

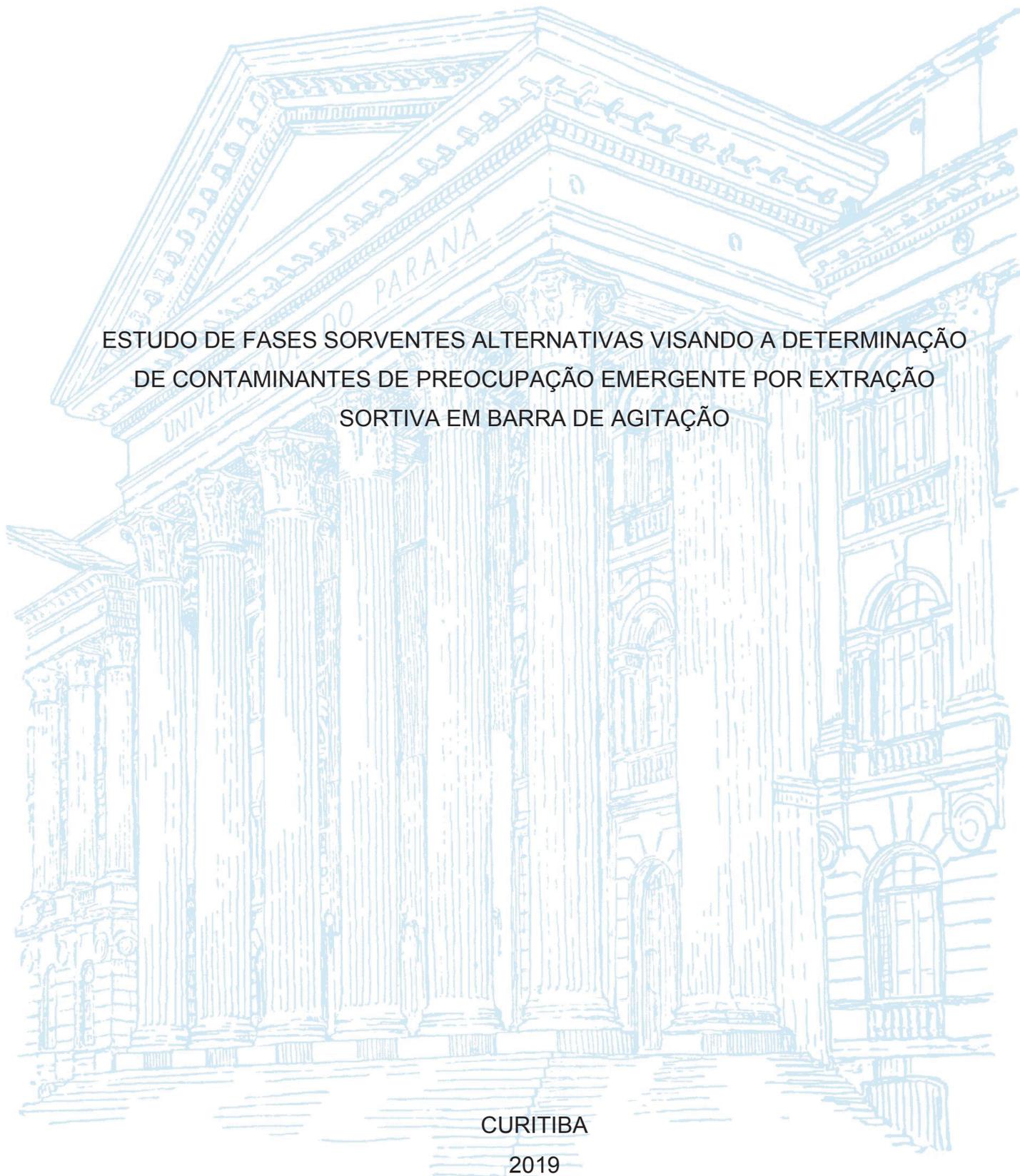
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

