e AGREEprep (0,52) são similares ou superiores a outros valores relatados na literatura para métodos similares. Merlo, Speltini e Profumo (2025) utilizaram da métrica AGREEprep para avaliar catorze trabalhos envolvendo MSPE em diferentes aplicações, segundo os autores os métodos geraram pontuações entre 0,26 e 0,64, também Firoozichanak *et al.* (2025) estudaram e classificaram técnicas que incluem MPSE com pontuações entre 0,25 e 0,36 com AGREEprep. Estas informações permitem relatar que a proposta deste trabalho envolvendo a aplicação CAM na MSPE de EC em amostras de água configura uma alternativa que atende

muitos dos princípios relacionados a sustentabilidade, eficiência e economia, indicando grande potencial do ponto de vista ambiental.

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS E CONCLUSÃO

Os resultados obtidos permitiram conceber que houve êxito na produção e aplicação de CAM em um método analítico para extração e concentração de EC a partir de amostras de águas de rio e águas subterrâneas.

A síntese do CAM teve início com um resíduo, cascas de banana, material que apresentou bom desempenho nas etapas de carbonização e ativação. A caracterização do CAM e dos materiais intermediários por técnicas como SEM, EDS, FTIR e RAMAN indicaram a eficiência das etapas de carbonização e ativação pois existiu um arranjo estrutural típico de carvões ativados para CAT e CAM com estrutura composta majoritariamente de carbono e presença de grupos funcionais oxigenados provindos da etapa de ativação.

A coprecipitação de óxidos de Fe, utilizada para a produção de MAG e magnetização do CAT, proporcionou resultados satisfatórios com rendimentos superiores a 70%. Algumas informações provindas das etapas de caracterização corroboram a eficiência da magnetização como a AS de CAM menor que a de CAT devido à presença de partículas magnéticas, o teor de Fe superficial apresentado por CAM (55,7%) na análise por EDS e a avaliação por VSM que demonstrou o elevado potencial de separação magnética de CAM.

As investigações sobre as propriedades superficiais revelou ainda elevada porosidade e valores de AS de $767 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ e $1341 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ para CAM e CAT, respectivamente. Isso reforça o sucesso das etapas de síntese e justifica em parte o grande potencial de adsorção que estes materiais proporcionaram no ensaio em batelada envolvendo a adsorção simultânea de AME, ATZ, BES, BPA, EST e HEX.

A comparação de CAM com os produtos intermediários de sua síntese indicou que nenhuma fase intermediária tem maior aptidão na aplicação em MSPE, justificando assim todas as etapas de sua produção. É importante reforçar que este tipo de avaliação nem sempre é realizada em trabalhos envolvendo a síntese de fases sólidas adsorventes.

Após a definição das propriedades físico-químicas de CAM ocorreu a otimização da etapa de adsorção em MSPE. A massa de adsorvente foi definida como 10 mg para cada 25 mL de solução contendo $500 \mu\text{g L}^{-1}$ de cada soluto. O tempo de agitação de 30 s em vórtex foi suficiente para alcançar o valor máximo de adsorção. As variáveis pH e força iônica não influenciaram o processo de adsorção nas faixas avaliadas isto possivelmente devido a menor representatividade das interações eletrostáticas sobre o mecanismo de adsorção no CAM, que possivelmente é melhor definida pela combinação com outros tipos de interações como ligações de hidrogênio e interações π - π , processos que sofrem menor efeito de variações no pH e força iônica.

Para dessorção o solvente que ofereceu os melhores resultados foi ACN que apresenta características desejáveis como baixa viscosidade e grupos funcionais polares e apolares. A aplicação três ciclos de extração com um minuto de banho ultrassônico a 40 °C em cada ciclo ocorreu melhorando os resultados relacionados a dessorção. Os hormônios BES e EST, os compostos com características mais apolares entre os investigados, não apresentaram dessorção satisfatória inviabilizando a aplicação da MSPE. Esta dificuldade pode ser justificada pela elevada AS de CAM e as possíveis interações realizadas como do tipo hidrofóbicas, EDA e π - π que não permitiram a migração de boa parte dos compostos para o solvente.

O método em suas condições ótimas apresentou LOQ entre 10 e 15 $\mu\text{g L}^{-1}$ e RSD inferiores a 20,32% e EF entre 1,3 e 11,54. Testes de recuperação envolvendo amostras de águas de rio e águas subterrâneas proporcionaram valores entre 71 e 115%. Apesar dos valores de EF de cada composto serem inferiores aos esperados, os parâmetros de mérito estudados evidenciaram que o procedimento proposto foi bem-sucedido. Além disso, a classificação do método segundo as métricas verdes potencializa a aplicação do método no contexto ambiental.

Ações futuras envolvendo a estratégia descrita podem buscar melhores resultados em relação a EF com a utilização de carvões ativados de menor AS ou porosidade. Também a aplicação de outras técnicas instrumentais como LC acoplada a MS permitiria a determinação simultânea de um maior número de compostos e menores valores de LOD.

Este trabalho vislumbrou o desenvolvimento de um método de extração e concentração de EC em águas utilizando um novo material adsorvente magnético derivado de biomassa. As informações nele descritas devem contribuir em pesquisas relacionadas a adsorção de diferentes classes de EC e incentivar o estudo e produção de materiais adsorventes que busquem os princípios da sustentabilidade.

REFERÊNCIAS

- ADAR, F. Use of raman spectroscopy to qualify carbon materials. **Spectroscopy**, v. 37, n. 6, p. 11-15, 2022.
- AGRAHARI, V.; BAJPAI, M.; NANDA, S. Essential concepts of mobile phase selection for reversed phase HPLC. **Research Journal of Pharmacy and Technology**, v. 6, n. 5, 2013.
- AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA (ANVISA). Guia para validação de métodos analíticos e bioanalíticos, resolução da diretoria colegiada, 2024 – RDC nº 27, 17 de maio de 2012. Dispõe sobre os requisitos mínimos para a validação de métodos bioanalíticos empregados em estudos com fins de registro e pós-registro de medicamentos. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF. 22 de mai. 2012. Disponível em: <<https://antigo.anvisa.gov.br/documents/10181/3855414/Guia+n%C2%BA+72+2024+vers%C3%A3o+1.pdf/ac90547b-442d-47eb-9a56-09ba133c0ca9>> Acesso em: 14 jun. 2024.
- AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA (ANVISA). Resolução da diretoria colegiada – RDC nº 166, de 24 de julho de 2017. Dispõe sobre a validação de métodos analíticos e dá outras providências. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF. 25 de jun. 2017. Disponível em: <https://bvsms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/anvisa/2017/rdc0166_24_07_2017.pdf> Acesso em: 14 jun. 2024.
- AHMED, T.; DANISH, M. Prospects of banana waste utilization in wastewater treatment: A review. **Journal of Environmental Management**, v. 206, p. 330-348, 2018.
- AKTER, M.; RAHMAN, F. B. A.; ABEDIN, M. Z.; KABIR, S. M. F. Adsorption characteristics of banana peel in the removal of dyes from textile effluent. **Textiles**, v.1, p. 362-375, 2021.
- AKVAN, N.; AZIMI, G.; PARASTAR, H. Chemometric assisted determination of 16 PAHs in water samples by ultrasonic assisted emulsification microextraction followed by fast high-performance liquid chromatography with diode array detector. **Microchemical Journal**, v. 150, n. 104056, p. 1-7, 2019.
- ALAM, M. M.; HOSSAIN, M. A.; HOSSAIN, M. D.; JOHIR, J. H.; RAHMAN, M. S.; ZHOU, J. L.; HASSAN, K.; KARMAKAR, A. K.; AHMED, M. B. The Potentiality of Rice Husk-Derived Activated Carbon: From Synthesis to Application. **Processes**, v. 8, n. 2, p. 203, 2020.
- AL-DEGS, Y. S.; El-Barghouthi, M. I; El-Sheikh, A. H.; Walker, G. M. Effect of solution pH, ionic strength, and temperature on adsorption behavior of reactive dyes on activated carbon. **Dyes and Pigments**, p.1-8, 2007.
- ALI, N.; KHAN, S.; KHAN, M. A.; WAQAS, M.; YAO, H. Endocrine disrupting pesticides in soil and their health risk through ingestion of vegetables grown in Pakistan. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 26, p.8808-8820, 2019.
- ALMEIDA, C. M. M. Overview of Sample Preparation and Chromatographic Methods to Analysis Pharmaceutical Active Compounds in Waters Matrices. **Separations**, v. 8, n. 2, p. 16, 2021.

ALMEIDA-NARANJO, C. E.; ALDÁS, M. B.; CABRERA, G.; GUERREO, V. H. Caffeine removal from synthetic wastewater using magnetic fruit peel composites: Material characterization, isotherm and kinetic studies. **Environmental Challenges**, v. 5, 100343, 2021.

AL-QAIM, F. F.; ABDULLAH, M. P.; OTHAMAN, M. R.; LATIP, J.; ZAKARIA, Z. Multi-residue analytical methodology-based liquid chromatography-time-of-flight-mass spectrometry for the analysis of pharmaceutical residues in surface water and effluents from sewage treatment plants and hospitals. **Journal of Chromatography A**, v. 1345, p. 139-153, 2014.

AL-SAREJI, O. J.; GRMASHA, A.; MEICZINGER, M.; AL-JUBOORI, R. A.; SOMOGYI, V.; HASHIM, K. S. A sustainable banana peel activated carbon for removing pharmaceutical pollutants from different waters: production, characterization, and application. **Materials**, v. 17, n. 1032, p. 1-25, 2024.

AMBAYE, T. G.; VACCARI, M.; van HULLEBUSCH, E. D.; AMRANE, A.; RTIMI, S. Mechanisms and adsorption capacities of biochar for the removal of organic and inorganic pollutants from industrial wastewater. **International Journal of Environmental Science and Technology**, v. 18, 2020.

AMÉZQUITA-MARROQUÍN, C. P.; TORRES-LOZADA, P.; GIRALDO, L.; HÚMPOLA, P.D.; RIVERO, E.; POON, P.S.; MATOS, J.; MORENO-PIRAJ, J. C. Sustainable production of nanoporous carbons: Kinetics and equilibrium studies in the removal of atrazine. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 562, p. 252–267, 2020.

AMIRI, A.; TAYEBEE, R.; ABDAR, A.; SANI, F. N. Synthesis of a zinc-based metal-organic framework with histamine as an organic linker for the dispersive solid-phase extraction of organophosphorus pesticides in water and fruit juice samples. **Journal of Chromatography A**, v. 1597, p. 39-45, 2019.

ANASTAS, P. T.; WARNER, J. C. **Green Chemistry : Theory and Practice**. Oxford: Oxford University Press, 2000. p. 30.

ANASTASSIADES, M.; LEHOTAY, S. J.; ŠTAJNBAHER, D.; SCHENCK, F. J. Extraction/Partitioning and “Dispersive solid-phase extraction” for the determination of pesticide residues in produce. **Journal of AOAC International**, v. 86, n. 2, p. 412-431, 2003.

ANYIKA, C.; ASRI, N. A. M.; MAJID, Z. A.; YAHYA, A.; JAAFAR, J. Synthesis and characterization of magnetic activated carbon developed from palm kernel shells. **Nanotechnology for Environmental Engineering**, v. 2, n. 16, p. 1-25, 2017.

AOAC, International, Official methods of analysis of AOAC **International, in Guidelines for Standard Method Performance Requirements** (Appendix F). Gaithersburg: AOAC International, 2016.

APHESTEGUY, J. C.; KURLYANDSKAYA, G. V.; CELIS, J. P.; SAFRONOV, A.P.; SCHEGOLEVA, N. N. Magnetite nanoparticles prepared by co-precipitation method in different conditions. **Materials Chemistry and Physics**, v. 161, p. 243-249, 2015.

ARBUCKLE, T.; BRUCE, D.; RITTER, L.; HALL, J. C. Indirect sources of herbicide exposure for families on Ontario farms. **Journal of Exposure Science & Environmental Epidemiology**, v. 16, p. 98-104, 2006.

ARÉVALO, A. M. Z.; ORTEGA, G. C. C.; LOZADA, W. A. V.; ARIZZA, I. E. P.; BAUTISTA, M. M. C.; RIOS, J. S. V. Aproximación conceptual al análisis térmico y sus principales aplicaciones, “Conceptual approach to thermal analysis and its main applications”. **Prospectiva**, v. 15, n. 2, p. 117-125, 2017.

ARMENTA, S.; GARRIGUES, S.; ESTEVE-TURRILLAS, LA GUARDIA, M. Green extraction techniques in green analytical chemistry. **Trends in Analytical Chemistry**, v. 116, p. 248-253, 2019.

ARSLAN, Y.; TOMUL, F.; KINAYTURK, N. K.; DONG, N. T.; TRAK, D.; KABAK, B.; TRAN, H. N. Important role of pore-filling mechanism in separating naproxen from water by micro-mesoporous carbonaceous material. **Water Environment Research**, v. 96, n. 1, e10966, 2024.

ASFARAM, A.; GHAEDI, M.; GOUDARZI, A.; SOYLAK, M.; LANGROODI, S. M. Magnetic nanoparticle based dispersive micro solid-phase extraction for the determination of malachite green in water samples: optimized experimental design. **New Journal of Chemistry**, v. 39, p. 9813-9823, 2015.

