

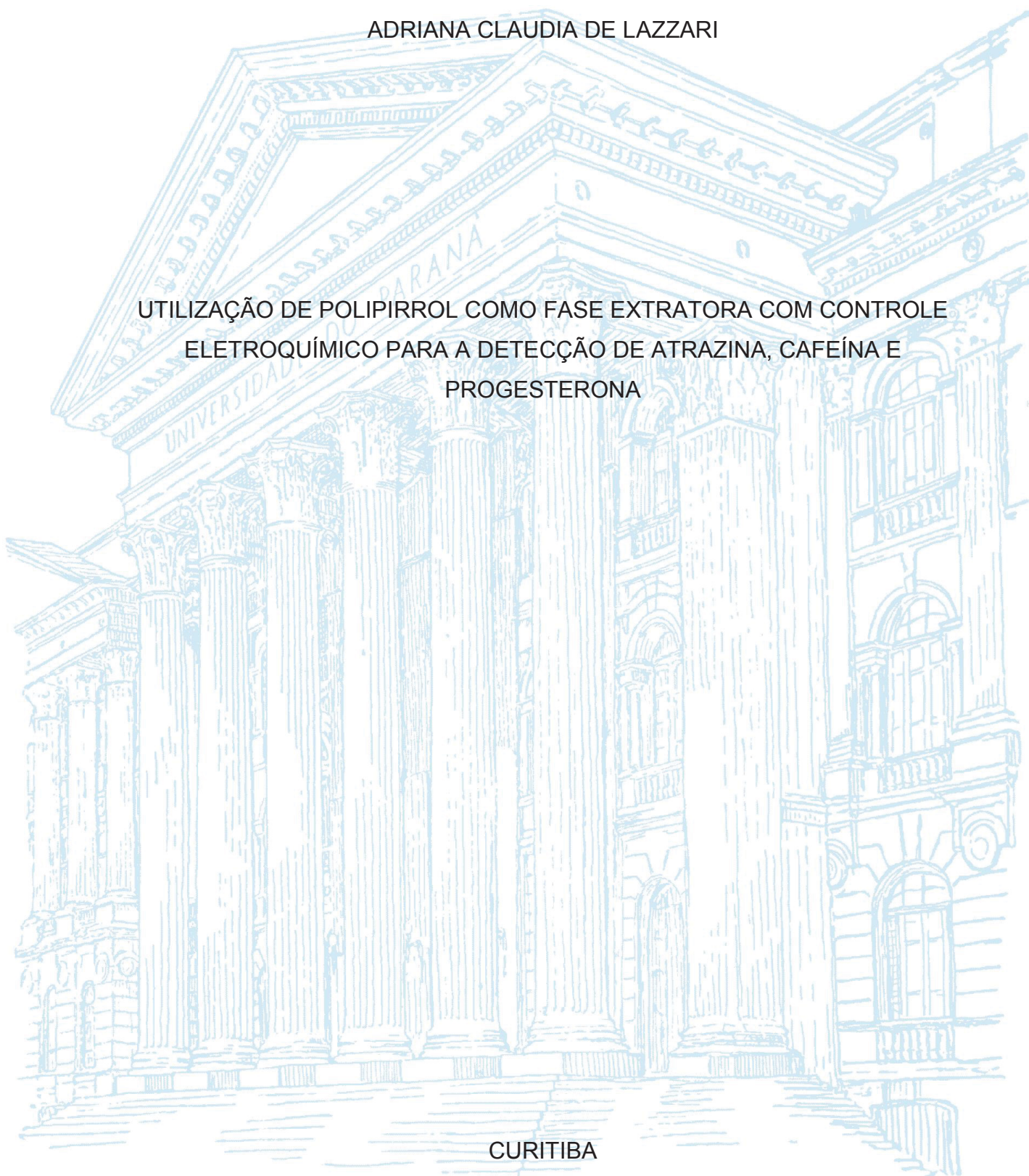
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

ADRIANA CLAUDIA DE LAZZARI

UTILIZAÇÃO DE POLIPIRROL COMO FASE EXTRATORA COM CONTROLE  
ELETROQUÍMICO PARA A DETECÇÃO DE ATRAZINA, CAFEÍNA E  
PROGESTERONA

CURITIBA

2019



ADRIANA CLAUDIA DE LAZZARI

UTILIZAÇÃO DE POLIPIRROL COMO FASE EXTRATORA COM CONTROLE  
ELETROQUÍMICO PARA A DETECÇÃO DE ATRAZINA, CAFEÍNA E  
PROGESTERONA

Dissertação apresentada ao curso de Pós-Graduação em Química, Setor de Ciências Exatas, Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Química.

Orientador: Prof. Dr. Marcio Vidotti

Coorientador: Prof. Dr. Bruno José G. da Silva

CURITIBA

2019

Catálogo na Fonte: Sistema de Bibliotecas, UFPR  
Biblioteca de Ciência e Tecnologia

---

- L432u Lazzari, Adriana Claudia de  
Utilização de polipirrol como fase extratora com controle eletroquímico para a detecção de atrazina, cafeína e progesterona [recurso eletrônico] / Adriana Claudia de Lazzari – Curitiba, 2019.
- Dissertação - Universidade Federal do Paraná, Setor de Ciências Exatas, Programa de Pós-graduação em Química.  
Orientador: Marcio Vidotti  
Coorientador: Bruno José G. da Silva
1. Polipirrol.(polímero orgânico) 2. Nanotubos.). I. Universidade Federal do Paraná. II. Vidotti, Marcio III. Silva, Bruno José G. da. IV. Título.

CDD: 541.3724



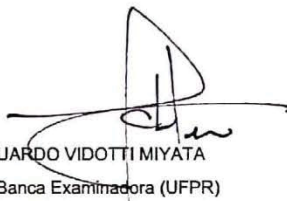
MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO  
SETOR SETOR DE CIÊNCIAS EXATAS  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ  
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO QUÍMICA -  
40001016026P2

## TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em QUÍMICA da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da dissertação de Mestrado de **ADRIANA CLAUDIA DE LAZZARI** intitulada: **Utilização de polipirrol como fase extratora com controle eletroquímico para a detecção de atrazina, cafeína e progesterona**, após terem inquirido a aluna e realizado a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua aprovação no rito de defesa.

A outorga do título de mestre 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, 22 de Fevereiro de 2019.



MARCIO EDUARDO VIDOTTI MIYATA  
Presidente da Banca Examinadora (UFPR)



LAURO TATSUO KUBOTA  
Avaliador Externo (UNICAMP)



MARCO TADEU GRASSI  
Avaliador Interno (UFPR)

Aos meus pais, Tania e Eloir, por todo o amor e carinho a mim dedicados ao longo da vida.

Ao meu esposo Evandro que sempre esteve ao meu lado, me apoiando e incentivando a seguir em frente em todos os momentos.

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço aos meus pais, Tania e Eloir, por me proporcionarem o dom da vida. Obrigada pelo amor e carinho em mim depositados.

Ao meu esposo Evandro que, de forma especial e carinhosa, me deu força e coragem, me apoiando em todos os momentos. Obrigada pela sua capacidade de me trazer paz na correria do dia-a-dia.

Ao prof. Dr. Marcio Vidotti e ao prof. Dr. Bruno José Gonçalves da Silva pela oportunidade de aprendizagem acompanhada de suas excelentes orientações. Agradeço todo o incentivo, apoio, paciência e confiança.

Ao prof. Dr. Marcio Fernando Bergamini pelas considerações realizadas no Exame de Qualificação.

Ao prof. Dr. Marco Tadeu Grassi pelas contribuições recebidas durante o desenvolvimento deste trabalho, seja pela disponibilização de alguns equipamentos, seja pela correção do projeto e do relatório anual. Agradeço também pelas suas considerações realizadas no Exame de Qualificação e por aceitar participar da Banca de Defesa.

Ao prof. Dr. Lauro Tatsuo Kubota por aceitar participar da Banca de Defesa.

Agradeço aos amigos de longa data, em especial à Laleska, Gabriela, Bruna, Karina e Martha pelo carinho e companheirismo que, certamente, tornaram este período mais leve.

Aos grupos de pesquisa GPMIn, GCC e CroMe, em especial à Sheila, Thais, Ana Luiza, Ana Letícia, Franciele, Renata, Rafael, Mariana e Joana.

Agradeço imensamente à Naiara Sampaio por toda a ajuda recebida durante a realização deste trabalho.

À Débora Soares pela oportunidade de ensiná-la e orientá-la durante o seu período de iniciação científica. Obrigada pela sua dedicação e interesse.

À CAPES pelo apoio financeiro concedido durante a realização deste trabalho.

Ao Centro de Microscopia Eletrônica (CME) e ao Programa de Pós-Graduação em Química (PPGQ) da Universidade Federal do Paraná.

A todos que contribuíram de alguma forma, direta ou indiretamente, para a realização desta Dissertação, muito obrigada.

“Nada no mundo se compara à persistência. Nem o talento; não há nada mais comum do que homens malsucedidos e com talento. Nem a genialidade; a existência de gênios não recompensados é quase um provérbio. Nem a educação; o mundo está cheio de negligenciados educados. A persistência e determinação são, por si sós, onipotentes. O slogan ‘não desista’ já salvou e sempre salvará os problemas da raça humana”. (Calvin Coolidge)

## RESUMO

No presente trabalho, o polipirrol (PPy) foi eletroquimicamente sintetizado sobre malha de aço com controle de carga, para um melhor monitoramento da quantidade de material depositado. Diferentes morfologias foram obtidas através da mudança do eletrólito, globular e nanotubular. A síntese do PPy globular foi realizada com três cargas (100, 200 e 500 mC cm<sup>-2</sup>) e na presença de dodecilbenzenosulfonato de sódio (SDBS), dodecilsulfato de sódio (SDS) e cloreto de potássio (KCl). Por sua vez, a síntese do PPy nanotubular (PPyNTs) foi conduzida utilizando alaranjado de metila (MO) como *template*. Os eletrodos modificados foram utilizados como fases sorventes nas técnicas de extração em fase sólida (SPE) e extração em fase sólida eletroquimicamente controlada (EC-SPE) de três contaminantes de preocupação emergente (atrazina, cafeína e progesterona) em amostras aquosas por métodos simples, rápidos e de baixo custo. Além disso, os filmes foram caracterizados morfologicamente por Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM) e Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM), que provaram a obtenção das morfologias características, e as espectroscopias de Infravermelho e Raman foram empregadas para a caracterização estrutural e comparação entre as duas diferentes morfologias encontradas. O comportamento eletroquímico foi estudado por voltametria cíclica, que evidenciou os processos de oxidação e redução característicos do polímero. A capacidade de sorção dos filmes de PPy e PPyNTs foi avaliada por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (GC-MS) com boa estabilidade, repetibilidade e reprodutibilidade, obtendo limites de quantificação iguais a 10,0 µg L<sup>-1</sup> para a atrazina, 5,0 µg L<sup>-1</sup> para a cafeína e 50,0 µg L<sup>-1</sup> para a progesterona, com boa precisão e exatidão. Os efeitos do estado de oxidação do PPy no desempenho da extração também foram avaliados por experimentos de adsorção eletroquímica *in situ*, que mostraram uma diminuição gradual na densidade de corrente, correspondendo a um processo adsorptivo na superfície eletroativa. Além disso, através da extração de amostras de água de rio, foi possível identificar a presença de outros compostos orgânicos endógenos, além dos analitos, o que indica o potencial do dispositivo desenvolvido neste trabalho para extrair outros compostos orgânicos a partir de matrizes aquosas.

Palavras-chave: Polipirrol. Nanotubos. Fase extratora. Contaminantes de Preocupação Emergente.

## ABSTRACT

In the present work, polypyrrole (PPy) was electrochemically synthesized onto steel mesh with charge control for a better monitoring of the deposited material amount. Different morphologies were obtained by changing the electrolyte, globular and nanotubular. The synthesis of the globular PPy was performed with three charges (100, 200 and 500 mC cm<sup>-2</sup>) and in the presence of sodium dodecylbenzenesulfonate (SDBS), sodium dodecylsulfate (SDS) and potassium chloride (KCl). In turn, the synthesis of the nanotubular PPy (PPyNTs) was conducted using methyl orange (MO) as template. The modified electrodes were used as sorbent phases in solid-phase extraction (SPE) and electrochemically controlled solid-phase extraction (EC-SPE) of three contaminants of emerging concern (atrazine, caffeine and progesterone) in aqueous samples by simple, fast and low cost methods. Furthermore, Scanning Electron Microscopy (SEM) and Transmission Electron Microscopy (TEM) characterized the films morphologically, which proved to obtain the characteristic morphologies, and Infrared and Raman spectroscopies were used for the structural characterization and comparison between the two different morphologies. The electrochemical behavior was studied by cyclic voltammetry, which showed the characteristic oxidation and reduction processes of the polymer. The sorption capacity of the PPy and PPyNTs films was evaluated by gas chromatography coupled to mass spectrometry (GC-MS) with good stability, repeatability and reproducibility, obtaining quantification limits equal to 10.0 µg L<sup>-1</sup> for atrazine, 5.0 µg L<sup>-1</sup> for caffeine and 50.0 µg L<sup>-1</sup> for progesterone, with good precision and accuracy. The effects of the PPy oxidation state on the extraction performance were also evaluated by in situ electrochemical adsorption experiments, which showed a gradual decrease in the current density, corresponding to an adsorptive process on the electroactive surface. In addition, through the river water samples extraction, it was possible to identify the presence of other endogenous organic compounds, besides the analytes, indicating the potential of the device developed in this work to extract other organic compounds from aqueous matrices.

Keywords: Polypyrrole. Nanotubes. Extraction phase. Contaminants of Emerging Concern.

## LISTA DE FIGURAS

|   |    |
|---|----|
| FIGURA 1 – Etapas envolvidas no processo de extração, utilizando um dispositivo de SPE em disco.....  | 24 |
| FIGURA 2 – Extração de espécies (A) aniônicas e (B) catiônicas por EC-SPE, utilizando um polímero condutor (PPy) como fase extratora. <sup>22</sup> ..... | 26 |
| FIGURA 3 – Fórmula estrutural do PPy. ....  | 27 |
| FIGURA 4 – Oxidação do Py para a formação de um cátion radicalar. <sup>47</sup> .....   | 28 |
| FIGURA 5 – Dimerização dos cátions radicalares e formação de um dímero aromático. <sup>47</sup> .....   | 28 |
| FIGURA 6 – Oxidação do dímero aromático, formando um novo cátion radicalar. <sup>47</sup>   | 29 |
| FIGURA 7 – Formação do trímero neutro e, por fim, do PPy, após a repetição das sequências de reações. <sup>47</sup> .....                                 | 29 |
| FIGURA 8 – Estruturas (A) benzoide e (B, C) quinoide do PPy, sendo (B) pôlaron e (C) bipôlaron. <sup>30</sup> .....                                       | 30 |
| FIGURA 9 – Fórmulas estruturais do (A) dodecilbenzenosulfonato de sódio (SDBS) e (B) dodecilsulfato de sódio (SDS). ....                                  | 31 |
| FIGURA 10 – Interação entre o PPy carregado e o ânion DBS <sup>-</sup> . <sup>57</sup> .....  | 32 |
| FIGURA 11 – Morfologias apresentadas pelo PPy. (A) Globular e (B) Nanotubular. <sup>55,59</sup> .....   | 33 |
| FIGURA 12 – Fórmula estrutural do MO. ....  | 33 |
| FIGURA 13 – Formas de MO dependentes do pH: salina e ácida. <sup>58</sup> .....   | 34 |
| FIGURA 14 – Interação entre os monômeros de Py e a forma ácida do MO. <sup>59</sup> .....   | 34 |
| FIGURA 15 – Interação entre as cadeias de MO, guiando a formação dos PPyNTs. <sup>59</sup> .....  | 35 |
| FIGURA 16 – Fórmula estrutural da ATZ. ....   | 37 |
| FIGURA 17 – Degradação da ATZ em dietilatrizona e diisopropilatrizona. <sup>87</sup> .....  | 38 |
| FIGURA 18 – Fórmula estrutural da CAF.....  | 39 |
| FIGURA 19 – Fórmula estrutural da PRO. ....   | 40 |
| FIGURA 20 – Filtro de seringa (A) fechado e (B) aberto, (C) dispositivo de extração e (D) sistema <i>manifold</i> . ....                                  | 48 |
| FIGURA 21 – Representação esquemática do processo de extração dos CEC por SPE utilizando os eletrodos modificados de PPy e PPyNTs. ....                   | 49 |

|  |    |
|--|----|
| FIGURA 22 – Representação esquemática do processo de extração dos CEC por EC-SPE utilizando o eletrodo modificado de PPyNTs.....   | 50 |
| FIGURA 23 – Aspecto apresentado pelos eletrodos modificados em relação à (A) malha de aço pura: (B) PPy/Cl (500 mC cm <sup>-2</sup> ), (C) PPy/DS (500 mC cm <sup>-2</sup> ), (D) PPy/DBS (500 mC cm <sup>-2</sup> ), (E) PPy/DBS (100 mC cm <sup>-2</sup> ), (F) PPy/DBS (200 mC cm <sup>-2</sup> ), (G) PPyNTs (500 mC cm <sup>-2</sup> ). .....   | 54 |
| FIGURA 24 – Imagens de SEM representativas dos eletrodos modificados de PPy na presença de (A) SDBS (100 mC cm <sup>-2</sup> ), (B) SDBS (200 mC cm <sup>-2</sup> ), (C) SDBS (500 mC cm <sup>-2</sup> ), (D) KCl (500 mC cm <sup>-2</sup> ) e (E) SDS (500 mC cm <sup>-2</sup> ).<br>Magnificação: 10000x. ....   | 55 |
| FIGURA 25 – Imagens de (A) SEM (magnificações: 1000x e 10000x) e (B) TEM do PPyNTs.....  | 57 |
| FIGURA 26 – Imagens de SEM representativas de diferentes eletrossínteses de filmes de (A, B,C) PPy/DBS e (D, E, F) PPyNTs imersos em soluções individuais de ATZ, CAF e PRO. Magnificação: 10000x. ....  | 58 |
| FIGURA 27 – Espectros Raman obtidos para o MO (radiação incidente de 463,00 nm) e para os filmes de PPy e PPyNTs (radiação incidente de 633,08 nm).<br>.....   | 60 |
| FIGURA 28 – Espectros Raman obtidos dos filmes de (A) PPy e (B) PPyNTs após exposição de ATZ, CAF e PRO. Radiação incidente de 633,08 nm. ...  | 61 |
| FIGURA 29 – Espectros de FTIR obtidos para os filmes de PPy e PPyNTs e para o MO. Espectros realizados em pastilha de KBr. ....  | 62 |
| FIGURA 30 – Espectros de FTIR obtidos dos filmes de (A) PPy e (B) PPyNTs após exposição de ATZ, CAF e PRO. Espectros realizados em pastilha de KBr. ....   | 63 |
| FIGURA 31 – Voltamogramas cíclicos em KCl 0,1 mol L <sup>-1</sup> , velocidade de varredura de 20 mV s <sup>-1</sup> , dos eletrodos modificados por PPy na presença de (A) KCl, SDS e SDBS (carga de 500 mC cm <sup>-2</sup> ) e (B) SDBS, com as cargas de 100, 200 e 500 mC cm <sup>-2</sup> . Representação do décimo ciclo de cada varredura. Processos redox acompanhados de -0,6 V a +0,9V..... | 64 |
| FIGURA 32 – Voltamogramas cíclicos em KCl 0,1 mol L <sup>-1</sup> , velocidade de varredura de 20 mV s <sup>-1</sup> dos eletrodos modificados por PPy e PPyNTs. Representação do décimo ciclo de cada varredura. Processos redox acompanhados de -0,6 V a +0,9V. ....   | 65 |

- FIGURA 33 – Voltamogramas cíclicos em KCl 0,1 mol L<sup>-1</sup>, velocidade de varredura de 20 mV s<sup>-1</sup>. Eletrodos modificados de (A) PPy e (B) PPyNTs na presença de ATZ. Concentração de 1,0 mg L<sup>-1</sup>. Processos redox acompanhados de -0,6 V a +0,9V. ....67
- FIGURA 34 – Voltamogramas cíclicos em KCl 0,1 mol L<sup>-1</sup>, velocidade de varredura de 20 mV s<sup>-1</sup>. Eletrodos modificados de (A) PPy e (B) PPyNTs na presença de diferentes quantidades de ATZ. Concentração variando de 5,0 a 1,0 mg L<sup>-1</sup>. Representação do terceiro ciclo de cada varredura. Processos redox acompanhados de -0,6 V a +0,9V. ....68
- FIGURA 35 – Voltamogramas cíclicos em KCl 0,1 mol L<sup>-1</sup>, velocidade de varredura de 20 mV s<sup>-1</sup>. Filmes de (A, B) PPy e (C, D) PPyNTs na presença de diferentes quantidades de CAF e PRO. Concentração variando de 5,0 a 1,0 mg L<sup>-1</sup>. Representação do terceiro ciclo de cada varredura. Processos redox acompanhados de -0,6 V a +0,9V. ....69
- FIGURA 36 – (A) Cromatogramas de determinação dos CEC extraídos (1 mg L<sup>-1</sup>) por SPE e (B) áreas de pico após extração de ATZ, CAF e PRO, utilizando como fases extratoras a malha pura e os eletrodos modificados por PPy na presença de KCl, SDS e SDBS, com a carga de 500 mC cm<sup>-2</sup> (replicatas = 3). ....70
- FIGURA 37 – (A) Cromatogramas de determinação dos CEC extraídos (1 mg L<sup>-1</sup>) por SPE e (B) áreas de pico após extração de ATZ, CAF e PRO, utilizando como fases extratoras a malha pura e os eletrodos modificados por PPy na presença SDBS, com as cargas de 100, 200 e 500 mC cm<sup>-2</sup> (replicatas = 3). ....72
- FIGURA 38 – (A) Cromatogramas de determinação dos CEC extraídos (1 mg L<sup>-1</sup>) por SPE, na ausência de padrão interno e (B) áreas de pico após extração de ATZ, CAF e PRO, utilizando PPy e PPyNTs como fases extratoras (replicatas = 3). ....74
- FIGURA 39 – (A) Cromatogramas de determinação dos CEC extraídos (1 mg L<sup>-1</sup>) por SPE, na presença de padrão interno e (B) áreas de pico após extração de ATZ, CAF e PRO, utilizando PPy e PPyNTs como fases extratoras (replicatas = 3). ....76
- FIGURA 40 – Curvas analíticas extraídas obtidas para a (A) ATZ, (B) CAF e (C) PRO, utilizando o PPyNTs como fase extratora (replicatas = 3). ....77

- FIGURA 41 – (A) Cromatogramas de determinação dos CEC extraídos (1 mg L<sup>-1</sup>), utilizando PPyNTs como fase extratora por EC-SPE e (B) áreas de pico após extração eletroquímica da ATZ, CAF e PRO, utilizando PPyNTs como fase extratora em potencial de circuito aberto (OCP) e aplicando -0,8 V e +0,5 V vs Ag/AgCl/KCl<sub>sat</sub> (replicatas = 3). .....81
- FIGURA 42 – (A) Áreas de pico após extração da ATZ, CAF e PRO da Amostra 1 por SPE utilizando PPyNTs como fase extratora e (B) após extração por EC-SPE em potencial de circuito aberto (OCP) e aplicando -0,8 V e 0,5 V vs Ag/AgCl/KCl<sub>sat</sub> (replicatas = 3). .....83
- FIGURA 43 – Cromatogramas de determinação dos CEC na Amostra 1, nos modos (A) *full scan* e (B) SIM após a extração por SPE. ....84
- FIGURA 44 – (A) Áreas de pico após extração da ATZ, CAF e PRO, utilizando PPyNTs como fase extratora, por (A, C) SPE e (B, D) EC-SPE das amostras 2 e 3, respectivamente (replicatas = 3). .....85

## LISTA DE QUADROS

|  |    |
|--|----|
| QUADRO 1 – Comparação entre a fase sorvente comercial Oasis HLB e a fase extratora de PPyNTs desenvolvida neste trabalho. .... | 87 |
|--|----|

## LISTA DE TABELAS

|   |    |
|---|----|
| TABELA 1 – Propriedades físico-químicas dos CEC estudados neste trabalho. <sup>95,113,114</sup><br>.....  | 41 |
| TABELA 2 – Localização geográfica dos pontos de amostragem.....   | 53 |
| TABELA 3 – Valores de RSD obtidos no processo de SPE, utilizando como fases<br>extratoras a malha de aço pura e os eletrodos modificados por PPy na<br>presença de KCl, SDS e SDBS.....                         | 71 |
| TABELA 4 – Valores de RSD obtidos no processo de SPE, utilizando como fases<br>extratoras a malha de aço pura e os eletrodos modificados por PPy/DBS<br>nas cargas de 100, 200 e 500 mC cm <sup>-2</sup> . .... | 73 |
| TABELA 5 – Parâmetros analíticos. ....  | 78 |
| TABELA 6 – Repetibilidade e reprodutibilidade.....  | 79 |

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

- ANVISA – Agência Nacional de Vigilância Sanitária
- ATZ – Atrazina
- BPA-d<sub>16</sub> – Bisfenol A deuterado
- CAF – Cafeína
- CEC – Contaminante de Preocupação Emergente (*Contaminant of Emerging Concern*)
- EC-SPE – Extração em Fase Sólida Eletroquimicamente Controlada (*Electrochemically Controlled Solid-Phase Extraction*)
- FTIR – Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (*Fourier Transform Infrared Spectroscopy*)
- GC – Cromatografia Gasosa (*Gas Chromatography*)
- GC-FID – Cromatografia gasosa com detector por Ionização de Chama (*Gas Chromatography-Flame Ionization Detector*)
- GC-MS – Cromatografia gasosa acoplada à Espectrometria de Massas (*Gas Chromatography-Mass Spectrometry*)
- HPLC – Cromatografia líquida de alta eficiência (*High-performance liquid chromatography*)
- INMETRO – Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial
- LLE – Extração Líquido-Líquido (*Liquid-Liquid Extraction*)
- LQ – Limite de Quantificação
- MO – Alaranjado de Metila (*Methyl Orange*)
- MS – Espectrometria de massas (*Mass Spectrometry*)
- m/z – Razão massa/carga
- OCP – Potencial de circuito aberto (*Open Circuit Potential*)
- PPy – Polipirrol (*Polypyrrole*)
- PPyNTs – Nanotubos de Polipirrol (*Polypyrrole Nanotubes*)
- PRO – Progesterona
- Py – Pirrol (*Pyrrole*)
- RSD – Desvio Padrão Relativo (*Relative Standard Deviation*)
- SDBS – Dodecilbenzenosulfonato de sódio (*Sodium Dodecylbenzenesulfonate*)
- SDS – Dodecilsulfato de sódio (*Sodium Dodecylsulfate*)
- SEM – Microscopia Eletrônica de Varredura (*Scanning Electron Microscopy*)

SIM – Monitoramento Seletivo de Íon (*Single Ion Monitoring*)

SPE – Extração em Fase Sólida (*Solid-Phase Extraction*)

SPME – Microextração em Fase Sólida (*Solid-Phase Microextraction*)

TEM – Microscopia Eletrônica de Transmissão (*Transmission Electron Microscopy*)

USEPA – Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos

## LISTA DE SÍMBOLOS

® – Marca registrada

™ – Marca comercial (*Trade Mark*)

$\pi$  – Pi

$\sigma$  – Sigma

% – Por cento

$\Omega$  – Ohm

© – Direito autoral (*Copyright*)

$\lambda$  – Comprimento de onda

## SUMÁRIO

|   |           |
|---|-----------|
| <b>1 INTRODUÇÃO</b> .....   | <b>21</b> |
| <b>2 REVISÃO DE LITERATURA</b> .....  | <b>23</b> |
| 2.1 EXTRAÇÃO EM FASE SÓLIDA.....  | 23        |
| 2.2 POLÍMEROS CONDUTORES - POLIPÍRROL .....   | 27        |
| 2.3 CONTAMINANTES DE PREOCUPAÇÃO EMERGENTE .....  | 36        |
| 2.3.1 Atrazina .....  | 37        |
| 2.3.2 Cafeína.....  | 39        |
| 2.3.3 Progesterona .....  | 40        |
| 2.4 TÉCNICAS CROMATOGRÁFICAS.....   | 42        |
| <b>3 OBJETIVOS</b> .....  | <b>44</b> |
| 3.1 OBJETIVO GERAL .....  | 44        |
| 3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....   | 44        |
| <b>4 MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....  | <b>45</b> |
| 4.1 REAGENTES E SOLVENTES .....   | 45        |
| 4.2 SÍNTESE DOS FILMES POLIMÉRICOS.....   | 45        |
| 4.3 CARACTERIZAÇÕES MORFOLÓGICAS, ESTRUTURAIS E ELETROQUÍMICAS<br>DOS ELETRODOS MODIFICADOS ..... | 46        |
| 4.4 SORÇÃO ELETROQUÍMICA <i>IN SITU</i> .....   | 47        |
| 4.5 PROCESSO DE EXTRAÇÃO POR SPE E EC-SPE .....   | 47        |
| 4.6 ANÁLISE CROMATOGRÁFICA .....  | 50        |
| 4.7 ANÁLISE DOS PARÂMETROS DE MÉRITO.....   | 51        |
| 4.7.1 Precisão .....  | 51        |
| 4.7.2 Exatidão .....  | 51        |
| 4.7.3 Limite de Quantificação .....   | 52        |
| 4.7.4 Linearidade e Sensibilidade .....   | 52        |
| 4.7.5 Repetibilidade.....   | 52        |
| 4.7.6 Reprodutibilidade .....   | 52        |
| 4.8 EXTRAÇÃO DE AMOSTRAS REAIS .....  | 53        |
| <b>5 RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....   | <b>53</b> |
| 5.1 SÍNTESE ELETROQUÍMICA DOS FILMES POLIMÉRICOS.....   | 53        |
| 5.2 CARACTERIZAÇÕES FÍSICO-QUÍMICAS DOS ELETRODOS MODIFICADOS.....                                | 54        |
| 5.2.1 Caracterizações morfológicas: SEM e TEM.....  | 54        |

|  |            |
|--|------------|
| 5.2.2 Caracterizações estruturais.....   | 59         |
| 5.2.2.1 Espectroscopia Raman.....  | 59         |
| 5.2.2.2 Espectroscopia de Infravermelho .....  | 61         |
| 5.2.3 Caracterizações eletroquímicas .....   | 63         |
| 5.3 SORÇÃO ELETROQUÍMICA <i>IN SITU</i> .....  | 66         |
| 5.4 PROCESSO DE EXTRAÇÃO POR SPE.....  | 70         |
| 5.5 ANÁLISE DOS PARÂMETROS DE MÉRITO.....  | 76         |
| 5.6 PROCESSO DE EXTRAÇÃO POR EC-SPE .....  | 80         |
| 5.7 EXTRAÇÃO DE AMOSTRAS REAIS .....   | 82         |
| 5.8 POLIPIRROL X FASES SORVENTES COMERCIAIS .....  | 86         |
| <b>6 CONSIDERAÇÕES FINAIS .....</b>  | <b>88</b>  |
| <b>REFERÊNCIAS.....</b>  | <b>89</b>  |
| <b>APÊNDICE 1 – CRONOAMPEROGRAMAS REFERENTES ÀS SÍNTESES DOS<br/>FILMES POLIMÉRICOS .....</b>                    | <b>103</b> |
| <b>APÊNDICE 2 – CARACTERIZAÇÕES MORFOLÓGICAS POR MICROSCOPIA<br/>ELETRÔNICA DE VARREDURA .....</b>               | <b>104</b> |
| <b>APÊNDICE 3 – VOLTAMOGRAMAS CÍCLICOS REFERENTES AO ESTUDO DA<br/>SORÇÃO ELETROQUÍMICA <i>IN SITU</i> .....</b> | <b>105</b> |
| <b>APÊNDICE 4 – CRONOAMPEROGRAMAS REFERENTES AO PROCESSO DE<br/>EC-SPE.....</b>                                  | <b>106</b> |
| <b>APÊNDICE 5 – DETERMINAÇÃO DOS ANALITOS NAS AMOSTRAS DE ÁGUA<br/>DE TORNEIRA (AMOSTRAS 2 E 3) .....</b>        | <b>107</b> |

## 1 INTRODUÇÃO

O preparo de amostra consiste em uma etapa crucial do processo analítico, uma vez que, geralmente, é nesta etapa onde são realizadas a extração e pré-concentração dos analitos, bem como a remoção de possíveis interferentes. Por esta razão, é desejável que esta estratégia apresente algumas características, como altas seletividade, reprodutibilidade e automatização, baixo custo e a possibilidade de um menor consumo de solventes.<sup>1</sup> Assim, nas últimas décadas, foram desenvolvidas diversas técnicas na área de preparo de amostra, em fase sólida e líquida, sendo que a extração em fase sólida (SPE) é a mais popular e difundida.<sup>2-5</sup>

A SPE merece principal destaque por apresentar diversas vantagens em relação à extração líquido-líquido (LLE) como uma alta seletividade, menores limites de detecção e consumo de solventes, além de ser necessário um menor tempo de análise.<sup>4,6</sup> As fases sorventes comumente utilizadas em SPE incluem sílica ligada quimicamente a alguns grupamentos orgânicos, como o octadecil (C18), que apresentam algumas desvantagens no que se refere às suas baixas seletividades, o que acaba acarretando na coextração de compostos interferentes, além de serem descartáveis, podendo ser utilizadas, geralmente, somente uma vez.<sup>7,8</sup> Por essa razão, novas fases sorventes baseadas em materiais mais seletivos, reutilizáveis, com maior capacidade de sorção e baixo custo como os polímeros condutores, especialmente polipirrol (PPy), vêm sendo desenvolvidas.<sup>9,10</sup>

Dentre os polímeros condutores, o PPy tem atraído um grande interesse da comunidade eletroquímica mundial. Seu uso como sensores, biossensores, dispositivos de armazenamento de energia e outros<sup>11,12</sup> é amplamente difundido e novas descobertas são frequentemente relatadas em termos de materiais compósitos.<sup>13-18</sup> O PPy possui várias propriedades vantajosas, especialmente uma alta eletroatividade, fácil oxidação de monômero pirrol (Py), alta condutividade elétrica e estabilidade elétrica e térmica quando submetidos a processos redox.<sup>11</sup>

Além disso, é possível controlar eletroquimicamente a SPE, sendo a técnica, neste caso, denominada de extração em fase sólida eletroquimicamente controlada (EC-SPE), que possibilita o controle da extração por meio da aplicação de uma diferença de potencial ao filme polimérico condutor. Estudos encontrados na literatura relatam que a EC-SPE garante um aumento na capacidade de extração da fase sorvente.<sup>19-22</sup>

No presente trabalho, filmes de PPy foram sintetizados em superfície de malha de aço por meio da polimerização eletroquímica em duas morfologias distintas, globular e nanotubular. Estes filmes foram caracterizados morfologicamente por microscopia eletrônica de varredura (SEM) e microscopia eletrônica de transmissão (TEM), estruturalmente pelas espectroscopias de FTIR e Raman e as propriedades redox destes filmes foram avaliadas por voltametria cíclica. Finalmente, os filmes poliméricos foram empregados como fases extratoras nas técnicas de SPE e EC-SPE e suas capacidades de sorção foram avaliadas na detecção de três contaminantes de preocupação emergente (CEC): atrazina (ATZ), cafeína (CAF) e progesterona (PRO) por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (GC-MS). A adsorção eletroquímica *in situ* também foi testada.