NATASCHA AMALIO TEIXEIRA

ESTUDO DE FASES SORVENTES ALTERNATIVAS VISANDO A DETERMINAÇÃO
DE CONTAMINANTES DE PREOCUPAÇÃO EMERGENTE POR EXTRAÇÃO
SORTIVA EM BARRA DE AGITAÇÃO

CURITIBA

2019



NATASCHA AMALIO TEIXEIRA

ESTUDO DE FASES SORVENTES ALTERNATIVAS VISANDO A DETERMINAÇÃO
DE CONTAMINANTES DE PREOCUPAÇÃO EMERGENTE POR EXTRAÇÃO
SORTIVA EM BARRA DE AGITAÇÃO

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. Gilberto Abate
Co-orientador: Prof. Dr. Marco Tadeu Grassi

CURITIBA

2019

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

T266e

Teixeira, Natascha Amalio

Estudo de fases sorventes alternativas visando a determinação de contaminantes de preocupação emergente por extração sortiva em barra de agitação [recurso eletrônico] / Natascha Amalio Teixeira. – Curitiba, 2019.

Dissertação - Universidade Federal do Paraná, Setor de Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Química, 2019.

Orientador: Gilberto Abate. Coorientador: Marco Tadeu Grassi.

1. Vermiculita. 2. Extração (Química). 3. Água (Experiências). 4. Sorventes. I. Universidade Federal do Paraná. II. Abate, Gilberto. III. Grassi, Marco Tadeu. IV. Título.

CDD: 543.19

Bibliotecária: Vanusa Maciel CRB- 9/1928



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 **NATASCHA AMALIO TEIXEIRA** intitulada: **Estudo de fases sorventes alternativas visando a determinação de contaminantes de preocupação emergente por extração sortiva em barra de agitação**, 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, 28 de Fevereiro de 2019.

GILBERTO ABATE

Presidente da Banca Examinadora (UFPR)

CÉSAR RICARDO TEIXEIRA TARLEY

Avaliador Externo (UEL)

BRUNO JOSÉ GONCALVES DA SILVA

Avaliador Interno (UFPR)

Dedico este trabalho a Deus, à minha mãe Cristina, meu marido Rafael e também a todos que me acompanharam e acreditaram em mim durante a realização deste trabalho.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, por me abençoar imensamente, cuidando de cada detalhe em minha vida, me dando forças para continuar mesmo quando a vontade era de desistir.

Aos meus pais, em especial minha mãe Cristina, que trabalhou arduamente pela minha educação.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Gilberto Abate, pela atenção, sempre disposto a ensinar, desde minha graduação até aqui, sempre me incentivando a acreditar no meu potencial, pelo apoio e dedicação em todo o trabalho, mais que um professor, um amigo.

Ao meu co-orientador Prof. Dr. Marco Tadeu Grassi, também sempre disposto a ensinar desde a graduação e colaborar no desenvolvimento deste trabalho.

Ao Prof. Dr. César Ricardo Teixeira Tarley e ao Prof. Dr. Bruno José G. da Silva, por aceitarem participar da banca de defesa deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Bruno José G. da Silva e Prof. Dr. Patrício G. Peralta-Zamora que participaram da banca de qualificação, contribuindo muito para este trabalho.

À Duanne M. Scremin pelo apoio na síntese do elastômero utilizado nesse trabalho e também nas análises de FTIR do mesmo.

À Prof.^a Dr.^a Sônia F. Zawadski, por ceder o espaço de seu laboratório, reagentes e materiais para síntese do elastômero, bem como possibilitar a aplicação do mesmo neste trabalho.

Aos colegas do GQA, em especial Rafael G. Dolatto e Emerson L. Y. Hara, que sempre me auxiliaram no desenvolvimento dos métodos cromatográficos e compartilharam comigo muito de seus conhecimentos na área.

Aos colegas do LQAA, em especial à Princys S. de Mira e Luis Fernando A. Batista, que me forneceram as fases de vermiculitas modificadas para aplicação e desenvolvimento das barras e também por todo apoio dado durante a execução deste trabalho.

Aos amigos que a IASD me trouxe, com os quais criei laços muito fortes e estiveram comigo sempre que precisei e ao meu marido Rafael, por todo apoio nesse trajeto.