ASHRAF, D.; MORSI, R.; USMAN, M.; MEETANI, M. A. Recent Advances in the Chromatographic Analysis of Emerging Pollutants in Dairy Milk: A Review (2018–2023). **Molecules**, v. 29, n. 6, p. 1296–1296, 2024.

ASTM INTERNATIONAL. **Standard Test Method for Chemical Analysis of Wood Charcoal D 1762 – 84 (Reapproved 2013)**, 2013.

ATHOBAITI, S. A.; ALTHOMALI, R. H.; ALAWADI, A. H. R.; KAREEM, K.; SALEH, A. M.; ALAZBJEE, A. A. A.; ROMERO-PARA, R. M. Synthesis, characterization and application of a polyindole coated magnetic porous carbon nanoadsorbent for extraction and determination of toxic aromatic amines. **Microchemical Journal**, v. 193, 109012, 2023.

AYTEN, A. Investigation of physicochemical and chemical properties of biochar activated with carbonate, nitrate, and borohydride. **Biomass Conversion and Biorefinery**, v. 15, p. 1397-2407, 2024.

AZZOLINA-JURY, F.; THUBAULT-STARZYK, F. Mechanism of low pressure plasma-assisted CO₂ hydrogenation over ni-usy by microsecond time-resolved FTIR spectroscopy. **Topics in Catalysis**, v. 60, p. 1709-1721, 2017.

BADAWY, M. E. I.; EL-NOUBY, M. A. M.; KIMANI, P. K.; LIM, L. W.; RABEA, E. I. A review of the modern principles and applications of solid-phase extraction techniques in chromatographic analysis. **Analytical Sciences**, v. 38, n. 12, p. 1457–1487, 2022.

BADI, M. Y.; AZARI, A.; PASALARI, H.; ESRAFILI, A.; FARZADKIA, M. Modification of activated carbon with magnetic Fe₃O₄ nanoparticle composite for removal of ceftriaxone from aquatic solutions. **Journal of Molecular Liquids**, v. 161, p. 146-154, 2018

BARTH, T.; CALIXTO, L. A.; JABOR, V. A. P.; BORGES, K. B. Extração líquido-líquido. In: FIGUEIREDO, E. C.; BORGES, K. B.; QUEIROZ, M. E. **Preparo de amostras para análise de compostos orgânicos**. 1 ed. Rio de Janeiro: LTC, p. 30-39, 2018.

BASIRUN, A.A.; OTHMAN, A.R.; YASID, N.A.; SHUKOR, M.Y.A.; KHAYAT, M.E. A green approach of utilising banana peel (*musa paradisiaca*) as adsorbent precursor for an anionic dye removal: kinetic, isotherm and thermodynamics analysis. **Processes**, v. 11, n.6, 1611, 2023.

BATISTA, L. F. A.; GONÇALVES, S. R.; BRESSAN, C. D.; GRASSI, M. T.; ABATE, G. Evaluation of organo-vermiculites as sorbent phases for solid-phase extraction of ibuprofen from water. **Analytical Methods**, v. 16, n. 13, p. 1880-1886, 2024.

BEHERA, B. K.; DAS, A.; SARKAR, D. J.; WEERATHUNGE, P.; PARIDA, P. K.; DAS, B.K; HAVAMANI, P.; RAMANATHAN, J.; BANSAL, V. Polycyclic aromatic hydrocarbons (pahs) in inland aquatic ecosystems: perils and remedies through biosensors and bioremediation. **Environmental Pollution**, v. 241, p. 212-233, 2018.

BEKELE, H.; MEGERSA, N. Green analytical method based on salt assisted graphene oxide dispersive solid phase extraction of symmetrical triazine herbicides in environmental water samples for liquid chromatographic determination. **International Journal of Environmental Analytical Chemistry**, v. 104, n. 18, p. 7029–7045, 2023.

BELL, T.; TAVARES, J. R.; DUMONT, M.-J. A review of adsorbents engineered from biological materials developed to remediate estrogen pollution in the environment. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 13, n. 1, p. 115274, 2025.

BELTRAME, K. K.; CAZETTA, A. L.; SOUZA, P. S. C.; SPESSATO, L.; SILVA, T. L.; ALMEIDA, V. C. Adsorption of caffeine on mesoporous activated carbon fibers prepared from pineapple plant leaves. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 147, p. 64-71, 2018.

BERGNA, D.; ROMAR, H.; VARILA, T.; LASSI, U. Comparison of the properties of activated carbons produced in one-stage and two-stage processes. **Journal of Carbon Research**, v. 4, n. 41, p. 1-10, 2018.

BEYSSAC, O.; GOFFÉ, B.; PETITET, J.; FROIGNEUX, E.; MOREAU, M.; ROUZAUD, J. On the characterization of disordered and heterogeneous carbonaceous materials by Raman spectroscopy. **Spectrochimica Acta**, v. 59, 2267-2276, 2003.

BIBAJ, E.; LYSIGAKI, K.; NOLAN, J. W.; SEYEDSALEHI, M.; DELIYANNI, E. A.; MITROPOULOS, A. C.; KYZAS, G. Z. Activated carbons from banana peels for the removal of nickel ions. **International Journal of Environmental Science and Technology**, v. 16, p. 667-680, 2019.

BILAL, M.; IQBAL, H. M. N.; BARCELO, D. Persistence of pesticides-based contaminants in the environment and their effective degradation using laccase-assisted biocatalytic systems. **Science of The Total Environment**, v. 695, n. 10, p. 1-15, 2019.

BLAIR, A.; RITZ, B.; WESSELING, C.; FREEMAN, L. B.; Pesticides and human health. **Occupational and Environmental Medicine**, p. 1-2, 2014.

- BORGES, K. B.; PEREIRA, A. C.; MANO, V. Introdução ao preparo de amostras. In: FIGUEIREDO, E. C.; BORGES, K. B.; QUEIROZ, M. E. **Preparo de amostras para análise de compostos orgânicos**. 1 ed. Rio de Janeiro: LTC, 2015. p. 2-8.
- BOUIDER, B.; RIDA, K. Adsorption of Rhodamine B, methyl Orange, and phenol separately in aqueous systems by magnetic activated carbon: Optimization by central composite design. **Materials Science and Engineering: B**, v. 307, p. 117502.
- BUCHBERGER, W. W. Current approaches to trace analysis of pharmaceuticals and personal care products in the environment. **Journal of Chromatography A**, v. 1218, n. 4, p. 603-618, 2011.
- BURBANO, A. A.; GASCÓ, G.; HORST, F.; LASSALLE, V.; MÉNDEZ, A. Production, characteristics and use of magnetic biochar nanocomposites as sorbents. **Biomass and Bioenergy**, v. 172, p. 106772–106772, 2023.
- BUSZEWSKI, B.; SZULTKA, M. Past, Present, and future of solid phase extraction: a review. **Critical Reviews in Analytical Chemistry**, v. 42, p. 198-213, 2012.
- CAMPELLO GÓMEZ, I.; GUTIÉRREZ, C. Desorption strategies in CO₂ capture technologies: Novel approaches and future perspectives. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 13, n. 2, 116109, 2025.
- CAPRIOTTI, A. L.; CAVALIERE, C.; LA BARBERA, G.; MONTONE, C. M.; PIOVESANA, S.; LAGANÀ, A. Recent applications of magnetic solid-phase extraction for sample preparation. **Chromatographia**, v. 82, p. 1251-1274, 2019.
- CARDOSO, A. T.; LANÇAS, F. M. Determination of triazine herbicides in environmental waters using graphene oxide-ionic liquid-based SBSE coupled to capillary liquid chromatography-tandem mass spectrometry. **Microchemical journal**, v. 215, 114270, 2025.
- CARR, P. W.; DOLAN, J. W.; DORSEY, J. G.; SNYDER, L. R.; KIRKLAND, J. J.. Contributions to reversed phase column selectivity. **Journal of Chromatography A**, v. 1395, p. 57-64, 2015.
- CASTELL, A.; ARROYO-MANZANARES, N.; VIÑAS, P.; LÓPEZ-GARCÍA, I.; CAMPILLO, N. Advanced materials for magnetic solid-phase extraction of mycotoxins: A review. **Trends in Analytical Chemistry**, v. 178, 117826, 2024.
- CAZETTA, A.L.; PEZOTI, O.; BEDIN, K.C.; SILVA, T. L.; PAESANO JUNIOR, A.; ASEFA, T.; ALMEIDA, V. Magnetic Activated Carbon Derived from Biomass Waste by Concurrent Synthesis: Efficient Adsorbent for Toxic Dyes. **ACS Sustainable Chemistry and Engineering**, v.4, n.3, p.1058–1068, 2016.
- CHANNEL, D.; CHANSAENPAK, K.; JANNOEY, P.; SINTUYA, H. KHANITCHIDECHA, W.; NAKARUK, A.; PHANICHPHANT, S. Effective removal of indigo-dyed batik by chemical activation and thermal treatment of banana peel waste coupled with magnetic magnetite particle. **Desalination and Water Treatment**, V. 225, P. 340-349, 2021.

CHEMAT, F.; ROMBAUT N.; MEULLEMIESTRE A.; TURK, M.; PERINO S.; FABIANO-TIXIER, A. S.; ALBERT-VIAN, M. Review of Green Food Processing techniques. Preservation, transformation, and extraction. **Innovative Food Science & Emerging Technologies**, v. 41, p. 357–377, 2017.

CHEN, L.; BAOBIN, M.; HE, J.; LI, Y.; ZHOU, Z. WU, F. Functionalized biochars with highly-efficient malachite green adsorption property produced from banana peels via microwave-assisted pyrolysis. **Bioresource Technology**, v. 376, 128840, 2023.

CHEN, L.; YAN, X.; ZHOU, X. D.; PENG, F.; SUN, Q.; ZHAO, F. Advances in the on-line solid-phase extraction-liquid chromatography-mass spectrometry analysis of emerging organic contaminants. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, v. 160, 116976, 2023.

CHEN, W.; GONG, M.; LI, K.; XIA, M.; CHEN, Z.; XIAO, H.; FANG, Y.; CHEN, Y.; YANG, H. CHEN, H. Insight into KOH activation mechanism during biomass pyrolysis: Chemical reactions between O-containing groups and KOH. **Applied Energy**, v. 278, 115730, 2020.

CHENG, Y.; Wang, B.; J. Shen, J.; P. Yan, P.; J. Kang, L.J.; W. Wang, L. Bi, X. Zhu, Y. Li, S. Wang, L. Bi, X. Zhu, Y. Li, S. Wang, L. Shen, Z. Chen. Preparation of novel N-doped biochar and its high adsorption capacity for atrazine based on π - π electron donor-acceptor interaction. **Journal of Hazardous Materials**, v. 432, 128757, 2022.

CHEW, T. W.; SANH'NG, P.; ABDULLAH, B. C. T. G. L.; CHIN, K. L.; LEE, C. L.; HAFIZUDDIN, B. M. S. M. N.; MAI, L. T. A review of bio-based activated carbon properties produced from different activating chemicals during chemicals activation process on biomass and its potential for malaysia. **Materials**, v. 16, 7365, 2023.

COLLINS, C. H.; BRAGA, G. I.; BONATO, P.S. **Fundamentos de cromatografia**. Editora da Unicamp: Campinas, 2011.

CÓRDOBA-RAMIREZ, M.; CHEJNE, J.; GÓMEZ, C. A.; NAVARRO-GILL A.; ÁBREGO, J.; GEA, G. Experimental strategy for the preparation of adsorbent materials from torrefied palm kernel shell oriented to CO₂ capture. **Environmental Science and Pollution Research**, 2024.

CULKA, A.; JEHLICKA, J.; OPLUSTIL, S. Evaluation of carbonification of coals using a portable Raman spectrometer. **Raman Spectroscopy**, v. 54, p. 1220-1232, 2023.

DAHIRU, M.; ZANGO, Z.; HARUNA, M. A. Cationic dyes removal using low-cost banana peel biosorbent. **American Journal of Materials Science**, v. 8, n. 2, p. 32-38, 2018.

DANA, N. H.; BORGHEI, M.; TAKDASTAN, A.; JAVID, A. H.; ZAZOULI, M. A. Magnetic carbon nanocomposite derived from waste tire rubber for atrazine removal from aqueous solutions. **Desalination and Water Treatment**, v. 252, p. 219-232, 2022.

DAOUSH, W. M. Co-Precipitation and magnetic properties of magnetite nanoparticles for potential biomedical applications. **Journal of Nanomedicine Research**, v. 5, n. 2, 23774282, 2017.

DARVISHNEJAD, M.; EBRAHIMZ, H. Halloysite nanotubes functionalized with a nanocomposite prepared from reduced graphene oxide and polythiophene as a viable sorbent for the preconcentration of six organochlorine pesticides prior to their quantitation by GC/MS. **Microchimica Acta**, v. 184, p. 3603-3612, 2017.

DELETTE, G. Nd₂Fe₁₄B permanent magnets substituted with non-critical light rare earth elements (Ce, La): A review. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 577, 170768, 2023.