## 2 REVISÃO DE LITERATURA

### 2.1 EXTRAÇÃO EM FASE SÓLIDA

A extração em fase sólida (SPE) consiste em uma técnica de preparo de amostra baseada na separação líquido-sólido e é amplamente utilizada na extração e pré-concentração de analitos presentes em matrizes aquosas.<sup>23</sup> A era moderna da SPE teve início em 1977, quando a Waters Corporation desenvolveu cartuchos e colunas descartáveis contendo sorventes ligados a sílica. Já o termo “extração em fase sólida” foi criado em 1982 por funcionários da J.T. Baker Chemical Company.<sup>24</sup>

O desenvolvimento da SPE foi motivado com o intuito de suprir as desvantagens apresentadas pela extração líquido-líquido (LLE), como a difícil automação, o alto consumo de solventes orgânicos, a formação de emulsões e a dificuldade de concentração do analito. Assim, a SPE se destaca pelo aumento de seletividade e menores limites de detecção, além de requerer um menor tempo de análise e volume de solventes,<sup>4,6</sup> tornando-se um dos métodos mais populares e difundidos na área de preparo de amostras. Desta forma, esta técnica normalmente é aplicada na extração de uma grande variedade de compostos orgânicos em amostras complexas, utilizando mecanismos de separação semelhantes aos utilizados na cromatografia líquida: adsorção, partição, troca iônica e exclusão.<sup>25</sup>

Os dispositivos de SPE normalmente são encontrados nos formatos clássicos de cartucho e disco. Devido ao seu formato, o disco de extração tem se mostrado mais vantajoso em virtude do menor tamanho de partícula, o que propicia uma maior taxa de transferência de massa.<sup>6,10,26,27</sup> Além disso, o disco permite vazões mais altas e pressões menores durante a percolação da amostra e eluição, além de não apresentar caminhos preferenciais e requerer menores volumes de solventes na etapa da dessorção, apresentando, conseqüentemente, uma melhora na reprodutibilidade e repetibilidade.<sup>10,23,27</sup>

A instrumentação básica necessária para promover uma extração pela técnica de SPE é bastante simples. De modo geral, o processo de extração dos analitos presentes em uma determinada amostra se inicia com o condicionamento da fase sorvente, isto é, a percolação de água ou um solvente orgânico, onde a fase sorvente é ativada a fim de aumentar a sua área superficial efetiva e reduzir o número de interferências.<sup>27</sup> Em seguida, a amostra é adicionada com o auxílio de uma seringa,

por exemplo, e os analitos são extraídos pela percolação de um volume conhecido desta, ocorrendo a adsorção destes compostos na fase extratora. Após a etapa de secagem da fase sorvente e a remoção de possíveis interferentes, os analitos são desorvidos por meio da percolação de pequenos volumes de um solvente orgânico, o que promove a interrupção das interações entre os analitos e a fase extratora sólida.<sup>27</sup> Por fim, após a concentração do extrato final, a amostra normalmente é injetada em um sistema cromatográfico para posterior análise. Na FIGURA 1 é mostrado o processo de extração dos analitos presentes em uma determinada amostra utilizando um dispositivo de SPE em formato de disco, porém o processo é semelhante quando um cartucho é empregado.

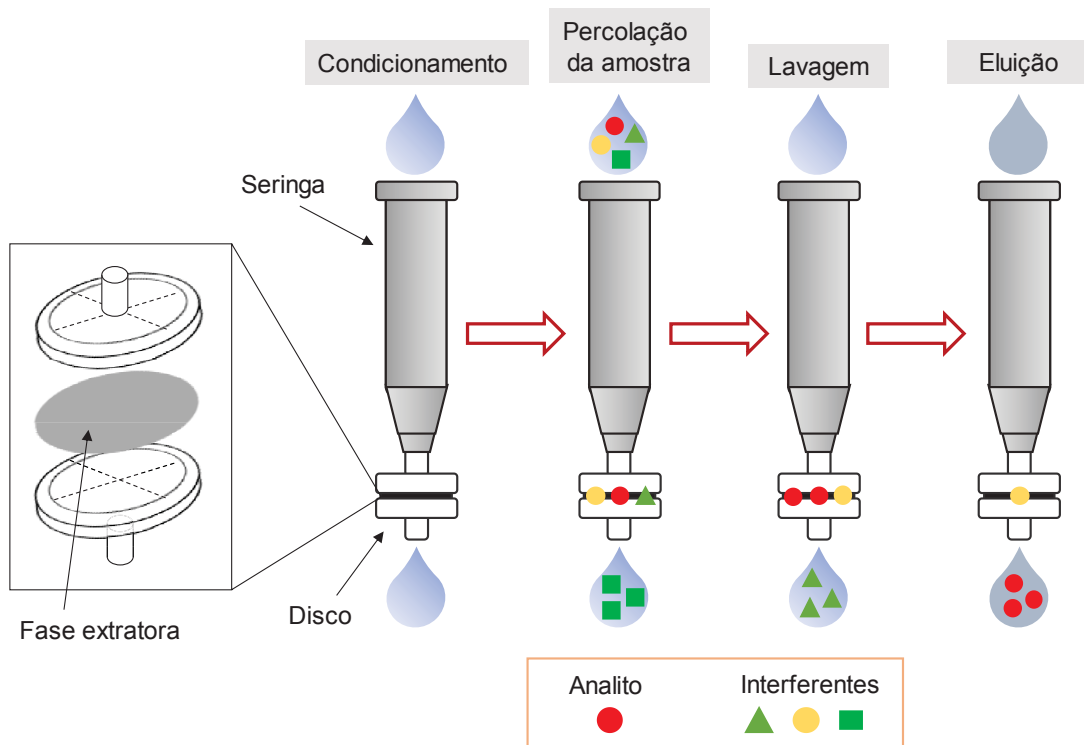


FIGURA 1 – Etapas envolvidas no processo de extração, utilizando um dispositivo de SPE em disco.

As fases sorventes normalmente utilizadas em SPE incluem sílica ligada quimicamente a alguns grupamentos orgânicos, como etil (C2), octil (C8) e octadecil (C18), que constituem os sorventes de fase reversa, e os sorventes de fase normal, como o cianopropil (CN) e o aminopropil (NH<sub>2</sub>), além de carbono grafitizado e polímeros, como o poliestireno divinilbenzeno.<sup>7</sup> Entretanto, estas fases apresentam algumas desvantagens em relação às suas baixas seletividades, que acabam

acarretando na coextração de outros compostos interferentes, além da dificuldade na extração de compostos polares em matrizes aquosas por possuírem caráter hidrofóbico, instabilidade em valores extremos de pH e a presença de grupamentos silanóis residuais.<sup>7,8</sup> Comercialmente, existem algumas fases sorventes disponíveis com caráter misto como, por exemplo, a Oasis® HLB (Waters®) e a Strata™-X (Phenomenex®), que permitem a extração de compostos em uma faixa mais ampla de polaridade, além de garantirem robustez, reprodutibilidade, estabilidade frente ao pH e altas recuperações. No entanto, estas fases são encontradas apenas no formato de cartucho, seu custo é bastante elevado e, geralmente, são descartáveis, podendo ser utilizadas, na maioria dos casos, somente uma vez. Por esta razão, vêm sendo desenvolvidas novas fases extratoras mais seletivas e de baixo custo, com alta capacidade sortiva, estabilidade térmica, química e mecânica.<sup>9</sup> Assim, sorventes baseados em polímeros condutores, especialmente o polipirrol (PPy), estão sendo especialmente estudados para o uso em dispositivos de extração e microextração.<sup>9,10,28</sup>

Nos últimos anos, extrações de analitos iônicos e neutros moduladas eletroquimicamente vêm sendo desenvolvidas.<sup>19,22,29</sup> A utilização da eletroquímica como ferramenta no controle da SPE é denominada de extração em fase sólida eletroquimicamente controlada (EC-SPE) e é bastante promissora em relação à seletividade no preparo de amostras.<sup>22</sup> A técnica de EC-SPE se baseia nas características eletroquímicas do sorvente e possibilita o controle das etapas de adsorção e dessorção por meio da aplicação de uma diferença de potencial na fase extratora, alterando as suas propriedades de sorção, o que confere à EC-SPE um aumento na capacidade de extração, além de ser uma técnica de baixo custo.<sup>19–22,29</sup>

Uma vez que um dos elementos mais importantes da EC-SPE são as fases extratoras controladas eletroquimicamente, geralmente estas são constituídas de polímeros condutores, como o PPy, que é especialmente promissor devido à sua fácil síntese e boa estabilidade eletroquímica.<sup>19</sup> Assim, o uso de PPy como sorvente com controle eletroquímico foi previamente relatado na literatura, onde Pawliszyn e colaboradores utilizaram fios revestidos com PPy e derivados como filmes para a microextração em fase sólida (SPME), acoplados a cromatografia gasosa com detecção por ionização por chama (GC-FID) e empregados como fases extratoras de compostos orgânicos voláteis.<sup>29</sup>

De modo geral, na técnica de EC-SPE é utilizado um eletrodo tridimensional como fase estacionária, recoberto por uma camada de polímero condutor, no qual é aplicada uma diferença de potencial que altera as suas propriedades interfaciais, como o estado de oxidação e, conseqüentemente, sua capacidade de retenção do analito.<sup>22</sup> Assim, é possível promover a extração de espécies iônicas através da variação do potencial aplicado, o que promove a transição entre os estados neutro e oxidado do polímero condutor.<sup>22,29</sup>

Na FIGURA 2 é mostrado o processo de extração de analitos iônicos por EC-SPE. A extração de espécies aniônicas, FIGURA 2 (A), ocorre através da aplicação de um potencial positivo no eletrodo modificado com o filme polimérico, então carregado positivamente, que incorpora os ânions ( $X^-$ ).<sup>22</sup> Assim, a aplicação de um potencial negativo no sistema faz com que o polímero seja reduzido e, conseqüentemente, expulse o ânion previamente incorporado.<sup>22</sup> Da mesma forma, a extração de espécies catiônicas, FIGURA 2 (B), é realizada pela incorporação de cátions ( $M^+$ ) ao filme polimérico condutor. Porém, neste caso, o polímero é inicialmente dopado com um contra-íon ( $PX^-$ ) e um potencial negativo é aplicado, promovendo a incorporação do cátion.<sup>22</sup> Por fim, a dessorção desta espécie é realizada por meio da aplicação de um potencial positivo no eletrodo, onde o cátion é liberado.<sup>22</sup>

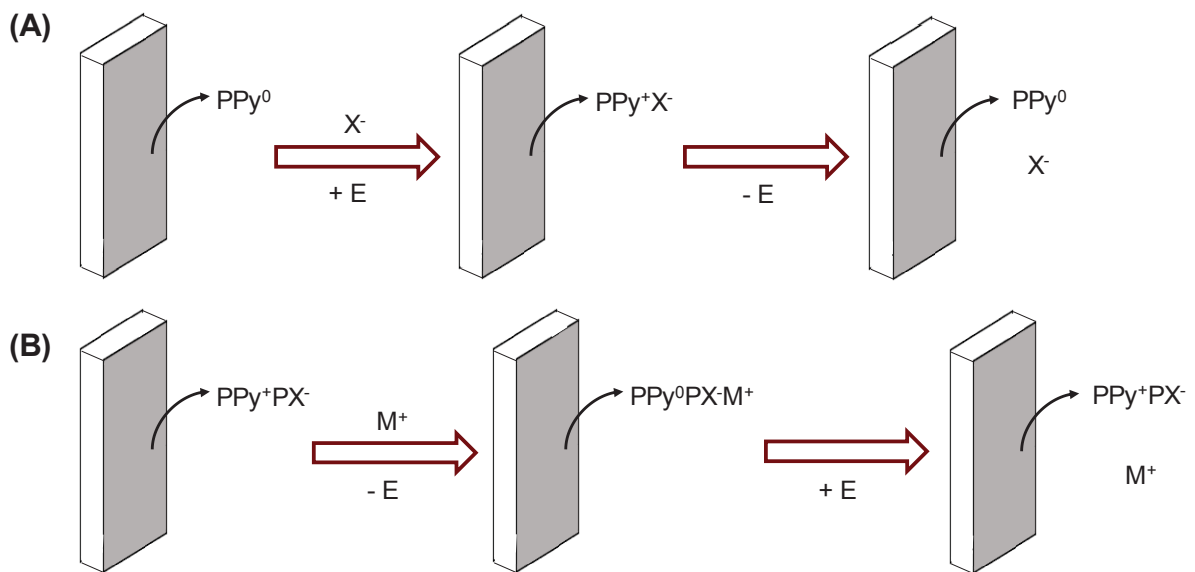


FIGURA 2 – Extração de espécies (A) aniônicas e (B) catiônicas por EC-SPE, utilizando um polímero condutor (PPy) como fase extratora.<sup>22</sup>

## 2.2 POLÍMEROS CONDUTORES - POLIPIRROL

Os polímeros condutores são uma grande classe de compostos que apresentam propriedades elétricas, eletrônicas e magnéticas inerentes aos metais e semicondutores, sem perder as propriedades mecânicas de macromoléculas orgânicas.<sup>30</sup> Estes polímeros são formados por uma cadeia principal com ligações simples e duplas alternadas, denominadas ligações conjugadas,<sup>30,31</sup> que resultam em um orbital estendido, onde as ligações  $\pi$  são mais fracas e com um maior número de elétrons deslocalizados que as ligações  $\sigma$ , propiciando uma maior mobilidade dos elétrons  $\pi$  e conferindo aos polímeros condutores as propriedades supramencionadas.<sup>31</sup>

O PPy, FIGURA 3, é um polímero condutor que tem atraído um grande interesse da comunidade eletroquímica mundial por ser considerado o material chave de diversas aplicações, tais como sensores e biossensores,<sup>32–35</sup> baterias,<sup>36–38</sup> supercapacitores,<sup>39–41</sup> células-combustíveis,<sup>42</sup> materiais de proteção contra corrosão,<sup>43–45</sup> entre outros, devido à sua alta eletroatividade, fácil oxidação do monômero pirrol (Py), alta condutividade elétrica e estabilidade elétrica e térmica e quando submetido a processos redox, proporcionadas pela sua estrutura  $\pi$ -conjugada heteroaromática.<sup>11</sup>

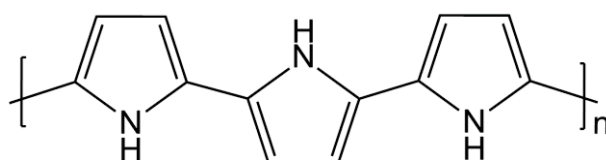


FIGURA 3 – Fórmula estrutural do PPy.

Este polímero pode ser sintetizado via dois métodos de polimerização principais: eletroquímico e químico, sendo o primeiro método mais utilizado e mais vantajoso industrialmente pelo fato de ser mais facilmente controlado, onde é possível produzir filmes de boa qualidade, com maior controle de morfologia e espessura.<sup>46</sup> Já na síntese química é necessário o uso de um agente oxidante, como o persulfato de amônio  $((\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8)$  e o cloreto férrico  $(\text{FeCl}_3)$ , e o número de variáveis experimentais é bastante reduzido, uma vez que não são utilizados eletrodos e o solvente deve ser compatível com o monômero e o agente oxidante.<sup>31,46</sup>

Quanto ao mecanismo de eletropolimerização do Py a PPy, existem algumas propostas, tais como o mecanismo de Diaz, o mecanismo de Kim, de Reynolds e de Pletcher.<sup>47</sup> De acordo com o mecanismo proposto por Diaz e colaboradores, que é o mais aceito na literatura atual, inicialmente ocorre a oxidação do monômero na superfície do eletrodo para formar um cátion radicalar, que apresenta várias formas de ressonância, FIGURA 4.<sup>47</sup>

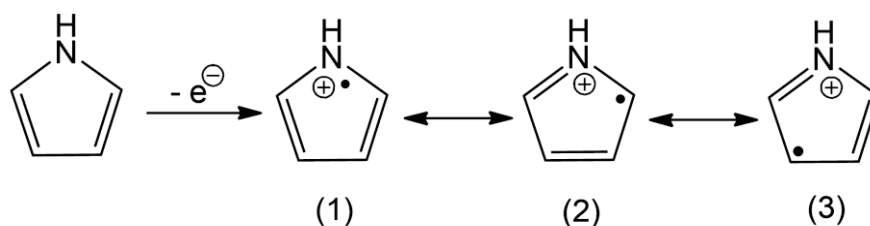


FIGURA 4 – Oxidação do Py para a formação de um cátion radicalar.<sup>47</sup>

Devido ao fato deste radical catiônico possuir uma maior densidade de elétrons desemparelhados na posição  $\alpha$ , ocorre a dimerização através da forma de ressonância (2), formando um dicátion. Este dicátion, por sua vez, é desprotonado para formar um dímero aromático estabilizado por ressonância, FIGURA 5.<sup>47</sup>

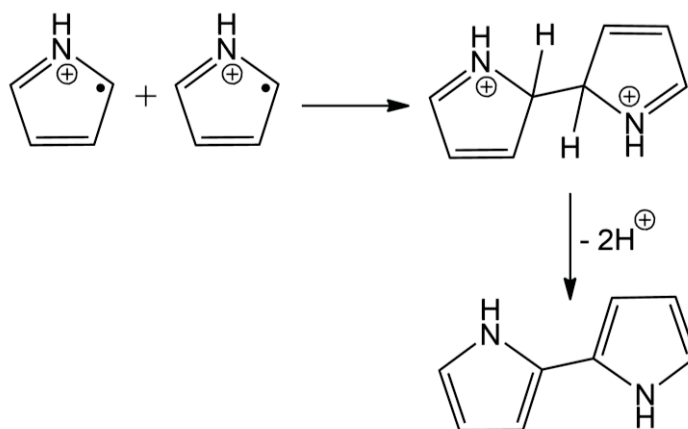


FIGURA 5 – Dimerização dos cátions radicalares e formação de um dímero aromático.<sup>47</sup>

Este dímero aromático sofre uma nova oxidação, convertendo-se em um outro cátion radicalar, onde o elétron desemparelhado se encontra deslocalizado entre os dois anéis. Assim, por ser mais estável, este cátion radicalar se torna menos reativo que o monômero, FIGURA 6.<sup>47</sup>

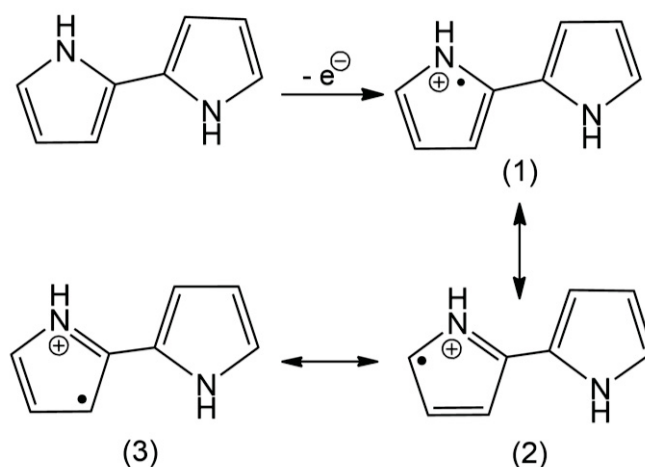


FIGURA 6 – Oxidação do dímero aromático, formando um novo cátion radicalar.<sup>47</sup>

A forma de ressonância (2) reage com um cátion radicalar, formando o trímero, que é desprotonado, formando o trímero neutro.<sup>47</sup> Desta forma, a reação continua ocorrendo nesta mesma sequência: oxidação, acoplamento e desprotonação, até ser obtido o polímero final, FIGURA 7.<sup>47</sup>

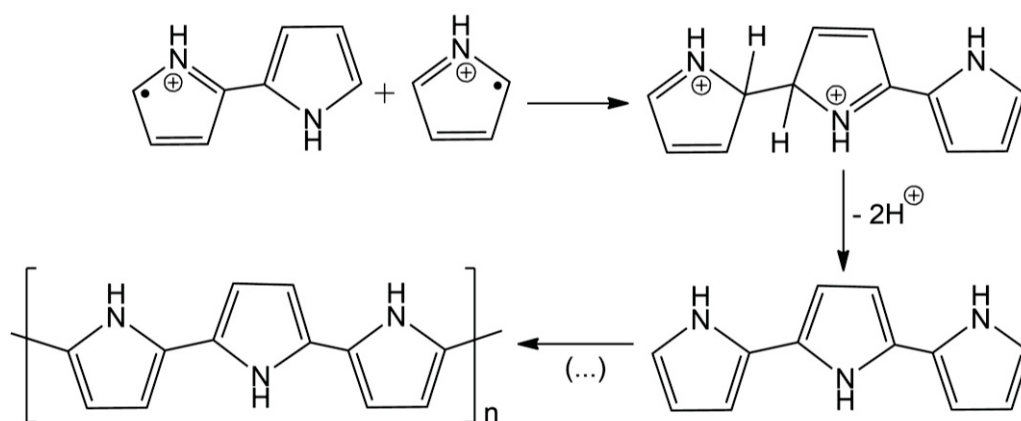


FIGURA 7 – Formação do trímero neutro e, por fim, do PPy, após a repetição das sequências de reações.<sup>47</sup>

O PPy neutro, com a estrutura benzoide mostrada na FIGURA 8 (A), é categorizado como um isolante, com um valor de *band gap* de 3,16 eV.<sup>30</sup> Durante os estágios iniciais do processo de polimerização, conforme descrito acima, um elétron é removido de um segmento neutro da cadeia do PPy, ocasionando uma deformação local por meio da formação uma carga positiva deslocalizada no PPy e, portanto, um

estado polarônico, que está associado à estrutura quinoide, ou oxidada, do polímero, FIGURA 8 (B) e (C).<sup>48,49</sup> Os pôlarons, FIGURA 8 (B), consistem em radicais catiônicos parcialmente deslocalizados pela cadeia polimérica, com spin  $\frac{1}{2}$ . Estes se comportam como níveis de energia discretos, próximos ao nível de Fermi.<sup>31</sup> À medida que a reação continua, em altos estados de oxidação, outro elétron é removido do nível polarônico, resultando na formação de um bipôlaron, FIGURA 8 (C), que consiste em um par de cargas, isto é, um dicátion, com spin zero.<sup>30</sup> O bipôlaron se estende pelas unidades monoméricas e sua movimentação dá origem a condutividade do polímero.<sup>30,31,48</sup>

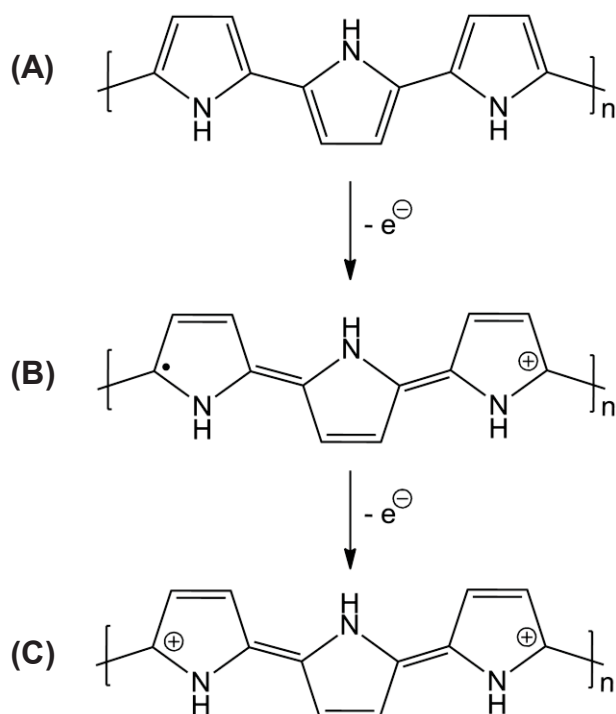


FIGURA 8 – Estruturas (A) benzóide e (B, C) quinoide do PPy, sendo (B) pôlaron e (C) bipôlaron.<sup>30</sup>

As propriedades elétricas e mecânicas do PPy dependem fortemente das condições de síntese, como o tipo de substrato e a natureza da solução.<sup>50</sup> Assim, a resposta eletroquímica dos filmes de PPy é altamente influenciada pelo tipo de contra-íon utilizado no processo de polimerização.<sup>50</sup> Desta forma, a condutividade do PPy pode ser alterada pelo processo de dopagem, passando de isolante a condutor, e vice-versa, quando submetido a processos redox reversíveis, o que resulta na formação de cargas deslocalizadas que podem ser balanceadas pela adição de um dopante, que permanece na matriz polimérica.<sup>30,31,50,51</sup> Estudos mostram que filmes

de PPy, eletrossintetizados na presença de surfactantes aniônicos como o dodecilbenzenosulfonato (DBS<sup>-</sup>), FIGURA 9 (A), e o dodecilsulfato (DS<sup>-</sup>), FIGURA 9 (B), possuem boas propriedades mecânicas e alta condutividade elétrica, devido à maior linearidade e ordenamento das cadeias poliméricas obtidas neste caso.<sup>52,53</sup> Assim, o uso de surfactantes na síntese eletroquímica de filmes de PPy é amplamente descrito na literatura.<sup>42,50-56</sup>

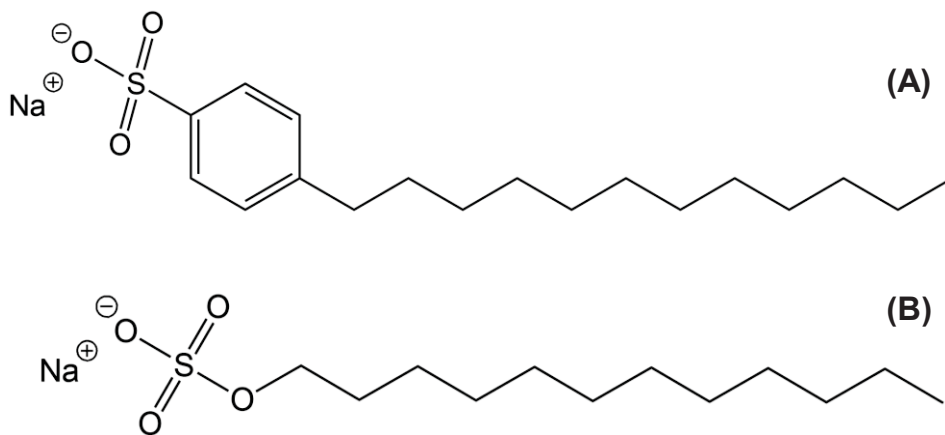


FIGURA 9 – Fórmulas estruturais do (A) dodecilbenzenosulfonato de sódio (SDBS) e (B) dodecilsulfato de sódio (SDS).

Os surfactantes são moléculas anfifílicas, isto é, são formados por uma parte hidrofílica, que interage com os grupamentos amino do PPy carregado, e uma parte lipofílica compatível com a matriz neutra, normalmente uma longa cadeia carbônica, FIGURA 10.<sup>56,57</sup> Por esta razão, estes surfactantes possuem a função de aumentar a solubilidade do monômero em água e aprimorar algumas propriedades químicas e físicas, formando micelas na solução de síntese que, por sua vez, modificam as propriedades morfológicas e eletroquímicas dos filmes poliméricos formados, sem que ocorra a expulsão do surfactante da matriz polimérica em decorrência do seu tamanho, o que proporciona maior durabilidade e eletroatividade do filme.<sup>42,51,53</sup>

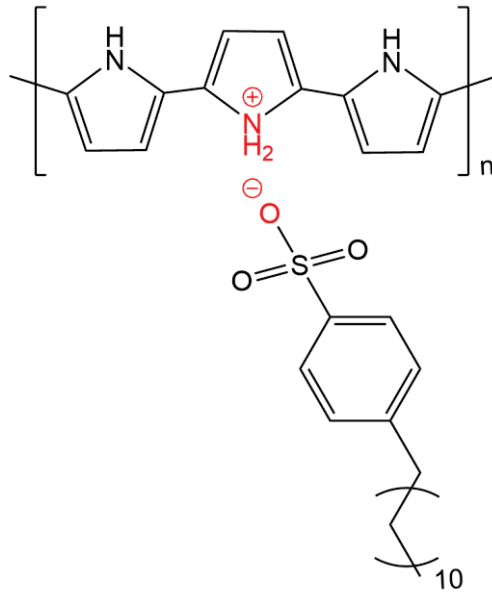


FIGURA 10 – Interação entre o PPy carregado e o ânion DBS<sup>-</sup>.<sup>57</sup>

A morfologia mais comum apresentada pelo PPy é a globular, FIGURA 11 (A), frequentemente relatada na literatura.<sup>55</sup> Esta morfologia característica é formada pelos seus oligômeros insolúveis no estágio inicial do processo de polimerização, onde há a agregação das cadeias oxidadas do Py, e o crescimento das cadeias produz glóbulos.<sup>54</sup> Contudo, sob condições específicas e, principalmente, na presença de determinadas espécies, esta morfologia pode se converter para um tipo tridimensional, como a nanotubular, por exemplo, formando assim os nanotubos de polipirrol (PPyNTs), FIGURA 11 (B), que possuem propriedades distintas quando comparados ao PPy globular convencional.<sup>54,58,59</sup>

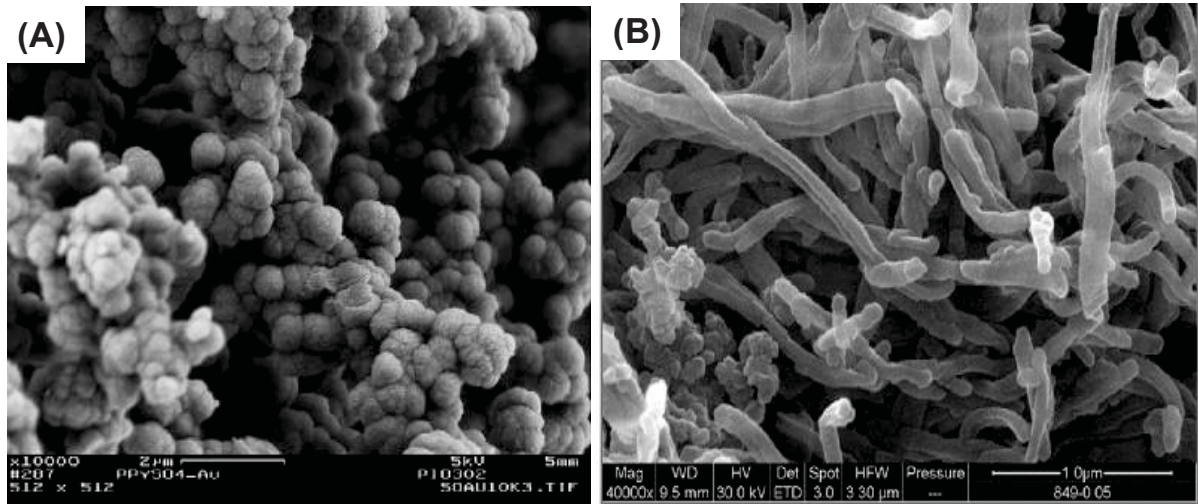


FIGURA 11 – Morfologias apresentadas pelo PPy. (A) Globular e (B) Nanotubular.<sup>55,59</sup>

Normalmente, são utilizados determinados *templates* para a formação dos nanotubos. A síntese dos PPyNTs na presença de alaranjado de metila (MO), FIGURA 12, tornou-se a mais popular e produz uma morfologia nanotubular bem definida, com alta condutividade e boa estabilidade.<sup>58,59</sup>

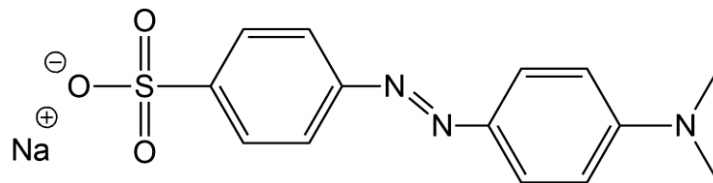


FIGURA 12 – Fórmula estrutural do MO.