Ao Centro de Microscopia Eletrônica (CME), localizado no Centro Politécnico, pelas análises de SEM, sempre dispostos a ajudar.

Aos técnicos do Departamento de Química (DQUI) pelo auxílio no desenvolvimento desse trabalho e ao Programa de Pós-Graduação em Química da UFPR (PPGQ-UFPR) pela oportunidade concedida.

Ao Departamento de Engenharia de Bioprocessos e Biotecnologia da UFPR, por todo apoio, tornando possível conciliar o trabalho com meus estudos e experimentos, em especial às minhas colegas e amigas Cristine e Ágatha, que sempre estiveram comigo.

Ao Instituto Nacional de Ciências e Tecnologias Analíticas Avançadas (INCTAA), e ao Ministério da Ciência, Tecnologia Inovação e comunicação (MCTI)/Financiadora de Estudos e Projetos (FINEP) pelo apoio financeiro.

A maior recompensa para o trabalho do homem não é o que se ganha, mas o que ele nos torna.

(John Huskin)

RESUMO

No presente estudo, foram confeccionadas barras de agitação utilizando um polímero classificado como elastômero de poliuretano, com a função de atuar como um adesivo para fixar a fase sorvente às barras. Fases sorventes alternativas aplicadas à técnica de SBSE foram avaliadas a fim de se aplicar a extração de quatro compostos classificados como contaminantes de preocupação emergente (CEC): bisfenol A (BPA), diclofenaco (DIC), ibuprofeno (IBU) e triclosan (TCS). Foram utilizadas como fases sorventes o polímero, a fase comercial de balanço hidrofílico-lipofílico (HLB) e duas fases do argilomineral vermiculita (VT) modificadas com sais de alquil-amônio. Estudos de otimização das condições de extração foram realizados, sendo que as melhores respostas foram obtidas nas seguintes condições: a barra foi adicionada a 50,0 mL de amostra com pH de 4,0 e 6,0, mantida sob agitação a 600 rpm por 2 h, sendo a dessorção realizada com sonicação por 20 min, com 500 µL de metanol e a determinação dos analitos realizada utilizando LC-DAD. Os valores de R^2 obtidos foram entre 0,9480 e 0,9980, e limite de detecção (LOD) entre 0,06 e 0,33 µg L⁻¹. O método foi aplicado com amostras reais de água, com valores de recuperação entre 41,9 e 128,3%, com valores de desvio padrão relativo (RSD) de 0,4 a 20%. O polímero utilizado mostrou grande eficiência como adesivo, e adequada potencialidade na sorção de compostos mais apolares como o TCS e boa estabilidade química frente ao uso de solventes na etapa de dessorção. Foram obtidos fatores de enriquecimento entre 75 e 195 vezes e as barras desenvolvidas apresentaram bons resultados de estabilidade, podendo ser reutilizadas por no mínimo 30 vezes sem apresentar diminuição na capacidade de extração. Não foram observados efeitos de memória e o uso das fases alternativas de VT modificadas propiciou o desenvolvimento de barras de agitação de baixo custo, sugerindo a VT modificada com sais de alquil-amônio, como uma promissora fase sorvente para aplicação com a técnica de SBSE.

Palavras-chave: SBSE, argilomineral, vermiculita modificada, extração, águas.