DESHMUKH, P. D.; KHADSE, G. K.; SHINDE, V. M. LABHASETWAR, P. Cadmium removal from aqueous solutions using dried banana peels as an adsorbent: kinetics and equilibrium modeling. **Journal of Bioremediation & Biodegradation**, v. 8, n. 3, 1000395, 2017.

DEVI, M.; RAWAT, S.; SHARMA, S. A comprehensive review of the pyrolysis process: from carbon nanomaterial synthesis to waste treatment. **Oxford Open Materials Science**, v. 1, n. 1, 2021.

DIAO, C.; LI, C.; YANG, X.; SUN, A.; LIU, R. Magnetic matrix solid phase dispersion assisted dispersive liquid-liquid microextraction of ultra trace polychlorinated biphenyls in water prior to GC-ECD determination. **Microchimica Acta**, v. 183, p. 1261-1268, 2016.

DIAO, C.; YANG, X.; SUN, A.; LIU, R. A combined technique for the pretreatment of ultra trace bisphenol A in environmental water based on magnetic matrix solid phase extraction assisted dispersive liquid-liquid microextraction. **Analytical Methods**, v. 7, p. 10170-10176, 2015.

DIMPE, K. M.; NOMNGONGO, P. N. Current sample preparation methodologies for analysis of emerging pollutants in different environmental matrices, **Trends in Analytical Chemistry**, v. 82, p. 199-207, 2016.

DUARTE, J. S.; DORES, E. F. G. C.; VILLA, R. D. Microextração líquido-líquido dispersiva assistida por vortex e ultrassom aplicada à determinação de agrotóxicos triazinas, triazinonas e o triazol flutriafol em água. **Química Nova**, v. 39, n. 8, p. 925-931, 2016.

DUO, H.; LU, X.; WANG, S.; WANG, L.; GUO, Y.; LIANG, X. Synthesis of magnetic metal-organic framework composites, Fe₃O₄-NH₂@MOF-235, for the magnetic solid-phase extraction of benzoylurea insecticides from honey, fruit juice and tap water samples. **New Journal of Chemistry**, v. 43, p. 12563-12569, 2019.

FAO, Food and Agriculture Organization, 2023. **BANANA: Market Review**. Disponível em: <<https://openknowledge.fao.org/server/api/core/bitstreams/1085e3ed-0f37-4e7d-848d-cdfe203be158/content>> Acesso em: 20 nov. 2025.

FERRONE, V.; BRUNI, P.; CANALE, V.; SBRASCINI, L.; NOBILI, F.; CARLUCCI, G.; FERRARI, S. Simple synthesis of Fe₃O₄@-activated carbon from wastepaper for dispersive magnetic solid-phase extraction of non-steroidal anti-inflammatory drugs and their HPLC-PDA determination in human plasma. **Fibers**, v. 10, n. 58, 103390, 2022.

FILIPPOU, O.; BITAS, D.; SAMANIDOU, V.; Green n approaches in sample preparation of bioanalytical samples prior to chromatographic analysis. **Journal of Chromatography B**, v. 1043, p. 44-62, 2017.

FILIPPOU, O.; DELIYANNI, E. A.; SAMANIDOU, V. F. Fabrication and evaluation of magnetic activated carbon as adsorbent for ultrasonic assisted magnetic solid phase dispersive extraction of bisphenol A from milk prior to high performance liquid chromatographic analysis with ultraviolet detection. **Journal of Chromatography A**, v. 1479, p. 20-31, 2017.

FIROOZICHAHAK, A.; ALIAZDEH, S.; RAHIMPOOR, R.; SOLEYMANI, D. Hydroxyapatite-based composites as efficient sorbents: Fabrication and application in sample preparation techniques. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, v. 188, p. 118242, 2025.

FLOREZ, D. H. A.; OLIVEIRA, H. L.; BORGES, K. B. Polythiophene as highly efficient sorbent for microextraction in packed sorbent for determination of steroids from bovine milk samples. **Microchemical Journal**, v. 153, 104521, 2020.

FRANCOEUR, M.; YOUCOU, C.; JEAN-MARIUS, C.; CHEREMOND, Y.; JAREGUI-HAZA, U.; GASPARD, S. Optimization of the synthesis of activated carbon prepared from Sargassum (sp.) and its use for tetracycline, penicillin, caffeine and methylene blue adsorption from contaminated water. **Environmental Technology & Innovation**, v. 28, 102940, 2022.

FROTA, M. A.; PINHEIRO, T. L.; IBRAIM, E.; PAK, T.; CAPELO-NETO, J. Understanding the properties of activated carbon and biochar for the adsorption and removal of cyanotoxins: a systematic review. **Anais da Academia Brasileira de Ciencias**, v. 95, n. 2, e20230061, 2024.

FUERHACKER, M.; DÜRAUER, A.; JUNGBAUER, A. Adsorption isotherms of 17 β -estradiol on granular activated carbon (GAC). **Chemosphere**, v. 44, n. 7, p. 1573–1579, 2001.

GAMONCHUANG, J.; GRUDPAN, K.; BURAKHAM, R. A Facile Synthesized Polyaniline Coated Zerovalent Iron-Silica as an Efficient Sorbent for Magnetic Solid Phase Extraction of Phenolic Pollutants in Water Samples. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, 2021.

GANESH, V.; BASURI, P. P.; SAHINI, K.; NALINI, C. Retention behaviour of analytes in reversed-phase high-performance liquid chromatography—A review. **Biomedical Chromatography**, v. 37, p. 1-15, 2023.

GANJOO, R.; SHARMA, S.; KUMAR, A.; DAOUDA, M. M. Activated Carbon: Fundamentals, Classification, and Properties. In: VERMA, C.; QURAIISHI M. A. (1 Ed.). **Activated Carbon Progress and Applications**. The Royal Society of Chemistry, 2023, p. 1-22.

GAO, Y.; YUE, Q.; XU, E.; GAO, B.; LI, Q.; YU, H. Preparation and evaluation of adsorptive properties of micromesoporous activated carbon via sodium aluminate activation. **Chemical Engineering Journal**, v. 274, p. 76-83, 2015.

GAO, Y.; YUEB, Q.; GAO, B.; LI, A. Insight into activated carbon from different kinds of chemical activating agents: A review. **Science of The Total Environment**, v. 746, p. 141094, 2020.

GAYATHIRI, M.; PULIGAM, T.; LEE, K. T.; SUDESH, K. Activated carbon from biomass waste precursors: Factors affecting production and adsorption mechanism. **Chemosphere**, v. 294, 133764, 2022.

GIAKISIKLI, G.; ANTHEMIDIS, A. N. Magnetic materials as sorbents for metal/metalloid preconcentration and/or separation. A review. **Analytica Chimica Acta**, v. 789, p. 1-16, 2013.

GIRALDO, L.; BERNAL FERNANDEZ, V.; MORENO-PIRAJÁN, J. C. Thermodynamic data of phenol adsorption on chemically modified activated carbons. **Data in Brief**, v. 29, p. 105240, 2020.

GNANAPRAKASH, G.; MAHADEVAN, S.; JAYAKUMAR, T.; KALYNASUNDARAM, P.; PHILIP, J.; RAJ, B. Effect of initial pH and temperature of iron salt solutions on formation of magnetite nanoparticles. **Materials Chemistry and Physics**, v.103, p. 168–175, 2007.

GNANASAMBANDAM, R.; PROCTOR, A. Determination of pectin degree of esterification by diffuse reflectance Fourier transform infrared spectroscopy. **Food Chemistry**, v. 3, p. 327-332, 2000.

GONZÁLEZ-GARCIA, P. Activated carbon from lignocellulosics precursors: A review of the synthesis methods, characterization techniques and applications. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 82, p. 1393-1414, 2018.

GONZÁLEZ-SÁLAMO, J.; HERRERA-HERRERA, A. V.; FANALI, C.; HERNANDEZ-BORGES, J. Magnetic nanoparticles for solid-phase extraction. **LC-CG Europe**, v. 29, n. 4, p. 180-193, 2016.

GOPAL, K.; AL DEEB, I.; RAAOV, M.; SUAHI, F. B. M.; SAMAD, N. A.; YAHAYA, N.; LIM, V.; ZAIN, N. N. M. Supramolecular solvent combined with dispersive solid phase extraction based magnetic silicone surfactant activated charcoal adsorbent for extraction of phenolic compounds from industrial wastewater. **Microchemical Journal**, v. 157, p. 1-12, 2020.

GUN'KO, V. M. Features of BET method application to various adsorbents. **Fizika ta Tehnologija Poverni**, v. 13, p. 249-258, 2022.

GUO, W. YUE, J.; ZHAO, Q.; ZHANG, L.; LU, S. Comparison of 17 β -Estradiol Adsorption on Corn Straw- and Dewatered Sludge-Biochar in Aqueous Solutions. **Molecules**, v. 27, n. 8, p. 2567, 2022.

GUO, S.; PENG, J.; LI, W.; YANG, K.; ZHANG, L.; ZHANG, S.; HONGYING, X. Effects of CO₂ activation on porous structures of coconut shell-based activated carbons. **Applied Surface Science**, v. 20, p. 8443-8449, 2009.

HAI, A. A.; DOUD, W. M. A.; PATAH, M. F.; BHARATH, G.; ALMOHAMADI H.; TANG, D. Y. Y.; SHOW, P. L.; BANAT, F. A comprehensive insight on activated carbon production from agricultural biomass: Parametric analysis, challenges, future recommendations & machine learning modelling. **Resources, Conservation & Recycling Advances**, v. 27, 200284, 2025.

HAMID, H.; ESKICIOGLU, C. Fat of estrogenic hormones in wastewater and sludge treatment: A review of properties and analytical detection techniques in sludge matrix. **Water Research**, v. 46, n. 18, p. 5813-5833, 2012.

HARDIAN, A.; ROSIDAH, R.; BUDIAN, S.; SYARIF, D. G. Preparation of composite derived from banana peel activated carbon and mgfe_2o_4 as magnetic adsorbent for methylene blue removal. **Jurnal Kimia Sains dan Aplikasi**, v. 23, n. 12, p. 440-448, 2020.

HASSAN, M. F.; SABRI, M. A.; FAZAL, H.; HAFEEZ, A.; SHEZAD, N.; HUSSAIN, M. Recent trends in activated carbon fibers production from various precursors and applications—A comparative review. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 145, 104715, 2020.

HEIDARINEJAD, Z.; DEHGHANI, M. H.; HEIDARI, M.; JAVECLAN, G.; ALI, I.; SILANPAA. Methods for preparation and activation of activated carbon: a review. **Environmental Chemistry Letters**, v. 18, p. 393-415, 2020.

HERNÁNDEZ-COBOS, J.; MARTÍNEZ J. M.; PAPPALARDO R. R.; ORTEGA-BLAKE I.; SÁNCHEZ MARCOS E. A general purpose acetonitrile interaction potential to describe its liquid, solid and gas phases. **Journal of Molecular Liquids**, v. 318, 113975, 2020.

HOCK, P. E.; FAIZAL, A. N. M.; SIRAJU, L.; ZAINI, M. A. A. Z. Insight into kinetics, equilibrium, and thermodynamics of malachite green adsorption onto banana peel adsorbents. **Biomass Conversion and Biorefiner**, p.1-17, 2023.

HO, Y.S.; MCKAY, G.; Sorption of dye from aqueous solution by peat; **Chemical Engineering Journal**, v. 70, p. 115-124, 1998.

HU, X.; DING, Z.; ZIMMERMAN, A. R.; WANG, S.; GAO, B. Batch and column sorption of arsenic onto iron-impregnated biochar synthesized through hydrolysis. **Water Research**, v. 68, p. 206-216, 2015.

HUANG, J.; CAO, S.; XIA, T.; QIAN, Q.; LUO, C.; ZHU, R.; HUANG, T.; TANG, Y.; ZHANG, Z. Efficient MSPE based on MBCZ@DES composite coupled with LC-MS/MS for determining methcathinone in water and visualization mechanism study by density functional theory calculation. **Microchemical Journal**, v. 213, 113653, 2025.

HUANG, Y.; PENG, J.; HUANG, X. One-pot preparation of magnetic carbon adsorbent derived from pomelo peel for magnetic solid-phase extraction of pollutants in environmental waters. **Journal of Chromatography A**, v.1546, p. 28-35, 2018.

HUSSAIN, C. M.; HUSSAIN, C. G.; KEÇILI, R. White analytical chemistry approaches for analytical and bioanalytical techniques: Applications and challenges. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, v. 159, 116905, 2023.

IBGE. **Indicadores de desenvolvimento sustentável: Brasil: 2015**. Rio de Janeiro: IBGE, 2015

ICH: **Validation of Analytical Procedures: Text and Methodology**, in Q2(R1). ICH Harmonised Tripartite Guideline: London, 2005.

IGHALO, J. O.; ADENUYI, A. G.; ADELODUN, A. A. Recent advances on the adsorption of herbicides and pesticides from polluted waters: Performance evaluation via physical attributes. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 93, p. 117-137, 2021.

INMETRO (Instituto Nacional de Metrologia). **Orientação sobre validação de Métodos Analíticos**. Rio de Janeiro: INMETRO, 2020.