A formação dos *templates* de MO durante o processo de polimerização está associada à transição da sua forma solúvel (salina) para a pouco solúvel (ácida), FIGURA 13.<sup>54,59</sup> Assim, quando o pH do meio reacional diminui, o sal de MO é convertido à sua forma ácida, que precipita e forma um *hard template* logo no início da oxidação do Py a PPy, levando à formação de um molde 1D, onde o Py é polimerizado na sua superfície. Portanto, a diminuição do pH é a força motriz para a formação de *templates*.<sup>54,58–60</sup>

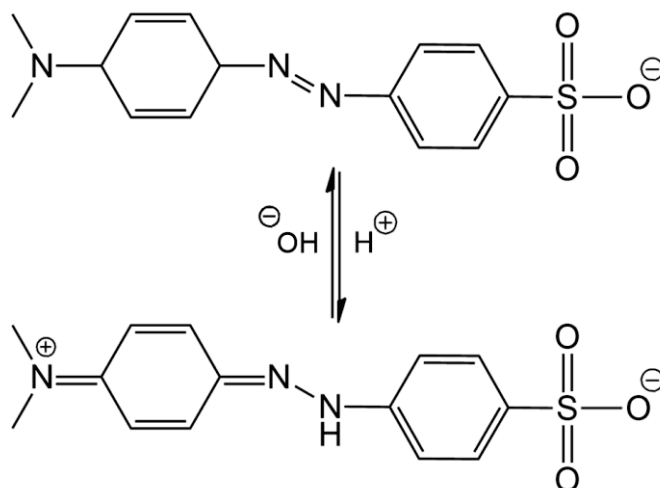


FIGURA 13 – Formas de MO dependentes do pH: salina e ácida.<sup>58</sup>

Os monômeros de Py interagem com o grupamento  $\text{SO}_3^-$  da estrutura do MO, que atua como um centro de iniciação para a formação dos PPyNTs, como pode ser visto na FIGURA 14.<sup>59,61</sup>

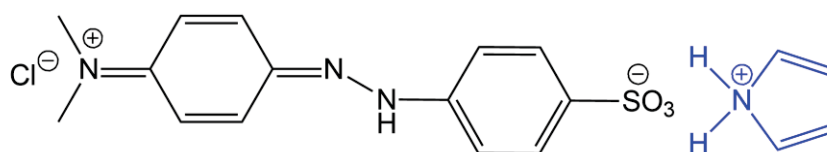


FIGURA 14 – Interação entre os monômeros de Py e a forma ácida do MO.<sup>59</sup>

Desta forma, o crescimento das cadeias de PPy se inicia no plano basal dos agregados,<sup>59</sup> uma vez que a forma ácida da molécula de MO consiste em um dipolo rígido em forma de bastonete, formado por moléculas zwitteriônicas conectadas umas às outras por acoplamento dipolo-dipolo e interações  $\pi$ - $\pi$ , FIGURA 15.<sup>58,59,61</sup> Assim, durante a polimerização, a carga negativa do dipolo é compensada com o Py protonado e a carga positiva pode ser estabilizada com um contra-íon de um ácido presente no meio reacional, como o cloreto ( $\text{Cl}^-$ ), por exemplo. O crescimento das cadeias de PPy leva à formação de estruturas supramoleculares organizadas e, por esta razão, a condutividade dos PPyNTs é de 1 a 2 ordens de grandeza maior que a condutividade do PPy globular.<sup>59</sup>

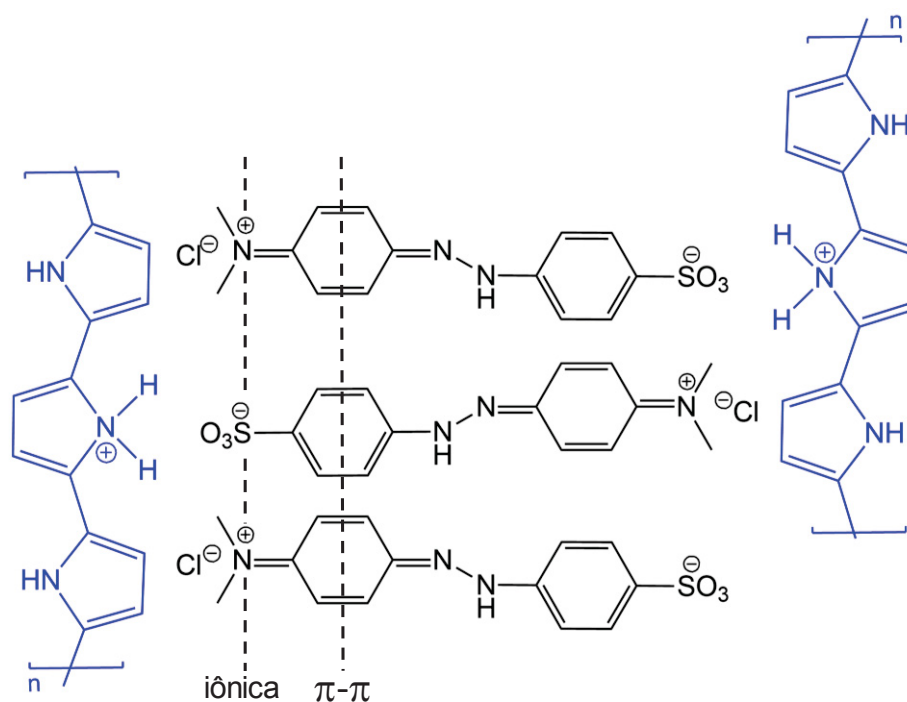


FIGURA 15 – Interação entre as cadeias de MO, guiando a formação dos PPyNTs.<sup>59</sup>

São amplamente relatadas na literatura as vantagens das nanoestruturas em aplicações eletroquímicas, uma vez que, devido à alta exposição dos sítios eletroativos nos nanotubos, a via difusional é encurtada e a reversibilidade e intensidade das reações redox são aumentadas.<sup>54,58,59</sup> Além disso, devido a sua configuração molecular tridimensional altamente ordenada com grupos funcionais reativos, os processos de adsorção de uma ampla variedade de compostos em sua superfície são fortes, mesmo em nível traço,<sup>2</sup> o que contribui para a aplicação deste polímero condutor como fase extratora, uma vez que o PPy pode interagir com os analitos de várias maneiras: interações  $\pi$ - $\pi$ , eletrostáticas e ácido-base, ligações de hidrogênio e troca iônica, sendo úteis na extração de diferentes tipos de compostos polares, não polares ou iônicos.<sup>62,63</sup> Por esta razão, foi relatado na literatura o uso deste polímero para a determinação de pesticidas de águas potável e agrícolas,<sup>64</sup> drogas no plasma humano,<sup>65</sup> ftalatos em bebidas engarrafadas,<sup>66</sup> entre outros.

A maioria dos trabalhos que utilizam um polímero condutor como fase extratora se concentra no uso de uma haste de aço inoxidável como substrato.<sup>67-69</sup> No entanto, o uso de uma membrana de malha de aço pode proporcionar um aumento na área de contato e, assim, promover uma maior massa extraída dos analitos. Dentro deste contexto, há um pequeno número de trabalhos anteriores relatando a utilização

de membranas como substratos para o desenvolvimento das fases extratoras baseadas em PPy. Normalmente, são empregadas membranas de celulose,<sup>70</sup> mas o uso de uma malha de aço ainda não foi estudado.

### 2.3 CONTAMINANTES DE PREOCUPAÇÃO EMERGENTE

O desenvolvimento crescente de recursos e tecnologias é marcado pela produção de grandes quantidades de produtos nocivos que, conseqüentemente, aumentam o número de compostos identificados como potenciais ameaças ao homem e ao meio ambiente, com uma vasta variedade de compostos químicos.<sup>71</sup> As incontáveis fontes de produção, uso e descarte de diversos produtos químicos comumente empregados na indústria e agricultura levam à disseminação de poluentes orgânicos<sup>72</sup> conhecidos como contaminantes de preocupação emergente (CEC), que, por definição, são quaisquer produtos químicos inorgânicos ou orgânicos, sintéticos ou naturais, ou qualquer microrganismo não comumente monitorado no ambiente,<sup>73</sup> compreendendo hormônios, pesticidas, produtos farmacêuticos e de higiene pessoal, plastificantes, surfactantes, aditivos industriais, entre outros.<sup>71,74</sup>

Devido aos impactos antropogênicos generalizados sobre a biosfera, os CEC podem ser encontrados no solo<sup>75</sup> e em ambientes aquáticos, incluindo água potável,<sup>76</sup> superficial e subterrânea,<sup>77</sup> uma vez que o atual sistema de tratamento de águas de vários países não é eficaz para eliminar os CEC, pois não há regulamentação específica para esse tipo de composto.<sup>71,78</sup> Desta forma, a descarga descontrolada destas substâncias em matrizes ambientais, mesmo em nível traço ( $\text{ng L}^{-1}$  a  $\mu\text{g L}^{-1}$ ), contribui para o seu acúmulo na água, com efeitos potencialmente prejudiciais para os organismos aquáticos, ecossistemas e saúde humana.<sup>72,77,79</sup>

Considerando todos os problemas causados pelos CEC em matrizes aquosas, há um crescente interesse no estudo de técnicas analíticas de alta sensibilidade, detectabilidade e reprodutibilidade, bem como no desenvolvimento de materiais estáveis, com alta capacidade de sorção e baixo custo. Dentro deste contexto, neste trabalho, para avaliar as potencialidades do material proposto como fase extratora, os CEC foram selecionados como moléculas modelo, uma vez que possuem interesse ambiental relevante em todo o mundo. Portanto, os compostos escolhidos para o estudo foram a atrazina, a cafeína e a progesterona.

### 2.3.1 Atrazina

A atrazina (ATZ), ou 2-cloro-4-etilamina-6-isopropilamina-1,3,5-triazina, é um membro da classe triazina de herbicidas comumente utilizada no controle do crescimento de ervas daninhas em vários cultivos, como milho, cana-de-açúcar, trigo e goiaba, sendo aplicada diretamente no solo durante a etapa de pré-plantação.<sup>81,82</sup> Devido à sua alta mobilidade no solo e alta solubilidade em água, este herbicida persiste nas matrizes ambientais, podendo ser detectado em águas superficiais, subterrâneas e de consumo humano.<sup>82-85</sup> A FIGURA 16 mostra a sua fórmula estrutural.

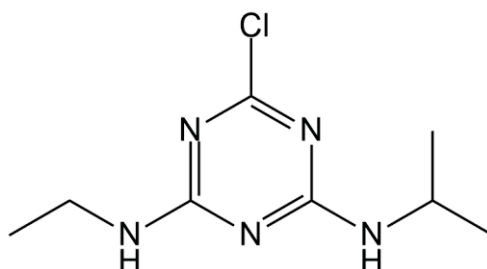


FIGURA 16 – Fórmula estrutural da ATZ.

Estudos revelam que a ATZ atua nos organismos como um desregulador endócrino capaz de levar a uma produção excessiva e inadequada de estrogênio, além de apresentar elevada toxicidade, sendo considerada recentemente como um potencial carcinogênico.<sup>85,86</sup> Por esta razão, a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA) recomendou que o nível máximo de ATZ em água potável não exceda 3 µg L<sup>-1</sup>.<sup>82</sup>

Em águas superficiais e subterrâneas, a ATZ pode ser encontrada juntamente com seus principais produtos de biodegradação, a dietilatrazina e a diisopropilatrazina, FIGURA 17, formados a partir da desalquilação dos grupamentos etila e isopropila, respectivamente.<sup>87</sup> Estes produtos também causam preocupação pois, por permanecerem clorados, possuem elevada toxicidade e são persistentes nas matrizes ambientais, semelhantemente ao seu composto original, além de atuarem como desreguladores endócrinos da mesma forma que a ATZ.<sup>87</sup>

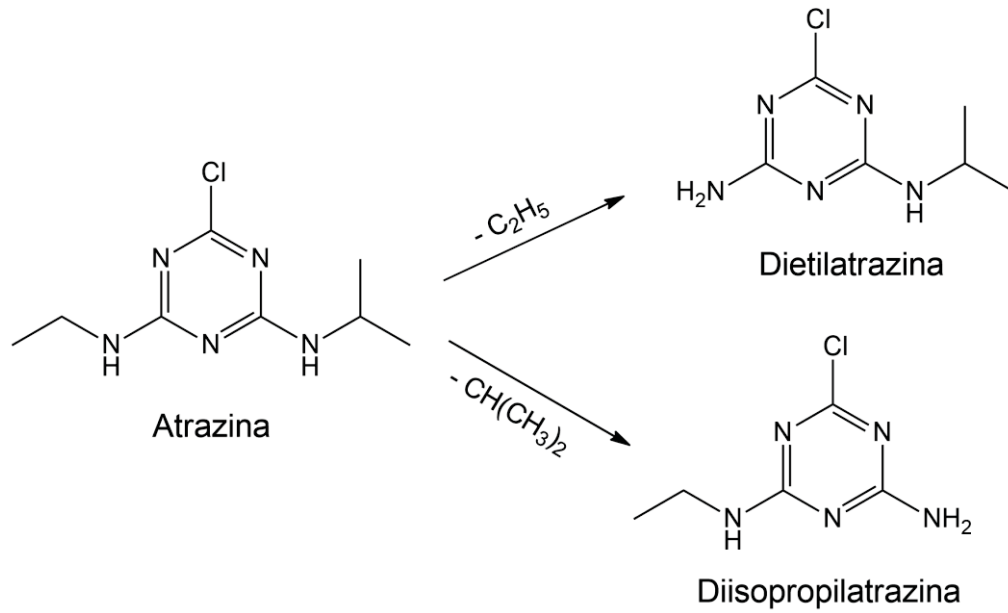


FIGURA 17 – Degradação da ATZ em dietilatrizona e diisopropilatrazina.<sup>87</sup>

Tanto a ATZ quanto os seus produtos de degradação não são facilmente removidos pelos métodos de tratamento mais comuns, como a coagulação e a filtração, por exemplo. Desta forma, estudos mostram que o processo de adsorção tem se mostrado como um dos métodos mais eficazes para a remoção de ATZ e seus derivados, devido à sua simplicidade.<sup>88</sup> Neste contexto, são encontrados trabalhos na literatura que relatam o uso de PPy como fase sorvente para a detecção de ATZ na técnica de SPE.<sup>82,88,89</sup>

### 2.3.2 Cafeína

A cafeína (CAF), ou 1,3,7-trimetilxantina, é um alcaloide pertencente à classe das metilxantinas abundante no plasma humano e encontrada em diversas espécies de plantas, sementes de café e cacau, frutas cítricas, azeites, folhas de chá e produtos farmacêuticos, sendo que seu teor em cafés e chás é especialmente alto, na faixa de 0,43 a 0,82 mg mL<sup>-1</sup>.<sup>90-93</sup> Devido ao seu alto consumo diário, a CAF se tornou a droga psicotrópica legalizada mais utilizada no mundo, sendo consumida por cerca de 90% da população.<sup>94</sup> Sua fórmula estrutural é mostrada na FIGURA 18.

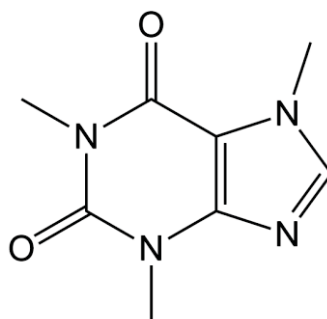


FIGURA 18 – Fórmula estrutural da CAF.

A CAF é capaz de proporcionar diversos efeitos fisiológicos, tais como a estimulação do sistema nervoso central e respiratório, do músculo cardíaco e da diurese.<sup>92</sup> No entanto, seu uso intenso e prolongado pode causar irritabilidade, efeitos de mutação, ansiedade, náuseas e tremores, entre outros efeitos colaterais.<sup>95</sup> Durante a gravidez, a ingestão deste composto está associada à problemas no crescimento fetal e abortos espontâneos.<sup>92</sup> Além disso, concentrações de CAF superiores a 15 µg mL<sup>-1</sup> na urina de atletas, participantes de competições, são fatores desqualificantes.<sup>93</sup>

Devido à sua ampla utilização nas indústrias alimentícias e farmacêuticas, a CAF é incorporada nas matrizes ambientais na forma de efluentes líquidos e resíduos sólidos e domésticos, sendo frequentemente encontrada no solo, afetando sua fertilidade,<sup>91,96</sup> e em águas residuais, superficiais e subterrâneas,<sup>91,92</sup> em uma faixa de concentração de 0,03 a 1,28 nmol L<sup>-1</sup> na Suíça e 0,05 a 0,5 nmol L<sup>-1</sup> na Alemanha, por exemplo.<sup>97</sup> Além disso, em águas subterrâneas, sua detecção é possível em concentrações entre 0,05 e 1,2 nmol L<sup>-1</sup>, produzindo efeitos negativos nos organismos

aquáticos devido à sua toxicidade e resistência à degradação natural.<sup>91,97</sup> Por esta razão, a CAF pode atuar como um marcador antropogênico de águas contaminadas.<sup>91</sup>

Diversas técnicas vêm sendo desenvolvidas com o intuito de remover a CAF de matrizes aquosas, incluindo a absorção por carvão ativado, biodegradação, ozonização e oxidação eletroquímica.<sup>98-100</sup> No entanto, a baixa eficiência e o alto consumo de energia constituem limitações para as suas amplas aplicações.<sup>97</sup> Desta forma, as técnicas de SPE e SPME têm se mostrado bastante promissoras, especialmente quando o PPy é utilizado como fase sorvente, apresentando uma melhora na eficiência das extrações de CAF quando comparado com fases comerciais.<sup>101,102</sup>

### 2.3.3 Progesterona

A progesterona (PRO), ou 4-pregнено-3,20-diona, é um hormônio esteroide natural, da família dos progestagênios, responsável por regular o ciclo reprodutivo feminino, FIGURA 19. A PRO pode ser encontrada em fêmeas de mamíferos e é secretada pelo corpo lúteo no ovário e pela placenta, durante a gravidez.<sup>103,104</sup>

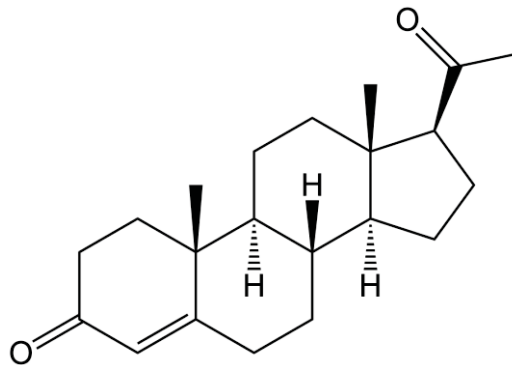


FIGURA 19 – Fórmula estrutural da PRO.

Este esteroide é responsável por doenças relacionadas à reprodução, além de ser um carcinogênico com efeitos tumorigênicos e teratogênicos.<sup>104</sup> Os efeitos adversos em homens incluem alterações na espermatogênese e próstata, além de aumentar a impotência e o crescimento dos seios.<sup>104</sup> Além disso, a progesterona sintética, utilizada como precursor de diversos anticoncepcionais e medicamentos de uso veterinário, pode ser transportada pelo fluxo sanguíneo e introduzida no leite.

Estudos mostram que 60 a 80% dos hormônios, como estrogênio e progesterona, são oriundos do leite e de produtos lácteos.<sup>105</sup>

Devido aos fatos acima mencionados, é esperado que a PRO seja excretada pela urina e, conseqüentemente, esteja presente em efluentes de esgoto doméstico e águas residuais. Hormônios esteroides em matrizes aquáticas se tornaram uma grande preocupação devido aos seus potenciais efeitos adversos nos organismos.<sup>106</sup> Como exemplo, há relatos da ocorrência de feminização de peixes machos em rios e lagos, devido à presença de PRO natural e sintética, se a exposição ocorrer durante o período crítico de diferenciação sexual.<sup>106,107</sup>

Assim, a determinação ambiental de hormônios sexuais tem sido realizada pelas técnicas de cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) e GC-MS.<sup>108-112</sup> Em relação à etapa de preparo de amostra, a utilização de PPy como fase sorvente para a detecção de PRO também foi relatada.<sup>104</sup>

Desta forma, além dos impactos ambientais, anteriormente citados, causados pela ATZ, CAF e PRO, estes CEC apresentam propriedades físico-químicas distintas, apresentadas na TABELA 1.<sup>113</sup>

TABELA 1 – Propriedades físico-químicas dos CEC estudados neste trabalho.<sup>95,113,114</sup>

| Analito | Fórmula molecular  | Massa molar / g mol <sup>-1</sup> | PF / °C | PE / °C | Pressão de vapor / mm Hg, 25 °C | pKa  | log Kow | Densidade / g cm <sup>-3</sup> | Solubilidade em água / g L <sup>-1</sup> , 25°C |
|---------|--|-----------------------------------|---------|---------|---------------------------------|------|---------|--------------------------------|---|
| ATZ     | C <sub>8</sub> H <sub>14</sub> ClN <sub>5</sub>              | 215,684                           | 173     | 205     | 2,89x10 <sup>-7</sup>           | 1,7  | 2,61    | 1,19                           | 0,07  |
| CAF     | C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub> | 194,191                           | 238     | 178     | 9,00x10 <sup>-7</sup>           | 10,4 | -0,07   | 1,23                           | 21,7  |
| PRO     | C <sub>21</sub> H <sub>30</sub> O <sub>2</sub>               | 314,462                           | 129     | 447     | 3,59x10 <sup>-4</sup>           | 18,9 | 3,87    | 1,17                           | 0,0088  |

Dentre os compostos, a CAF é o mais solúvel em água (com valor de 21,7 g L<sup>-1</sup>, a 25°C) e o de menor coeficiente de partição octanol-água (log Kow, igual a -0,07), isto é, é o composto mais polar, o que facilita a sua dissolução e permanência em matrizes aquosas, sendo, por esta razão, utilizada como marcador antropogênico de superfícies aquáticas, como citado no item 2.3.2. Por outro lado, a PRO é o composto mais apolar, devido ao seu maior valor de log Kow, e o menos solúvel em água (0,0088 g L<sup>-1</sup>, a 25°C). Logo, a probabilidade de ser encontrada em sedimentos é maior.

## 2.4 TÉCNICAS CROMATOGRÁFICAS

A presença de CEC em matrizes ambientais passou despercebida até os últimos anos devido à falta de métodos analíticos de alta sensibilidade e reprodutibilidade, com limites de detecção suficientemente baixos.<sup>80</sup> Assim, o desenvolvimento de tecnologias avançadas, como a cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (GC-MS), tem possibilitado a determinação de uma ampla variedade de compostos.<sup>1</sup>

A GC é uma das técnicas mais empregadas em análises qualitativas e quantitativas de compostos orgânicos.<sup>115</sup> Esta técnica de separação se baseia na distribuição distinta dos componentes de uma amostra entre uma fase estacionária sólida ou líquida e uma fase móvel gasosa, denominada gás de arraste, que deve ser quimicamente inerte.<sup>116</sup> Por esta razão, normalmente é utilizado hélio como fase móvel, embora o argônio, o nitrogênio e o hidrogênio também sejam empregados.<sup>115</sup>

Resumidamente, um cromatógrafo a gás funciona da seguinte forma: inicialmente, a amostra é introduzida no sistema cromatográfico com o auxílio de uma microseringa, onde é vaporizada e arrastada, pela fase móvel, para o interior de uma coluna capilar contendo a fase estacionária. Os compostos presentes na amostra irão interagir de forma diferente com a fase estacionária, dependendo das suas propriedades, sendo eluídos da coluna em tempos de retenção diferentes, e serão identificados por um detector apropriado.<sup>115,116</sup>

A GC apresenta um elevado poder de resolução, ótima precisão e exatidão e baixos valores de limite de detecção, o que torna possível a determinação de diversos compostos em uma mesma amostra.<sup>116</sup> Seu principal diferencial, quando comparada a outras técnicas de separação, é a sua alta detectabilidade (é possível detectar até  $10^{-12}$  g) e eficiência (em termos de número de pratos teóricos), sendo necessárias pequenas quantidades de amostra.<sup>116</sup> No entanto, a GC apresenta um inconveniente no que diz respeito a análise restrita de compostos voláteis e estáveis termicamente. Quando o analito não possui tais características, deve ser realizada uma etapa adicional no preparo de amostra, denominada de derivatização, onde o analito é convertido, por meio de uma reação química, em um derivado com as propriedades desejadas e compatíveis com o sistema GC.<sup>116</sup> Esta característica também foi levada em consideração na escolha dos CEC estudados neste trabalho, uma vez que não

necessitam desta etapa prévia de derivatização, por possuírem temperaturas de volatilização compatíveis com o GC.

Quanto ao sistema de detecção, a MS é amplamente utilizada em associação com a GC devido às suas altas detectabilidade e sensibilidade, além de possuir uma ferramenta de identificação dos compostos a partir da geração de espectros de massas, o que permite a identificação dos compostos sem o uso de um padrão.<sup>115,116</sup> O funcionamento de um espectrômetro de massas consiste, de modo geral, na injeção da amostra por uma fonte de ionização, onde ocorre transformação das moléculas em íons, em fase gasosa, seguida pela separação dos íons em um analisador de acordo com suas razões massa/carga ( $m/z$ ) que, por fim, são identificados por um detector de íons, produzindo o espectro de massas.<sup>115,117</sup>

Devido a todas as características vantajosas da GC-MS, acima mencionadas, é amplamente difundida a utilização desta técnica para a detecção de CEC em matrizes aquosas. Assim, são encontrados estudos a respeito da determinação de ATZ, CAF e PRO em plantas e amostras de solo água,<sup>118,119</sup> cana de açúcar,<sup>120</sup> amostras de cabelo,<sup>121</sup> amostras de chá e café,<sup>122</sup> suplementos dietéticos,<sup>123</sup> amostras de plasma de animais,<sup>124</sup> entre outros, alcançando limites de detecção na faixa de  $0,1 \text{ ng L}^{-1}$  a  $0,1 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ . Há poucos trabalhos na literatura que fazem uso da GC-MS para a determinação destes CEC extraídos com o auxílio do PPy como sorvente<sup>125-128</sup> e este número é nulo quando o método utilizado é a EC-SPE, o que ressalta a importância do desenvolvimento de uma nova metodologia de extração destes compostos que seja simples, de baixo custo, com elevadas reprodutibilidade e repetibilidade, alta eficiência e detectabilidade. Assim, o desenvolvimento de fases extratoras baseadas em PPy para a detecção de ATZ, CAF e PRO por SPE e EC-SPE e identificação por GC-MS é o escopo deste trabalho.

### 3 OBJETIVOS

#### 3.1 OBJETIVO GERAL

A proposta deste trabalho possui como objetivo a síntese e caracterização de filmes de PPy visando a aplicação como fases extratoras alternativas nas técnicas de SPE e EC-SPE e determinação cromatográfica (GC-MS) de ATZ, CAF e PRO em matrizes aquosas.

#### 3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- i. Síntese eletroquímica dos filmes de PPy e PPyNTs sobre a superfície de malha de aço;
- ii. Caracterizações morfológicas e estruturais dos materiais sintetizados;
- iii. Estudo do comportamento eletroquímico dos filmes poliméricos;
- iv. Avaliação dos filmes de PPy e PPyNTs como fases extratoras nas técnicas de SPE e EC-SPE dos CEC estudados;
- v. Análise dos extratos obtidos por GC-MS;
- vi. Otimização das variáveis envolvidas na síntese dos filmes poliméricos em relação à eficiência da extração dos analitos;
- vii. Avaliação dos efeitos do estado de oxidação do PPy no desempenho da extração por experimentos de adsorção eletroquímica *in situ*;
- viii. Análise de parâmetros de mérito (precisão, exatidão, limite de quantificação, linearidade, sensibilidade, repetibilidade e reprodutibilidade);
- ix. Utilização dos filmes poliméricos como fases extratoras para a determinação dos CEC em amostras aquosas reais.

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1 REAGENTES E SOLVENTES

O Py foi obtido da Sigma-Aldrich (pureza de 98%), destilado sob pressão reduzida e armazenado em frasco âmbar a uma temperatura de  $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$  antes de ser utilizado nas sínteses. Os demais reagentes foram utilizados como recebidos: SDBS, SDS e MO foram obtidos da Sigma-Aldrich. Cloreto de potássio (KCl) e brometo de potássio (KBr) foram obtidos da Synth. Os padrões de alta pureza (ATZ, CAF, PRO e bisfenol-A- $d_{16}$ ), foram obtidos da Fluka e os solventes com pureza de grau cromatográfico (metanol e acetato de etila), da J. T. Baker. A água utilizada para o preparo das soluções foi purificada pelo sistema Milli-Q (resistência de  $18,2\text{ M}\Omega\text{ cm}$ , Elga).

### 4.2 SÍNTESE DOS FILMES POLIMÉRICOS

A deposição potencioestática dos filmes de PPy e PPyNTs na superfície da malha de aço foi realizada em temperatura ambiente, no potenciostato IVIUMSTAT.XRe. Foi utilizada uma célula convencional de três eletrodos: como eletrodo de trabalho, a malha de aço 400 (tela em tecido inox 316, fio de  $0,028\text{ mm}$  de espessura e  $0,036\text{ mm}$  de abertura), cortada em formato circular ( $0,95\text{ cm}^2$ ), Ag/AgCl/KCl<sub>sat</sub> como eletrodo de referência e malha de aço retangular ( $2,0\text{ cm}^2$ ) como contra eletrodo. Em ambos os casos, a quantidade de polímero foi eletrodepositada e controlada pela monitoração da carga elétrica passada pelo eletrodo, aplicando-se condições potencioestáticas ( $+0,84\text{ V vs Ag/AgCl/KCl}_{\text{sat}}$ ).

Para as sínteses dos filmes de PPy, foi utilizado um eletrólito contendo  $100\text{ mmol L}^{-1}$  de monômero e foram testadas três condições: a primeira foi a utilização do surfactante SDS, na concentração de  $10\text{ mmol L}^{-1}$  e, a segunda, na presença apenas de KCl  $10\text{ mmol L}^{-1}$ , sendo que, nestes dois casos, a carga de deposição foi fixada em  $500\text{ mC cm}^{-2}$ . A terceira condição foi a utilização de SDBS também na concentração de  $10\text{ mmol L}^{-1}$ , onde a carga elétrica foi avaliada nos valores de  $100\text{ mC cm}^{-2}$ ,  $200\text{ mC cm}^{-2}$  e  $500\text{ mC cm}^{-2}$ . É importante ressaltar que a quantidade de carga foi mantida constante em todas as sínteses para assegurar a mesma quantidade de material

eletroativo em todos os eletrodos e obter uma comparação adequada entre as morfologias do PPy depositado.

Na síntese do PPyNTs, o procedimento experimental foi conduzido de acordo com a literatura.<sup>56</sup> Resumidamente, foi utilizada uma solução contendo Py 100 mmol L<sup>-1</sup>, KNO<sub>3</sub> 0,75 mmol L<sup>-1</sup> como eletrólito suporte e MO 5 mmol L<sup>-1</sup>. O pH foi ajustado para 2,0 por meio da adição de alíquotas de HNO<sub>3</sub>. Após a eletrossíntese, o eletrodo modificado foi lavado com etanol várias vezes para remover o excesso de MO. Neste caso, também foram aplicadas condições potencioestáticas (+0,84 V vs Ag/AgCl/KCl<sub>sat</sub>) com controle de carga de 500 mC cm<sup>-2</sup>.

Após as sínteses do PPy e PPyNTs, os eletrodos modificados foram pesados em balança de alta precisão e os valores foram utilizados para normalizar os resultados eletroquímicos.

#### 4.3 CARACTERIZAÇÕES MORFOLÓGICAS, ESTRUTURAIS E ELETROQUÍMICAS DOS ELETRODOS MODIFICADOS

As morfologias dos filmes de PPy e PPyNTs foram caracterizadas com o microscópio TESCAN ©3 LMU, trabalhando a 5 kV, para a análise de microscopia eletrônica de varredura (SEM), onde não houve a necessidade de cobrir a superfície com camadas de carbono ou ouro. A morfologia do PPyNTs também foi caracterizada com o microscópio JEOL JEM 1200EX-II, trabalhando a 10 kV, para a análise de microscopia eletrônica de transmissão (TEM). As imagens referentes a estas análises, aqui apresentadas, são representativas, pelo menos sete diferentes pontos de três diferentes sínteses foram analisados para garantir a homogeneidade e reprodutibilidade do método.

A caracterização estrutural foi realizada por experimentos espectroscópicos. As análises vibracionais de FTIR e Raman foram realizadas, respectivamente, no espectrômetro BOMEM MB-100 (400 a 4000 cm<sup>-1</sup>, 64 *scans*), resolução de 4 cm<sup>-1</sup>, em modo de transmissão e no microscópio Raman Confocal Witec Alpha 300R com resolução lateral de 200 nm e resolução vertical de 500 nm. Foi utilizado o laser vermelho (comprimento de onda de excitação  $\lambda = 633,08$  nm) e os espectros foram obtidos em uma região de 100 a 4000 cm<sup>-1</sup>. As amostras de FTIR foram preparadas em pastilhas de KBr a partir da raspagem do filme polimérico diretamente da superfície

da malha de aço. Já a análise por Raman foi realizada com o próprio filme sobre a malha de aço.

A caracterização eletroquímica dos eletrodos modificados de PPy e PPyNTs foi realizada no potenciostato IVIUMSTAT.XRe utilizando uma célula convencional de três eletrodos, onde Ag/AgCl/KCl<sub>sat</sub> foi usado como eletrodo de referência e malha de aço retangular (2,0 cm<sup>2</sup>) como contra eletrodo. Da mesma forma, os resultados aqui apresentados são representativos de diferentes experimentos.

#### 4.4 SORÇÃO ELETROQUÍMICA *IN SITU*

A fim de avaliar os efeitos do estado de oxidação do PPy no desempenho das extrações, foram realizados experimentos de adsorção eletroquímica *in situ*, onde voltamogramas cíclicos foram registrados utilizando os filmes de PPy e PPyNTs sintetizados sobre a malha de aço como eletrodos de trabalho, na presença de diferentes quantidades de CEC. Foram adicionadas alíquotas de soluções individuais destes analitos em uma faixa de concentração de 5,0 a 1,0 mg L<sup>-1</sup>.

#### 4.5 PROCESSO DE EXTRAÇÃO POR SPE E EC-SPE

O processo de extração dos CEC por SPE foi realizado em um sistema *manifold* Visiprep (Supelco®), FIGURA 20 (D), onde os filmes de PPy e PPyNTs foram inseridos em um filtro de policarbonato reutilizável (diâmetro de 13 mm), FIGURA 20 (A) e (B), e uma seringa de 10 mL (BD Emerald™ Saf-T) foi fixada, sem o êmbolo, na parte superior de cada filtro, completando o dispositivo de extração, FIGURA 20 (C).

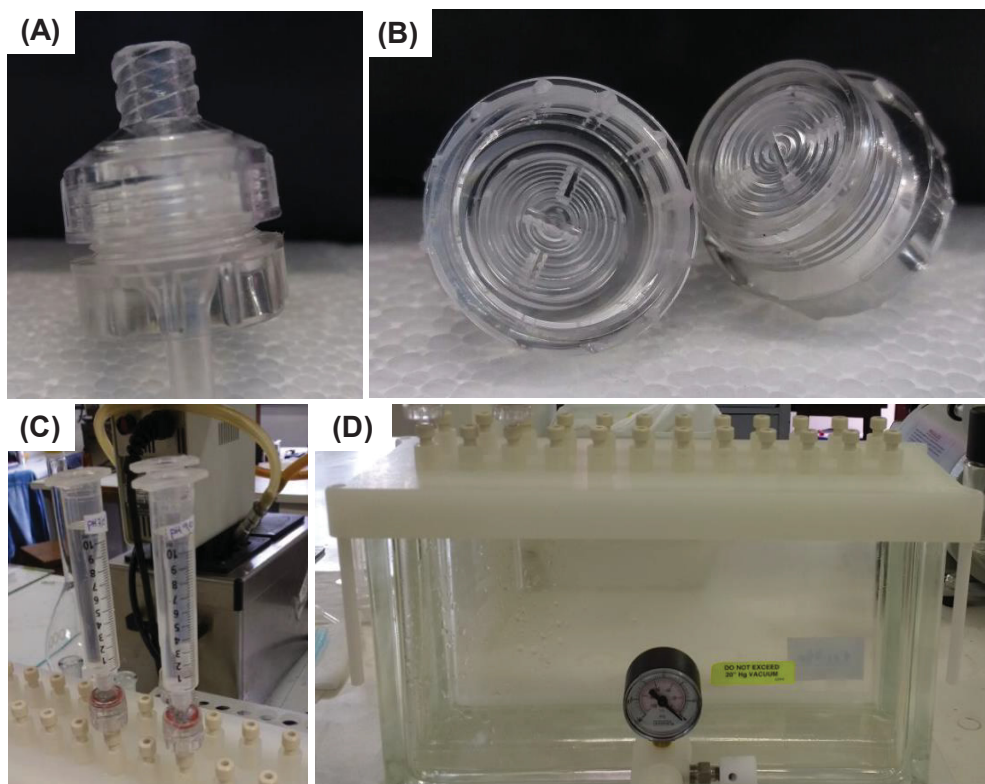


FIGURA 20 – Filtro de seringa (A) fechado e (B) aberto, (C) dispositivo de extração e (D) sistema *manifold*.