ABSTRACT

In the present study, stir bars were made using a polymer classified as polyurethane elastomer, with the function of acting as an adhesive to fix the sorbent phase to the bars. Alternative sorbent phases applied to the SBSE technique were evaluated in order to extract four compounds classified as contaminants of emerging concern: bisphenol A (BPA), diclofenac (DIC), ibuprofen (IBU) and triclosan (TCS). The polymer, the commercial phase of hydrophilic-lipophilic balance (HLB) and two phases of vermiculite (VT) modified with alkyl ammonium salts were used as sorbent phases. Studies of optimization of the extraction conditions were performed, and the best responses were obtained under the following conditions: the stir bar was added to 50.0 mL of sample at pH 4.0 and 6.0, maintained under agitation at 600 rpm for 2 h, the desorption being carried out under sonication for 20 min with 500 μ L of methanol and the determination of the analytes performed using LC-DAD. The R^2 values were obtained between 0.9480 and 0.9980, and detection limit (LOD) between 0.06 and 0.33 μ g L⁻¹. The method was applied using real water samples, with recovery values between 41.9 and 128.3%, and relative standard deviation (RSD) values of 0.4 to 20%. The polymer presented great efficiency as an adhesive, and adequate potentiality in the sorption of more nonpolar compounds such as TCS and good chemical stability by using solvents in the desorption step. Enrichment factors between 75 and 195 times were obtained and the stir bars showed good stability results, being able to be reused for at least 30 times without presenting a decrease in the extraction capacity. No memory effects were observed and the use of the modified VT alternative phases allowed the development of low cost stir bars, suggesting the VT modified with alkyl ammonium salts as a promising sorbent phase for application with the SBSE technique.

Keywords: SBSE, clay mineral, modified vermiculite, extraction, waters.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

FIGURA 1 - REPRESENTAÇÃO DE ESTRUTURA DO ARGILOMINERAL DO TIPO 2:1	21
FIGURA 2 - REPRESENTAÇÃO DO PDMS E DA BARRA DE AGITAÇÃO REVESTIDA COM PDMS.....	23
FIGURA 3 - REPRESENTAÇÃO DOS MODOS DE OPERAÇÃO DA SBSE	24
FIGURA 4 - LOCAL DE COLETA DE AMOSTRAS DE ÁGUAS.....	32
FIGURA 5 - SUPORTE PARA INCORPORAÇÃO DO ELASTÔMERO À BARRA	36
FIGURA 6 - MOLDE PARA FIXAÇÃO DA FASE AO POLÍMERO DA BARRA	37
FIGURA 7 - SUPORTE CONTENDO MAGNETO UTILIZADO PARA BARRA DE AGITAÇÃO.....	38
FIGURA 8 - CROMATOGRAMA OBTIDO PARA O MÉTODO CROMATOGRÁFICO OTIMIZADO	44
FIGURA 9 - PRODUÇÃO DO ELASTÔMERO.....	46
FIGURA 10 - ESTRUTURA DO ELASTÔMERO UTILIZADO COMO ADESIVO PARA AS FASES SORVENTES NAS BARRAS DE VIDRO.....	47
FIGURA 11 - ESPECTRO OBTIDO VIA FTIR PARA O ELASTÔMERO	48
FIGURA 12 - APARÊNCIA DO POLÍMERO APÓS CONTATO POR 60 DIAS COM CADA SOLVENTE TESTADO.....	49
FIGURA 13 - SORÇÃO (%) PARA O DICLOFENACO, BISFENOL A E TRICLOSAN.....	51
FIGURA 14 - TESTE DE TEMPO DE RECOBRIMENTO DA BARRA COM A FASE SORVENTE APÓS INCORPORAÇÃO DO POLÍMERO.....	54
FIGURA 15 - BARRA NO SUPORTE DE AGITAÇÃO.....	55
FIGURA 16 - DETERMINAÇÃO DA MASSA MÉDIA DE FASE SORVENTE INCORPORADA EM CADA CONJUNTO DE BARRAS.....	56
FIGURA 17 - IMAGENS DAS BARRAS POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA.....	57
FIGURA 18 - AVALIAÇÃO DA SORÇÃO (%) PARA DEFINIÇÃO DO TEMPO DE EQUILÍBRIO E VOLUME DE AMOSTRA PARA O TRICLOSAN NA FASE SORVENTE POLÍMERO.....	59
FIGURA 19 - AVALIAÇÃO DA SORÇÃO (%) PARA DEFINIÇÃO DO TEMPO DE EQUILÍBRIO E VOLUME DE AMOSTRA.....	60
FIGURA 20 - AVALIAÇÃO DA VELOCIDADE DE AGITAÇÃO	62