ISLAS, G.; ILBARRA, I. S.; HERNANDEZ P.; MIRANDA, J. M.; CEPEDA, A. Dispersive Solid Phase Extraction for the Analysis of Veterinary Drugs Applied to Food Samples: A Review. **International Journal of Analytical Chemistry**, v. 2, p. 1-16, 2017.

JAMAL, P.; OLORUNNISOLA, K. S.; ALAM, M. Z. Bio-valorization potential of banana peels (*musa sapientum*): an overview. **Asian Journal of Biotechnology**, v. 4, n. 1, p. 1-14, 2012.

JARDIM, I. C. S. F. Extração em fase sólida: fundamentos teóricos e novas estratégias para preparação de fases sólidas. **Scientia Chromatographica**, v. 2, n. 1, p. 13-25, 2010.

JEDYNAK, K.; CHARMAS, B. Adsorption properties of biochars obtained by KOH activation. **Adsorption**, v. 30, p. 167-183, 2024.

JEIRANI, Z.; NIU, C. H.; SOLTAN, J. Adsorption of emerging pollutants on activated carbon. **Reviews in Chemical Engineering**, v. 33, n. 5, p. 491-522, 2017.

JIA, R.; ZHANG, Y.; LI, S.; WANG, J.; KANG, J.; XU, Q.; YE, H. Magnetic adsorbents for removal of bisphenol A: Design strategies of materials and adsorption mechanisms. **Chemosphere**, v. 368, p. 143790, 2024.

JIANG, H.; YAN, Z.; ZHAO, Y.; HU, X.; LIAN, H. Zincon-immobilized silica-coated magnetic Fe₃O₄ nanoparticles for solid-phase extraction and determination of trace lead in natural and drinking waters by graphite furnace atomic absorption spectrometry. **Talanta**, v. 94, p. 251-256, 2012.

JIANG, L.; HUANG, T.; FENG, S.; WANG, J. Zirconium (IV) functionalized magnetic nanocomposites for extraction of organophosphorus pesticides from environmental water samples. **Journal of Chromatography A**, v. 1456, p. 40-57, 2016.

JIANG, T.; LIANG, Y.; HE, Y.; WANG, Q. Activated carbon/NiFe₂O₄ magnetic composite: A magnetic adsorbent for the adsorption of methyl orange. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 3, p. 1740-1751, 2015.

JIAO, C.; LI, M. MA R.; WANG, C.; WU, Q.; WNAG, Z. Preparation of a Co-doped hierarchically porous carbon from Co/ZnZIF: An efficient adsorbent for the extraction of triazine herbicides from environment water and white gourd samples. **Talanta**, v. 152, p. 321-328, 2016.

JJAGWE, J.; OLUPOT, P. W.; MENYA, E.; KALIBBALA, H. M. Synthesis and application of Granular activated carbon from biomass waste materials for water treatment: A review. **Journal of Bioresources and Bioproducts**, v. 6, p. 596-602, 2021.

JUBB, A. M.; ALLEN, H. C. Vibrational Spectroscopic Characterization of Hematite, Maghemite, and Magnetite Thin Films Produced by Vapor Deposition. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 2, n. 10, p.2804-2812, 2010.

KABIRI, S.; MONAGHAN, C. L.; NAVARO, D.; MCLAUGHLIN, J. Hydrophobic interaction is the dominant mechanism of zwitterionic PFAS adsorption to carbon-based sorptive materials in water and soil. **Environmental Science Water Research & Technology**, v. 10, n. 2, p. 420–430, 2023.

KAH, M.; SIGMUND, G.; XIAO, F.; HOFMANN, T. Sorption of ionizable and ionic organic compounds to biochar, activated carbon and other carbonaceous materials. **Water Research**, v. 124, p. 673-692, 2017.

KALABOKA, M.; SAKKAS, V. Magnetic solid-phase extraction based on silica and graphene materials for sensitive analysis of emerging contaminants in wastewater with the aid of UHPLC-Orbitrap-MS. **Molecules**, v. 28, 2277, p. 1-24, 2023.

KAMSONLIAN S.; SURESH, S.; MAJMDER, C. B.; CHAND, S. Characterization of banana and orange peels: biosorption mechanism. **International Journal of Science Technology & Management**, v. 2, n. 4, 2229-6646, 2011.

KHARAZMI, F.; HOSSEINI, F. S.; HOMEIRA, E. Polyvinyl alcohol/citric acid/ β -cyclodextrin/CuONP composite nanofibers as an effective and green absorbent for the simultaneous extraction of three antidepressant drugs in biological fluids prior to GC-FID analysis. *Microchimica Acta*, v. 190, n. 6, 2023.

KHEZELI, T.; DANESHFAR, A. Development of dispersive micro-solid phase extraction based on micro and nano sorbents. **Trends in Analytical Chemistry**, v. 89, p. 99-118, 2017.

KHOSHAKHLAGH, A. H.; BEYGZADEH, M.; GOLBABAEI, F.; CARRASCO-MARÍN, F.; SHAHTAHERI, S. J. (2020). Optimization of adsorption parameters of activated carbon modified with the oxidizing agent on adsorptive removal of toluene using response surface methodology. **Journal of Dispersion Science and Technology**, v. 42, n.14, p. 2101–2115, 2020.

KOCHAR, A.; AL-JUBOORI, R. A.; HILAL, N. Estrone removal from water through adsorption: A critical review of a decade of research. **Journal of Water Process Engineering**, v. 71, 107147, 2025.

KOZAK, O. Fabrication of in situ magnetic activated carbon by co-pyrolysis of sucrose with waste red mud for removal of Cr(VI) from waters. **Environmental Technology & Innovation**, v. 24, 101856, 2021.

KRA, D. O.; ALLOU, N. B.; ATHEBA, P.; DROGUI, P.; TROKOUREY, A., Preparation and Characterization of Activated Carbon Based on Wood (*Acacia auriculeaformis*, Côte d'Ivoire). **Journal of Encapsulation and Adsorption Sciences**, v. 9, n. 02, p. 63–82, 2019.

KRAVOS, A.; PROSEN, H. Exploration of novel solid-phase extraction modes for analysis of multiclass emerging contaminants. **Analytica Chimica Acta**, v. 1319, p. 342955–342955, 2024.

KUMAR, M.; UPADHYAY, S. N.; MISHRA, P. K. A comparative study of thermochemical characteristics of lignocellulosic biomasses. **Bioresource Technology Reports**, v. 8, 100186, 2019.

KUMAR, R. M.; SINGH, B.; ACHARYA, B. A comprehensive review on activated carbon from pyrolysis of lignocellulosic biomass: An application for energy and the environment. **Carbon Resources Conversion**, v. 7, n. 4, p. 100228–100228, 2024.

KWIATKOWSKI, M.; FIERRO, V.; CELZARD, A. Confrontation of various adsorption models for assessing the porous structure of activated carbons. **Adsorption**, v. 25, p. 1673-1682, 2019.

KWIECINSKA, B.; PUSZ, S.; VALENTINE, B. J. Application of electron microscopy TEM and SEM for analysis of coals, organic-rich shales and carbonaceous matter. **International Journal of Coal Geology**, v. 211, 103203, 2019.

LAGERGREN, S.; About the theory of so-called adsorption of soluble substances, *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens Handlingar*, v. 24, p. 1-39, 1898.

LAMAGA, P. L. M.; ANGUILE, J. J.; BISSIELOU, C.; BOURAIMA, A.; NDONG, A. N. M. M.; KOUOTOU, D.; MBADCAM, J. K. Preparation and characterization of activated carbons from asparagus palm (*Iaccosperma robustum*) bark by chemical activation with H₃PO₄ and KOH. **American Journal of Analytical Chemistry**, v. 14, n. 2, 2023.

LAWAL, A.; ABDULA'UF, L. B. Mobile Phase Selection by Optimization for the Determination of Multiple Pesticides Using Liquid Chromatography-Tandem Mass Spectrometry. *In*: MENDES, K. F.; SOUSA, R. N.; MIELKE, K. C. **Biodegradation Technology of Organic and Inorganic Pollutants**. IntechOpen; 2022.

LEE, C. C.; JIANG L. Y.; KUO Y.; HSIEH C. Y.; CHEN C. S.; TIEN C. J. O papel potencial dos parâmetros de qualidade da água na ocorrência de nonilfenol e bisfenol A e identificação de suas fontes de descarga nos ecossistemas fluviais. **Quimosfera**, v. 91, p.904-911, 2013.

LEE, J.; WALKER, H. W. Effect of Process Variables and Natural Organic Matter on Removal of Microcystin-LR by PAC-UF. **Environmental Science & Technology**, v.40, p. 7336-7342, 2006.

LEE, J. S.; CHA, J. M.; YOON, H. Y.; LEE, J.; KIM, Y. K.; Magnetic multi-granule nanoclusters: A model system that exhibits universal size effect of magnetic coercivity. **Scientific Reports**, v. 5, n. 12135, p. 1-7, 2015.

LEE, S.; KIM, N.; PARK, D. Insights into the adsorption performance of emerging contaminants on granular activated carbon. **Separations**, v. 10, n. 501, p. 1-14, 2023.

LEMINE, O. M. OMRI, K.; ZHANG, B.; EL MIR, L.; SJIEDDINE, M.; ALYAMANI, A.; BOUOUDINA, M. Sol-gel synthesis of 8 nm magnetite (Fe₃O₄) nanoparticles and their magnetic properties. **Superlattices and Microstructures**, v. 52, p. 793-799, 2012.

LENG, L.; XIONG, Q.; YANG, L.; LI, H.; ZHOU, Y.; ZHANG, W.; JIANG, S.; LI, H.; HUANG, H. An overview on engineering the surface area and porosity of biochar. **Science of the Total Environment**, v. 763, 144204, 2021.

LI, M.; JIAO, C.; YANG, X.; WANG, C.; WU, Q.; WANG, Z. Solid phase extraction of carbamate pesticides with banana peel derived hierarchical porous carbon prior to high performance liquid chromatography. **Analytical Methods**, v. 9, p. 593-599, 2017.

LI, N.; LIU, Y.; WANG, Y.; WANG, L.; LI, X. A novel role of various hydrogen bonds in adsorption, desorption and co-adsorption of PPCPs on corn straw-derived biochars. **The Science of The Total Environment**, v. 861, 160623, 2022.

LI, R.; WANG, Z.; GUO, J.; LI, Y.; ZHANG, H.; ZHU, J.; XIE, X. Enhanced adsorption of ciprofloxacin by KOH modified biochar derived from potato stems and leaves. **Water Science and Technology**, v. 77, n. 4, p. 1127–1136, 2017.

LI, X.; SHEN, X.; JIANG, W.; XI, Y.; LI, S. Comprehensive review of emerging contaminants: Detection technologies, environmental impact, and management strategies. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 278, p. 116420, 2024.

LI, W. *et al.* Mechanistic Insight into Lignin Slow Pyrolysis by Linking Pyrolysis Chemistry and Carbon Material Properties. **Sustainable Chemistry & Engineering**, v. 8, n. 42, p. 15854, 2020.

LI, Z.; DENG, L.; KINLOCH, I. A.; YOUNG, R. J. Raman spectroscopy of carbon materials and their composites: Graphene, nanotubes and fibres. **Progress in Materials Science**, v. 135, 101089, 2023a.

LI, Z.; YUANJUN, S.; GE, S.; ZHU, F.; YIN, F.; GU, L.; YANG, F.; HU, P.; CHEN, G.; WANG, K.; VOLINSKY, A. A. An Overview of Synthesis and Structural Regulation of Magnetic Nanomaterials Prepared by Chemical Coprecipitation. **Metals**, v. 13, n. 1, p. 152–152, 2023b.

LIANG, M.; HOU, X.; XIAN, Y.; WU, Y.; HU, J.; CHEN, R.; WANG, L.; HUANG, Y.; ZANHG, X. Banana-peel-derived magnetic porous carbon as effective adsorbent for the enrichment of six bisphenols from beverage and water samples. **Food Chemistry**, v. 376, 131948, 2022.

LILLO-RÓDENAS, M. A.; CAZORLAÁMORÓS, D.; LINARES-SOLANO A. Understanding chemical reactions between carbons and NaOH and KOH An insight into the chemical activation mechanism. **Carbon**, v. 41, p. 267–275, 2003.

LIM, H.; OH, Y.; SHIN, H. Determinação de N- nitrosodimetilamina e N-nitrosometiletilamina em substâncias medicamentosas e produtos de sartanos, metformina e ranitidina por precipitação e extração em fase sólida e cromatografia gasosa - espectrometria de massa em tandem. **Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis**, v. 189, 2020.

LISKA, I. Fifty years of solid-phase extraction in water analysis-historical development and overview. **Journal of Chromatography A**, v. 885, p. 3-16, 2000.