As extrações consistiram na percolação de 100 mL de soluções mix dos CEC através do dispositivo de extração, contendo as fases sorventes em estudo, sob pressão atmosférica. Estas soluções mix foram preparadas na concentração de  $1 \text{ mg L}^{-1}$  em água ultrapura e enriquecidas com os analitos a partir de suas soluções estoque individuais ( $1 \text{ g L}^{-1}$ , em metanol, previamente armazenadas em frascos âmbar a uma temperatura de  $-5^{\circ}\text{C}$ ). Após a etapa de adsorção nas fases extratoras, o sistema foi conectado a uma bomba de vácuo (Prismatec) para a secagem, por 15 minutos, e os analitos foram dessorvidos por meio da percolação de 2,0 mL de metanol. Os extratos foram secos com o auxílio do concentrador de amostras RVC 2-18CD (CHRIST®), até completa secura, e reconstituídos em 200,0  $\mu\text{L}$  de acetato de etila (grau cromatográfico) a fim de diminuir a polaridade do extrato. Finalmente, 1,0  $\mu\text{L}$  deste extrato foi injetado no sistema GC-MS para a determinação dos CEC extraídos. A metodologia está resumida na FIGURA 21.

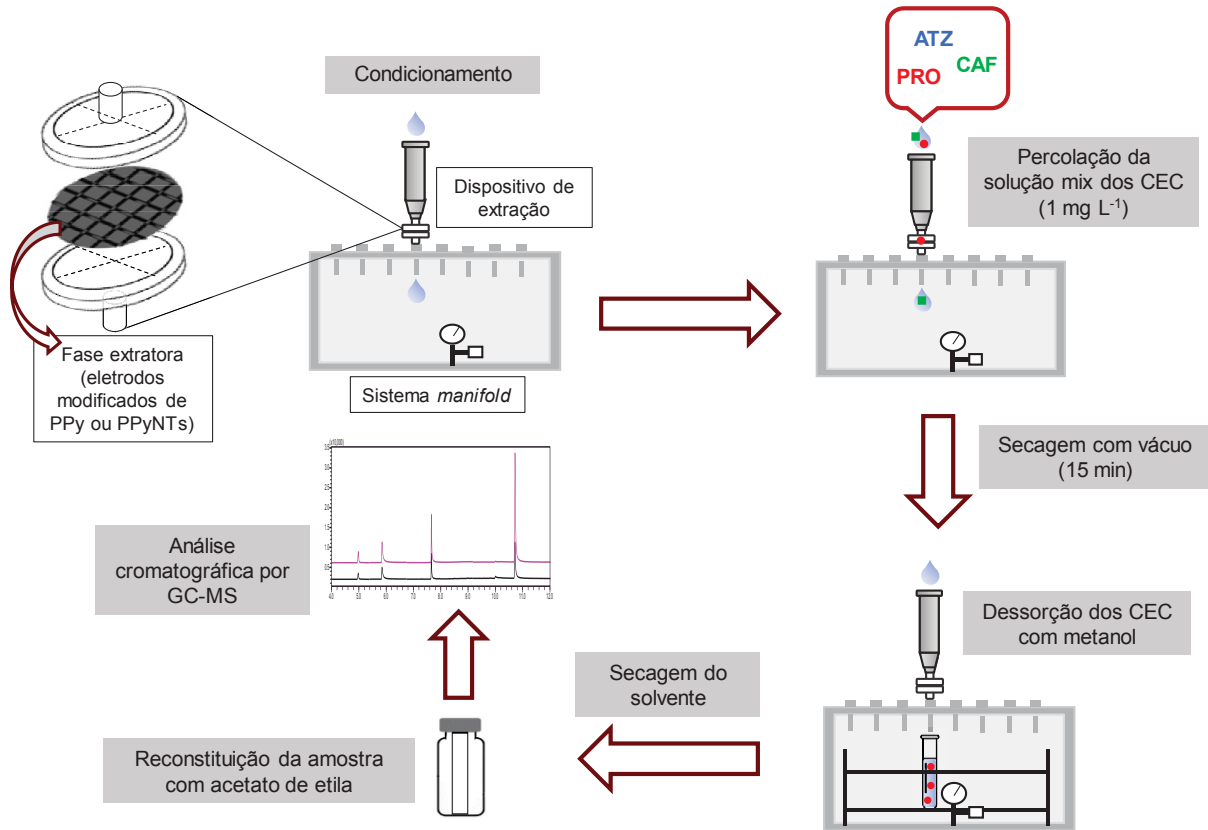


FIGURA 21 – Representação esquemática do processo de extração dos CEC por SPE utilizando os eletrodos modificados de PPy e PPyNTs.

No caso das extrações realizadas com padrão interno, sendo que a espécie selecionada foi o bisfenol A-d<sub>16</sub> (BPA-d<sub>16</sub>), este foi adicionado no preparo da solução mix dos CEC, também na concentração de 1 mg L<sup>-1</sup>, sendo que todos os processos subsequentes foram realizados na sua presença.

Os testes de extração dos CEC, utilizando o eletrodo modificado de PPyNTs, também foram realizados com controle eletroquímico (EC-SPE), conforme esquematizado na FIGURA 22. Para isso, utilizou-se uma célula eletroquímica convencional em uma solução contendo KCl 10 mmol L<sup>-1</sup> enriquecida com os CEC e BPA-d<sub>16</sub> (1 mg L<sup>-1</sup>), sendo que a adsorção ocorreu pela aplicação de diferentes potenciais, por 30 minutos, obtendo os estados de oxidação do polímero: totalmente oxidado (+0,5 V); no mínimo estado de oxidação, frequentemente conhecido como neutro (-0,8 V), e em potencial circuito aberto, ou OCP (em torno de +0,1 V). Em seguida, os filmes foram inseridos no dispositivo de extração e a etapa de dessorção foi realizada com metanol, conforme descrito acima no processo de SPE. Estes extratos também foram secos, reconstituídos em acetato de etila e injetados no sistema GC-MS.

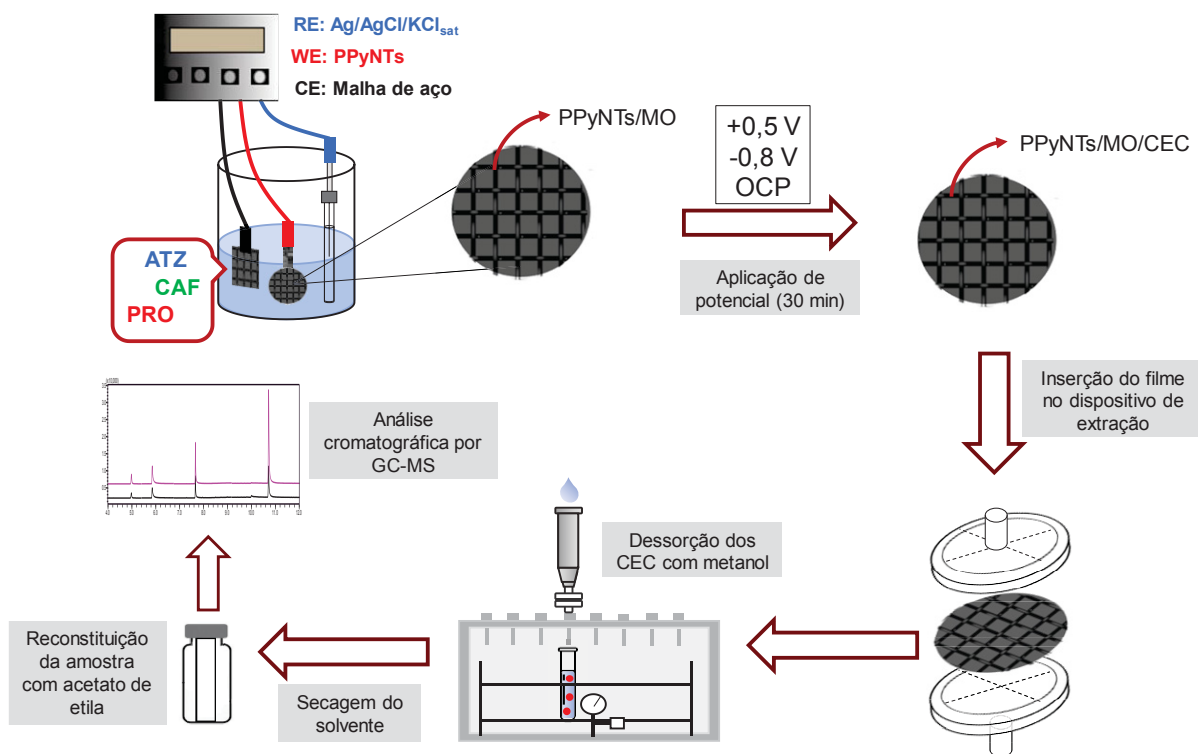


FIGURA 22 – Representação esquemática do processo de extração dos CEC por EC-SPE utilizando o eletrodo modificado de PPyNTs.

Para todos os estudos, as extrações foram realizadas em triplicata e a eficiência destas foi avaliada por meio das áreas de pico, ou da razão entre a área de pico do analito e a área do padrão interno, para as extrações conduzidas na presença deste.

#### 4.6 ANÁLISE CROMATOGRÁFICA

As análises cromatográficas foram realizadas em um cromatógrafo a gás GCMS2010 Plus (Shimadzu®), acoplado a um espectrômetro de massas TQ8040 com um auto-amostrador AC 5000 e um injetor *split-splitless*. As separações cromatográficas foram realizadas na coluna SH-Rtx-5MS (30 m x 0,25 mm x 0,25 µm - Shimadzu®), com vazão de 1,0 mL min<sup>-1</sup> e hélio 5.0 como gás de arraste. As temperaturas da linha de transferência e da fonte de ionização foram mantidas a 300°C e 250°C, respectivamente, no volume de injeção de 1 µL no modo *split* (razão 1:10). A temperatura do forno de GC foi mantida a 180°C (4 min), com aumento de 25°C min<sup>-1</sup> até 300°C (4 min).

O tempo total de análise foi de 13 minutos e o espectrômetro de massas operou nos modos *full scan* ( $m/z = 50$  a  $500$ ) e monitoramento seletivo de íon (SIM), com ionização de elétrons a  $70$  eV. Um íon de quantificação e dois íons de confirmação foram empregados para cada analito: para a ATZ,  $m/z = 200$  como íon de quantificação e  $m/z = 173$  e  $215$  como íons de confirmação; para a CAF,  $m/z = 194$  como íon de quantificação e  $m/z = 109$  e  $193$  como íons de confirmação e, para a PRO,  $m/z = 124$  como íon de quantificação e  $m/z = 91$  e  $191$  como íons de confirmação. O software utilizado para análise de dados foi o GCMSsolution®.

## 4.7 ANÁLISE DOS PARÂMETROS DE MÉRITO

### 4.7.1 Precisão

A precisão foi estudada na faixa de concentração de  $0,5$  a  $500,0 \mu\text{g L}^{-1}$ , onde amostras de água ultrapura foram enriquecidas com os CEC em concentrações distintas e com o padrão interno na concentração fixa de  $100,0 \mu\text{g L}^{-1}$  para todos os pontos. A precisão foi expressa em termos de desvio padrão relativo (RSD), sendo que as amostras foram extraídas em triplicata e analisadas por GC-MS. Neste caso, foi utilizado um eletrodo modificado para cada concentração. Os valores de RSD inferiores a  $15\%$  foram considerados como uma boa precisão, conforme a Resolução nº 899 da Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA).

### 4.7.2 Exatidão

Para o estudo da exatidão, foram extraídas, em triplicata, amostras de água ultrapura enriquecidas com os CEC nas concentrações de  $0,5$  a  $500,0 \mu\text{g L}^{-1}$  e o padrão interno na concentração de  $100,0 \mu\text{g L}^{-1}$ , sendo expressa pela razão entre a concentração medida experimentalmente e a concentração teórica, em termos percentuais. Valores entre  $80$  e  $120\%$  foram considerados como uma boa exatidão (Resolução nº 899 da ANVISA).

#### 4.7.3 Limite de Quantificação

O limite de quantificação (LQ) foi estabelecido como sendo a menor concentração quantificável com precisão (RSD < 20%) e exatidão (entre 80 e 120%).<sup>129</sup>

#### 4.7.4 Linearidade e Sensibilidade

Assim como a precisão e a exatidão, a linearidade foi analisada no intervalo de concentração de 0,5 a 500,0  $\mu\text{g L}^{-1}$ , realizando extrações em triplicata de amostras de água ultrapura enriquecidas com os CEC e com o padrão interno. A sensibilidade, por sua vez, foi determinada a partir da inclinação (coeficiente angular) da curva analítica.

#### 4.7.5 Repetibilidade

A repetibilidade da técnica foi avaliada por meio do RSD obtido para cada CEC, sendo considerados satisfatórios valores de RSD inferiores a 15%. O Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial (INMETRO) recomenda pelo menos sete ou mais repetições para o cálculo do RSD. Portanto, para este estudo, foram realizadas 8 extrações sob as mesmas condições, descritas no item 4.5, utilizando o mesmo filme polimérico como sorvente, sendo 4 extrações em um mesmo dia (intra-ensaio) e outras 4 extrações no dia seguinte (inter-ensaio). Neste trabalho, a reutilização das fases extratoras foi avaliada como repetibilidade.

#### 4.7.6 Reprodutibilidade

A reprodutibilidade da técnica foi avaliada através dos valores de RSD obtidos para as extrações realizadas com três filmes poliméricos distintos, sob as mesmas condições, sendo cada extração em triplicata. As condições empregadas foram descritas no item 4.5 e foram considerados satisfatórios valores de RSD inferiores a 15%.

#### 4.8 EXTRAÇÃO DE AMOSTRAS REAIS

Foi avaliado o desempenho dos filmes na extração por SPE e EC-SPE de três amostras aquosas reais. A amostra 1 foi coletada no Rio Belém, que consiste em um dos principais rios da região de Curitiba, e as amostras 2 e 3 são águas de abastecimento público, coletadas em torneiras, sendo a amostra 2 coletada em uma residência e, a amostra 3, no Departamento de Química da Universidade Federal do Paraná. A TABELA 2 mostra as coordenadas geográficas das amostras 1-3.

TABELA 2 – Localização geográfica dos pontos de amostragem.

| Amostra | Latitude        | Longitude       |
|---------|-----------------|-----------------|
| 1       | 25° 30' 26.7" S | 49° 12' 54.2" W |
| 2       | 25° 26' 53.5" S | 49° 13' 36.5" W |
| 3       | 25° 26' 59.4" S | 49° 14' 05.8" W |

Estas amostras foram armazenadas em frascos de vidro âmbar de 4 L previamente descontaminados, em uma temperatura de aproximadamente 6°C, e foram utilizadas por até 48h depois da sua coleta. Para a água do Rio Belém, foi necessária a remoção do material particulado, neste caso a amostra foi filtrada em membranas de celulose regenerada com diâmetro de poro de 0,45 µm. Então, os processos de SPE e EC-SPE ocorreram conforme supramencionado no item 4.5.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 SÍNTESE ELETROQUÍMICA DOS FILMES POLIMÉRICOS

Conforme descrito no item 4.2, a síntese dos filmes de PPy sobre a superfície da malha de aço foi realizada com três valores de carga distintos (100, 200 e 500 mC cm<sup>-2</sup>), na presença dos surfactantes SDBS, SDS e na ausência destes, utilizando apenas KCl na solução de síntese. Por sua vez, a síntese dos filmes de PPyNTs foi realizada na presença de MO, com uma carga de 500 mC cm<sup>-2</sup>. Na FIGURA 23 é possível observar o aspecto apresentado pelos materiais obtidos após o corte das hastes, em comparação à malha de aço pura, FIGURA 23 (A) e, no APÊNDICE 1, são mostrados os cronoamperogramas referentes às sínteses dos eletrodos modificados de PPy/DBS e PPyNTs.

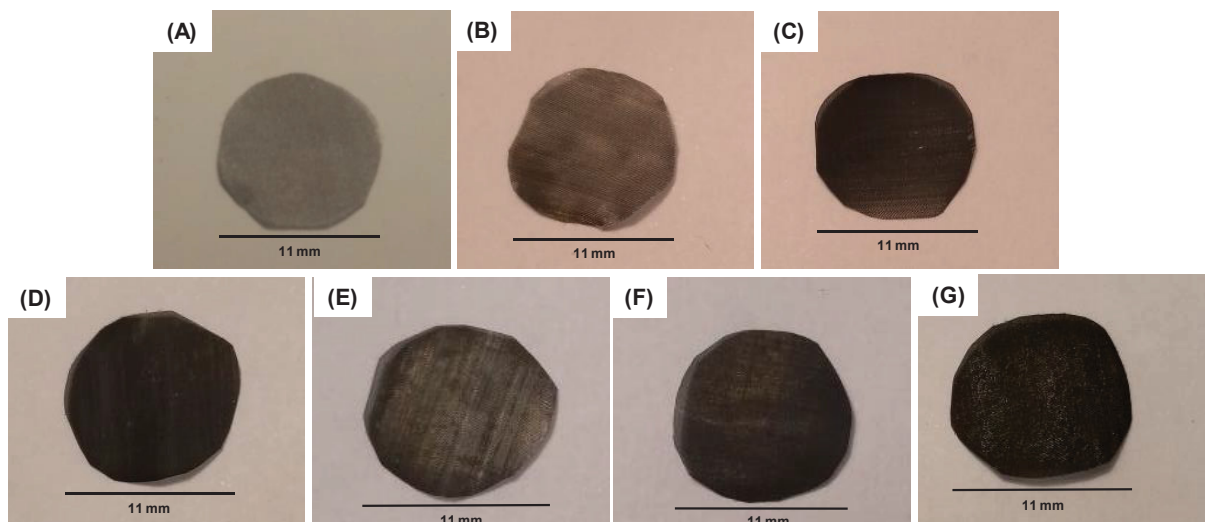


FIGURA 23 – Aspecto apresentado pelos eletrodos modificados em relação à (A) malha de aço pura: (B) PPy/Cl ( $500 \text{ mC cm}^{-2}$ ), (C) PPy/DS ( $500 \text{ mC cm}^{-2}$ ), (D) PPy/DBS ( $500 \text{ mC cm}^{-2}$ ), (E) PPy/DBS ( $100 \text{ mC cm}^{-2}$ ), (F) PPy/DBS ( $200 \text{ mC cm}^{-2}$ ), (G) PPyNTs ( $500 \text{ mC cm}^{-2}$ ).

A formação dos filmes de PPy e PPyNTs foi evidenciada pela presença de um filme preto sobre a superfície da malha de aço. Para uma mesma carga ( $500 \text{ mC cm}^{-2}$ ), os filmes de PPy/Cl, FIGURA 23 (B), são mais claros que os eletrodos sintetizados na presença de surfactantes, FIGURA 23 (C) e (D). Da mesma forma, o filme de PPy/DBS sintetizado com a carga de  $100 \text{ mC cm}^{-2}$ , FIGURA 23 (E) apresentou uma coloração mais clara que os demais, FIGURA 23 (C) e (F), ou seja, para o mesmo surfactante, o aumento da carga elétrica refletiu em uma maior quantidade de PPy na superfície do eletrodo, que gerou este aspecto. Além disso, o eletrodo modificado por PPyNTs, FIGURA 23 (G), apresentou uma coloração mais escura que os eletrodos globulares e um aspecto mais homogêneo. No entanto, estas observações são apenas de cunho visual. Para obter informações concisas a respeito das diferenças encontradas entre estes filmes, foi necessário realizar caracterizações morfológicas, estruturais e eletroquímicas.

## 5.2 CARACTERIZAÇÕES FÍSICO-QUÍMICAS DOS ELETRODOS MODIFICADOS

### 5.2.1 Caracterizações morfológicas: SEM e TEM

Os filmes de PPy sintetizados com diferentes cargas e na presença ou ausência de surfactantes foram estudados morfolologicamente por SEM e, os filmes de

PPyNTs, por SEM e TEM. Na FIGURA 24 são mostradas as imagens de SEM obtidas para os eletrodos modificados de PPy na presença de SDBS com diferentes cargas (100, 200 e 500  $\text{mC cm}^{-2}$ ) e na presença de SDS e KCl (ambos sintetizados com uma carga de 500  $\text{mC cm}^{-2}$ ) e no APÊNDICE 2 são mostradas as imagens de SEM relativas à malha de aço pura e aos filmes sintetizados nas mesmas condições supramencionadas, porém em outras magnificações.

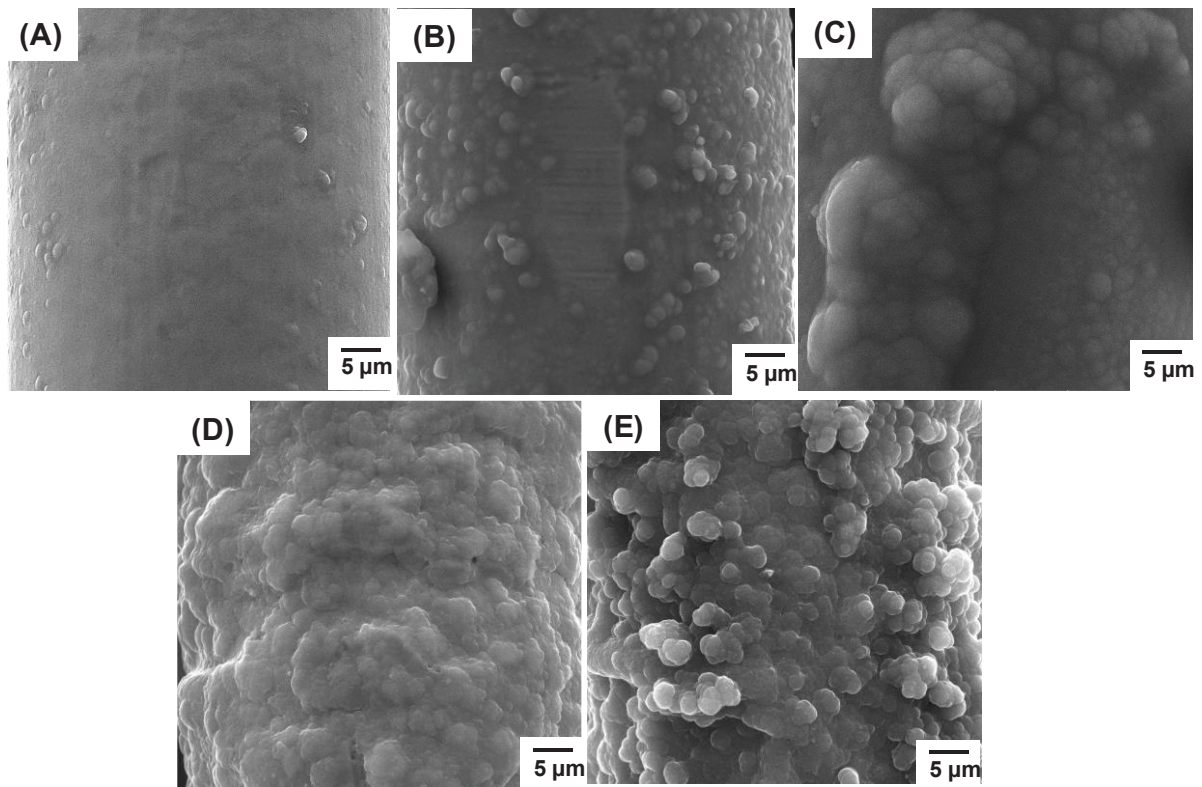


FIGURA 24 – Imagens de SEM representativas dos eletrodos modificados de PPy na presença de (A) SDBS (100  $\text{mC cm}^{-2}$ ), (B) SDBS (200  $\text{mC cm}^{-2}$ ), (C) SDBS (500  $\text{mC cm}^{-2}$ ), (D) KCl (500  $\text{mC cm}^{-2}$ ) e (E) SDS (500  $\text{mC cm}^{-2}$ ). Magnificação: 10000x.

A morfologia globular, característica do PPy, foi observada em todos os casos, o que está de acordo com outros trabalhos descritos anteriormente.<sup>50,52,130</sup> Como esperado, um aumento da carga de deposição de 100  $\text{mC cm}^{-2}$  para 500  $\text{mC cm}^{-2}$ , para o mesmo surfactante, FIGURA 24 (A), (B) e (C), refletiu em uma maior quantidade de PPy formada na superfície da malha de aço e os agregados de estruturas com morfologia globular podem ser melhor identificados. Além disso, comparando as sínteses realizadas na presença e ausência dos surfactantes, FIGURA 24 (C), (D) e (E), é possível observar que, com o SDBS, foi observada a formação de agregados com uma morfologia uniforme conhecida como “couve-flor”,

que é frequentemente encontrada para os filmes de PPy.<sup>50,52,130</sup> Desta forma, é possível concluir que as condições encontradas para a síntese do eletrodo globular, que proporcionaram os melhores resultados, foram: utilização do surfactante SDBS e carga de deposição de 500 mC cm<sup>-2</sup>.

A FIGURA 25 apresenta as imagens de SEM e TEM obtidas para os eletrodos modificados de PPyNTs. Através da FIGURA 25 (A), é possível visualizar que os nanotubos formados estão espalhados ao longo da superfície da malha e a recobrem completamente, sem que haja pontos de malha de aço expostos e, em mais detalhes, estes possuem um comprimento de poucos micrômetros, com uma morfologia moderadamente curvada. A morfologia do PPyNTs é mostrada em mais detalhes na imagem de TEM do eletrodo modificado, FIGURA 25 (B), onde é possível observar que os nanotubos são ocos, com diâmetros internos de aproximadamente 10 nm a 200 nm e diâmetros externos de aproximadamente 50 nm a 500 nm, concordando com trabalhos anteriores<sup>54,59,61</sup>. Claramente, o eletrodo nanotubular apresentou uma maior área superficial que a morfologia globular anteriormente mostrada, indicando uma promissora perspectiva para a adsorção de espécies.<sup>2</sup>

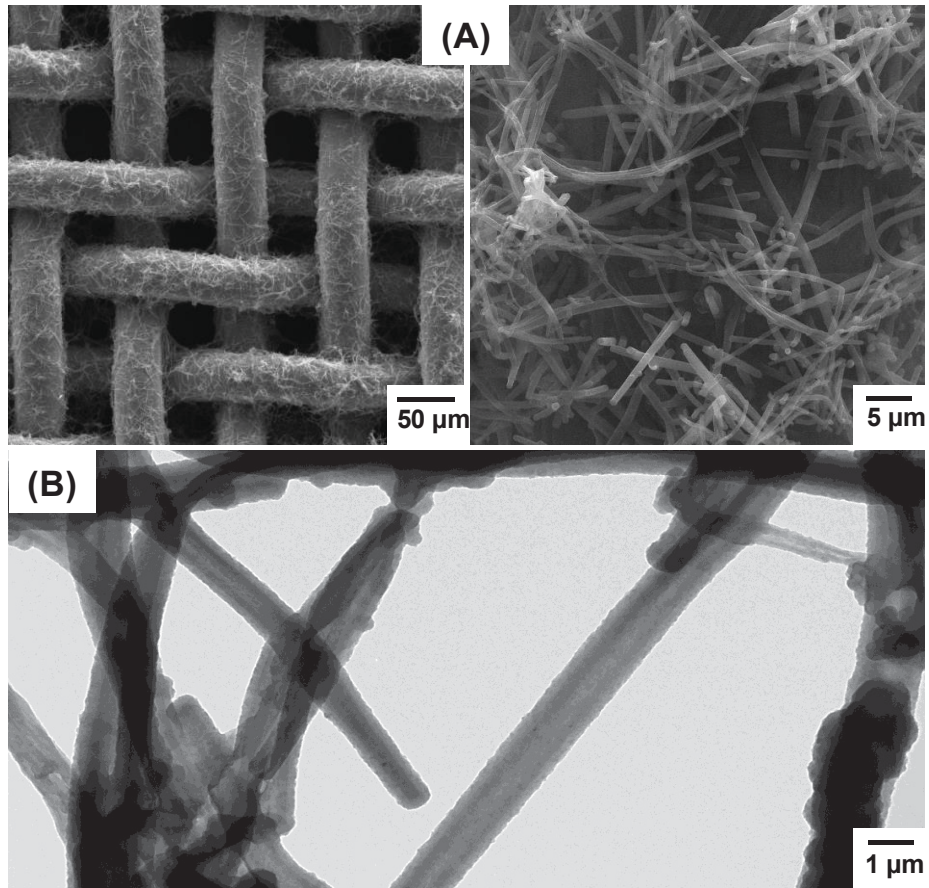


FIGURA 25 – Imagens de (A) SEM (magnificações: 1000x e 10000x) e (B) TEM do PPyNTs.

A estabilidade dos eletrodos modificados por PPy/DBS e PPyNTs sob longa exposição dos analitos também foi testada por análise microscópica. Para isso, os eletrodos modificados foram imersos em soluções estoque individuais dos CEC (1 mg L<sup>-1</sup> cada) por 30 minutos, FIGURA 26, onde não foram observadas diferenças nas morfologias, indicando uma excelente estabilidade no período testado.

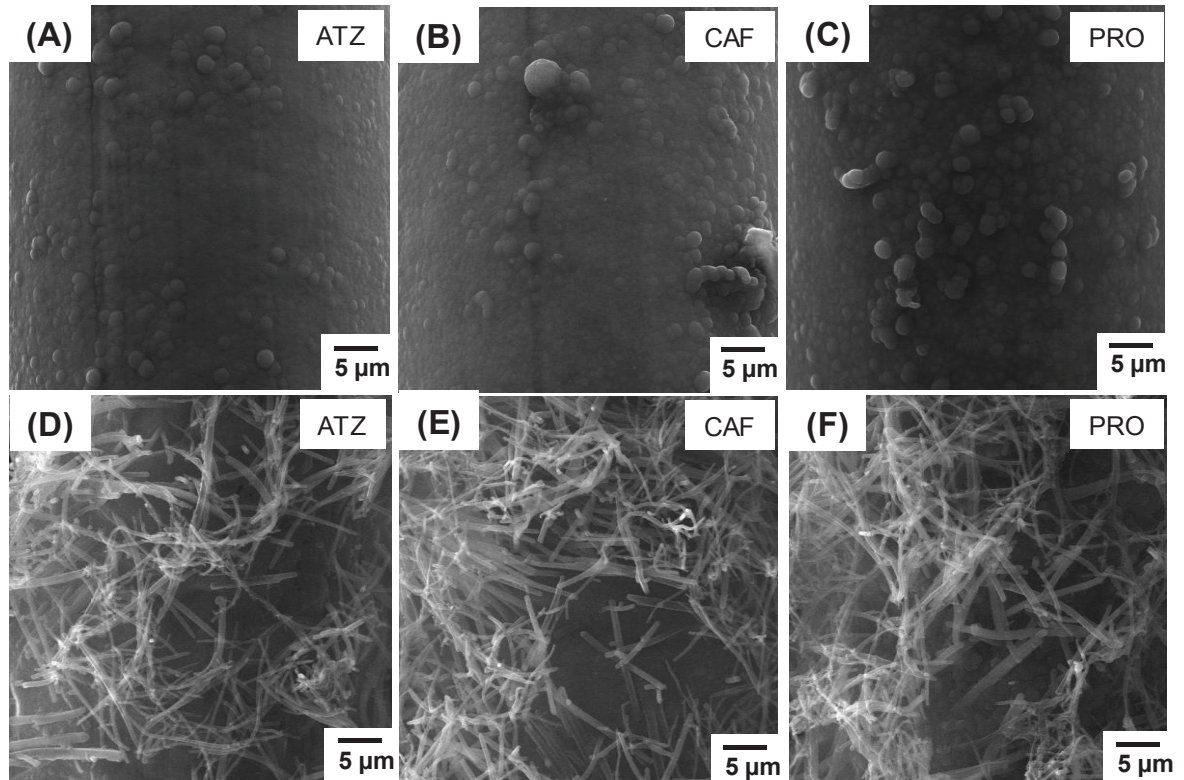


FIGURA 26 – Imagens de SEM representativas de diferentes eletrossínteses de filmes de (A, B,C) PPy/DBS e (D, E, F) PPyNTs imersos em soluções individuais de ATZ, CAF e PRO. Magnificação: 10000x.

A caracterização morfológica dos eletrodos modificados evidenciou as morfologias globular e nanotubular características do polímero, bastante difundidas na literatura, e possibilitou a escolha das condições para as suas sínteses. Desta forma, são necessárias outras caracterizações físico-químicas para estabelecer uma comparação entre as estruturas do polímero nos eletrodos de PPy e PPyNTs, tais como as espectroscopias Raman e de FTIR.

## 5.2.2 Caracterizações estruturais

As caracterizações estruturais dos eletrodos modificados por PPy/DBS e PPyNTs, sintetizados com as cargas de  $500 \text{ mC cm}^{-2}$ , foram realizadas por meio das espectroscopias Raman, que fornece informações valiosas sobre a estrutura de polímeros condutores devido ao forte efeito de ressonância, e de FTIR, onde é possível obter dados complementares a respeito dos demais componentes.<sup>48,131</sup> A comparação espectroscópica detalhada entre estes filmes foi previamente relatada<sup>48-50,61,132-134</sup> e não é o escopo deste trabalho, porém as principais bandas podem ser descritas.