FIGURA 21 - AVALIAÇÃO DA SORÇÃO COM VARIAÇÃO DO pH PARA A BARRA DE POL	63
FIGURA 22 - AVALIAÇÃO DA SORÇÃO COM VARIAÇÃO DO pH PARA AS BARRAS DE HLB, VT-HTMA E VT-EHDMA	64
FIGURA 23 - RESULTADOS DE DESSORÇÃO UTILIZANDO DIFERENTES SOLVENTES, APÓS O PROCESSO DE SORÇÃO DOS ANALITOS	67
FIGURA 24 - RESULTADOS DE % DESSORÇÃO PARA TEMPO E CICLOS DE DESSORÇÃO EMPREGANDO METANOL COMO SOLVENTE	69
FIGURA 25 - CROMATOGRAMAS OBTIDOS PARA ELABORAÇÃO DA CURVA ANALÍTICA PARA POL	71
FIGURA 26 - CROMATOGRAMAS SOBREPOSTOS DA CURVA ANALÍTICA PARA HLB, VT-HTMA E VT-EHDMA.....	73
FIGURA 27 - CURVAS ANALÍTICAS OBTIDAS POR SBSE PARA AS BARRAS POL, HLB, VT-HTMA E VT-EHDMA.....	75
FIGURA 28 - CROMATOGRAMAS SOBREPOSTOS DAS PROVAS EM BRANCO DE SORÇÃO E FORTIFICADAS COM E SEM CONCENTRAÇÃO PARA AS BARRAS EM 280 NM.....	78
FIGURA 29 - CROMATOGRAMAS SOBREPOSTOS DE FORTIFICAÇÃO DE ÁGUA DE TORNEIRA OBTIDOS POR EXTRATO CONCENTRADO SEM FORTIFICAR E COM FORTIFICAÇÃO	80
FIGURA 30 - CROMATOGRAMAS SOBREPOSTOS DE FORTIFICAÇÃO DE ÁGUA DE RIO OBTIDOS POR EXTRATO CONCENTRADO SEM FORTIFICAR E COM FORTIFICAÇÃO.....	81
FIGURA 31 - CROMATOGRAMAS SOBREPOSTOS DE FORTIFICAÇÃO DE ÁGUA DE LAGO OBTIDOS POR EXTRATO CONCENTRADO SEM FORTIFICAR E COM FORTIFICAÇÃO.....	82

LISTA DE TABELAS

TABELA 1- PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DOS CEC DE INTERESSE	33
TABELA 2 - DADOS DAS CURVAS ANALÍTICAS DO MÉTODO DE EXTRAÇÃO	42
TABELA 3 - PARÂMETROS DE MÉRITO RELATIVOS ÀS CURVAS ANALÍTICAS DO MÉTODO CROMATOGRÁFICO	45
TABELA 4 - PARÂMETROS DE MÉRITO RELATIVOS ÀS CURVAS ANALÍTICAS DO MÉTODO OTIMIZADO (CONCENTRAÇÃO EM $\mu\text{g L}^{-1}$).....	76
TABELA 5 - FATORES DE ENRIQUECIMENTO REAIS	77
TABELA 6 - DADOS DAS AMOSTRAS COLETADAS	79
TABELA 7 - RESULTADOS DAS RECUPERAÇÕES (%) DO MÉTODO APLICADO COM AMOSTRAS DE ÁGUAS.....	84
TABELA 8- COMPARAÇÃO COM OUTROS ESTUDOS.....	86

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AA	- Solução de ácido acético 1,0% (v/v)
ACET	- Acetona
ACN	- Acetonitrila
AM1	- Amostra de água de rio - Parque São Lourenço
AM2	- Amostra de água lago - Parque Tanguá
AT	- Amostra de água de torneira
BPA	- Bisfenol A
CEC	- Contaminantes de Preocupação Emergente
DIC	- Diclofenaco
EHDMA	- Brometo de Etilhexadecildimetil-amônio
FTIR	- Espectroscopia na região do Infravermelho por Transformada de Fourier
HLB	- Fase sorvente com balanço hidrofílico-lipofílico
HTMA	- Brometo de Hexadeciltrimetil-amônio
IBU	- Ibuprofeno
LC	- Cromatografia a Líquido
LC-DAD	- Cromatografia a Líquido com Detector por Arranjo de Diodos
LOD	- Limite de detecção
LOQ	- Limite de quantificação
MeOH	- Metanol
PDMS	- Fase sorvente polidimetilsiloxano
PET	- Politereftalato de etileno
POL	- Polímero
RSD	- Desvio padrão relativo
SBSE	- Extração sortiva em barra de agitação
SEM	- Microscopia Eletrônica de Varredura
SPE	- Extração em Fase Sólida
SPME	- Microextração em Fase Sólida
TCS	- Triclosan
VT	- Vermiculita
VT-EHDMA	- Vermiculita modificada com brometo de etilhexadecildimetil-amônio
VT-HTMA	- Vermiculita modificada com brometo de hexadeciltrimetil-amônio