- LIU, Z.; WANG, J.; YANG, X.; WU, Q.; WANG, Z.; YANC, H. Green construction of hydroxyl-functionalized magnetic porous organic framework for effective extraction of triazine herbicides from environmental water and watermelon juice samples. **Analytica Chimica Acta**, v. 1260, p. 341222–341222, 2023.
- LONGCHAR, I. T.; UMDOR, R. S.; SHARMA, S.; SINHA, D. Synthesis, characterization, and adsorption applications of graphene oxide/activated carbon composites for emerging contaminants in water: A comprehensive review. **Inorganic Chemistry Communications**, v. 183, p. 115856, 2025.
- LUA, A. C.; LAU, F. Y.; GUO, J. Influence of pyrolysis conditions on pore development of oil-palm-shell activated carbons. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 76, p. 96-102, 2006.
- LUNA-LAMA, F.; MORALES, J.; CABALLERO, A. Biomass Porous Carbons Derived from Banana Peel Waste as Sustainable Anodes for Lithium-Ion Batteries. **Materials**, v. 14, 5995, 2021.
- LUO, Y.; GUO, W.; NGO, H. H.; NGHIEM, L. D.; HAI, F. I.; ZHANG, J.; WANG, X. C.; A review on the occurrence of micropollutants in the quatic environmental and their fate and removal during wastewater treatment. **Science of The Total Environment**, v. 473, p. 619-641, 2014.
- LV, M.; HUANG, H.; CHEN, H.; WANG, M.; CUI, P.; LI, Z.; MA, H.; CONG, S.; CAO, X.. Preparation of magnetic coconut clothing biochar for extracting neonicotinoid insecticides from environmental water samples. **Microchemical Journal**, v. 205, p. 111212–111212, 2024.
- MA, J.; JIANG, H. L.; KANG, F. S.; LIU, L.; WANG, X.; ZHAO, R. High-Performance enrichment and sensitive analysis of bisphenol and its analogues in water and milk using a novel Ni-Based cationic Metal-Organic framework. **Food Chemistry**, v. 441, p. 138267, 2024.
- MA, J.; JIANG, L.; WU, G.; XIA, Y.; LU, W.; LI, J.; CHEN, L. Determination of six sulfonylurea herbicides in environmental water samples by magnetic solid-phase extraction using multi-walled carbon nanotubes as adsorbents coupled with high-performance liquid chromatography. **Journal of Chromatography**, v. 1466, p. 12-20, 2016.
- MACHADO, M. G.; ORRUTÉA, J. F. G.; PANIS, C. Pesticides, Drinking Water and Cancer Risk: A Portrait of Paraná Southwest, Brazil. **Pollutants**, v. 4, n. 3, p. 302–315, 2024.
- MAHARJAN, J.; JHA, V. K. Activated carbon obtained from banana peels for the removal of As (III) from water. **Scientific World**, v. 15, n. 15, 2023.
- MAHPISHANIAN, S.; SERESHTI, H.; BAGHDADI, M. Superparamagnetic core–shells anchored onto graphene oxide grafted with phenylethyl amine as a nano-adsorbent for extraction and enrichment of organophosphorus pesticides from fruit, vegetable and water samples. **Journal of Chromatography A**, v. 1406, p. 48-58, 2015.
- MALIK, S.; POWELL, A. Electron microscopy of anionic surfactant-directed synthesis of magnetite nanoparticles. **Chemistry Journal of Moldova**, v. 11, n.1 p.69-73, 2016.

MANOUSHI, N.; ALAMPANOS, V.; PRIOVOLOS, I.; KABIR, A.; KENNETH, G. F.; ROSENBERG, E.; ZAAAACHARIADIS, G. A.; SAMANIDOU, V. F. Designing a moderately hydrophobic sol-gel monolithic Carbowax 20 M sorbent for the capsule phase microextraction of triazine herbicides from water samples prior to HPLC analysis. **Talanta**, v. 234, 122710, 2021.

MARTÍN-POZO L.; ALARCÓN-GOMEZ, B.; RODRÍGUEZ-GÓMEZ, R.; GARCÍA-CÓRCOLES, M. T.; ÇIPA, M.; ZAFRA-GÓMEZ, A. Analytical methods for the determination of emerging contaminants in sewage sludge samples. A review. **Talanta**, v. 192, p. 508-533, 2019.

MARTÍNEZ-PÉREZ-CEJUELA, H.; GIOFRIDDO, E.; CAMPÍNS-FALCÓ, P.; HERRERO-MARTÍNEZ, M.; ARMENTA, S. Green and sustainable evaluation of methods for sample treatment in drug analysis. **Green Analytical Chemistry**, v. 10, p. 100125, 2024.

MATHON, B.; CHOUBERT, J.; MIEGE, C.; COQUERY, M. A review of the photodegradability and transformation products of 13 pharmaceuticals and pesticides relevant to sewage polishing treatment. **Science of the Total Environment**, v. 551, p. 712-724, 2016.

MCKENZIE, K.; MOFFAT, C. F.; PETRIE, B. Multi-residue enantioselective determination of emerging drug contaminants in seawater by solid phase extraction and liquid chromatography tandem mass spectrometry. **Analytical Methods**, v. 12, 2881, 2020.

MEHRABI, F.; GHAEDI, M. Magnetic nanofluid based on green deep eutectic solvent for enrichment and determination of chloramphenicol in milk and chicken samples by highperformance liquid chromatography-ultraviolet: optimization of microextraction. **Journal of Chromatography A**, v. 1689, 463705, 2023.

MEI, M.; HUANG, X. Online analysis of five organic ultraviolet filters in environmental water samples using magnetism-enhanced monolith-based in-tube solid phase microextraction coupled with high-performance liquid chromatography. **Journal of Chromatography A**, v. 1525, p. 1-9, 2017.

MELLO, B. L.; THUE, P. S.; USAMA, A. H. M.; MACHADO, F. M.; SELIEM, F. M.; DEHMANI, Y.; DOS REIS, G. S.; SALAM, M. A.; KHAN, H.; SILVA, L. F.O.; LIMA, E. C. Adsorption of 4-bromophenol from simulated wastewater using magnetic carbon-based composites: Kinetics, equilibrium, thermodynamics, and density functional theory analysis. **Journal of Water Process Engineering**, v. 76, p. 108250, 2025.

MERLO, F.; SPELTINI, A.; PROFUMO, A. Greenness of extraction procedures involving biochar-based sorbents for organic compounds. **Advances in Sample Preparation**, v. 15, p. 100203, 2025.

MI, Y.; JIA, C.; LIN, X.; LIU, X.; ZHANG, S.; ZHOU, W.; GAO, H.; LU, R. Dispersive solid-phase extractions based on β -cyclodextrin grafted hyperbranched polymers for determinations of pyrethroids in environmental water samples. **Microchemical Journal**, v. 150, p. 1-7, 2019.

MOHAMMADI, A.; ALLOUSS, D.; VOSOUGHI, M.; DARGAHI, A.; MOHARRAMI, Synthesis of magnetic Fe₃O₄/activated carbon prepared from banana peel (BPAC@Fe₃O₄)

and salvia seed (SSAC@Fe₃O₄) and applications in the adsorption of Basic Blue 41 textile dye from aqueous solutions. **Applied Water Science**, v. 12, n. 88, p. 1-11, 2022.

MOHD, N. I.GOPAL, K.; RAOOV, M.; MOHAMAD, S.; YAHAYA, N.; LIM, V.; ZAIN, N.N. M. Evaluation of a magnetic activated charcoal modified with non-ionic silicone surfactant as a new magnetic solid phase extraction sorbent with triazine herbicides as model compounds in selected milk and rice samples. **Talanta**, v. 196, p. 217-225, 2019.

MOLINA-LOPEZ, A. M.; BUJALANCE, F. B.; AYALA-SOLDADO, N. A.; MORA-MEDINA, R.; LORA-BENITEZ, A.; MOYANO-SALVAGO, R. An Overview of the Health Effects of Bisphenol A from a One Health Perspective. **Animals**, v. 13, n.15, p.1-20, 2023.

MONTONE, C. M.; MONETA, B. G.; AITA, S. E.; AULENTA, F.; CAVALIERE, C.; CERRATO, A.; FAZI S.; LAGANÀ; PAOLINI, V.; PETRACCHINI, F.; PIOVESANA, S.; CAPRIOOTTI, A. L. Untargeted analysis of contaminants in river water samples: Comparison between two different sorbents for solid-phase extraction followed by liquid chromatography-high-resolution mass spectrometry determination. **Microchemical Journal**, v. 172, 106979, 2022.

MOOSAVI, S., LAI, C. W.; GAN, S.; ZAMIRI, G.; JOHAN, M. R. Application of Efficient Magnetic Particles and Activated Carbon for Dye Removal from Wastewater. **ACS Omega**, v. 5, n. 33, p. 20684–20697, 2020.

MÖREÉ, G.; LEIJON, M. Review of Hysteresis Models for Magnetic Materials. **Energies**, v. 16, n. 3908, 2023.

MOSTAFA, A.; SHAABAN, H.; ALQARNI, A.; AL-ANSARI, R.; ALRASHIDI, A.; AL-SULTAN, F.; ALSULAIMAN, M.; ALSAIF, F.; AGA, O. Multi-class determination of pharmaceuticals as emerging contaminants in wastewater from Eastern Province, Saudi Arabia using eco-friendly SPE-UHPLC-MS/MS: Occurrence, removal and environmental risk assessment. **Microchemical Journal**, v. 187, 108453, 2023.

MPUPA, A.; Nqombolo, A.; Mizaikoff, B.; Nomngongo, P.N. Beta-Cyclodextrin-Decorated Magnetic Activated Carbon as a Sorbent for Extraction and Enrichment of Steroid Hormones (Estrone, β -Estradiol, Hydrocortisone and Progesterone) for Liquid Chromatographic Analysis. **Molecules**, v. 27, n. 248, p. 1-17, 2022.

NANDA, R. R.; SHARMA, J.; CHAND S.; ADDAGADA, L.; ROUT, P. R. Biosensing contaminants of emerging concerns: A technological leap in emerging contaminant detection. **Current Opinion in Environmental Science & Health**, v. 47, 2025, 100649, 2025.

NANDI, R.; JHA, M. K.; GUCHHAIT, S. K.; SUTRADHAR, D.; YADAV, S. Impact of KOH activation on rice husk derived porous activated carbon for carbon capture at flue gas alike temperatures with high CO₂/N₂ selectivity. **ACS Omega**, v. 8, n. 5, p. 4802-4812, 2023.

NAQVI, S. R.; ALI, I.; NASIR, S.; AMMAR, S. A.; TQVI, A. A.; CHEN, W. Assessment of agro-industrial residues for bioenergy potential by investigating thermo-kinetic behavior in a slow pyrolysis process. **Fuel**, v. 278, 118259, 2020.

NARENDERAN, S. T.; MEYYANATHAN, S. N.; BABU, B. Review of pesticide residue analysis in fruits and vegetables. Pre-treatment, extraction and detection techniques. **Food Research International**, v. 133, p. 1-10, 2020.

NASCIMENTO, V. X.; SCNORR, C.; LUTKR, S. F.; SILVA, M. A. F.; MACHADO, F. M.; THUR, P. S.; LIMA, E. C.; VIEILLARD, J.; SILVA, L. F. O.; DOTTO, G. L. Adsorptive Features of Magnetic Activated Carbons Prepared by a One-Step Process towards Brilliant Blue Dye. **Molecules**, v. 28, n. 4, 2023.

NASIRI, M.; AHMADZADEH, H.; AMIRI, A.; Sample preparation and extraction methods for pesticides in aquatic environments: A review. **Trends in Analytical Chemistry**, v. 123, n. 115772, p. 1-23, 2020.

NCUBE, S.; MEDIKIZALA, L.; CUKROWSKA, E.; CHIMUKA, L. Recent advances in the adsorbents for isolation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) from environmental sample solutions. **Trends in Analytical Chemistry**, v. 99, p. 101-116, 2018.

NEME, I.; GONFA, G.; MASI, C. Activated carbon from biomass precursors using phosphoric acid: A review. **Helyon**, v. 8, e11940, 2022.

NÉMETH, Z.; Z, FODOR, I; MOLNÁR, É; SVIGRUHA, R.; ELEKES, K; VERTES, A.; SCHIMIDT, J.; PIRGER, Z. An improved and validated solid-phase extraction and liquid chromatography-coupled mass spectrometry method for the simultaneous analysis of organic UV-filtering compounds in surface waters. **Microchemical Journal**, v. 218, 115462, 2025.

NGANKAN, E.S.; DAI-YANG, L.; DEBINA, B.; BAÇAOU, A.; YAACOUBI, A.; RAHMAN, A.N. Preparation and Characterization of Magnetic Banana Peels Biochar for Fenton Degradation of Methylene Blue. **Materials Sciences and Applications**, v. 11, p. 382-400, 2020.

NGUYEN, T.-B.; TRUONG, Q. M.; CHEN, C. W.; CHEN, W. H.; DI DONG, C. Pyrolysis of marine algae for biochar production for adsorption of Ciprofloxacin from aqueous solutions. **Bioresource Technology**, v. 351, 127043, 2022.

NICULESCU, A.; CHIRCOV, C.; GRUMEZESCU, M. Magnetite nanoparticles: Synthesis methods – A comparative review. **Methods**, v. 199, p. 16-27, 2022.

NIKOLAOU, A. Pharmaceuticals and related compounds as emerging pollutants in water: analytical aspects. **Global NEST**, v. 15, n. 1, p. 1-12, 2013.

NINH, P. T. T.; TUYEN, T. N.; DAT, N. D.; NGUYE, M. L.; DONG, N. T.; CHAO, H.; TRAN, H. N. Two-stage preparation of highly mesoporous carbon for super-adsorption of paracetamol and tetracycline in water: Important contribution of pore filling and π - π interaction. **Environmental Research**, v. 218, 114927, 2023.