### 5.2.2.1 Espectroscopia Raman

Na FIGURA 27 são mostrados os espectros Raman obtidos para os eletrodos modificados de PPy e PPyNTs e também para o MO. Em relação ao espectro do PPy/DBS, as bandas identificadas em  $932$  e  $974 \text{ cm}^{-1}$  são referentes à deformação fora do plano da ligação C-H.<sup>48</sup> No entanto, a banda observada em  $974 \text{ cm}^{-1}$  se refere à vibração da forma benzoide do PPy, isto é, a forma neutra, enquanto que a banda observada em  $932 \text{ cm}^{-1}$  é atribuída à forma quinoide, que está associada às formas oxidadas do polímero. As bandas observadas em  $1050$  e  $1080 \text{ cm}^{-1}$  se referem à deformação dos anéis de Py, sendo a primeira atribuída à forma benzoide e, a segunda, à forma quinoide.<sup>48,131</sup> A banda identificada em  $1235 \text{ cm}^{-1}$  é atribuída à flexão da ligação N-H, as bandas em  $1324$  e  $1374 \text{ cm}^{-1}$  se referem ao estiramento da ligação C-C nos estados neutro e oxidado do PPy, respectivamente<sup>132</sup> e a banda intensa observada em  $1569 \text{ cm}^{-1}$  é atribuída ao estiramento da ligação C=C.<sup>48</sup>

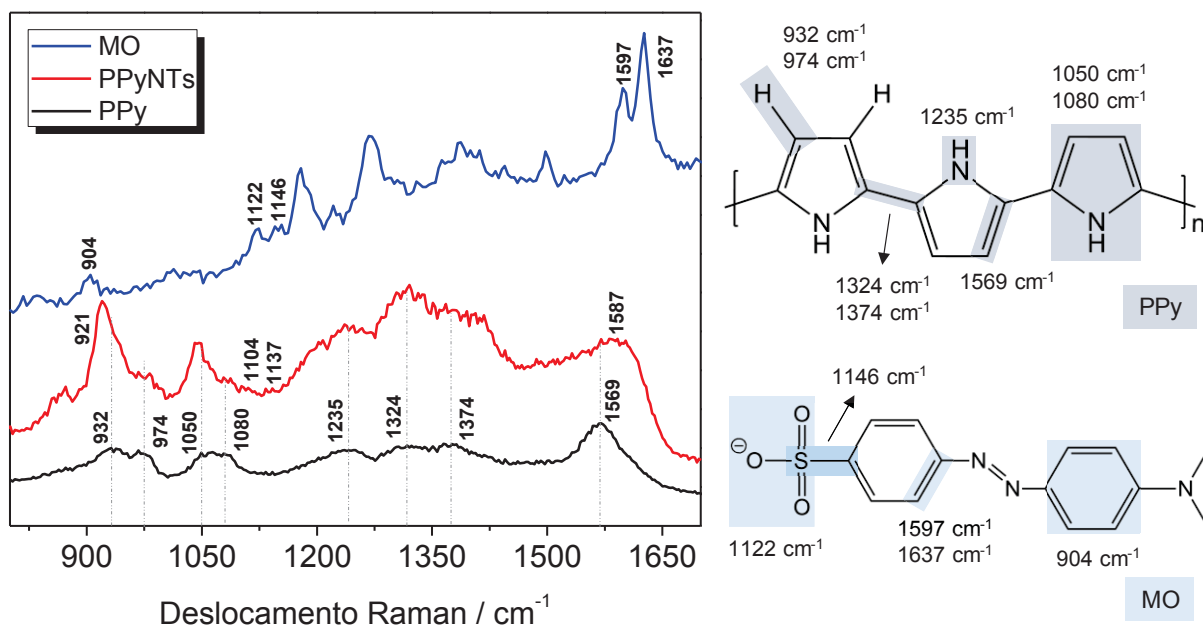


FIGURA 27 – Espectros Raman obtidos para o MO (radiação incidente de 463,00 nm) e para os filmes de PPy e PPyNTs (radiação incidente de 633,08 nm).

No espectro Raman obtido para o eletrodo modificado de PPyNTs, é possível observar a sobreposição de algumas bandas características com as bandas do MO:  $904\text{ cm}^{-1}$  (vibração dos anéis benzênicos),<sup>133</sup>  $1597\text{ cm}^{-1}$  (estiramento da ligação C=C) e  $1637\text{ cm}^{-1}$  (vibração da ligação C=C), que acarretou em um deslocamento das bandas do PPyNTs.<sup>58,61,131,135</sup> Além disso, são observadas duas bandas de pequena intensidade provenientes da sobreposição com as bandas do MO referentes ao estiramento do grupamento  $\text{SO}_3^-$  ( $1122\text{ cm}^{-1}$ ) e ao estiramento da ligação C-S ( $1146\text{ cm}^{-1}$ ),<sup>50,58,131,135</sup> o que evidencia que o *template* não é removido completamente após a síntese dos nanotubos, mas apenas o seu excesso.

Como comentado no item 5.2.1, a exposição contínua dos filmes de PPy e PPyNTs aos CEC não alterou a morfologia dos eletrodos modificados. Porém, é importante verificar se a interação entre os CEC e os filmes, de alguma forma, modifica a estrutura química do polímero, uma vez que qualquer alteração na sua estrutura, devido à longa exposição, pode ser facilmente identificada. Desta forma, os espectros dos eletrodos modificados foram comparados àqueles expostos às soluções de CEC de cada analito na concentração de  $1\text{ g L}^{-1}$ , por 120 minutos. Os resultados são apresentados na FIGURA 28, onde não são observados, visualmente, indícios a respeito do efeito dos CEC na matriz polimérica, com boa estabilidade das bandas

principais do PPy, indicando a boa durabilidade do eletrodo modificado como material de fase extratora.

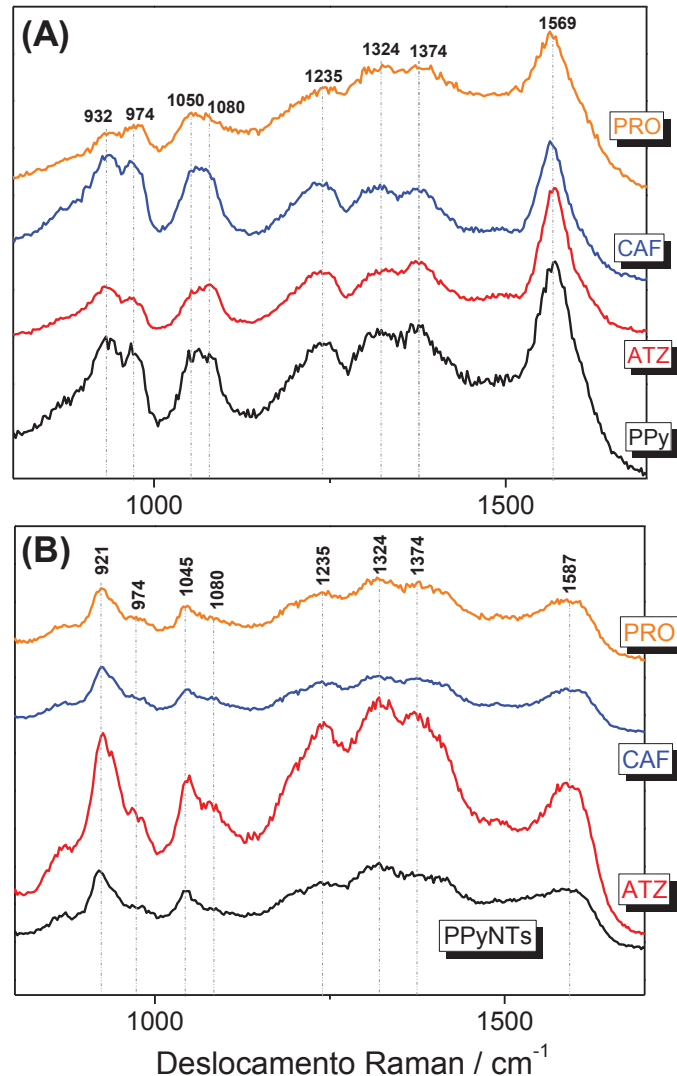


FIGURA 28 – Espectros Raman obtidos dos filmes de (A) PPy e (B) PPyNTs após exposição de ATZ, CAF e PRO. Radiação incidente de 633,08 nm.

### 5.2.2.2 Espectroscopia de Infravermelho

De acordo com os espectros de FTIR, FIGURA 29, a principal banda característica do PPy é observada em 3413 cm<sup>-1</sup>, referente ao estiramento da ligação N-H dos anéis.<sup>56</sup> As bandas observadas em 1625 e 1524 cm<sup>-1</sup> se referem, respectivamente, aos estiramentos das ligações C=C e C-C.<sup>52,56</sup> Em 1304, 1163, 1036 e 962 cm<sup>-1</sup> são observadas as bandas referentes à deformação no plano da ligação C-H ou C-N, ao estiramento da ligação S=O do ácido sulfônico do SDBS, à vibração

da ligação C-H e à vibração da ligação C-C fora do plano, respectivamente.<sup>49,52,56</sup> Por fim, as bandas observadas em 855 e 661  $\text{cm}^{-1}$  são atribuídas à deformação da ligação C-H dos anéis de Py fora do plano.<sup>52,61</sup>

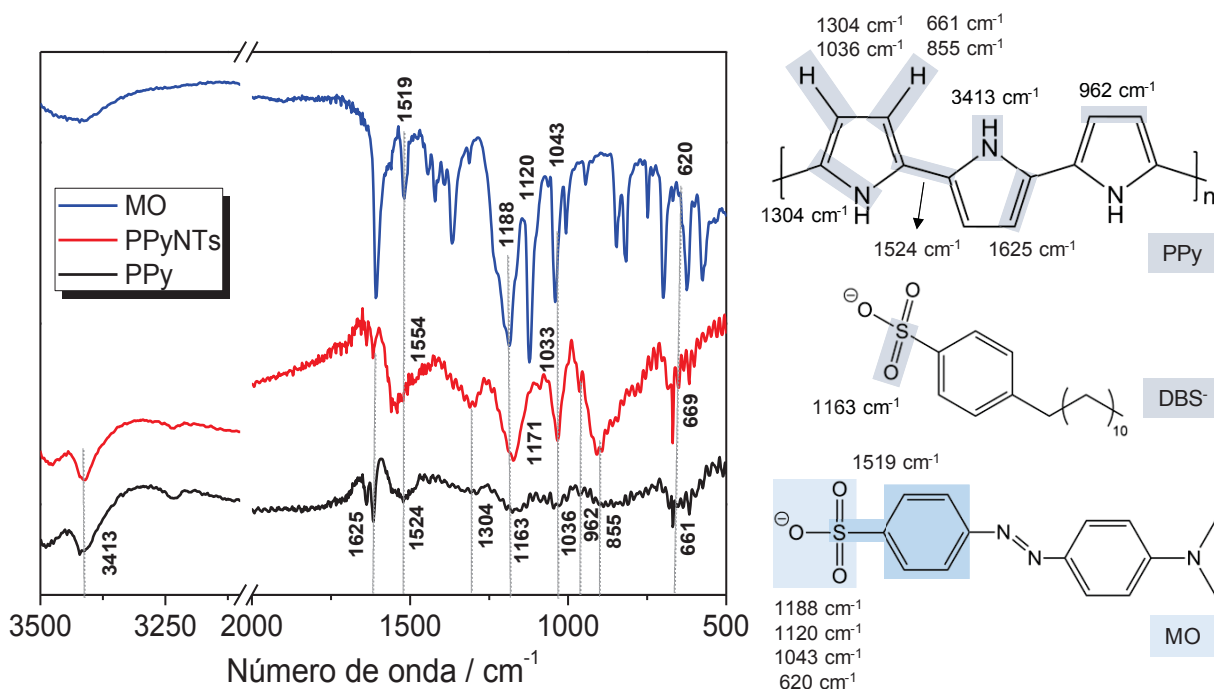


FIGURA 29 – Espectros de FTIR obtidos para os filmes de PPy e PPyNTs e para o MO. Espectros realizados em pastilha de KBr.

Para o eletrodo modificado por PPyNTs, é possível observar um aumento de intensidade da banda em 855  $\text{cm}^{-1}$ , em relação ao PPy, indicando um nível mais alto de dopagem. Isto é, o MO, além de atuar como um *template* para a síntese dos nanotubos, também age como um dopante e apenas o seu excesso é removido da estrutura, corroborando com os espectros Raman.<sup>61</sup> Além disso, são observados alguns deslocamentos de bandas referentes à sobreposição com algumas bandas do MO: 1519  $\text{cm}^{-1}$  (estiramento da ligação S-anel benzênico) e 1188, 1120, 1043 e 620  $\text{cm}^{-1}$  (vibrações das ligações  $-\text{SO}_3$ ).<sup>61,131,136,137</sup>

Assim como foi realizado na análise por espectroscopia Raman, os espectros de FTIR dos eletrodos modificados foram comparados àqueles expostos às soluções de CEC de cada analito na concentração de 1  $\text{g L}^{-1}$ , por 120 minutos, e os resultados são mostrados na FIGURA 30. Não foi observado nenhum efeito dos CEC na matriz polimérica, indicando, novamente, a boa durabilidade do eletrodo modificado como material de fase extratora.

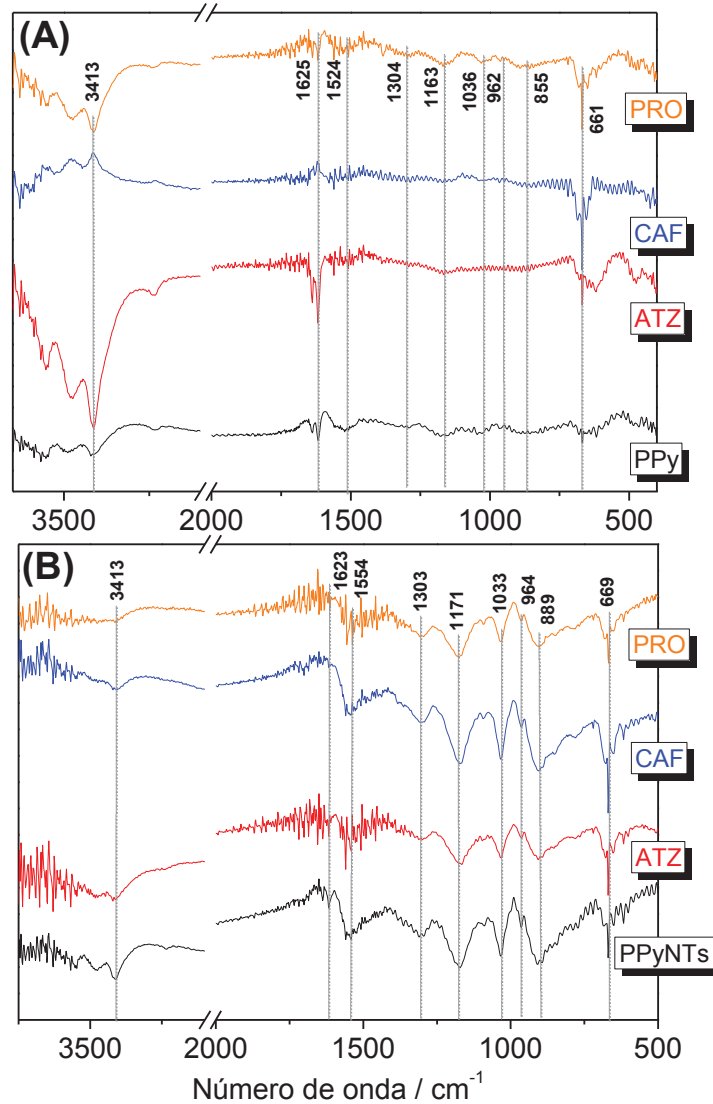


FIGURA 30 – Espectros de FTIR obtidos dos filmes de (A) PPy e (B) PPyNTs após exposição de ATZ, CAF e PRO. Espectros realizados em pastilha de KBr.

### 5.2.3 Caracterizações eletroquímicas

Os eletrodos modificados por PPy na presença de SDBS, SDS e KCl (carga de  $500 \text{ mC cm}^{-2}$ ) e com diferentes cargas elétricas ( $100$ ,  $200$  e  $500 \text{ mC cm}^{-2}$ , na presença de SDBS) foram caracterizados por voltametria cíclica, FIGURA 31. Para uma melhor comparação, as correntes foram normalizadas pela massa do material eletrodepositado em cada eletrodo.

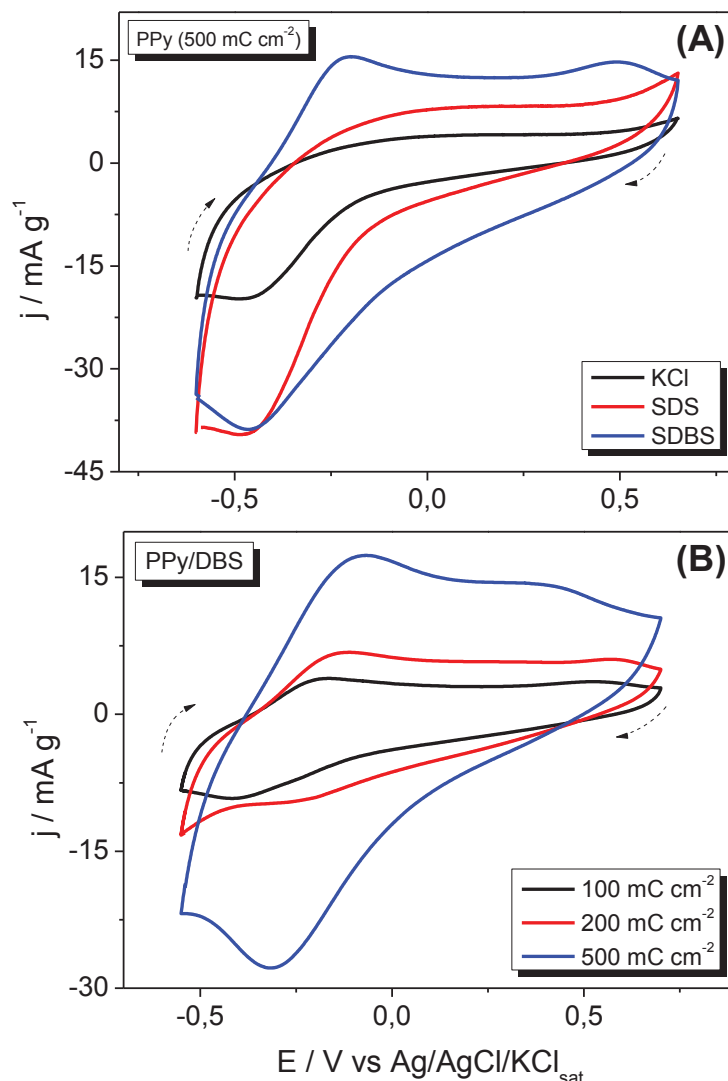


FIGURA 31 – Voltamogramas cíclicos em KCl 0,1 mol L<sup>-1</sup>, velocidade de varredura de 20 mV s<sup>-1</sup>, dos eletrodos modificados por PPy na presença de (A) KCl, SDS e SDBS (carga de 500 mC cm<sup>-2</sup>) e (B) SDBS, com as cargas de 100, 200 e 500 mC cm<sup>-2</sup>. Representação do décimo ciclo de cada varredura. Processos redox acompanhados de -0,6 V a +0,9V.

De acordo com a FIGURA 31 (A), o PPy/DBS apresentou um maior comportamento capacitivo devido ao seu voltamograma mais largo, com picos mais bem definidos e menos distantes, o que indica uma maior reversibilidade eletroquímica e, portanto, uma maior eletroatividade que os demais.<sup>50,51</sup> De fato, o ânion DBS<sup>-</sup> não é facilmente removido da matriz polimérica após a sua incorporação devido ao seu grande tamanho e à presença de extremidades polares e apolares na sua estrutura, sendo a primeira compatível com a forma oxidada do PPy e, a última, com sua forma neutra.<sup>50,56</sup> Além disso, a partir da FIGURA 31 (B) é possível observar que o filme sintetizado com a carga mais alta (500 mC cm<sup>-2</sup>) apresentou um maior comportamento capacitivo, com maior corrente normalizada e picos mais bem

definidos, devido à maior quantidade de material eletrodepositada na superfície do eletrodo.

Na FIGURA 32 são mostradas as diferenças voltamétricas entre os filmes de PPy/DBS e PPyNTs, ambos sintetizados com a carga de  $500 \text{ mC cm}^{-2}$ . É evidente que o eletrodo modificado de PPyNTs apresentou uma corrente normalizada mais alta como resposta direta da sua maior área interfacial eletroativa, que também pode ser observada pelo comportamento capacitivo com um voltamograma mais largo, em concordância com a literatura.<sup>61</sup> Além disso, este eletrodo mostrou uma maior reversibilidade eletroquímica, como denotado pela menor distância de pico.

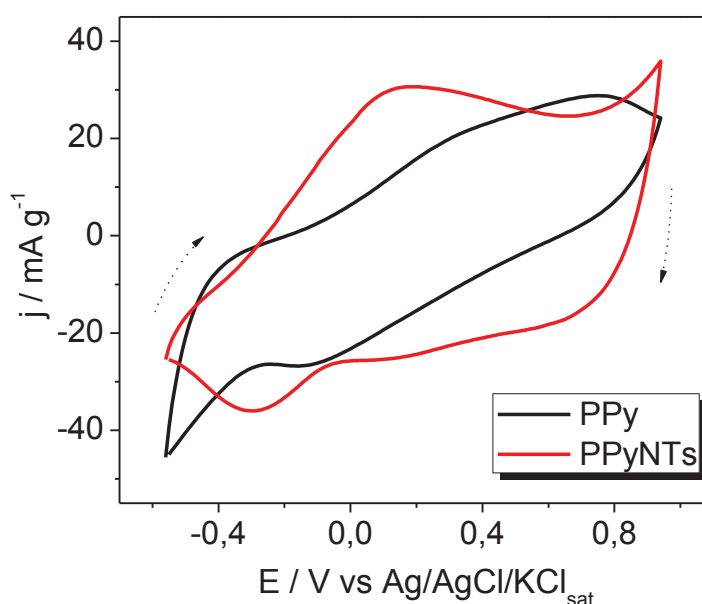


FIGURA 32 – Voltamogramas cíclicos em  $\text{KCl } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ , velocidade de varredura de  $20 \text{ mV s}^{-1}$  dos eletrodos modificados por PPy e PPyNTs. Representação do décimo ciclo de cada varredura. Processos redox acompanhados de  $-0,6 \text{ V}$  a  $+0,9 \text{ V}$ .

Portanto, os perfis voltamétricos obtidos para os eletrodos modificados por PPy e PPyNTs apresentaram os processos de oxidação e redução característicos do polímero, onde a carga de  $500 \text{ mC cm}^{-2}$  e a presença de SDBS como dopante na síntese do PPy proporcionaram os melhores resultados para os eletrodos globulares, com picos mais bem definidos e maior comportamento capacitivo. Além disso, o eletrodo nanotubular apresentou uma corrente normalizada mais alta que o PPy/DBS devido à sua maior área superficial, corroborando com os resultados obtidos para as caracterizações morfológicas mostradas no item 5.2.1. Contudo, é importante verificar

de que forma a mudança no estado de oxidação do PPy atua no desempenho da extração dos CEC, por experimentos de adsorção eletroquímica *in situ*.

### 5.3 ADSORÇÃO ELETROQUÍMICA *IN SITU*

Uma questão importante que deve ser levada em consideração é a eletroatividade dos filmes de PPy. São bem conhecidos na literatura os efeitos electrocatalíticos de polímeros condutores nos processos de oxidação/redução de diferentes espécies orgânicas,<sup>138-146</sup> no entanto, esta não é uma característica interessante para este trabalho, uma vez que é de interesse que os CEC aqui estudados adsorvam na estrutura polimérica de forma reversível sem sofrer reações eletroquímicas, uma vez que qualquer alteração em sua estrutura prejudicaria a separação cromatográfica e as suas conseqüentes detecções. Desta forma, para estudar este efeito, foram realizados voltamogramas cíclicos utilizando os filmes de PPy e PPyNTs como eletrodos de trabalho e na presença de diferentes quantidades de CEC, conforme anteriormente descrito no item 4.4.

Para cada adição de cada alíquota de CEC, foram registrados três ciclos consecutivos. Na FIGURA 33 são mostrados os voltamogramas obtidos para a adição de ATZ na concentração de 1,0 mg L<sup>-1</sup>, onde os ciclos voltamétricos demonstraram estabilidade em relação aos processos de oxidação e redução do polímero. No APÊNDICE 3 são mostrados os voltamogramas referentes às adições de CAF e PRO, ambos na mesma concentração anteriormente citada, e também é possível observar a estabilidade dos processos redox do PPy.

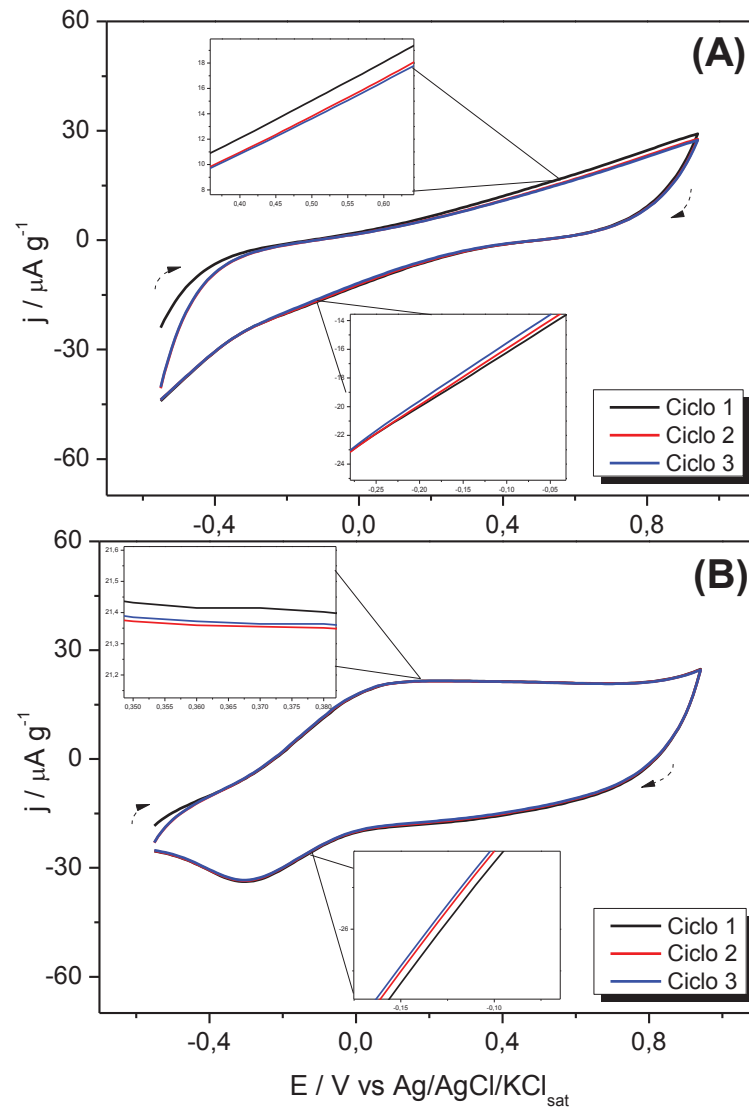


FIGURA 33 – Voltamogramas cíclicos em KCl 0,1 mol L<sup>-1</sup>, velocidade de varredura de 20 mV s<sup>-1</sup>. Eletrodos modificados de (A) PPy e (B) PPyNTs na presença de ATZ. Concentração de 1,0 mg L<sup>-1</sup>. Processos redox acompanhados de -0,6 V a +0,9V.

Na FIGURA 34 (A) e (B) são mostradas as respostas voltamétricas dos filmes de PPy/DBS e PPyNTs, respectivamente, na presença de ATZ, em uma faixa de concentração de 5,0 a 1,0 mg L<sup>-1</sup>.

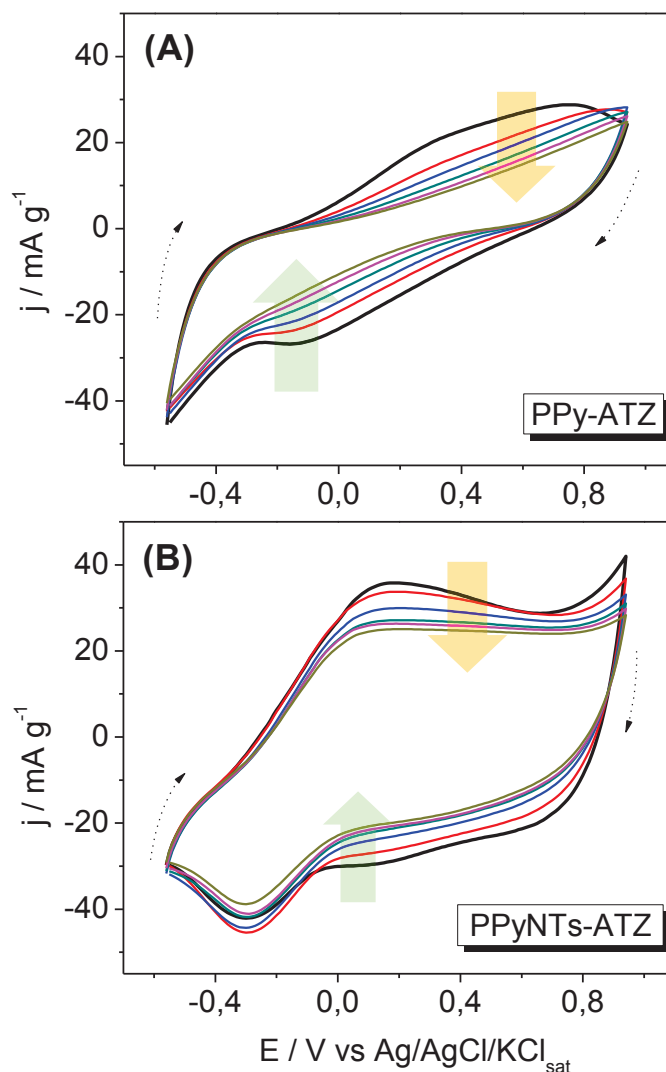


FIGURA 34 – Voltamogramas cíclicos em  $\text{KCl } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ , velocidade de varredura de  $20 \text{ mV s}^{-1}$ . Eletrodos modificados de (A) PPy e (B) PPyNTs na presença de diferentes quantidades de ATZ. Concentração variando de  $5,0$  a  $1,0 \text{ mg L}^{-1}$ . Representação do terceiro ciclo de cada varredura. Processos redox acompanhados de  $-0,6 \text{ V}$  a  $+0,9 \text{ V}$ .

O comportamento de ambos os eletrodos é semelhante e mostra uma diminuição gradual da corrente, tipicamente encontrada no efeito de envenenamento, que corresponde a uma forte adsorção na superfície eletroativa, bloqueando a difusão iônica.<sup>138,147,148</sup> Curiosamente, este efeito é menos pronunciado nos eletrodos de PPyNTs, o que pode ser mais uma evidência da grande área superficial promovida pela morfologia nanotubular. Importante observar que não há evidência de qualquer efeito eletrocatalítico em nenhuma varredura de oxidação ou redução, onde, se presente, seria prontamente identificado por um aumento na corrente como uma resposta de uma degradação da espécie orgânica na superfície do PPy.<sup>138</sup> Os

voltamogramas na presença de CAF e PRO apresentaram o mesmo padrão e se encontram na FIGURA 35.

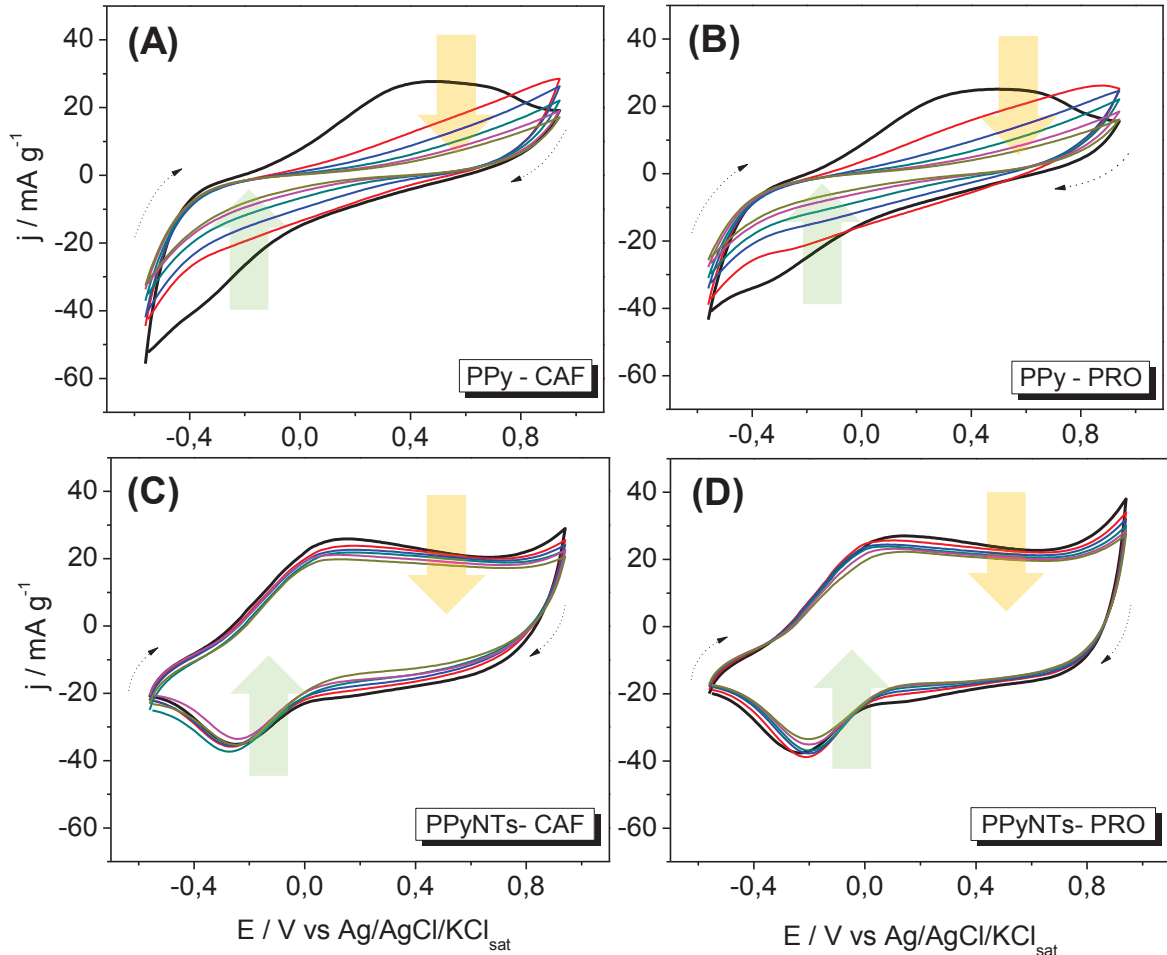


FIGURA 35 – Voltamogramas cíclicos em KCl 0,1 mol L<sup>-1</sup>, velocidade de varredura de 20 mV s<sup>-1</sup>. Filmes de (A, B) PPy e (C, D) PPyNTs na presença de diferentes quantidades de CAF e PRO. Concentração variando de 5,0 a 1,0 mg L<sup>-1</sup>. Representação do terceiro ciclo de cada varredura. Processos redox acompanhados de -0,6 V a +0,9V.

Desta forma, é possível concluir que não são observadas reações eletroquímicas entre os filmes de PPy e PPyNTs e os CEC, uma vez que foram observadas diminuições graduais na corrente dos voltamogramas, indicando uma ocupação gradual dos sítios eletroativos do polímero por processos de adsorção.