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	16
2	OBJETIVOS	17
2.1	OBJETIVO GERAL.....	17
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	17
3	REVISÃO DE LITERATURA.....	18
3.1	TÉCNICAS ANALÍTICAS PARA EXTRAÇÃO E CONCENTRAÇÃO DE ANALITOS ORGÂNICOS DE MATRIZES AQUOSAS	18
3.1.1	Fases sorventes utilizadas em extração em fase sólida	19
3.1.2	Argilominerais e suas aplicações na sorção de compostos	20
3.2	EXTRAÇÃO SORTIVA EM BARRA DE AGITAÇÃO	22
3.3	CONTAMINANTES DE PREOCUPAÇÃO EMERGENTE	27
4	MATERIAL E MÉTODOS.....	29
4.1	REAGENTES, MATERIAIS, EQUIPAMENTOS E AMOSTRAS	29
4.2	DETERMINAÇÕES CROMATOGRÁFICAS.....	33
4.3	PREPARO DO ELASTÔMERO PARA SUPORTE DA BARRA DE AGITAÇÃO.....	34
4.4	TESTE PRÉVIO DE ESTABILIDADE DO ELASTÔMERO EM SOLVENTES 35	
4.5	ESTUDO PRÉVIO DE SORÇÃO.....	35
4.6	PREPARO DA BARRA DE AGITAÇÃO	35
4.6.1	Teste de estabilidade da fase sorvente após incorporação ao polímero da barra 37	
4.6.2	Obtenção das imagens da barra por microscopia eletrônica de varredura	38
4.7	ESTUDO DO VOLUME E TEMPO DE EQUILÍBRIO.....	38
4.8	ESTUDO DA VELOCIDADE DE AGITAÇÃO	39
4.9	ESTUDO DO PH	39
4.10	FORÇA IÔNICA.....	40
4.11	ESCOLHA DO SOLVENTE DE DESSORÇÃO	40
4.12	ESTUDO DO TEMPO DE DESSORÇÃO.....	40
4.13	CONDICIONAMENTO E LIMPEZA DA BARRA	41
4.14	EXTRAÇÃO DOS ANALITOS	41
4.15	PREPARO DA CURVA ANALÍTICA PARA O MÉTODO OTIMIZADO	42

4.16	APLICAÇÃO EM AMOSTRAS DE ÁGUAS	42
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	43
5.1	OTIMIZAÇÕES CROMATOGRÁFICAS	43
5.1.1	Parâmetros de mérito do método cromatográfico selecionado	45
5.2	PRODUÇÃO E TEMPO DE CURA DO ELASTÔMERO.....	46
5.3	ESTABILIDADE DO ELASTÔMERO EM SOLVENTES	49
5.4	ESTUDO PRÉVIO DE SORÇÃO EM BATELADA.....	50
5.5	PREPARO DA BARRA DE AGITAÇÃO	54
5.5.1	Avaliação da estabilidade da fase sorvente após incorporação ao polímero da barra	55
5.5.2	Imagens das barras por microscopia eletrônica de varredura.....	57
5.6	ESTUDO DO TEMPO DE EQUILÍBRIO USANDO AS BARRAS DE EXTRAÇÃO.....	58
5.7	ESTUDO DA VELOCIDADE DE AGITAÇÃO	62
5.8	ESTUDO DO PH	63
5.9	ESTUDO DA FORÇA IÔNICA.....	65
5.10	DESSORÇÃO.....	66
5.11	AVALIAÇÃO DOS PARÂMETROS DE MÉRITO DO MÉTODO.....	71
5.12	APLICAÇÃO DO MÉTODO COM AMOSTRAS REAIS.....	79
6	CONSIDERAÇÕES FINAIS E CONCLUSÕES.....	88
7	REFERÊNCIAS.....	89