NOGUERA-OVIEDO, K.; AGA, D. S. Lessons learned from more than two decades of research on emerging contaminants in the environment. **Journal of Hazardous Materials**, v. 316, p. 242-251, 2016.

NOVÁKOVÁ, L.; VLČKOVÁ, H. A review of current trends and advances in modern bio-analytical methods: Chromatography and sample preparation. **Analytica Chimica Acta**, v. 656, n. 1-2, p. 8-35, 2009.

ODEHNALOVÁ, K.; PRIBILOVÁ, P.; ZEZULKA, S.; MARSALEK, B. The Material Matters: Sorption/Desorption Study of Selected Estrogens on Common Tubing or Sampling Materials Used in Water Sampling, Handling, Analysis or Treatment Technologies. **Applied Sciences**, v. 13, n. 5, 3328, 2023.

OGINNI, O.; SINGH, K.; OPORTO, G.; DAWSAN-ANDOH, B.; MCDONALD, L.; SABOLSKY, E. Influence of one-step and two-step KOH activation on activated carbon characteristics. **Bioresource Technology Reports**, v. 7, 100266, 2019.

OLADIPO, A. A.; AHAKA, E. O.; GAZU, M. High adsorptive potential of calcined magnetic biochar derived from banana peels for Cu^{2+} , Hg^{2+} , and Zn^{2+} ions removal in single and ternary systems. **Environmental Science and Pollution Research**, v.26, p. 31887–31899, 2019.

OLORUNDARE, O. F.; MSAGATI, T. A. M.; KRAUSE, R. W. M.; OKONKWO, J. K.; MAMBA, B. B. Preparation and use of maize tassels activated carbon for the adsorption of phenolic compounds in environmental waste water samples. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 22, p. 5780-5792, 2015.

ORTIZ, M. C.; SARABIA, L. A.; HERRERO, A.; REGUERA, C.; SANLLORENTE, S.; ARCE, M. M.; VALENCIA, O.; RUIZ, S.; SANCHEZ, M. S. Partial least squares model inversion in the chromatographic determination of triazines in water. **Microchemical Journal**, v. 164, 105971, 2021.

PADRÓN, M. E. T.; AFONSO-OLIVARES, C.; SOSA-FERRERA, Z.; SANTANA-RODRÍGUES, J. J. Microextraction techniques coupled to liquid chromatography with mass spectrometry for the determination of organic micropollutants in environmental water samples. **Molecules**, v. 19, p. 10320-10349, 2014.

PAL, S.; YADAV, D. K.; UMA, S. NAGARAJAN, R. Enhanced surface adsorption of Congo red dye by the metastable $\alpha\text{-LiAlO}_2$ over $\text{LiAl}_2(\text{OH})_7\cdot 2\text{H}_2\text{O}$. **Solid State Sciences**, v. 120, 106724, 2021.

PAUL, S.; SELVASEMBIAN, R. Potential of pyrolyzed and co-pyrolyzed biomass-derived biochar for the removal of ciprofloxacin. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 186, 106884, 2025.

PELLENZ, L.; OLIVEIRA, C. R. S.; SILVA JÚNIOR, A. H.; SILVA, L. J. S.; SILVA, L.; SOUZA, A. A.; SOUZA, S. M. A. G. U.; BORBA, F. H.; SILVA, A. A comprehensive guide for characterization of adsorbent materials. **Separation and Purification Technology**, v. 305, n. 15, 1224335, 2023.

PENA-PEREIRA, F.; TOBISZEWSKI, M.; WOJCIECH, W.; PSILLAKIS, E.. A Tutorial on AGREEprep an Analytical Greenness Metric for Sample Preparation. **Advances in Sample Preparation**, v. 3, 100025, 2022.

PENA-PEREIRA, F.; WOJNOWSKI, W.; TOBISZEWSKI, M. AGREE – Analytical GREENness Metric Approach and Software. **Analytical Chemistry**, v. 92, n. 14, p. 10076–10082, 2020.

PEREIRA, M. P. V. S.; RIBEIRO, I. S.; DA SILVA, A. R.V.; SILVA, J. P. P.; AQUINO, W. C. P.; LOPES JÚNIOR, C. A. L. Sample preparation for environmental monitoring under the perspective of white analytical chemistry: Green, sustainable and, effective. **Microchemical Journal**, v. 215, 114444, 2025.

PÉREZ, R. A.; ALBERO, B. Ultrasound-assisted extraction methods for the determination of organic contaminants in solid and liquid samples. **Trends in Analytical Chemistry**, v. 166, 117204, 2023.

PÉREZ-FERNÁNDEZ, V.; ROCCA, L. TOMAI, P.; FANALI, S.; GENTILI, A. Recent advancements and future trends in environmental analysis: Sample preparation, liquid chromatography and mass spectrometry. **Analytica Chimica Acta**, v. 983, p. 9-41, 2017.

PERIS-PASTOR, G.; AZORÍN, C.; GRAU, J.; BENEDÉ, J. L.; CHISVERT, A. Miniaturization as a smart strategy to achieve greener sample preparation approaches: A view through greenness assessment. **Trends in Analytical Chemistry**, v. 170, 117434, 2024.

PETROVA, T. M.; FACHIKOV, L.; HRISTOV, J. The magnetite as adsorbent for some hazardous species from aqueous solutions: a review. **International Review of Chemical Engineering**, v. 3 n. 2, p. 134-152, 2011.

PETROVIĆ, J.; ERCEGOVIC, M.; SIMIC, M.; KOPRIVICA, M.; DIMITRIJEVIC, J.; JOVANOVIĆ, A.; PANTIC, J. J. Hydrothermal Carbonization of Waste Biomass: A Review of Hydrochar Preparation and Environmental Application. **Processes**, v. 12, n. 1, p. 207–207, 18. 2024.

PETROVIĆ, M.; FARRÉ, M.; ALDA, M. L.; PEREZ, S.; POSTIGO, C.; KÖCK, M.; RADJENOVIC, J.; GROS M.; BARCELO, D. Recent trends in the liquid chromatography–mass spectrometry analysis of organic contaminants in environmental samples. **Journal of Chromatography A**, v. 1217, n. 25, 2010.

PHILLIPS, J. P.; YAZDANI, S.; HIGHLAND, W.; CHENG, R. H. A High Sensitivity Custom-Built Vibrating Sample Magnetometer. **Magnetochemistry**, v. 8, n. 8, p. 84, 2022.

PHOTHONG, K.; TANGSATHIKULCHAI, C.; LAWTAE, P. The Analysis of Pore Development and Formation of Surface Functional Groups in Bamboo-Based Activated Carbon during. **Molecules**, v.26. n. 5641, p. 1-26, 2021.

PICÓ, Y.; FERNÁNDEZ, M.; RUIZ, M. J.; FONT, G. Current trends in solid-phase-based extraction techniques for the determination of pesticides in food and environment. **Biomedical and Biophysical Methods**, v. 70, p. 117-131, 2007.

PLAZINSKI, W.; RUDZINSKI, W.; PLAZINSKA, A. Theoretical models of sorption kinetics including a surface reaction mechanism: A review. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 152, p. 2-13, 2009.

PLOTKA-WASYLKA, J.; SZCZEPANKA, N.; LA GUARDIA, M.; NAMIESNIK, J. Modern trends in solid phase extraction: New sorbent media. **Trends in Analytical Chemistry**, v. 77, p. 23-43, 2016.

PPDB, **Pesticide Properties Data Base. University of Hertfordshire**. Disponível em: <<http://sitem.herts.ac.uk/aeru/ppdb/en/Reports/27.htm>> Acesso em: 18 mai. 2024.

PRAHAS, D.; KARTIKA, Y.; INDRSWATI, N.; ISMADJI, S. Activated carbon from jackfruit peel waste by H₃PO₄ chemical activation: Pore structure and surface chemistry characterization. **Chemical Engineering Journal**, v. 140, p. 322-42, 2008.

PREMCHAND, P.; DEMICHELIS, F.; CHIARAMONTI, D.; BENSALD, S.; FINO, D. Biochar production from slow pyrolysis of biomass under CO₂ atmosphere: A review on the effect of CO₂ medium on biochar production, characterisation, and environmental applications. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 11, n. 3, p. 110009, 2023.

PROKIĆ, D.; VUKCEVIC, M.; MITROVIC, A. M. M.; KALIJADIS, A.; JANKOVIC-CASTVAN, I.; ĐURKIĆ, T. Adsorption of estrone, 17 β -estradiol, and 17 α -ethinylestradiol from water onto modified multi-walled carbon nanotubes, carbon cryogel, and carbonized hydrothermal carbon. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 29, n. 3, p. 4431–4445, 2021.

QIU, B.; SHAO, Q.; SHI, J.; YANG, C.; CHU, H. Application of biochar for the adsorption of organic pollutants from wastewater: Modification strategies, mechanisms and challenges. **Separation and Purification Technology**, v. 300, 121925, 2022.

QUEIROZ, S. C. N.; COLLINS, C. H. JARDIM, C. S. F. Métodos de extração e/ou concentração de compostos encontrados em fluidos biológicos para posterior determinação cromatográfica. **Química Nova**, v. 24, n. 1, p. 68-76, 2001.

QURESHI, U. A.; HAMEED, B. H.; AHMED, M. J. Adsorption of endocrine disrupting compounds and other emerging contaminants using lignocellulosic biomass-derived porous carbons: A review. **Journal of Water Process Engineering**, v. 38, 101380, 2020.

RAHMAN, M. M.; ARA, M. G.; ALIM, M. A.; UDDIN, M. S.; NAJDA, A.; ALBADRANI, G. M.; SAYED, A. A.; MOUSA, S. A. ABDEL-DAIM, M. M. Mesoporous carbon: a versatile material for scientific applications. **Molecular**, v. 22, n. 4498, 2021.

RAI, P.; SINGH, K. P. Valorization of Poly (ethylene) terephthalate (PET) wastes into magnetic carbon for adsorption of antibiotic from water: Characterization and application. **Journal of Environmental Management**, v. 207, p. 249-251, 2018.

RANI, L.; THAPA, K.; KANOJIA, N.; SHARMA, N. SINGH S.; GREWAL, A. S.; SRIVASTAV, A. L.; KAUSHAI, J. “An extensive review on the consequences of chemical pesticides on human health and environment”. **Journal of Cleaner Production**, v. 284, 124657, 2021.

RASHEED, T.; BILAL, M.; NABEEL, F.; ADEEL, M.; IQBAL, H. M. N. Environmentally-related contaminants of high concern: Potential sources and analytical modalities for detection, quantification, and treatment. **Environment International**, v. 122, p. 52-66, 2019.

RATHEE, V.; DUBEY, A. K. Effect of pesticides on human health. **Journal of Forensic Science & Criminology**, v. 11, n. 1, 2023.

REIS FILHO, R.W.; ARAUJO, J.C.; VIEIRA, E. M. Hormônios sexuais estrógenos: contaminantes bioativos. **Química Nova**, v. 29, n. 4, 2006.

RENGGA, W. D.; SCUBSAI, A.; RODDCCHA, S.; AZIZAH, S. Y. N.; ROSADA, D. F. Kinetic study of adsorption carboxylic acids of used cooking oil using mesoporous active carbon. **Earth and Environmental Science**, v. 700, 012035, 2021.

ROCHA, L. S.; PEREIRA, D.; SOUSA, E.; OTERO, M.; ESTEVES, V. C. Recent advances on the development and application of magnetic activated carbon and char for the removal of pharmaceutical compounds from waters: A review. **Science of the Total Environment**, v. 718, 137272, 2020.

RODRIGUES, L. C.; COSTA, J. L.; DÉBORA ZORRÓN BERLINCK BERLINCK. Use of solid phase microextraction in tips (SPME-Tips) for analysis of cocaine and biotransformation products in oral fluid by liquid chromatography tandem mass spectrometry (LC-MS/MS). **Annales de Toxicologie Analytique**, v. 34, n. 3, S160, 2022.

RODRIGUES, S. C.; SILVA, M. C.; TORRES, J. A.; BIANCHI, M. L. Use of Magnetic Activated Carbon in a Solid Phase Extraction Procedure for Analysis of 2,4-dichlorophenol in Water Samples. **Water Air Soil Pollut**, v. 231, n. 294, p. 1-13, 2020.

RODRIGUEZ, J. A.; IBARRA, I. S.; MIRANDA, J. M.; BARRADO, E.; SANTOS, E. M. Magnetic solid phase extraction based on fullerene and activated carbon adsorbents for determination of azo dyes in water samples by capillary electrophoresis. **Analytical Methods**, v. 8, p. 8466-8473, 2016.

ROJALIN, T.; KURLI, L.; LAAKSONEN, T.; VIITALA, T.; KOSTAMOVAARA, J.; GORDON, K. C.; GALVIS, L.; WACHSMANN-HOGIU, S.; SATRACHEN, C. J.; YLIPERTTULA, M. Fluorescence-suppressed time-resolved Raman spectroscopy of pharmaceuticals using complementary metal-oxide semiconductor (CMOS) single-photon avalanche diode (SPAD) detector. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 408, p. 761-774, 2016.