Assim, em posse de todas as caracterizações físico-químicas realizadas e do estudo de adsorção eletroquímica *in situ*, estes eletrodos foram finalmente aplicados como fases extratoras nas técnicas de SPE e EC-SPE.

#### 5.4 PROCESSO DE EXTRAÇÃO POR SPE

Para as extrações por SPE, foram utilizados os eletrodos modificados por PPy e PPyNTs como fases sorventes dos CEC selecionados. O primeiro estudo foi realizado com os filmes de PPy sintetizados na presença e ausência de surfactante. Assim, na FIGURA 36 (A) são mostrados os cromatogramas representativos destas extrações e, na FIGURA 36 (B), as áreas de pico obtidas após o processo de SPE, utilizando os eletrodos modificados por PPy na presença de KCl, SDS e SDBS, em comparação às extrações conduzidas utilizando a malha pura.

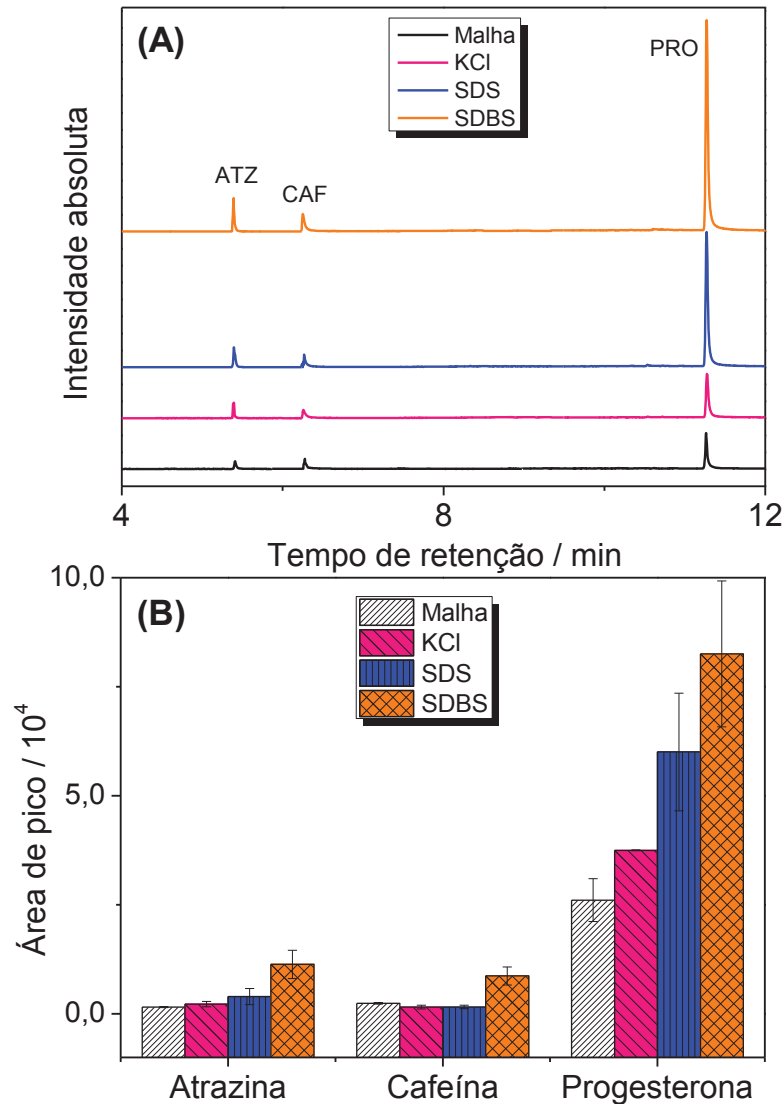


FIGURA 36 – (A) Cromatogramas de determinação dos CEC extraídos ( $1 \text{ mg L}^{-1}$ ) por SPE e (B) áreas de pico após extração de ATZ, CAF e PRO, utilizando como fases extratoras a malha pura e os eletrodos modificados por PPy na presença de KCl, SDS e SDBS, com a carga de  $500 \text{ mC cm}^{-2}$  (replicatas = 3).

Observa-se que, para a ATZ e a CAF, não são observadas diferenças significativas nas extrações com os diferentes sorventes. No entanto, a PRO responde de forma diferente à mudança de fase extratora, como pode ser denotado pela tendência crescente de extração: malha < KCl < SDS < SDBS. Este fato indica que a interação entre este analito e o PPy é mais efetiva, sendo inclusive mais extraída que os demais.

É evidente que o filme de PPy/DBS apresentou uma maior tendência de extrair os compostos, nos levando a inferir que houve uma maior interação sortiva entre os CEC e esta fase. No entanto, não foi possível afirmar que esta condição foi a mais eficiente, uma vez que os valores de desvio padrão obtidos foram elevados. Neste caso, foram obtidos os seguintes valores de RSD: 28,6% para a ATZ, 24,0% para a CAF e 20,3% para a PRO. Os valores de RSD referentes às extrações realizadas nas demais condições se encontram na TABELA 3, em comparação à malha de aço pura.

TABELA 3 – Valores de RSD obtidos no processo de SPE, utilizando como fases extradoras a malha de aço pura e os eletrodos modificados por PPy na presença de KCl, SDS e SDBS.

| Analito | RSD / %          |                |                |                 |
|---------|------------------|----------------|----------------|-----------------|
|         | Malha<br>(n = 3) | KCl<br>(n = 3) | SDS<br>(n = 3) | SDBS<br>(n = 3) |
| ATZ     | 7,8              | 28,6           | 47,2           | 28,6            |
| CAF     | 6,8              | 29,4           | 27,2           | 24,0            |
| PRO     | 18,8             | 0,2            | 22,5           | 20,3            |

Os cromatogramas de determinação dos CEC e as áreas de pico obtidas após o processo de SPE utilizando as fases extradoras de PPy, sintetizadas na presença de SDBS com as cargas de 100, 200 e 500 mC cm<sup>-2</sup> são mostradas na FIGURA 37.

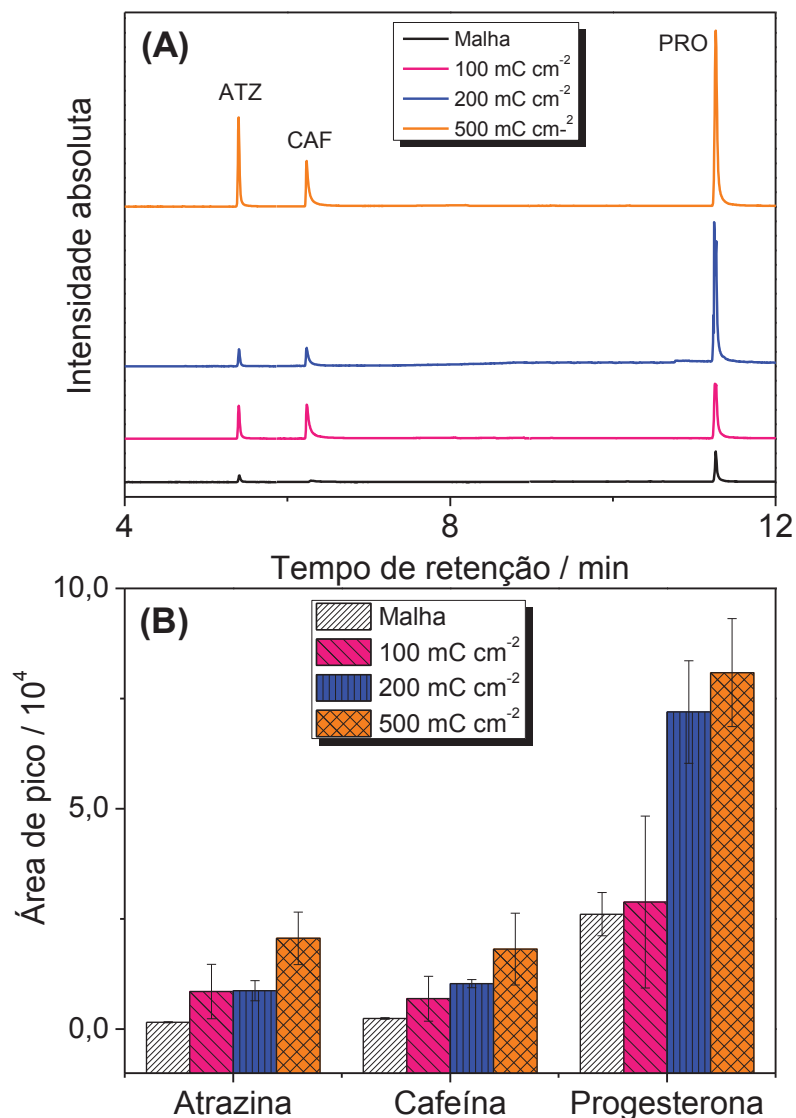


FIGURA 37 – (A) Cromatogramas de determinação dos CEC extraídos (1 mg L<sup>-1</sup>) por SPE e (B) áreas de pico após extração de ATZ, CAF e PRO, utilizando como fases extratoras a malha pura e os eletrodos modificados por PPy na presença SDBS, com as cargas de 100, 200 e 500 mC cm<sup>-2</sup> (replicatas = 3).

A maior tendência em extrair os analitos foi obtida pela fase de PPy/DBS sintetizada com a carga de 500 mC cm<sup>-2</sup>, com valores de RSD referentes a 29,0% para a ATZ, 22,9% para a CAF e 15,1% para a PRO. De fato, era esperado que uma maior quantidade de material eletrodepositada na superfície da malha de aço resultasse em uma maior interação sortiva com os analitos. A TABELA 4 mostra os valores de RSD obtidos para as fases extratoras de PPy/DBS sintetizadas nas demais cargas, em comparação à malha de aço pura.

TABELA 4 – Valores de RSD obtidos no processo de SPE, utilizando como fases extratoras a malha de aço pura e os eletrodos modificados por PPy/DBS nas cargas de 100, 200 e 500 mC cm<sup>-2</sup>.

| Analito | RSD / %          |                                    |                                    |                                    |
|---------|------------------|------------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|
|         | Malha<br>(n = 3) | 100 mC cm <sup>-2</sup><br>(n = 3) | 200 mC cm <sup>-2</sup><br>(n = 3) | 500 mC cm <sup>-2</sup><br>(n = 3) |
| ATZ     | 7,8              | 26,2                               | 72,7                               | 29,0                               |
| CAF     | 6,8              | 8,9                                | 73,9                               | 44,9                               |
| PRO     | 18,8             | 16,1                               | 67,7                               | 15,1                               |

Desta forma, é possível concluir que a fase de PPy/DBS sintetizada com uma carga de 500 mC cm<sup>-2</sup> possuiu uma maior tendência em extrair os analitos. Por esta razão, este filme foi comparado com o PPyNTs, conforme pode ser observado na FIGURA 38 (A), onde são mostrados os cromatogramas representativos das extrações, sob as mesmas condições, utilizando as fases de PPy e PPyNTs, e na FIGURA 38 (B), onde são mostradas as áreas de pico referentes a estas extrações.

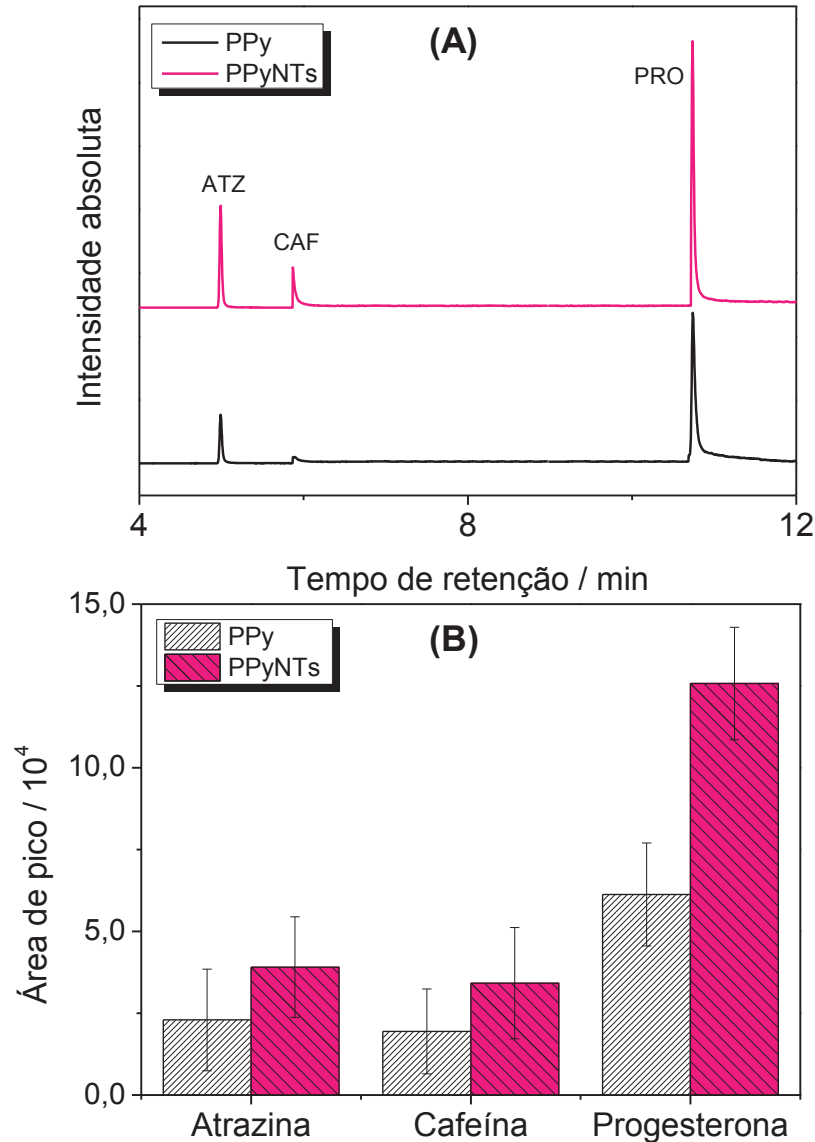


FIGURA 38 – (A) Cromatogramas de determinação dos CEC extraídos ( $1 \text{ mg L}^{-1}$ ) por SPE, na ausência de padrão interno e (B) áreas de pico após extração de ATZ, CAF e PRO, utilizando PPy e PPyNTs como fases extratoras (replicatas = 3).

Como esperado, há uma maior tendência na extração dos compostos quando a fase de PPyNTs é utilizada, devido à maior área superficial dos nanotubos. No entanto, os valores de RSD obtidos, de forma geral, são relativamente altos: no caso das extrações referentes à utilização da fase extratora de PPy, estes valores foram de 49,9% para a ATZ, 82,1% para a CAF e 71,4% para a PRO e, quando o PPyNTs é utilizado, foram obtidos os valores de 12,5% para a ATZ, 17,5% para a CAF e 36,7% para a PRO.

A fim de aumentar a reprodutibilidade das extrações, optou-se pela utilização de um padrão interno, sendo que foi escolhido o BPA-d<sub>16</sub>, conforme previamente

comentado. Desta forma, na FIGURA 39 (A) são mostrados os cromatogramas representativos obtidos após o processo de SPE para os filmes de PPy e PPyNTs na presença do padrão interno, sendo que as extrações nos dois dispositivos foram realizadas sob as mesmas condições. Os picos dos analitos e do padrão interno foram prontamente identificados e são observados sinais de maior intensidade para o PPyNTs. Para obter uma melhor comparação dos resultados, os picos cromatográficos foram integrados e os valores de áreas de pico das diferentes extrações são apresentadas na FIGURA 39 (B). O eletrodo modificado por PPyNTs apresentou maiores valores de área de pico, corroborando com a grande área superficial deste eletrodo, como observado nas imagens SEM e TEM. Além disso, observou-se uma melhora significativa na precisão das extrações com a utilização do padrão interno e os valores de RSD obtidos, utilizando PPyNTs, foram significativamente menores (7,5% para a ATZ, 2,1% para a CAF e 4,4% para a PRO) do que o PPy (17,9% para a ATZ, 13,1% para a CAF e 12,8% para a PRO), indicando que as extrações proporcionadas pelo filme de PPyNTs possuem, não só maior eficiência de extração, como um maior nível de precisão se comparado com os filmes de PPy.

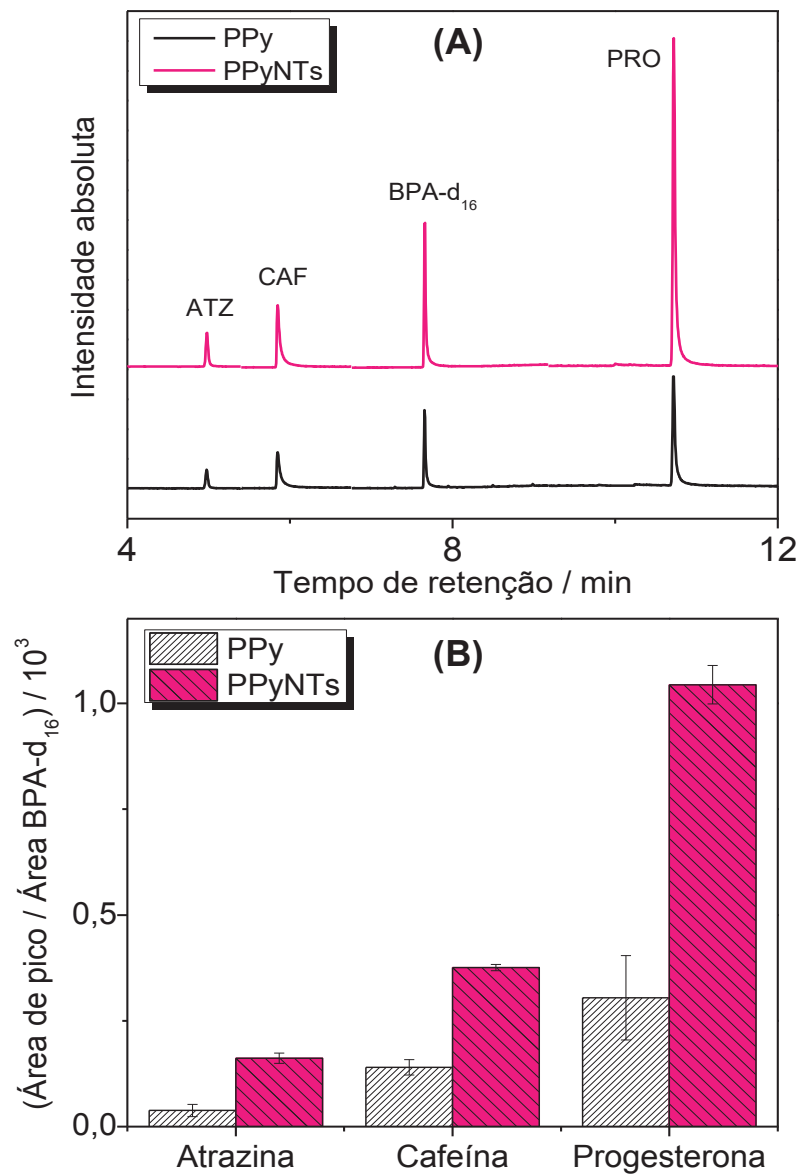


FIGURA 39 – (A) Cromatogramas de determinação dos CEC extraídos ( $1 \text{ mg L}^{-1}$ ) por SPE, na presença de padrão interno e (B) áreas de pico após extração de ATZ, CAF e PRO, utilizando PPy e PPyNTs como fases extratoras (replicatas = 3).

## 5.5 ANÁLISE DOS PARÂMETROS DE MÉRITO

Embora o objetivo principal deste trabalho não seja descrever um método analítico validado, a viabilidade da aplicação dos dispositivos desenvolvidos para análise quantitativa foi avaliada. Para isso, foram analisados alguns parâmetros de mérito (linearidade, sensibilidade, LQ, precisão, exatidão, repetibilidade e reprodutibilidade). A FIGURA 40 mostra as curvas analíticas obtidas para as extrações dos CEC estudados, realizadas em triplicata e na presença de BPA-d<sub>16</sub>.

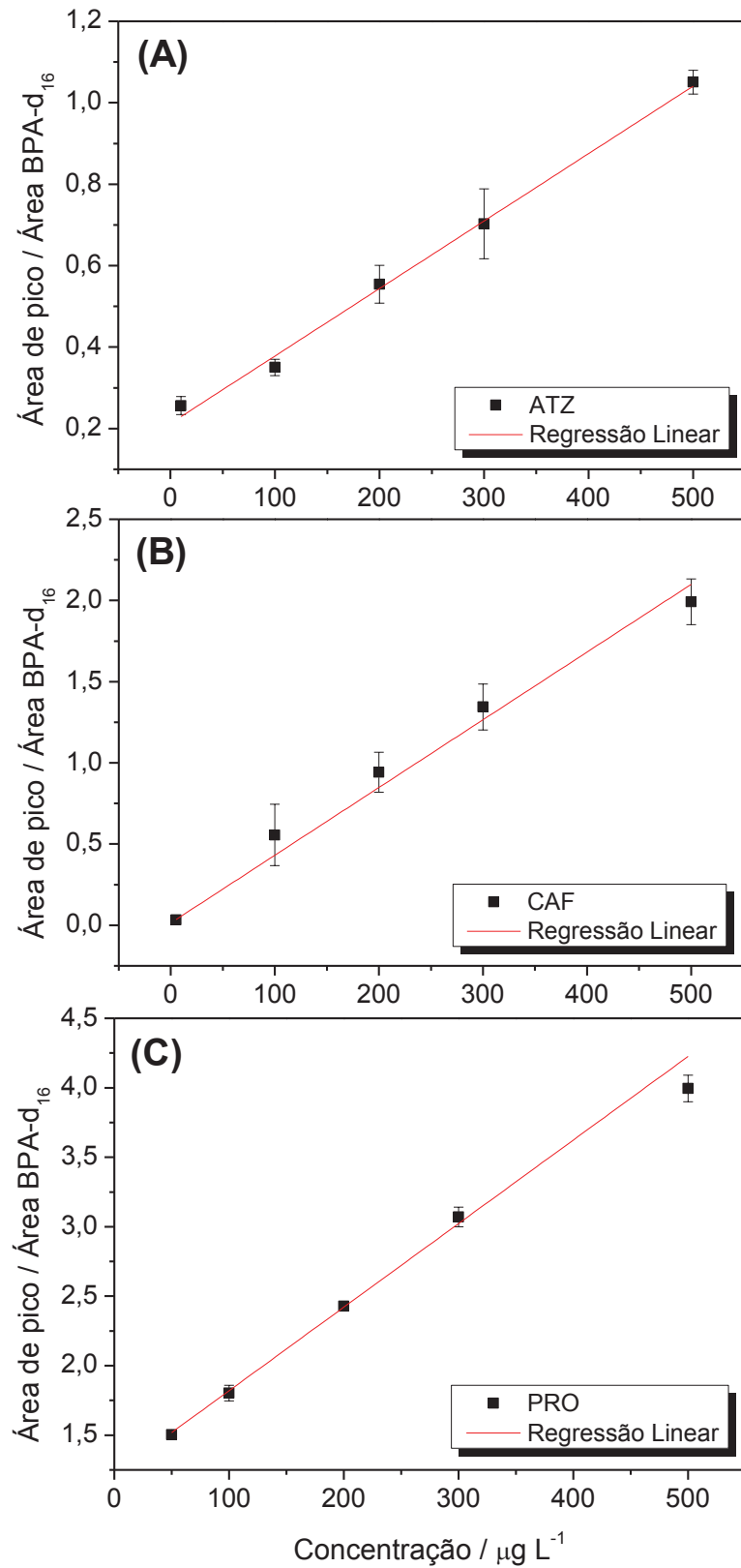


FIGURA 40 – Curvas analíticas extraídas obtidas para a (A) ATZ, (B) CAF e (C) PRO, utilizando o PPNTs como fase extratora (replicatas = 3).

Na TABELA 5 são mostrados os dados da regressão linear com os valores de LQ, precisão e exatidão, obtidos das curvas analíticas para a ATZ, CAF e PRO, utilizando o eletrodo modificado de PPyNTs. Como observado na faixa de concentração estudada, uma boa linearidade ( $R^2 > 0,99$ ) foi obtida. Além disso, a partir dos valores de inclinação das curvas, é possível concluir que a PRO apresentou uma maior sensibilidade, com um coeficiente angular de  $6,01 \times 10^{-3}$  e a ATZ, por sua vez, apresentou um menor valor, com inclinação de  $1,66 \times 10^{-3}$ .

TABELA 5 – Parâmetros analíticos.

| Analito | Faixa linear/<br>$\mu\text{g L}^{-1}$ | $R^2$  | Inclinação | Intercepto | $C_{LQ} /$<br>$\mu\text{g L}^{-1}$<br>(n =3) | RSD /<br>% | Exatidão /<br>% |
|---------|---------------------------------------|--------|------------|------------|--|------------|-----------------|
| ATZ     | 10,0 -<br>500,0                       | 0,9908 | 0,00166    | 0,21265    | 10,0   | 4,2        | 88,1            |
| CAF     | 5,0 -<br>500,0                        | 0,9921 | 0,00417    | 0,01439    | 5,0  | 1,9        | 83,2            |
| PRO     | 50,0 -<br>500,0                       | 0,9955 | 0,00601    | 1,21826    | 50,0   | 1,7        | 89,6            |

Foi possível quantificar com precisão ( $RSD < 15\%$ ) os três analitos na concentração de  $0,5 \mu\text{g L}^{-1}$ , mas não foi obtida uma exatidão adequada (entre 80 e 120%), portanto, essa concentração não pôde ser utilizada como LQ. Assim, para a ATZ, o valor de LQ obtido foi de  $10,0 \mu\text{g L}^{-1}$ , para a CAF foi de  $5,0 \mu\text{g L}^{-1}$  e, para a PRO,  $50,0 \mu\text{g L}^{-1}$ , com boa precisão e exatidão.

A TABELA 6 apresenta os valores de RSD obtidos para os estudos de repetibilidade e reprodutibilidade. Observa-se que os valores de RSD foram inferiores a 15% na maioria dos casos, com exceção do valor obtido para a repetibilidade intra-ensaio da CAF. No entanto, de qualquer forma, é possível indicar com boa precisão que os filmes PPyNTs são reutilizáveis e as extrações realizadas com essa fase extratora são reprodutíveis.

TABELA 6 – Repetibilidade e reprodutibilidade.

| Analito | Repetibilidade          |                         | Reprodutibilidade |
|---------|-------------------------|-------------------------|-------------------|
|         | Intra-ensaio<br>(n = 4) | Inter-ensaio<br>(n = 4) | (n = 3)           |
|         | RSD / %                 | RSD / %                 | RSD / %           |
| ATZ     | 8,1                     | 14,1                    | 3,4               |
| CAF     | 17,4                    | 12,8                    | 12,8              |
| PRO     | 13,8                    | 6,2                     | 8,7               |

É possível observar que os valores de precisão e exatidão obtidos, tanto para a análise dos parâmetros de mérito quanto para os estudos de repetibilidade e reprodutibilidade, se encontraram dentro da faixa esperada, de modo que o dispositivo desenvolvido neste trabalho possui potencial para a detecção dos compostos. Além disso, não foram observados efeitos de memória e a fase extratora obteve vantagens a respeito do potencial de reutilização do disco, o que não é recomendado para discos e cartuchos comerciais, uma vez que a reutilização do sorvente é uma desvantagem da técnica de SPE.

## 5.6 PROCESSO DE EXTRAÇÃO POR EC-SPE

As vantagens das fases extratoras de PPyNTs em relação à adsorção dos compostos se mostraram bastante claras. No entanto, um ponto importante diz respeito a como a eletroatividade intrínseca do polímero afeta a adsorção dos analitos e, conseqüentemente, o desempenho do eletrodo modificado.

No item 5.3 foi mostrado que não há reação eletrocatalítica entre os analitos e os filmes de PPy e PPyNTs, corroborando com a importância do fenômeno de adsorção. Desta forma, para estudar o efeito dos estados de oxidação do PPyNTs no processo de adsorção dos CEC estudados, estes foram extraídos através da técnica de EC-SPE, conforme descrito no item 4.5. Os cronoamperogramas referentes a estes processos se encontram no APÊNDICE 4.

Deste modo, os cromatogramas representativos que foram obtidos são mostrados na FIGURA 41 (A) e, na FIGURA 41 (B), as áreas de pico da EC-SPE para cada condição testada também são mostradas.

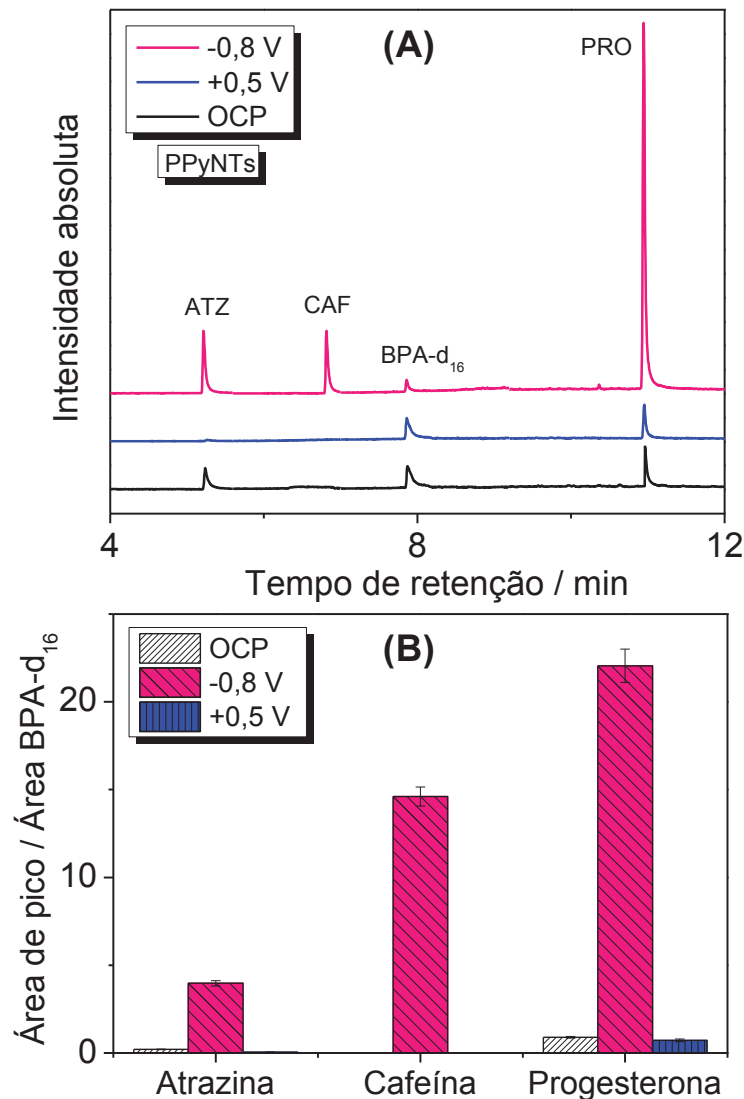


FIGURA 41 – (A) Cromatogramas de determinação dos CEC extraídos ( $1 \text{ mg L}^{-1}$ ), utilizando PPyNTs como fase extratora por EC-SPE e (B) áreas de pico após extração eletroquímica da ATZ, CAF e PRO, utilizando PPyNTs como fase extratora em potencial de circuito aberto (OCP) e aplicando  $-0,8 \text{ V}$  e  $+0,5 \text{ V}$  vs  $\text{Ag/AgCl/KCl}_{\text{sat}}$  (replicatas = 3).

O comportamento adsorptivo em OCP e na condição de potencial onde o PPyNTs se encontra totalmente oxidado ( $+0,5 \text{ V}$ ) é praticamente o mesmo, indicando que a forma mais condutora do polímero, embora importante para as aplicações eletroquímicas clássicas,<sup>149–152</sup> não possui vantagens para a adsorção dos analitos aqui testados. Por outro lado, a forma neutra do PPyNTs ( $-0,8 \text{ V}$ ) proporcionou uma maior eficiência de extração, com um grande incremento nas áreas de pico, correspondente a uma adsorção mais eficaz na fase sorvente. Nesta condição, os seguintes dados foram obtidos: valores de RSD de 3,9% para a ATZ, 4,1% para a CAF e 4,3% para a PRO.

Como observado anteriormente por experimentos espectroeletróquímicos *in situ*,<sup>149,150</sup> níveis mais altos do estado de oxidação levam à deslocalização dos portadores de carga, de modo que a superfície polimérica se torna mais hidrofílica. No estado neutro, com a diminuição dos portadores de carga, os orbitais  $\pi$  do PPy são encontrados em maior extensão ao longo da estrutura polimérica, aumentando a interação de van der Waals com a cadeia carbônica dos analitos, o que explicaria a maior adsorção em condições de -0,8V, em detrimento do potencial positivo e da condição em OCP, onde não há aplicação de potencial.

Portanto, os experimentos de extração dos CEC por EC-SPE permitiram concluir que a aplicação de um potencial, de fato, leva a um aumento na capacidade de extração da fase sorvente, conforme relatado no pequeno número de trabalhos anteriores que fazem uso desta técnica.

## 5.7 EXTRAÇÃO DE AMOSTRAS REAIS

Para o estudo das extrações de amostras reais, os dados são apresentados em termos de área de pico, uma vez que não foi validado o método na matriz de referência e as extrações não foram conduzidas na presença do padrão interno. Portanto, estas extrações foram úteis para vislumbrar a aplicação em amostras reais, como a questão da extração de interferentes endógenos da matriz e a capacidade de adsorção em matrizes complexas.

Na FIGURA 42 é possível observar os dados obtidos para as extrações por SPE, FIGURA 42 (A), e EC-SPE, FIGURA 42 (B), para a amostra de água do Rio Belém (Amostra 1). De acordo com a FIGURA 42 (A), foi possível identificar os três analitos, com valores de RSD de 26,5% para a ATZ, 3,2% para a CAF e 26,3% para a PRO, devido à maior complexidade da matriz. Os resultados das extrações por EC-SPE mostrados na FIGURA 42 (B) apresentaram o mesmo perfil anteriormente observado no item 5.6, onde a forma reduzida do PPyNTs mostrou uma melhora nas áreas de pico dos analitos, em detrimento das condições de OCP e +0,5 V, com os seguintes valores de RSD: 17,7% para a ATZ, 17,1% para a CAF e 25,3% para a PRO. Além disso, nessa condição, foi possível identificar todos os analitos, o que não ocorreu na condição de OCP, onde a CAF não foi identificada.

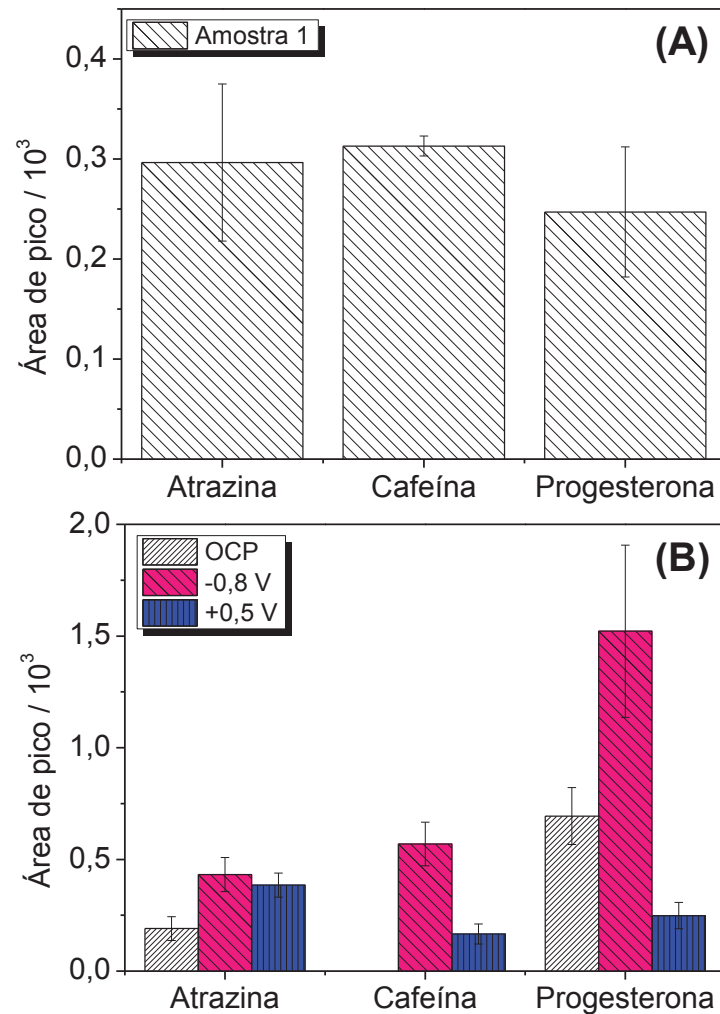


FIGURA 42 – (A) Áreas de pico após extração da ATZ, CAF e PRO da Amostra 1 por SPE utilizando PPyNTs como fase extratora e (B) após extração por EC-SPE em potencial de circuito aberto (OCP) e aplicando -0,8 V e 0,5 V vs Ag/AgCl/KCl<sub>sat</sub> (replicatas = 3).

A análise cromatográfica desta amostra por GC-MS (nos modos *full scan* e SIM), FIGURA 43, mostrou vários picos que indicam a presença de outros compostos orgânicos na água de rio. Por exemplo, perfis de fragmentação do ácido ftálico (geralmente empregado na indústria de plásticos), ácido palmitoleico (um constituinte comum de glicéridos do tecido adiposo humano) e esqualeno (um triterpenoide encontrado em animais, plantas e fungos com aplicações medicinais, terapêuticas e cosméticas) foram elucidados por similaridade dos espectros de massa. Portanto, estes resultados indicaram que os dispositivos aqui desenvolvidos são capazes de extrair outros compostos orgânicos da matriz aquosa, o que demonstra a possibilidade das suas aplicações na detecção de demais espécies de interesse ambiental em trabalhos futuros.

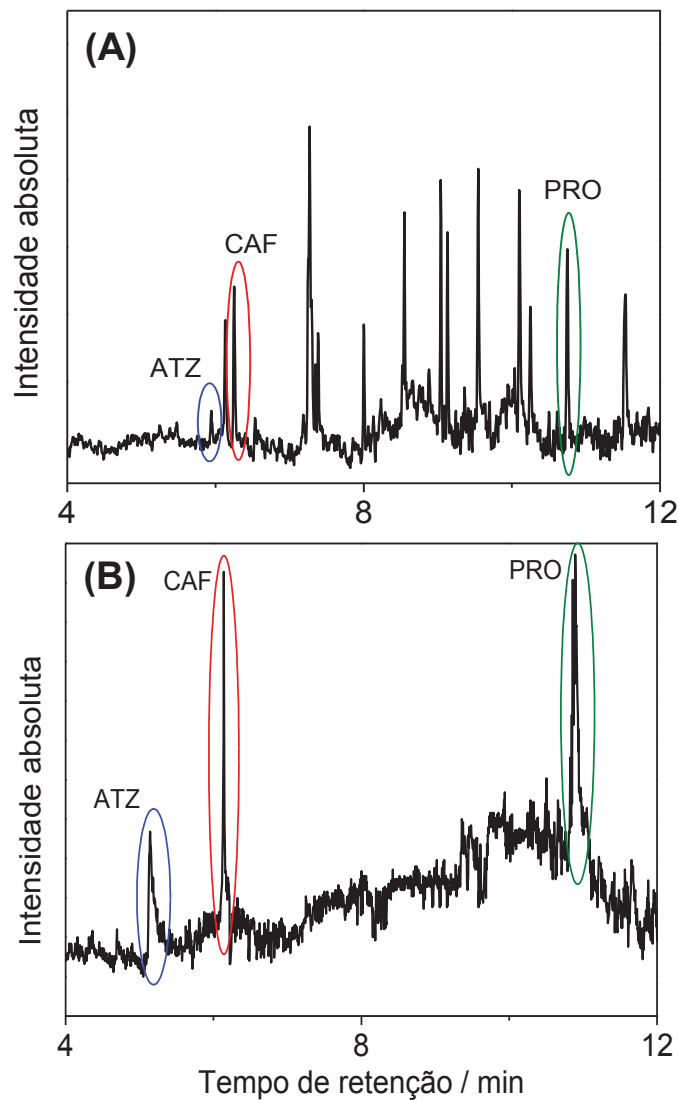


FIGURA 43 – Cromatogramas de determinação dos CEC na Amostra 1, nos modos (A) *full scan* e (B) SIM após a extração por SPE.

Para as amostras de água de torneira (Amostras 2 e 3), FIGURA 44, também foi possível identificar os três contaminantes. No APÊNDICE 5 são mostrados os cromatogramas de determinação dos CEC extraídos, para estas duas amostras, utilizando as técnicas de SPE e EC-SPE.

Nas extrações realizadas por SPE, FIGURA 44 (A) e (C), os valores de RSD obtidos foram: 1,2% para a ATZ, 3,7% para a CAF e 0,2 % para a PRO, na Amostra 2, e 17,7% para a ATZ, 14,0% para a CAF e 9,4% para a PRO na Amostra 3. No caso das extrações por EC-SPE, FIGURA 44 (B) e (D), foi possível observar o mesmo padrão dos testes anteriores, onde a forma neutra do PPyNTs promoveu um aumento nas áreas de pico. Para a Amostra 2, os três CEC foram identificados e os valores de

RSD obtidos na condição de -0,8 V foram significativamente pequenos: 1,1% para a ATZ, 2,2% para a CAF e 8,4% para a PRO. No entanto, para a Amostra 3, não foi possível identificar a CAF em OCP e a PRO em +0,5 V. Contudo, os valores de RSD obtidos para a condição de -0,8 V foram baixos: 5,8% (ATZ), 3,5% (CAF) e 4,2% (PRO).

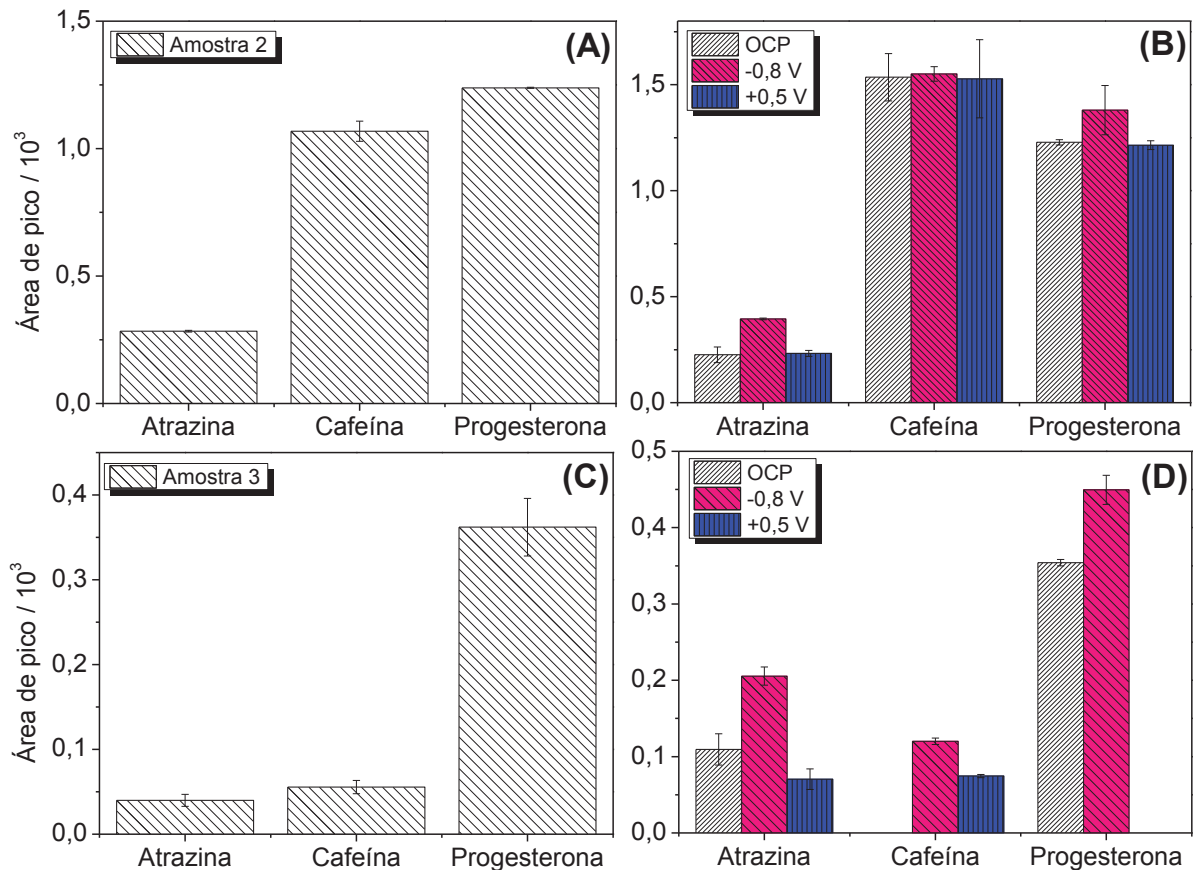


FIGURA 44 – (A) Áreas de pico após extração da ATZ, CAF e PRO, utilizando PPyNTs como fase extratora, por (A, C) SPE e (B, D) EC-SPE das amostras 2 e 3, respectivamente (replicatas = 3).

A detecção de ATZ em amostras de água de consumo humano foi relatada em trabalhos anteriores, sendo encontrada em 75% das amostras de água potável coletadas.<sup>153</sup> No APÊNDICE 5 são mostrados os cromatogramas obtidos neste trabalho, em modo SIM, referentes à identificação deste CEC nas amostras 2 e 3 a partir da extração por EC-SPE, onde é possível confirmar a presença de ATZ a partir da concordância entre o íon de quantificação e os íons de confirmação.

## 5.8 POLIPIRROL X FASES SORVENTES COMERCIAIS

As fases extratoras desenvolvidas neste trabalho apresentaram características vantajosas quando comparadas com fases comerciais, tais como a Oasis HLB.<sup>154-159</sup> O QUADRO 1 faz uma comparação entre estas fases em relação às suas principais características, para a aplicação na determinação dos CEC estudados em matrizes aquosas.

Utilizando a fase extratora baseada em PPyNTs no dispositivo de filtro de seringa, são necessários menores volumes de solventes para a eluição dos analitos, além de não apresentar efeito de memória, destacando-se como uma fase potencialmente reutilizável. Por outro lado, com o uso das fases comerciais, é possível obter menores limites de quantificação, uma vez que a massa de fase extratora contida no cartucho (cerca de 500 mg) é muito maior que a massa de PPyNTs obtida (aproximadamente 0,30 mg). Porém, se as áreas de pico dos analitos fossem ponderadas pela massa de fase extratora, é possível que o filme de polímero atingisse menores limites de quantificação, em comparação à fase comercial.

Portanto, considerando os resultados apresentados neste trabalho e comparando-os com a informações do QUADRO 1, é possível concluir que o uso de fases extratoras baseadas em PPy é bastante promissor, podendo ser avaliado na determinação de outros compostos orgânicos em matrizes aquosas.

QUADRO 1 – Comparação entre a fase sorvente comercial Oasis HLB e a fase extratora de PPyNTs desenvolvida neste trabalho.

| <b>Característica</b>                   | <b>Oasis HLB<sup>154–159</sup></b>                  | <b>PPyNTs</b>                                    |
|---|---|--|
| Massa de fase extratora                 | ~ 500 mg  | ~ 0,30 mg  |
| Volume de amostra                       | 100 – 500 mL  | 100 mL   |
| Solventes para o condicionamento        | Acetato de etila<br>Acetonitrila<br>Água<br>Metanol | Água   |
| Solventes para eluição                  | Acetato de etila<br>Hexano<br>Metanol               | Metanol  |
| Volume de solventes para eluição        | 5 – 10 mL   | 2 mL   |
| Limite de quantificação                 | 0,1 ng L <sup>-1</sup> – 1,0 µg L <sup>-1</sup>     | 5,0 µg L <sup>-1</sup> – 50,0 µg L <sup>-1</sup> |
| Efeito de memória                       | Sim   | Não  |
| Possibilidade de caminhos preferenciais | Sim   | Não  |
| Reutilização                            | Inviável  | Viável   |

## 6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

O PPy foi sintetizado com sucesso na superfície da malha de aço por meio da síntese eletroquímica, nas morfologias globular e nanotubular, com diferentes cargas de deposição e na presença e ausência de surfactantes, e empregado como fase sorvente para a extração de determinados CEC em amostras aquosas por métodos simples, rápidos e de baixo custo.

As imagens obtidas por SEM e TEM comprovaram a obtenção das morfologias características dos filmes e as caracterizações estruturais por FTIR e Raman evidenciaram as suas formações a partir da identificação das bandas características do polímero. Os perfis voltamétricos obtidos para estes filmes apresentaram os processos de oxidação e redução característicos do PPy e os testes de adsorção eletroquímica *in situ* mostraram uma diminuição gradual da corrente, correspondente a uma forte adsorção na superfície eletroativa.

O eletrodo modificado de PPyNTs desempenhou um papel importante na técnica de SPE, uma vez que este filme promoveu um aumento na eficiência de extração devido a sua maior área superficial, com baixos valores de RSD. Além disso, foi possível empregar os nanotubos na técnica de EC-SPE, onde o potencial negativo (-0,8 V) proporcionou uma extração mais precisa e eficiente devido à diminuição dos portadores de carga ao longo da estrutura polimérica, favorecendo a interação com a cadeia carbônica presente nos analitos testados.

Os eletrodos modificados de PPyNTs apresentaram boa estabilidade, repetibilidade e reprodutibilidade, sugerindo alto potencial de análise em amostras de águas de torneira e do Rio Belém. Nesta última, foi possível identificar, além dos CEC de interesse, a presença de outros compostos orgânicos endógenos de amostras de água de rio, o que indica a potencialidade do dispositivo desenvolvido neste trabalho em extrair outros compostos orgânicos de matrizes aquosas.

## REFERÊNCIAS

1. FATTA, D.; ACHILLEOS, A.; et al. Analytical methods for tracing pharmaceutical residues in water and wastewater. **TrAC - Trends in Analytical Chemistry**, v. 26, n. 6, p. 515–533, 2007.
2. RASC, J.; AZZOUZ, A.; et al. Review of nanomaterials as sorbents in solid-phase extraction for environmental samples. **TrAC - Trends in Analytical Chemistry**, v. 108, p. 347–369, 2018.
3. ANSARI, S.A.; MOHAPATRA, P.K. A review on solid phase extraction of actinides and lanthanides with amide based extractants. **Journal of Chromatography A**, v. 1499, p. 1–20, 2017.
4. CALDERILLA, C.; MAYA, F.; et al. Recent advances in flow-based automated solid-phase extraction. **TrAC - Trends in Analytical Chemistry**, v. 108, p. 370–380, 2018.
5. VASCONCELOS, I.; FERNANDES, C. Magnetic solid phase extraction for determination of drugs in biological matrices. **TrAC - Trends in Analytical Chemistry**, v. 89, p. 41–52, 2017.
6. HUCK, C.W.; BONN, G.K. Recent developments in polymer-based sorbents for solid-phase extraction. **Journal of Chromatography A**, v. 885, n. 1–2, p. 51–72, 2000.
7. FONTANALS, N.; MARCÉ, R.M.; et al. New hydrophilic materials for solid-phase extraction. **TrAC - Trends in Analytical Chemistry**, v. 24, n. 5, p. 394–406, 2005.
8. POOLE, C.F. New trends in solid-phase extraction. **TrAC - Trends in Analytical Chemistry**, v. 22, n. 6, p. 362–373, 2003.
9. AUGUSTO, F.; CARASEK, E.; et al. New sorbents for extraction and microextraction techniques. **Journal of Chromatography A**, v. 1217, n. 16, p. 2533–2542, 2010.
10. QI, F.; LI, X.; et al. Disks solid phase extraction based polypyrrole functionalized core-shell nanofibers mat. **Talanta**, v. 144, p. 129–135, 2015.
11. EFIMOV, O.N. Polypyrrole: a conducting polymer; its synthesis, properties and applications. **Russian chemical reviews**, v. 66, n. 5, p. 443, 2007.
12. IBANEZ, J.G.; RINCO, M.E.; et al. Conducting Polymers in the Fields of Energy , Environmental Remediation, and Chemical–Chiral Sensors. **Chemical Reviews**, v. 118, p. 4731–4816, 2018.
13. EUN, J.; LEE, P.; et al. Preparation and electrochemical properties of sulfur-polypyrrole composite cathodes for electric vehicle applications. **Electrochimica Acta**, v. 176, p. 887–892, 2015.

14. ZHOU, H.; ZHAI, H.; et al. Enhanced electrochemical performances of polypyrrole/carboxyl graphene/carbon nanotubes ternary composite for supercapacitors. **Electrochimica Acta**, v. 290, p. 1–11, 2018.
15. WANG, H.; SONG, Y.; et al. High-performance supercapacitor materials based on polypyrrole composites embedded with core-sheath polypyrrole@MnMoO<sub>4</sub> nanorods. **Electrochimica Acta**, v. 212, p. 775–783, 2016.
16. GEETHA, S.; RAO, C.R.K.; et al. Biosensing and drug delivery by polypyrrole. **Analytica Chimica Acta**, v. 568, p. 119–125, 2006.
17. ZHANG, F.; XIAO, F.; et al. Synthesis of polypyrrole wrapped graphene hydrogels composites as supercapacitor electrodes. **Electrochimica Acta**, v. 114, p. 125–132, 2013.
18. AMEER, Q.; ADELOJU, S.B. Polypyrrole-based electronic noses for environmental and industrial analysis. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 106, n. 2, p. 541–552, 2005.
19. TIAN, T.; ZHANG, C. et al. Polypyrrole nanotubes for electrochemically controlled solid-phase extraction of anions and cations†. **Analytical Methods**, v. 5, p. 7066–7071, 2013.
20. LILJEGREN, G.; FORSGARD, N.; et al. On-line electrochemically controlled solid-phase extraction interfaced to electrospray and inductively coupled plasma mass spectrometry. **The Analyst**, v. 130, p. 1358–1368, 2005.
21. LILJEGREN, G.; NYHOLM, L. Electrochemically controlled solid-phase microextraction and preconcentration using polypyrrole coated microarray electrodes in a flow system. **The Analyst**, v. 128, p. 232–236, 2003.
22. COLLINS, C.J.; ARRIGAN, D.W.M. A review of recent advances in electrochemically modulated extraction methods. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 393, p. 835–845, 2009.
23. ANDRADE-EIROA, A.; CANLE, M.; et al. Solid-phase extraction of organic compounds: A critical review (Part I). **TrAC - Trends in Analytical Chemistry**, v. 80, p. 641–654, 2016.
24. MITRA, S. **Sample Preparation Techniques in Analytical Chemistry**, v. 162. Nova Jersey, 2003.
25. CHEN, Y.; GUO, Z.; et al. Sample preparation. **Journal of Chromatography A**, v. 1184, p. 191–219, 2008.
26. CHOI, J.W.; LEE, J.H.; et al. Semi-automated disk-type solid-phase extraction

method for polychlorinated dibenzo- p -dioxins and dibenzofurans in aqueous samples and its application to natural water. **Journal of Chromatography A**, v. 1157, p. 17–22, 2007.

27. ERGER, C.; SCHMIDT, T.C. Disk-based solid-phase extraction analysis of organic substances in water. **TrAC - Trends in Analytical Chemistry**, v. 61, p. 74–82, 2014.

28. BAGHERI, H.; AYZAZI, Z.; et al. Conductive polymer-based microextraction methods : A review. **Analytica Chimica Acta**, v. 767, p. 1–13, 2013.

29. WU, J.; MULLETT, W.M.; et al. Electrochemically controlled solid-phase microextraction based on conductive polypyrrole films. **Analytical Chemistry**, v. 74, n. 18, p. 4855–4859, 2002.

30. SKOTHEIM, T.A.; REYNOLDS, J.R. **Handbook of conducting polymers**. Conjugated polymers: theory, synthesis, properties and characterization. Nova Iorque: CRC Press, 1998.

31. MEDEIROS, E.S.; OLIVEIRA, J.E.; et al. Uso de Polímeros Condutores em Sensores. Parte 1: Introdução aos Polímeros Condutores. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 2, p. 62–77, 2012.

32. JAIN, R.; JADON, N.; et al. Polypyrrole based next generation electrochemical sensors and biosensors: A review. **TrAC - Trends in Analytical Chemistry**, v. 97, p. 363–373, 2017.

33. QI, R.; LIN, X.; et al. Humidity sensors based on MCM-41/polypyrrole hybrid film via in-situ polymerization. **Sensors and Actuators: B. Chemical**, v. 277, p. 584–590, 2018.

34. ESLAMI, M.R.; ALIZADEH, N. Ultrasensitive and selective QCM sensor for detection of trace amounts of nitroexplosive vapors in ambient air based on polypyrrole — Bromophenol blue nanostructure. **Sensors and Actuators: B. Chemical**, v. 278, p. 55–63, 2019.

35. WANG, J.; HUI, N. Electrochemical functionalization of polypyrrole nanowires for the development of ultrasensitive biosensors for detecting microRNA. **Sensors and Actuators: B. Chemical**, v. 281, p. 478–485, 2019.

36. LI, F.; REJAUL, M.; et al. Free-standing sulfur-polypyrrole cathode in conjunction with polypyrrole-coated separator for flexible Li-S batteries. **Energy Storage Materials**, v. 13, p. 312–322, 2018.

37. ROPIO, I.; BAPTISTA, A.C.; et al. Cellulose paper functionalised with polypyrrole and poly(3,4-ethylenedioxythiophene) for paper battery electrodes. **Organic**

**Electronics**, v. 62, p. 530–535, 2018.

38. ZHAO, X.; ZHAO, Z.; et al. Chloride ion-doped polypyrrole nanocomposite as cathode material for rechargeable magnesium battery. **Materials Research Bulletin**, v. 101, p. 1–5, 2018.

39. XU, Q.; WEI, C.; et al. Polypyrrole/titania-coated cotton fabrics for flexible supercapacitor electrodes. **Applied Surface Science**, v. 460, p. 84–91, 2018.

40. YU, M.; HAN, Y.; et al. Polypyrrole-anchored cattail biomass-derived carbon aerogels for high performance binder-free supercapacitors. **Carbohydrate Polymers**, v. 199, p. 555–562, 2018.

41. BO, J.; LUO, X.; et al. Morphology-controlled fabrication of polypyrrole hydrogel for solid-state supercapacitor. **Journal of Power Sources**, v. 407, p. 105–111, 2018.

42. PAISAL, R.; MARTÍNEZ, R.; et al. Electrosynthesis and properties of the polypyrrole/dodecylbenzene sulfonate polymer. Influence of structural micellar changes of sodium dodecylbenzene sulfonate at high concentrations. **Electrochimica Acta**, v. 56, n. 18, p. 6345–6351, 2011.

43. JAOUHARI, A. EI; ASBAHANI, A. EI; et al. Corrosion resistance and antibacterial activity of electrosynthesized polypyrrole. **Synthetic Metals**, v. 226, p. 15–24, 2017.

44. NAUTIYAL, A.; QIAO, M.; et al. High performance polypyrrole coating for corrosion protection and biocidal applications. **Applied Surface Science**, v. 427, p. 922–930, 2018.

45. JIANG, L.; ALI, J.; et al. In-situ electrodeposition of conductive polypyrrole-graphene oxide composite coating for corrosion protection of 304SS bipolar plates. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 770, p. 35–47, 2019.

46. TAN, Y.; GHANDI, K. Kinetics and mechanism of pyrrole chemical polymerization. **Synthetic Metals**, v. 175, p. 183–191, 2013.

47. SABOURAUD, G.; SADKI, S.; et al. The mechanisms of pyrrole electropolymerization. **Chemical Society Reviews**, v. 29, n. 5, p. 283–293, 2000.

48. SANTOS, M.J.L.; BROLO, A.G.; et al. Study of polaron and bipolaron states in polypyrrole by in situ Raman spectroelectrochemistry. **Electrochimica Acta**, v. 52, n. 20, p. 6141–6145, 2007.

49. LIU, K.; LI, Y.; et al. Synthesis of the polypyrrole encapsulated copper nanowires with excellent oxidation resistance and temporal stability. **Applied Surface Science**, v. 439, p. 226–231, 2018.

50. PAOLI, M.A. De; PERES, R.C.D.; et al. Properties of electrochemically synthesized

polymer electrodes-X. Study of polypyrrole/dodecylbenzene sulfonate. **Electrochimica Acta**, v. 37, n. 7, p. 1173–1182, 1992.

51. PANERO, S.; PROSPERI, P.; et al. Properties of electrochemically synthesized polymer electrodes-IX. The effect of surfactants on polypyrrole films. **Electrochimica Acta**, v. 37, n. 3, 1992.

52. CASTAGNO, K.R.L.; DALMORO, V.; et al. Characterization and corrosion of polypyrrole/sodium dodecylbenzene sulfonate electropolymerised on aluminum alloy 1100. **Materials Chemistry and Physics**, v. 130, n. 1–2, p. 721–726, 2011.

53. FRUTOS, F.J.G.; OTERO, T.F.; et al. Structural reorganization of the PPy/DBS films caused by the reduction branch of potentiodynamic polymerization. **Electrochimica Acta**, v. 52, n. 11, p. 3621–3629, 2007.

54. STEJSKAL, J.; TRCHOVÁ, M. Conducting polypyrrole nanotubes: a review. **Chemical Papers**, 2018.

55. JANG, K.S.; LEE, H.; et al. Synthesis and characterization of water soluble polypyrrole doped with functional dopants. **Synthetic Metals**, v. 143, n. 3, p. 289–294, 2004.

56. OMASTOVÁ, M.; TRCHOVÁ, M.; et al. Synthesis and structural study of polypyrroles prepared in the presence of surfactants. **Synthetic Metals**, v. 138, n. 3, p. 447–455, 2003.

57. UL, A.; QIN, Y.; et al. Polymers and organic materials-based pH sensors for healthcare applications. **Progress in Materials Science**, v. 96, p. 174–216, 2018.

58. KOPECKÁ, J.; KOPECKÝ, D.; et al. Polypyrrole nanotubes: mechanism of formation. **RSC Advances**, v. 4, n. 4, p. 1551–1558, 2014.

59. SAPURINA, I.; LI, Y.; et al. Polypyrrole nanotubes: The tuning of morphology and conductivity. **Polymer**, v. 113, p. 247–258, 2017.

60. DAI, T.; LU, Y. Water-soluble methyl orange fibrils as versatile templates for the fabrication of conducting polymer microtubules. **Macromolecular Rapid Communications**, v. 28, n. 5, p. 629–633, 2007.

61. HRYNIEWICZ, B.M.; LIMA, R.V.; et al. Influence of the pH on the electrochemical synthesis of polypyrrole nanotubes and the supercapacitive performance evaluation. **Electrochimica Acta**, v. 293, p. 447–457, 2019.

62. DEVASURENDRA, A.M.; PALAGAMA, D.S.W.; et al. Solid-phase extraction, quantification, and selective determination of microcystins in water with a gold-polypyrrole nanocomposite sorbent material. **Journal of Chromatography A**, v. 1560,

p. 1–9, 2018.

63. RAHIMI, Z.; SHAHBAZI, Y.; et al. Polypyrrole as an efficient solid-phase extraction sorbent for determination of chloramphenicol residue in chicken liver, kidney, and meat. **Food Analytical Methods**, v. 10, p. 955–963, 2017.

64. AHMADI, F.; AKBAR, A.; et al. Automated extraction and preconcentration of multiresidue of pesticides on a micro-solid-phase extraction system based on polypyrrole as sorbent and off-line monitoring by gas chromatography–flame ionization detection. **Journal of Chromatography A**, v. 1193, p. 26–31, 2008.

65. SILVA, B.J.G.; LANÇAS, F.M.; et al. Determination of fluoxetine and norfluoxetine enantiomers in human plasma by polypyrrole-coated capillary in-tube solid-phase microextraction coupled with liquid chromatography-fluorescence detection. **Journal of Chromatography A**, v. 1216, p. 8590–8597, 2009.

66. PINSRITHONG, S.; BUNKOED, O. Hierarchical porous nanostructured polypyrrole-coated hydrogel beads containing reduced graphene oxide and magnetite nanoparticles for extraction of phthalates in bottled drinks. **Journal of Chromatography A**, v. 1570, p. 19–27, 2018.

67. GHIASVAND, A.; DOWLATSHAH, S.; et al. A solid-phase microextraction platinized stainless steel fiber coated with a multiwalled carbon nanotube-polyaniline nanocomposite film for the extraction of thymol and carvacrol in medicinal plants and honey. **Journal of Chromatography A**, v. 1406, p. 87–93, 2015.

68. ASIABI, H.; YAMINI, Y.; et al. Electroplating of nanostructured polyaniline–polypyrrole composite coating in a stainless-steel tube for on-line in-tube solid phase microextraction. **Journal of Chromatography A**, v. 1397, p. 19–26, 2015.

69. LI, J.; WANG, Y.; et al. Advances in different configurations of solid-phase microextraction and their applications in food and environmental analysis. **TrAC - Trends in Analytical Chemistry**, v. 72, p. 141–152, 2015.

70. NORONHA, B.V. de; BERGAMINI M.F.; et al. Cellulose membrane modified with polypyrrole as an extraction device for the determination of emerging contaminants in river water with gas chromatography–mass spectrometry. **Journal of Separation Science**, v. 41, p. 2697–2864, 2018.

71. BOLONG, N.; ISMAIL, A.F.; et al. A review of the effects of emerging contaminants in wastewater and options for their removal. **Desalination**, v. 238, n. 1–3, p. 229–246, 2009.

72. SOUSA, J.C.G.; RIBEIRO, A.R.; et al. A review on environmental monitoring of

water organic pollutants identified by EU guidelines. **Journal of Hazardous Materials**, v. 344, p. 146–162, 2018.

73. PE, S.; KANTIANI, L. Fate and toxicity of emerging pollutants, their metabolites and transformation products in the aquatic environment. **TrAC - Trends in Analytical Chemistry**, v. 27, n. 11, p. 991–1007, 2008.

74. TAHERAN, M.; NAGHDI, M.; et al. Environmental nanotechnology , monitoring & management emerging contaminants : here today , there tomorrow! **Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management**, v. 10, p. 122–126, 2018.

75. REDDY, V.L.; RAWAT, S.; et al. Plant uptake and translocation of contaminants of emerging concern in soil. **Science of the Total Environment**, v. 636, p. 1585–1596, 2018.

76. BENOTTI, M.J.; TRENHOLM, R.A.; et al. Pharmaceuticals and endocrine disrupting compounds in U.S. drinking water. **Environmental Science & Technology**, v. 43, n. 3, p. 597–603, 2009.

77. MCCANCE, W.; JONES, O.A.H.; et al. Contaminants of Emerging Concern as novel groundwater tracers for delineating wastewater impacts in urban and peri-urban areas. **Water Research**, v. 146, p. 118–133, 2018.

78. LI, X.; WANG, Y.; et al. Conducting polymers in environmental analysis. **TrAC - Trends in Analytical Chemistry**, v. 39, p. 163–179, 2012.

79. RADOVI, T.; GRUJI, S. Determination of pharmaceuticals and pesticides in river sediments and corresponding surface and ground water in the Danube River and tributaries in Serbia. **Environmental Monitoring and Assessment**, v.187, p. 4092, 2015.

80. BUCHBERGER, 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.

81. MA, L.; CHEN, S.; et al. Rapid biodegradation of atrazine by *Ensifer* sp. strain and its degradation genes. **International Biodeterioration and Biodegradation**, v. 116, p. 133–140, 2017.

82. VIJWANI, H.; NADAGOUDA, M.N.; et al. Robust nanocatalyst membranes for degradation of atrazine in water. **Journal of Water Process Engineering**, v. 25, p. 15–21, 2018.

83. HOUOT, S.; TOPP, E.; et al. Dependence of accelerated degradation of atrazine on soil pH in French and Canadian soils. **Soil Biology and Biochemistry**, v. 32, n. 5,

p. 615–625, 2000.

84. YANG, X.; WEI, H.; et al. Biodegradation of atrazine by the novel *Citricoccus* sp. strain TT3. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 147, p. 144–150, 2018.

85. HAYES, T.B.; ANDERSON, L.L.; et al. Demasculinization and feminization of male gonads by atrazine : Consistent effects across vertebrate classes. **Journal of Steroid Biochemistry and Molecular Biology**, v. 127, p. 64–73, 2011.

86. SHENOY, K. Environmentally realistic exposure to the herbicide atrazine alters some sexually selected traits in male guppies. **PLoS ONE**, v. 7, n. 2, 2012.

87. SMALLING, K.L.; AELION, C.M. Biological and chemical transformation of atrazine in coastal aquatic sediments. **Chemosphere**, v. 62, p. 188–196, 2006.

88. YANG, B.; CAO, Y.; et al. Atrazine adsorption removal with nylon6 / polypyrrole core-shell nanofibers mat : possible mechanism and characteristics. **Nanoscale Research Letters**, v. 10, p. 207, 2015.

89. MOHAMMADI, A.; AMELI, A.; et al. Headspace solid-phase microextraction using a dodecylsulfate-doped polypyrrole film coupled to ion mobility spectrometry for the simultaneous determination of atrazine and ametryn in soil and water samples. **Talanta**, v. 78, p. 1107–1114, 2009.