ROMÁN, S.; VALENTE NABAIS, J. M.; LEDESMA, B.; GONZÁLEZ, J. F.; LAGINHAS, C.; TITIRICI, M. M. Production of low-cost adsorbents with tunable surface chemistry by conjunction of hydrothermal carbonization and activation processes. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 165, p. 127-133, 2013.

RONG, X.; XIE, M.; KONG, L.; NATARAJAN, V.; MA, L.; ZHAN, J. The magnetic biochar derived from banana peels as a persulfate activator for organic contaminants degradation. **Chemical Engineering Journal**, v. 372, p. 294-303 2019.

RUBIO-VARGAS; D. Á., RIBEIRO C. A.; NETO FILIPAK, F.; CORDEIRO, A. L.; CESTARI, M. M.; de SOUZA, A.C.; MARTINS, A. C.; da SILVA, C. P.; CAMPOS, S. X.; GARCIA, J. R. E.; PRODICIMO, M. M. Exposure to pollutants present in Iguazu River Southern Brazil affect the health of *Oreochromis niloticus* (Linnaeus, 1758): Assessment

histological, genotoxic and biochemical. **Environmental Toxicology and Pharmacology**, v. 87, p. 103682, 2021.

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

SAJID, M.; ALGREIBY, A. A.; ALREBDI, G. S.; ALLUHAYB, A. H. Recent advances in biomass-based sorbents for the extraction of analytes in environmental, food, and biological samples. **Tr AC Trends in Analytical Chemistry**, v. 192, 118377, 2025.

SALVATIERRA-STAMP, V.; MUÑIZ-VALENCIA, R.; JURADO, J. M.; CEBALLOS-MAGAÑA, S. G. Hollow fiber liquid phase microextraction combined with liquid chromatography-tandem mass spectrometry for the analysis of emerging contaminants in water samples. **Microchemical Journal**, v. 140, p. 87-95, 2018.

SAMGHOULI, N.; BENCHEIKH, I.; AZOULAY, K.; JANSSON, S.; EL HAJJAJI, S. Mechanistic and reactional activation study of carbons destined for emerging pharmaceutical pollutant adsorption. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 197, n. 3, p. 259–265, 2025.

SANCHES, J. M. The inadequate use of the determination coefficient in analytical calibrations: How other parameters can assess the goodness-of-fit more adequately. **Journal of Separation Science**, v. 44, p. 4431-4441, 2021.

SANKARANARAYANAN, S.; LAKSHMI, D. S.; VIVEKANANDHAN, S.; NGAMCHARUSSRIVICHAI, C. Biocarbons as emerging and sustainable hydrophobic/oleophilic sorbent materials for oil/water separation. **Sustainable Materials and Technologies**, v. 28, e00268, 2021.

SANTANA, G. P.; RAMOS, A. M.; FABRIS, J. D. An adapted magnetite synthesis strategy. **Química Nova**, v. 31, n. 2, p. 430-432, 2008.

SANTOS, D.; MOREIRA, W.; ARAÚJO, T.; BERNARDO, M.; FONSECA, I.; OSTROSKI, I.; BARROS, M. A. Removal of Emerging Contaminants from Water by Using Carbon Materials Derived from Tingui Shells. **Separations**, v. 11, n. 7, p. 215–215, 2024.

SCHEER, H. Diode array detection in liquid chromatography. **Methods in Enzymology**, p. 749–758, 1995.

SEKIRIFA, M.L., HADJ-MAHAMMED, M., PALLIER, S.; BAAMEUR, L.; RICHARD, D., AL-DUJAILI, A. Preparation and characterization of an activated carbon from a date stones variety by physical activation with carbon dioxide, **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 99, p. 155-160, 2013.

SELMİ, T.; GENTIL, S.; FIERRO, V.; CELZARD, A. Key factors in the selection, functionalization and regeneration of activated carbon for the removal of the most common micropollutants in drinking water. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 12, n. 4, p. 113105, 2024.

SELWE, K. P.; THOM, J. P. R.; DESROUSSEAUX, A. O. S.; DESSENT, C. E. H.; SALLACH, B. Emerging contaminant exposure to aquatic systems in the Southern African

Development Community. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v. 41, n. 2, p. 382–395, 2022.

SENGANE, M. V.; SIHLAHLA, M.; NOMNGONGO, P. N.; MKETO, N. Application of deep eutectic solvent based dispersive liquid–liquid microextraction method followed by HPLC-DAD for quantification of selected neonicotinoid pesticides in vegetable oils. **Microchemical Journal**, v. 207, 111984, 2024.

SERNA-JIMÉNEZ, J. A.; LUNA-LAMA, F.; CABALLERO, A.; MARTIN, M. A.; CHICA, A. F.; SILES, J. A. Valorisation of banana peel waste as a precursor material for different renewable energy systems. **Biomass and Bioenergy**, v. 155, 106279, 2021.

SHAN, D.; DENG, S.; ZHAO, T.; WANG, B.; WNAG, Y.; HUANG, J.; YU, G.; WINGLEE, J.; WIESNER, M. R. Preparation of ultrafine magnetic biochar and activated carbon for pharmaceutical adsorption and subsequent degradation by ball milling. **Journal of Hazardous Materials**, v. 305, p. 156-163, 2016.

SHARMA, Y. C. Optimization of parameters for adsorption of methylene blue on a low-cost activated carbon. **Journal of Chemical & Engineering**, v. 55, p. 435-439, 2010.

SHIN, J.; KWAK, J.; LEE, Y.; KIM, S.; CHOI, M.; BAE, S.; LEE, S. PARK, Y.; CHON, K. Competitive adsorption of pharmaceuticals in lake water and wastewater effluent by pristine and NaOH-activated biochars from spent coffee wastes: Contribution of hydrophobic and π - π interactions. **Environmental Pollution**, v. 270, p. 116244, 2021.

SHULGA, Y. M.; KABACHKOV, E. N.; KOREPANOV, V. I.; KHODOS, I. I.; KOVALEV, D. Y.; MALEZHNIK, A. V.; TKACHEV, A. G.; GUTSEV, G. The concentration of C(sp³) atoms and properties of an activated carbon with over 3000 m². **Nanomaterials**, v. 11, 1324, 2021.

SILVA, A. K.; SOBISESKI NETO, E.; VIANA, L. H.; LANÇAS, F. M.; NAZARIO, C. E. D. Extração em fase sólida magnética (MSPE): fundamentos e aplicações. **Scientia Chromatographica**, v. 8, n. 4, p. 239-256, 2016.

SILVA, C. C.; SOUZA, M. F.; PASSOS, A. B. R. J. P.; SILVA, T. S.; BORGES, M. P. S.; SANTOS, M. S.; SILVA, D. V. Risk of environmental contamination due to the hexazinone application in agricultural soils in northeastern Brazil. **Geoderma Regional**, v. 28, p. 1-8, 2022.

SILVA, R. T.; RAZABONI, B. F. S.; ABATE, G. Study for the determination of triazines herbicides by cloud point extraction (CPE). **Scientia Chromatographica**, v. 6, n. 3, p.175-185, 2014.

SINGH, S.; CHAUHAN, A.; KUMAR, V. Toxicity, degradation and analysis of the herbicide atrazine. **Environmental Chemistry Letters**, v. 16, p.211-237, 2018.

SINGH, S.; KUMAR, A.; GUPTA, H. Activated banana peel carbon: a potential adsorbent for Rhodamine B decontamination from aqueous system. **Applied Water Science**, v. 10, p. 185, 2020.

SMEDT, J.; ARAUZO, P. J.; RONSSE, F. Molten salts vs conventional activating agents for activated carbon production: A comprehensive review. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 192, 107239, 2025.

SPESSATO, L.; BEDIN, K. C.; CAZETTA, A. L.; SOUZA, I. P. A. F.; DUARTE, V. A.; CRESPO, L. H. S.; SILVA, M. C.; PONTES, R. M.; ALMEIDA, C. C. KOH-super activated carbon from biomass waste: Insights into the paracetamol adsorption mechanism and thermal regeneration cycles. **Journal of Hazardous Materials**, v. 371, p. 499-505, 2019.

SPESSATO, L.; CAZETTA, A. L.; MELO, S.; PEZOTI, O.; TAMI, J.; RONIX, A.; FONSECA, J. M.; MARTINS, A. F.; SILVA, T. L.; ALMEIDA, V. C. Synthesis of superparamagnetic activated carbon for paracetamol removal from aqueous solution. **Journal of Molecular Liquids**, v. 300, p. 1-9, 2020.

SPIETENUN, A.; MARCINKOWSKI, L.; LA GUARDIA, M.; NAMIESKI, J. Green aspects, developments and perspectives of liquid phase microextraction techniques. **Talanta**, v. 119, p. 34-45, 2014.

SOUZA, D. V.; GUIMARÃES, L. M.; FÉLIX, J. F.; KER, J. C.; SCHAEFER, C. E. R. G.; RODET, M. J. Dynamic of the structural alteration of biochar in ancient Anthrosol over a long timescale by Raman spectroscopy. **Plos One**, v. 15, n. 3, p. 1-19, 2020.

SOUZA, P. V. R.; MARTINS, V. G. F. C.; CHAGAS, M. S. S.; MORAGAS-TELLIS, C. J.; BEHRENS, M. D. Validation of a New HPLC-DAD Method to Quantify 3-Deoxyanthocyanidins Based on Carajurin in Medicinal Plants and for Chemical Ecology Studies. **Plants (Basel, Switzerland)**, v. 12, n. 5, 1057, 2023.

SRENSCEK-NAZZAL, J.; KAMINSKA, A.; SERAFIN, J. Chemical activation of banana peel waste-derived biochar using KOH and urea for CO₂ capture. **Materials**, v. 17, n. 872, 2024.

STEFANOVA, V.; GEORGIEVA, D.; KMETOV, V.; ROMAN, I.; CANALS, A. Unmodified manganese ferrite nanoparticles as a new sorbent for solid-phase extraction of trace metal-APDC complexes followed by inductively coupled plasma mass spectrometry analysis. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 27, p. 1743-1752, 2012.

SUN, Z.; ZHAO, L.; LIU, C.; ZHEN, Y.; MA, J. Fast adsorption of BPA with high capacity based on π - π electron donor-acceptor and hydrophobicity mechanism using an in-situ sp² C dominant N-doped carbon. **Chemical Engineering Journal**, v. 381, p. 122510-122510, 2020.

SZYMANSKI, G. S.; KARPINSKI, Z.; BINIAK, S. The effect of the gradual thermal decomposition of surface oxygen species on the chemical and catalytic properties of oxidized activated carbon. **Carbon**, v. 14, n. 14, 2002.

TADDA, M. A.; AHSAN, A.; SHITU, A.; EISERGANY, M.; ARUNKUMAR, T.; JOSE, B.; ABDUR RAZZAQUE, M. A.; NIK DAUD, N. N. A review on activated carbon: process, application and prospects. **Journal of Advanced Civil Engineering Practice and Research**, v. 2, n. 1, p. 7-13, 2016.

TADESSE, M. G.; KASAW, E.; LUBBEN, J. F. Valorization of banana peel using carbonization: potential use in the sustainable manufacturing of flexible supercapacitors. **Micromachines**, v.14, n. 330, p. 1-11, 2023.

TAN, X.; LIU, Y.; GU, Y.; XU, Y.; ZENG, G.; HU, X.; LIU, S.; WANG, X.; LIU, S.; LI, J. Biochar-based nano-composites for the decontamination of wastewater: A review. **Bioresource Technology**, v. 212, p. 318–333, 2016.

TANG, J.; MYERS, M.; BOSNICK, K. A.; BRUS, L. E. Magnetite Fe₃O₄ nanocrystals: spectroscopic observation of aqueous oxidation kinetics. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 107, p. 7501-7506, 2003.

TANG, L.; YANG, G-D.; ZENG, G-M.; CAI, Y.; LI, S-S.; ZHOU, Y-Y.; PANG, Y.; LIU, Y.Y.; ZHANG, Y.; LUNA, B. Synergistic effect of iron doped ordered mesoporous carbon on adsorption-coupled reduction of hexavalent chromium and the relative mechanism study, **Chemical Engineering Journal**, v. 239, p. 114-122, 2014.

THAKUR, A.; KUMAR, A. Unraveling the multifaceted mechanisms and untapped potential of activated carbon in remediation of emerging pollutants: A comprehensive review and critical appraisal of advanced techniques. **Chemosphere**, v. 346, 140608, 2024.

THAKURIA, R.; NATH, N. K.; SAHA, B. K. The Nature and Applications of π - π Interactions: A Perspective. **Crystal Growth & Design**, v. 19, n. 2, p. 523–528, 2019.

THUE, P. S.; WAMBA, A. G. N.; MELLO, B. L.; MACHADO, F. M.; PETROMAN, K. F.; NADALETI, W. C.; ANDREAZZA, R.; REIS, G. S. dos; ABATAL, M.; LIMA, E. C. Magnetic Composite Carbon from Microcrystalline Cellulose to Tackle Paracetamol Contamination: Kinetics, Mass Transfer, Equilibrium, and Thermodynamic Studies. **Polymers**, v. 16, n. 24, p. 3538–3538, 2024.