90. MANOLI, K.; NAKHLA, G.; et al. Silica gel-enhanced oxidation of caffeine by ferrate(VI). **Chemical Engineering Journal**, v. 330, p. 987–994, 2017.

91. CHEN, R.; JIANG, H.; et al. Caffeine degradation by methanogenesis: Efficiency in anaerobic membrane bioreactor and analysis of kinetic behavior. **Chemical Engineering Journal**, v. 334, n. October 2017, p. 444–452, 2018.

92. TALIO, M.C.; ALESSO, M.; et al. Caffeine monitoring in biological fluids by solid surface fluorescence using membranes modified with nanotubes. **Clinica Chimica Acta**, v. 425, p. 42–47, 2013.

93. GHANI, M.; MEHDI, S.; et al. In-situ growth of zeolitic imidazole framework-67 on nanoporous anodized aluminum bar as stir-bar sorptive extraction sorbent for determining caffeine. **Journal of Chromatography A**, v. 1577, p. 15–23, 2018.

94. NAKBI, A.; BOUZID, M.; et al. Investigation of caffeine taste mechanism through a statistical physics modeling of caffeine dose-taste response curve by a biological putative caffeine adsorption process in electrophysiological response. **Progress in Biophysics and Molecular Biology**, 2019.

95. ELHALIL, A.; ELMOUBARKI, R.; et al. Photocatalytic degradation of caffeine as a model pharmaceutical pollutant on Mg doped ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> heterostructure.

- Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management**, v. 10, p. 63–72, 2018.
96. BUERGE, I.J.; POIGER, T.; et al. Caffeine, an anthropogenic marker for wastewater contamination of surface waters. **Environmental Science & Technology**, v. 37, n. 4, p. 691–700, 2003.
97. WANG, J.; SUN, Y.; et al. Removal of caffeine from water by combining dielectric barrier discharge (DBD) plasma with goethite. **Journal of Saudi Chemical Society**, v. 21, n. 5, p. 545–557, 2017.
98. YU, J.; ZHAO, X.; et al. Aqueous adsorption and removal of organic contaminants by carbon nanotubes. **Science of the Total Environment**, v. 483, p. 241–251, 2014.
99. LIN, A.Y.; LIN, C.; et al. Potential for biodegradation and sorption of acetaminophen, caffeine, propranolol and acebutolol in lab-scale aqueous environments. **Journal of Hazardous Materials**, v. 183, p. 242–250, 2010.
100. KIM, W.; KIM, J.; et al. Selective caffeine removal from green tea using supercritical carbon dioxide extraction. **Journal of Food Engineering**, v. 89, p. 303–309, 2008.
101. WU, J.; XIE, W.; et al. Automated in-tube solid phase microextraction coupled with HPLC-ES-MS for the determination of catechins and caffeine in tea. **The Analyst**, v. 125, p. 2216–2222, 2000.
102. GE, H.; WALLACE, G.G. High-performance modified silica liquid chromatography on polypyrrole-modified silica. **Journal of Chromatography**, v. 588, p. 25–31, 1991.
103. STRECK, G. Chemical and biological analysis of estrogenic, progestagenic and androgenic steroids in the environment. **TrAC - Trends in Analytical Chemistry**, v. 28, n. 6, p. 635–652, 2009.
104. NEZHADALI, A.; ES, Z.; et al. Selective extraction of progesterone hormones from environmental and biological samples using a polypyrrole molecularly imprinted polymer and determination by gas chromatography. **Analytical Methods**, v. 8, p. 1813–1827, 2016.
105. XU, X.; LIANG, F.; et al. Determination of hormones in milk by hollow fiber-based stirring extraction bar liquid–liquid microextraction gas chromatography mass spectrometry. **Analytica Chimica Acta**, v. 790, p. 39–46, 2013.
106. PENG, F.; YING, G.; et al. Biotransformation of progesterone and norgestrel by two freshwater microalgae (*Scenedesmus obliquus* and *Chlorella pyrenoidosa*): transformation kinetics and products identification. **Chemosphere**, v. 95, p. 581–588, 2014.

107. JOBLING, S.; NOLAN, M.; et al. Widespread sexual disruption in wild fish. **Environmental Science and Technology**, v. 32, n. 17, p. 2498–2506, 1998.
108. PENALVER, A.; POCURULL, E.; et al. Method based on solid-phase microextraction–high-performance liquid chromatography with UV and electrochemical detection to determine estrogenic compounds in water samples. **Journal of Chromatography A**, v. 964, p. 153–160, 2002.
109. GUO, L.; DENG, Q.; et al. Preparation and evaluation of molecularly imprinted ionic liquids polymer as sorbent for on-line solid-phase extraction of chlorsulfuron in environmental water samples. **Journal of Chromatography A**, v. 1218, p. 6271–6277, 2011.
110. HUANG, X.; YUAN, D.; et al. Determination of steroid sex hormones in urine matrix by stir bar sorptive extraction based on monolithic material and liquid chromatography with diode array detection. **Talanta**, v. 75, p. 172–177, 2008.
111. ELJARRAT, E.; LO, M.J.; et al. Analysis and environmental levels of endocrine-disrupting compounds in freshwater sediments. **TrAC - Trends in Analytical Chemistry**, v. 20, n. 11, p. 637–648, 2001.
112. MODER, M.; MULLER, S. Semi-automated hollow-fibre membrane extraction , a novel enrichment technique for the determination of biologically active compounds in water samples. **Journal of Chromatography A**, v. 985, p. 99–106, 2003.
113. LIDE, D.R., ed., **CRC Handbook of Chemistry and Physics**. Boca Raton: CRC Press, 2005.
114. OMER, T.; GAJANAN, V.; et al. Thermodynamic modeling studies of aqueous solubility of caffeine , gallic acid and their cocystal in the temperature range of 303 K e 363 K. **Fluid Phase Equilibria**, v. 456, p. 65–76, 2018.
115. SKOOG, D.A.; WEST, D.M. et al. **Fundamentos de Química Analítica**. Editora Thomson, 2006.
116. COLLINS, C. H.; BRAGA, G. L. et al. **Introdução a métodos cromatográficos**. Capinas: Editora da UNICAMP, 1997.
117. PAVIA, D.L.; LAMPMAN, G.M. et al. **Introdução à Espectroscopia**. São Paulo: Cengage Learning, 2010.
118. TADEO, J.L. Determination of com herbicides by GC-MS and GC-NPD in environmental samples. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 42, p. 2210–2214, 1994.
119. AL-HUQAIL, A.A.; ELGAALY, G.A.; et al. Identification of bioactive phytochemical

- from two *Punica* species using GC-MS and estimation of antioxidant activity of seed extracts. **Saudi Journal of Biological Sciences**, v. 25, n. 7, p. 1420–1428, 2018.
120. LANCHOTE, V.L.; BONATO, P.S.; et al. HPLC screening and gc-ms confirmation of triazine herbicides residues in drinking water from sugar cane area in brazil. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 118, p. 329–337, 1999.
121. LEHMANN, E.; OLTRAMARE, C.; et al. Development of a modified QuEChERS method for multi-class pesticide analysis in human hair by GC-MS and UPLC-MS / MS. **Analytica Chimica Acta**, v. 999, p. 87–98, 2018.
122. AMINI, T.; HASHEMI, P. Preconcentration and GC-MS determination of caffeine in tea and coffee using homogeneous liquid-liquid microextraction based on solvents volume ratio alteration. **Journal of Chromatography B**, v. 1092, p. 252–257, 2018.
123. BRITO, D.; DUTRA, E. Determination of caffeine and identification of undeclared substances in dietary supplements and caffeine dietary exposure assessment. **Food and Chemical Toxicology**, v. 105, p. 194–202, 2017.
124. TRIPP, K.M.; DUBOIS, M.; et al. Detection and identification of plasma progesterone metabolites in the female Florida manatee (*Trichechus manatus latirostris*) using GC/MS/MS. **Theriogenology**, v. 72, n. 2009, p. 365–371, 2015.
125. BAGHERI, H.; REZVANI, O.; et al. Core-shell electrospun polybutylene terephthalate / polypyrrole hollow nanofibers for micro-solid phase extraction. **Journal of Chromatography A**, v. 1434, p. 19–28, 2016.
126. BAGHERI, H.; MOHAMMADI, A. Pyrrole-based conductive polymer as the solid-phase extraction medium for the preconcentration of environmental pollutants in water samples followed by gas chromatography with flame ionization and mass spectrometry detection. **Journal of Chromatography A**, v. 1015, p. 23–30, 2003.
127. SPELTINI, A.; SCALABRINI, A.; et al. Newest applications of molecularly imprinted polymers for extraction of contaminants from environmental and food matrices: A review. **Analytica Chimica Acta**, v. 974, p. 1–26, 2017.
128. HASHEMI, B.; ZOHRABI, P.; et al. Recent developments and applications of different sorbents for SPE and SPME from biological samples. **Talanta**, v. 187, p. 337–347, 2018.
129. THIER, H-P.; ZEUMER, H. **Manual of Pesticide Residue Analysis**. Alemanha: DFG, 1987.
130. WEN, Q.; PAN, X.; et al. Structure–property relationship of dodecylbenzenesulfonic acid doped polypyrrole. **Synthetic Metals**, v. 164, p. 27–31,

2013.

131. LI, P.; SONG, Y.; et al. Enhanced decolorization of methyl orange using zero-valent copper nanoparticles under assistance of hydrodynamic cavitation. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 22, p. 132–138, 2015.

132. CROWLEY, K.; CASSIDY, J. In situ resonance Raman spectroelectrochemistry of polypyrrole doped with dodecylbenzenesulfonate. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 547, n. 1, p. 75–82, 2003.

133. FURUKAWA, Y.; TAZAWA, S.; et al. Raman spectra of polypyrrole and its 2,5-13C-substituted and C-deuterated analogues in doped and undoped states. **Synthetic Metals**, v. 24, n. 4, p. 329–341, 1988.

134. GRZESZCZUK, M.; KEPAS, A.; et al. Effects of small octahedral mono, di, and trivalent hexafluoroanions on electronic and molecular structures of polypyrrole monitored by in situ UV-vis-NIR and resonance Raman spectroelectrochemical measurements. **Synthetic Metals**, v. 160, n. 7–8, p. 636–642, 2010.

135. RAVA, R.P. Deconvoluting the visible absorption spectrum of methyl orange using inverse Raman transform techniques. **Journal of Chemical Physics**, v. 7, p. 3758, 1987.

136. ZHANG, A.; FANG, Y. Influence of adsorption orientation of methyl orange on silver colloids by Raman and fluorescence spectroscopy: pH effect. **Chemical Physics**, v. 331, p. 55–60, 2006.

137. HUA, L.; MA, H.; et al. Degradation process analysis of the azo dyes by catalytic wet air oxidation with catalyst CuO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. **Chemosphere**, v. 90, n. 2, p. 143–149, 2013.

138. EHSANI, A.; MAHJANI, M.G.; et al. Electrosynthesis of polypyrrole composite film and electrocatalytic oxidation of ethanol. **Electrochimica Acta**, v. 71, p. 128–133, 2012.

139. MOGHADDAM, R.B.; ALI, O.Y.; et al. The effects of conducting polymers on formic acid oxidation at Pt nanoparticles. **Electrochimica Acta**, v. 162, p. 230–236, 2015.

140. SHIEH, Y.; TU, Y.; et al. Apparent electrocatalytic activities of composites of self-doped polyaniline, chitosan, and carbon nanotubes. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 704, p. 190–196, 2013.

141. DERVISEVIC, M.; ÇEVİK, E.; et al. Amperometric cholesterol biosensor based on reconstituted cholesterol oxidase on boronic acid functional conducting polymers.

**Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 776, p. 18–24, 2016.

142. AKGÜL, E.; GÜLCE, A.; et al. Electrocatalytic oxidation of methanol on poly(vinylferrocene) modified Pt electrode. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 668, p. 73–82, 2012.

143. ZHANG, Y.; LI, Q.; et al. The electrocatalytic reduction and removal of arsenate by poly(aniline-co-o-aminophenol). **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 636, p. 47–52, 2009.

144. WANG, J.; CUI, C.; et al. High-performance electrocatalytic hydrodechlorination of pentachlorophenol by amorphous Ru-loaded polypyrrole/foam nickel electrode. **Electrochimica Acta**, v. 296, p. 874–881, 2019.

145. MAO, H.; CAO, Z.; et al. Enhanced electrocatalytic performance for the oxidation of methanol by hierarchical NiS/Ni(OH)<sub>2</sub>@polypyrrole/graphene oxide nanosheets. **Applied Surface Science**, v. 471, p. 355–367, 2019.

146. SHAH, A.A.; YASMEEN, N.; et al. High electrocatalytic behaviour of Ni impregnated conducting polymer coated platinum and graphite electrodes for electrooxidation of methanol. **Electrochimica Acta**, v. 224, p. 468–474, 2017.

147. KAKATI, B.K.; KUCERNAK, A.R.J.; et al. Using corrosion-like processes to remove poisons from electrocatalysts: a viable strategy to chemically regenerate irreversibly poisoned polymer electrolyte fuel cells. **Electrochimica Acta**, v. 222, p. 888–897, 2016.

148. CHEUNG, K.C.; WONG, W.L.; et al. Transition metal complexes as electrocatalysts-Development and applications in electro-oxidation reactions. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 251, n. 17–20, p. 2367–2385, 2007.

149. KASISOMAYAJULA, S.; JADHAV, N.; et al. Conductive polypyrrole and acrylate nanocomposite coatings: Mechanistic study on simultaneous photopolymerization. **Progress in Organic Coatings**, v. 101, p. 440–454, 2016.

150. LI, Y.; ZHANG, H.; et al. In situ synthesis of conductive nanocrystal cellulose/polypyrrole composite hydrogel based on semi-interpenetrating network. **Materials Letters**, v. 232, p. 175–178, 2018.

151. TAVAKKOL, E.; TAVANAI, H.; et al. Production of conductive electrospun polypyrrole/ poly(vinyl pyrrolidone) nano fibers. **Synthetic Metals**, v. 231, p. 95–106, 2017.

152. YUAN, L.; WAN, C.; et al. Facial synthesis of silver-incorporated conductive polypyrrole submicron spheres for supercapacitors. **Electrochimica Acta**, v. 213, p.

115–123, 2016.

153. MACHADO, K.C.; GRASSI, M.T.; et al. A preliminary nationwide survey of the presence of emerging contaminants in drinking and source waters in Brazil. **Science of the Total Environment**, v. 572, p. 138–146, 2016.

154. CARABIAS-MARTÍNEZ, R.; RODRÍGUEZ-GONZALO, E. et al. Determination of triazine herbicides in natural waters by solid-phase extraction and non-aqueous capillary zone electrophoresis. **Journal of Chromatography A**, v. 869, p. 451–461, 2000.

155. RIBEIRO, A.R.; PEDROSA, M.; et al. Environmental friendly method for urban wastewater monitoring of micropollutants defined in the Directive 2013/39/EU and Decision 2015/495/EU. **Journal of Chromatography A**, v. 1418, p. 140–149, 2015.

156. RODRÍGUEZ-GONZÁLEZ, N.; BECEIRO-GONZÁLEZ, E.; et al. On-line solid-phase extraction method for determination of triazine herbicides and degradation products in seawater by ultra-pressure liquid chromatography–tandem mass spectrometry. **Journal of Chromatography A**, v. 1470, p. 33–41, 2016.

157. DONATO, F.F.; BANDEIRA, N.M.G.; et al. Evaluation of the rotating disk sorptive extraction technique with polymeric sorbent for multiresidue determination of pesticides in water by ultra-high-performance liquid chromatography–tandem mass spectrometry. **Journal of Chromatography A**, v. 1516, p. 54–63, 2017.

158. GRACIA-LOR, E.; ROUSIS, N.I.; et al. Estimation of caffeine intake from analysis of caffeine metabolites in wastewater. **Science of the Total Environment**, v. 609, p. 1582–1588, 2017.

159. BIZKARGUENAGA, E.; ROS, O.; et al. Solid-phase extraction combined with large volume injection-programmable temperature vaporization–gas chromatography–mass spectrometry for the multiresidue determination of priority and emerging organic pollutants in wastewater. **Journal of Chromatography A**, v. 1247, p. 104–117, 2012.

## APÊNDICE 1 – CRONOAMPEROGRAMAS REFERENTES ÀS SÍNTESES DOS FILMES POLIMÉRICOS

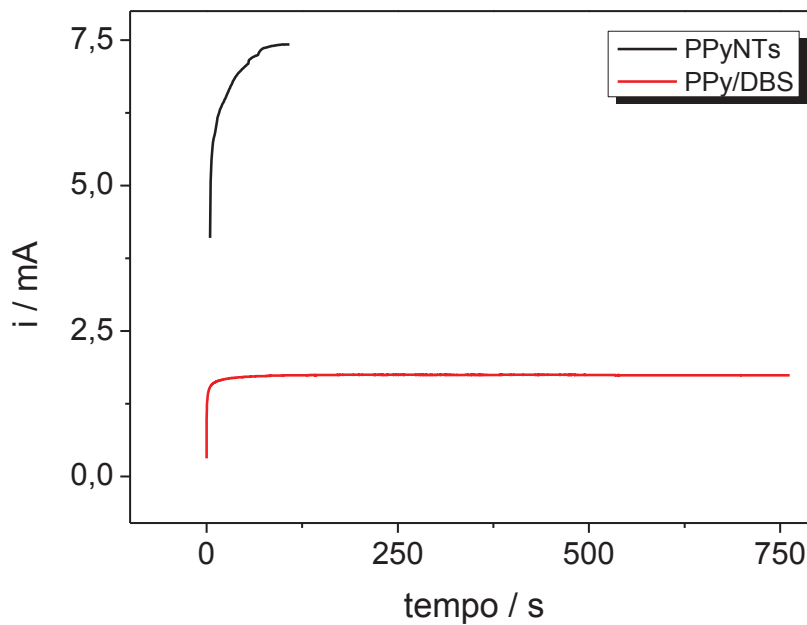


FIGURA A1.1 – Cronoamperogramas registrados durante a síntese dos filmes de PPyNTs e PPy/DBS até a carga de  $500 \text{ mC cm}^{-2}$ .

APÊNDICE 2 – CARACTERIZAÇÕES MORFOLÓGICAS POR MICROSCOPIA  
ELETRÔNICA DE VARREDURA

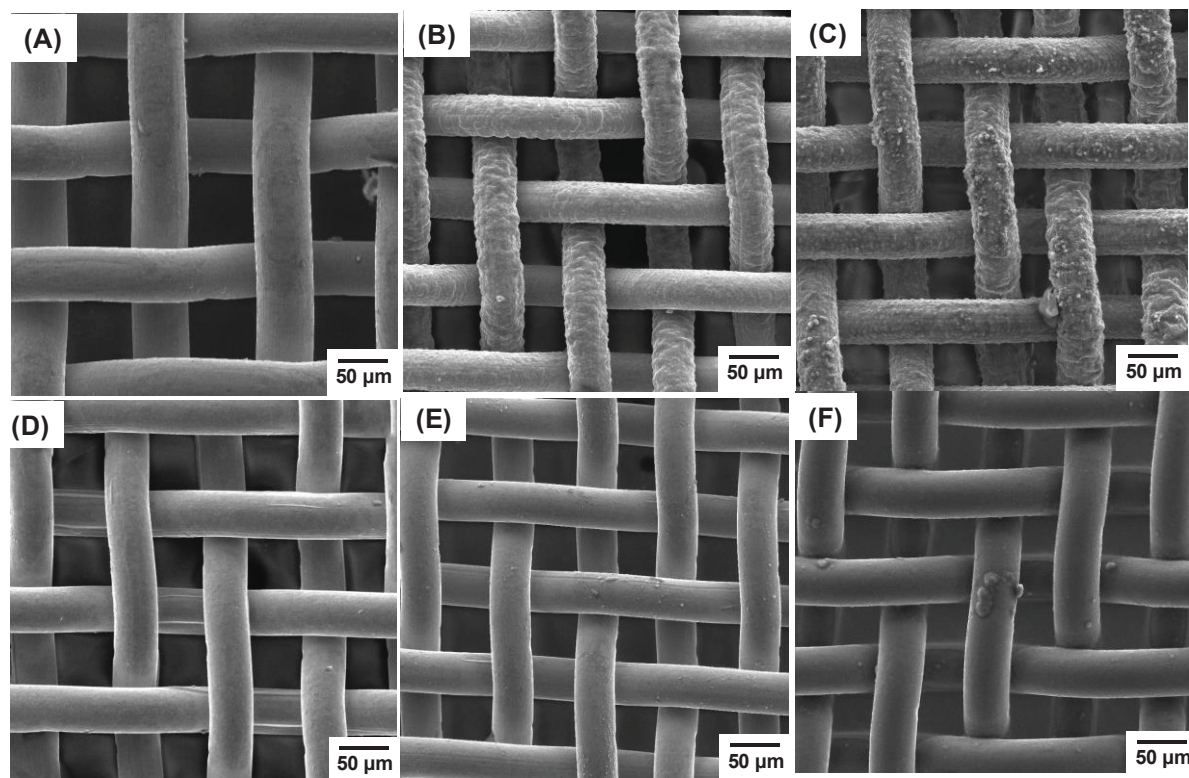


FIGURA A2.1 – Imagens de SEM representativas: (A) malha pura, (B) PPy/Cl (500 mC cm<sup>-2</sup>), (C) PPy/DS (500 mC cm<sup>-2</sup>), (D) PPy/DBS (100 mC cm<sup>-2</sup>), (E) PPy/DBS (200 mC cm<sup>-2</sup>), (F) PPy/DBS (500 mC cm<sup>-2</sup>). Magnificação: 1000x.

APÊNDICE 3 – VOLTAMOGRAMAS CÍCLICOS REFERENTES AO ESTUDO DA SORÇÃO ELETROQUÍMICA *IN SITU*

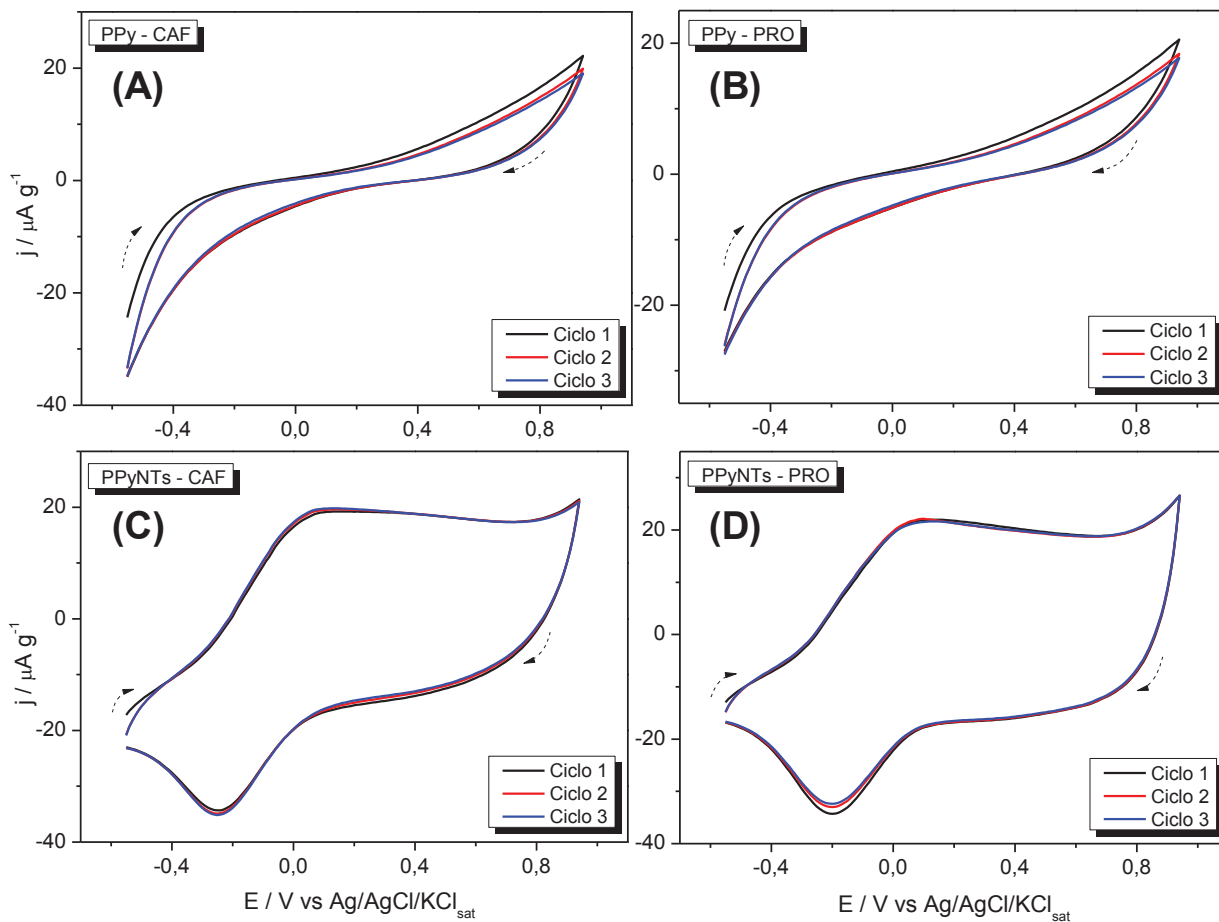


FIGURA A3.1 – Voltamogramas cíclicos em KCl  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ , velocidade de varredura de  $20 \text{ mV s}^{-1}$ . Eletrodos modificados de (A, B) PPy e (B, D) PPyNTs na presença de CAF e PRO. Concentração de  $1,0 \text{ mg L}^{-1}$ . Processos redox acompanhados de  $-0,6 \text{ V}$  a  $+0,9 \text{ V}$ .

## APÊNDICE 4 – CRONOAMPEROGRAMAS REFERENTES AO PROCESSO DE EC-SPE

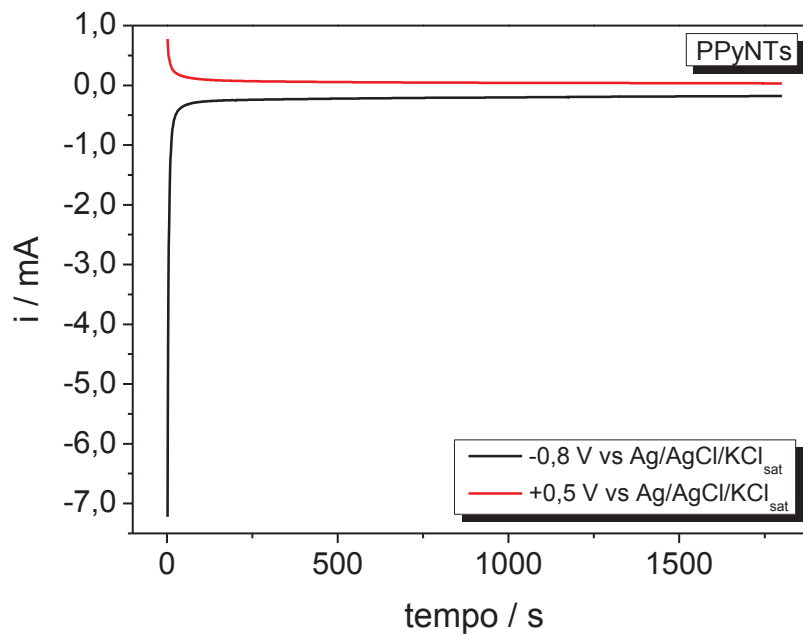


FIGURA A4.1 – Cronoamperogramas registrados durante o processo de adsorção dos CEC por EC-SPE, utilizando eletrodos de PPyNTs como fases extratoras.

APÊNDICE 5 – DETERMINAÇÃO DOS ANALITOS NAS AMOSTRAS DE ÁGUA DE TORNEIRA (AMOSTRAS 2 E 3)

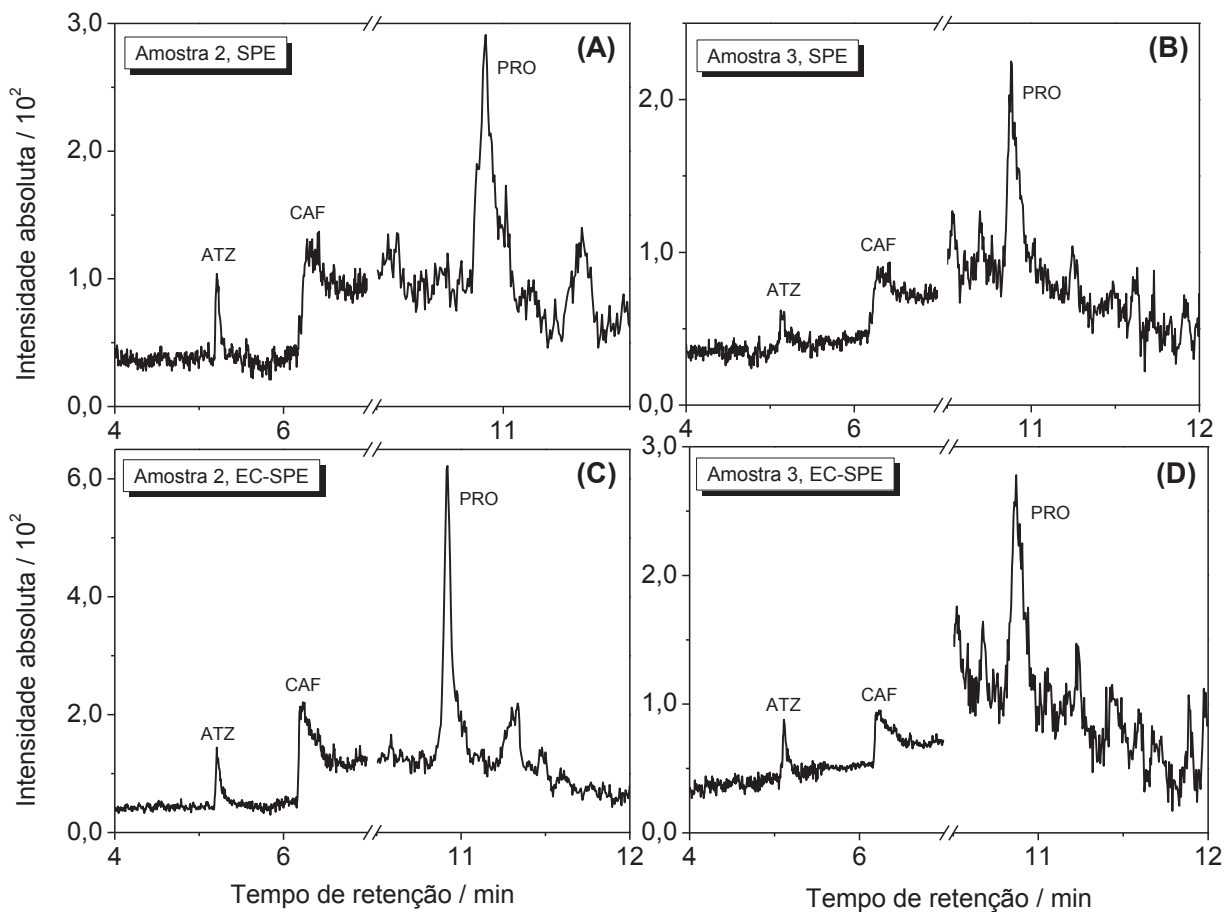


FIGURA A5.1 – Cromatogramas de determinação dos CEC extraídos, no modo SIM, por (A, B) SPE e (C, D) EC-SPE (-0,8 V) para as amostras 2 e 3, utilizando PPyNTs como fase extratora.

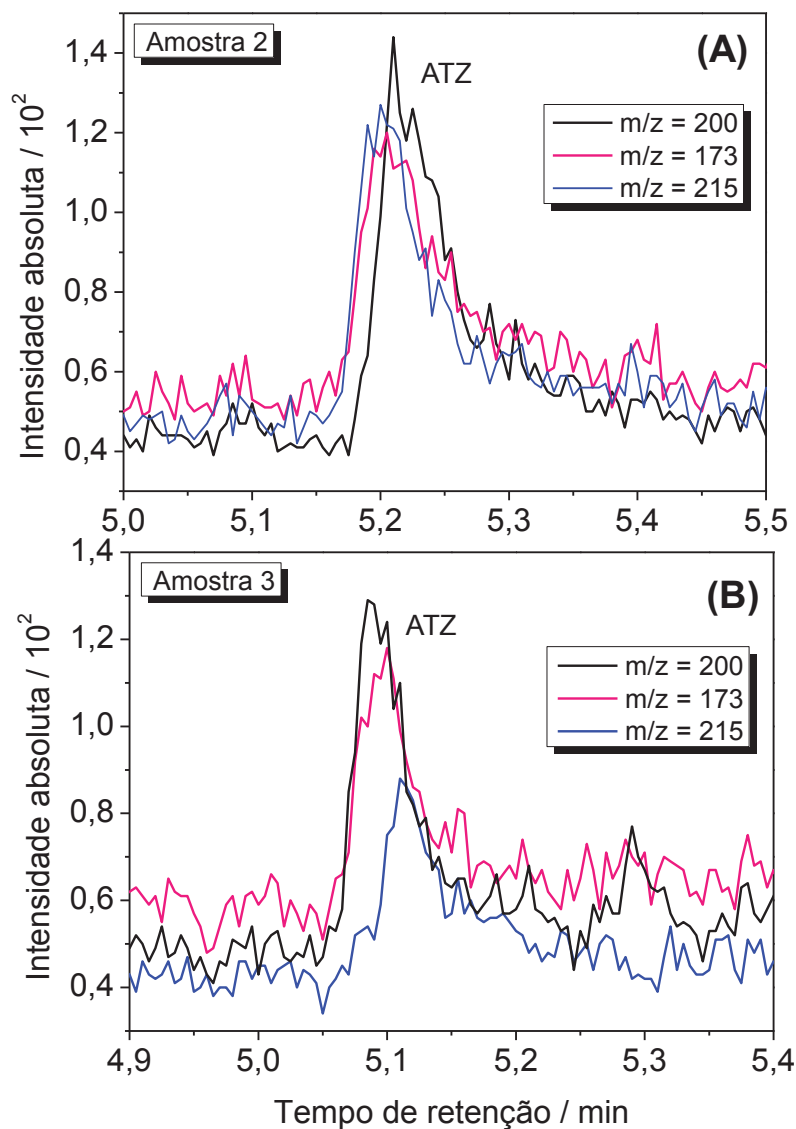


FIGURA A5.2 – Cromatogramas de determinação de ATZ, no modo SIM, após extração por EC-SPE na condição de -0,8 V, utilizando PPyNTs como fase extratora. (A) Amostra 2 e (B) Amostra 3. São mostrados os íons de quantificação e confirmação.