TSALBOURIS, A.; KALOGIOURI, N. P.; KABIR, A.; FURTON, K. G.; SAMANIDOU, V. S. Bisphenol A migration to alcoholic and non-alcoholic beverages – Na improved molecular imprinted solid phase extraction method prior to detection with HPLC-DAD. **Microchemical Journal**, v. 162, p. 1-7, 2021.

UNITED STATES FOOD AND DRUG ADMINISTRATION (US-FDA), Center for Drug Evaluation and Research, Center for Veterinary Medicine, Department of Health and Human Services; **Guidance for Industry, Bioanalytical Method Validation**, 2001.

VALENZUELA, R.; FUENTES, M. C.; PARRA, C.; BAEZA, J.; DURAN, N.; SHARMA, S. K.; KNOBEL, M.; FREEER, J. Influence of stirring velocity on the synthesis of magnetite nanoparticles (Fe₃O₄) by the co-precipitation method. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 488, p. 227-231, 2009.

VAREDA, J. P. On validity, physical meaning, mechanism insights and regression of adsorption kinetic models. **Journal of molecular liquids**, v. 376, p. 121416–121416, 2023.

VARGAS-MUÑOZ, M. A.; BOUDENNE J. L.; COULOMB B.; ROBERT-PEILLARD F, PALACIO E. Automated method for the solid phase extraction of tetracyclines in wastewater followed by fluorimetric determination. **Talanta**, v. 270, p. 125544, 2024.

- VIDAL, L.; RIEKKOLA, M.; CANALS, A. Ionic liquid-modified materials for solid-phase extraction and separation: A review. **Analytica Chimica Acta**, v. 715, p. 19-41, 2012.
- WALENG, N. J.; SELAHLE, S. K.; MPUPA, A.; ZHANG, Y.; NOMNGONGO, P. N. Development of magnetic solid phase micro-extraction (MSPE) method for the extraction and preconcentration of the selected β -blockers in the environmental wastewaters. **Chemistry Africa**, v. 7, p. 3343-3359, 2024.
- WANG, C.; LIU, L.; ZHANG, Z.; WU, Q.; WANG, Z. Magnetic biomass activated carbon-based solid-phase extraction coupled with high performance liquid chromatography for the determination of phenylurea herbicide in bottled rose juice and water samples. **Food Analytical Methods**, v. 9, p. 80-87, 2016.
- WANG, F.; ZUO, L.; NÍVEL, M.; WANG, Y.; REN, R.; CHEN, D.; SUN, Z. Advances in online derivatization for liquid chromatography-mass spectrometry: Automation and performance enhancement. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, v. 191, p. 118300, 2025.
- WANG, L.; GUAN, H.; HUANG, Q.; HU, J.; DONG, C.; WANG, Y. Fe₃O₄/Fe/C composites prepared by a facile thermal decomposition method and their application as microwave absorbers. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 784, p. 1123-1129, 2019.
- WIECZOREK, M. N.; ZHOU, W.; JANUSZ PAWLISZYN. Perspective on Sample Preparation Fundamentals. **Advances in Sample Preparation**, v. 10, p. 100114–100114, 2024.
- WILLIAMS, J. H.; GBADOMOSI, M.; GREYTAK, A. B.; MYRICK, M. L. Measuring the surface area of carbon black using BET isotherms: an experiment in physical chemistry, **Journal of Chemical Education**, v. 100, p. 4338-4844, 2023.
- WISHARD, D. S. GUO, A.; OLER, E.; WANG, F.; ANJUN, A.; PETERS, H.; DIZON, R.; SAYEEDA, Z.; TIAN, S.; LEE, B. L.; BERJANSKII, M.; MAH, R., *et al.* HMDB 5.0: The Human Metabolome Database for 2022. **Nucleic Acids Research**, v. 7, n. 50, 2022.
- WOJNAROWSKI, K.; PODOBINSKI, P.; CHOLEWINSKA, P.; SMOLINSKI, J.; DOROBISZ, K. Impact of estrogens present in environment on health and welfare of animals. **Animals**, v. 11, n. 7, p. 1-16, 2021.
- WOJNOWSKI, W.; TOBISZEWSKI, M.; PENA-PEREIRAC, F.; PSILLAKIS, E. AGREeprep—Métrica de sustentabilidade analítica para preparação de amostras. **Trends in Analytical Chemistry**, v. 149, 116553, 2022.
- WU, L.; LI, Y.; FU, Z.; SU, B. Hierarchically structured porous materials: synthesis strategies and applications in energy storage. **National science review**, v. 7, n. 11, p. 1667-1701, 2020.
- WU, Y. H.; WU, Y. F.; ZHU Z. Q.; WANG Q.; FAN, L.W.; YU, Z. T.; LI, X.; SONG, X. Effects of thermal desorption temperature up to 500 °C on the thermophysical properties and fertility of soil in organic-contaminated sites. **Results in Engineering**, v. 24, p. 103636, 2024.
- WYSOCKI, J.; DONG, M. Ultraviolet detectors: perspectives, principles, and practices. **LCGC North America**, v. 37, n. 10, p. 750-759, 2019.

XIE, Z.; YU, Z.; FAN, W.; PENG, G.; QU, M. Effects of functional groups of graphene oxide on the electrochemical performance of lithium-ion batteries. **RSC Advances**, v. 5, p. 90041–90048, 2015.

XU, C.; CUI, Y.; YANG, C. Recent advances of magnetic microporous organic networks in magnetic solid phase extraction. **Trends in Analytical Chemistry**, v. 185, 118171, 2025.

XU, J.; HE, Q.; XIONG, Z.; YU, Y.; ZHANG, S.; HU, X.; JIANG, L.; SU, S. S.; HU, S.; XIANG, J. Raman spectroscopy as a versatile tool for investigating thermochemical processing of coal, biomass, and wastes: recent advances and future perspectives. **Energy e Fuels**, v. 35, n. 4, p. 2870-2913, 2021.

XUEQIU, E.; XIANFENG, L.; BAISHENG, N.; DAZHAO, C. FTIR and Raman spectroscopy characterization of functional groups in various rank coals. **Fuel**, v. 15, p. 555-563, 2017.

YAHYA, M. A.; AL-QODAH, Z.; NGAH, C. W. Z. Agricultural bio-waste materials as potential sustainable precursors used for activated carbon production: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 46, p. 218-235, 2015.

YANG, G. C. C. Global challenges and solutions of emerging contaminants: An editorial overview and beyond. **Chemosphere**, v. 168, p. 1222–1229, 2017.

YANG, J.; ZHANG, Y.; XIAOCHONG, C.; LUO, Q.; HUANG, X. Facile synthesis of active sites-rich magnetic adsorbent by simple one-pot hydrothermal strategy for quick and highly capable capture of female-steroid hormones. **Microchemical Journal**, v. 207, 111971, 2024.

YANG, S.; YU, W.; YANG, L.; DU, B.; CHEN, S.; SUN, W.; JIANG, H.; XIE, M.; TANG, J. Occurrence and fate of steroid estrogens in a chinese typical concentrated dairy farm and slurry irrigated soil. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 60, p. 67-77, 2021.

YANG, Y.; ZHU, J.; YANF, L.; ZHU, Y. Co-gasification characteristics of scrap tyre with pine sawdust using thermogravimetric and a whole-tyre gasifier reactor. **Energy Procedia**, v. 158, p. 37-42, 2019.

YANG, X.; ZHANG, M.; YANG, J.; HUO, F.; LI, Y.; CHEN, L. Sensitive determination of bisphenols in environmental samples by magnetic porous carbon solid-phase extraction combined with capillary electrophoresis. **Journal of Chromatography A**, v. 1701, p. 1-14, 2023.

YANTI, I.; SATIONO, P. P.; WINATA, W. F.; ANUGRAHWATI, M.; ANAS, A. K.; SWASONO, Y. A. Effectiveness of activated carbon magnetic composite from banana peel (*Musa acuminata*) for recovering iron metal ions. **Case Studies in Chemical and Environmental Engineering**, v. 8, 100378, 2023.

YILDIZ, E.; TOPRAK, A.; ÇABUK, H. Biomass-derived magnetic porous activated carbon for magnetic solid-phase extraction of herbicides from water samples. **International journal of environmental analytical chemistry**, v. 104, n. 18, p. 6964–6978, 2024.

YIN, S.; WU, Z.; LI, W.; GUO, B.; GUO, X.; MENG, Y.; CHEN, L.; BAI, Z.; YU, Q.; ZHOU, Y.; LI, X. Facile synthesis of magnetic Ce-Fe₃O₄/ banana peel biochar nanocomposite

by in situ self-activation for enhanced Rhodamine B removal: Performance and mechanism, **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 728, 138672, 2025.

YIN, Y.; YIN, H.; WU, Z.; QI, C.; TIAN, H.; ZHANG, W.; HU, Z.; FENG, L. Characterization of Coals and Coal Ashes with High Si Content Using Combined Second-Derivative Infrared Spectroscopy and Raman Spectroscopy. **Crystals**, v. 9, n. 10, p. 513, 2019.

YIN, Z.; LIU, Y.; LIU, S.; JIANG, L.; TAN, X.; ZENG, G.; LI, M.; LIU, S., TIAN, S.; FANG, Y. Activated magnetic biochar by one-step synthesis: Enhanced adsorption and coadsorption for 17 β -estradiol and copper. **Science of The Total Environment**, v. 639, p. 1530–1542, 2018.

YOUSEFI, S. M.; SHEMIRANI, F.; GHORBANIAN, S. A. Deep eutectic solvent magnetic bucky gels in developing dispersive solid phase extraction: Application for ultra-trace analysis of organochlorine pesticides by GC-micro ECD using a large-volume injection technique. **Talanta**, v. 168, p. 73-81, 2017.

YU, M.; WANG, L.; HU, L.; LI, Y.; LUO, D.; MEI, S. Recent applications of magnetic composites as extraction adsorbents for determination of environmental pollutants. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, v. 119, p. 115611, 2019.

YUAN, D.; M.; HONG, B.; ZHANG, S.; SHAN, S.; ZHANG, J.; REN, C. Preparation of magnetic rice husk carbon nanocomposite for efficiently extracting aflatoxin B1 from rice followed by time-resolved fluorescent immunochromatographic assay. **Food Chemistry: X**, v. 25, 102145, 2025.

ZEESHAN, U. J.; KHAN, S. R.; SAEED, S. Synthesis and two-step KOH based activation of porous biochar of wheat straw and waste tire for adsorptive exclusion of chromium (VI) from aqueous solution; thermodynamic and regeneration study. **Journal of water process engineering**, v. 53, 103892, 2023.

ZHANG, H.; BAYEN, S.; KELLY, B. C. Multi-residue analysis of legacy POPs and emerging organic contaminants in Singapore's coastal waters using gas chromatography–triple quadrupole tandem mass spectrometry. **Science of the Total Environment**, v. 2, n. 523, p. 219-232, 2015.

ZHANG, J.-W.; NUR'AINI, A. D.; WNAG, Y.; HAI, N. D.; MINH, D. V.; CHAO, H. Multiple pollutants removal by carbon sphere and layered double hydroxide composites: Adsorption behavior and mechanisms. **Journal of environmental chemical engineering**, v. 10, n. 3, 108014, 2022.

ZHANG, S.; HUA, Z.; YAO, W.; LU, T.; CHEN, Y.; FANG, Z.; ZHAO, H. Use of corn straw-derived biochar for magnetic solid-phase microextraction of organophosphorus pesticides from environmental samples. **Journal of Chromatography A**, v. 1660, 462673, 2021.

ZHANG, S.; NIU, H.; HU, Z.; CAI, Y.; SHI, Y. Preparation of carbon coated Fe₃O₄ nanoparticles and their application for solid-phase extraction of polycyclic aromatic

hydrocarbons from environmental water samples. **Journal of Chromatography A**, v. 1217, p. 4757-4764, 2010.

ZHANG, Y.; ZHU, C.; LIU, F.; YUAN, Y.; WU, H.; LI, A. Effects of ionic strength on removal of toxic pollutants from aqueous media with multifarious adsorbents: A review. **Science of The Total Environment**, v. 646, p. 265-279, 2019.

ZHOU, L.; YU, Q.; CUI, Y.; XIE, F.; LIA, W.; LI, Y.; CHEN, M. Adsorption properties of activated carbon from reed with a high adsorption capacity. **Ecological Engineering**, v. 102, p. 443-450, 2017.

ZHU, R.; YU, Q.; LI, M.; ZHAO, H.; JIN, S.; HUANG, Y.; FAN, J.; CHEN, J. Analysis of factors influencing pore structure development of agricultural and forestry waste-derived activated carbon for adsorption application in gas and liquid phases: A review. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 9, n. 5, p. 105905, 2021.

ZUGHAIABI, T. A. Evaluation of analytical efficiency, sustainability and applicability of microextraction based analytical methods for drugs of abuse using a white analytical chemistry approach. **Sustainable chemistry and pharmacy**, v. 39, p. 101566–101566, 2024.

ZUO, L.; AI, J.; FU H.; ZHENG, S.; XU, Z.; ZHU, D. Enhanced removal of sulfonamide antibiotics by KOH-activated anthracite coal: batch and fixed-bed studies. **Environmental Pollution**, v. 211, p.425–434, 2016.