1 INTRODUÇÃO

O preparo de amostras é uma etapa muito importante para o processo analítico e muitas vezes necessário para limpeza e concentração de amostras para determinação de analitos em níveis traço (CAMPOS et al., 2015; SOUZA-SILVA et al., 2015; ANDRADE-EIROA et al., 2016a; CARASEK et al., 2018). Processos miniaturizados de extração em fase sólida são cada vez mais utilizados para essa finalidade, sendo que cada vez mais se busca por novas fases sorventes que atendam a demanda para diferentes classes de compostos a serem estudados (ANDRADE-EIROA et al., 2016a; CHAUKURA et al., 2017). Uma grande diversidade de fases sorventes comerciais tem sido empregada em técnicas de microextração em fase sólida. Fases sorventes alternativas de baixo custo, como argilominerais, vêm sendo cada vez mais estudadas, apresentando resultados promissores na sorção de diversos compostos em amostras aquosas (ABATE et al., 2006; REZENDE et al., 2013; ZHU et al., 2016). Das técnicas de extração miniaturizadas, a extração sortiva em barra de agitação (SBSE, do inglês *Stir-Bar Sorptive Extraction*) é uma técnica de extração não exaustiva, proposta inicialmente utilizando barras de agitação revestidas com fase sorvente de polidimetilsiloxano (PDMS) (NOGUEIRA, 2015); no entanto, fases alternativas vêm sendo estudadas, visto que o PDMS apresenta melhores rendimentos para espécies mais apolares (GILART et al., 2014; CARASEK et al., 2018). A técnica consiste em inserir as barras de agitação revestidas com PDMS em contato direto com a amostra ou no *headspace* do frasco de amostragem. A agitação é feita com agitador magnético até que o equilíbrio de partição dos analitos entre a fase aquosa e a fase sorvente seja alcançado, e na sequência a barra é submetida a um processo de dessorção (BALTUSSEN et al., 1999). Essa técnica de extração é muito promissora e sua aplicação vem sendo estudada na concentração de diversos analitos em matrizes ambientais, como por exemplo, contaminantes de preocupação emergente (CEC) em águas. A determinação desses compostos constitui um desafio analítico, pois estão presentes no meio ambiente em concentrações relativamente baixas (ng L^{-1} a $\mu\text{g L}^{-1}$) e as técnicas usuais para determinação dos CEC (cromatografia a gás e a líquido) nem sempre apresentam limites de quantificação compatíveis sem etapa de concentração dos analitos presentes nas amostras.

Deste modo, alguns parâmetros de extração, como tempo de equilíbrio, velocidade de agitação, volume, pH e força iônica da amostra, solvente, volume de solvente e tempo de dessorção devem ser otimizados (CAMINO-SÁNCHEZ et al., 2014; NOGUEIRA, 2015; DAVID et al., 2019), a fim de se obter um método analítico aplicável na determinação de compostos como os CEC por exemplo.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Avaliar a utilização de fases sorventes alternativas, utilizando a técnica de extração sortiva em barra de agitação (SBSE), visando a determinação de compostos classificados como contaminantes de preocupação emergente em matrizes ambientais aquosas.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Visando atingir o objetivo geral, as seguintes etapas foram conduzidas:

- a) Avaliar as condições analíticas para a quantificação de diferentes CEC, com base nas técnicas de Cromatografia a Líquido (LC) ou Cromatografia a Gás (GC);
- b) Investigar fases sorventes de diferentes características, apropriadas para a sorção dos CEC Bisfenol A, Diclofenaco, Ibuprofeno e Triclosan;
- c) Avaliar material polimérico desenvolvido no Laboratório de Polímeros Sintéticos (LabPol – UFPR) para atuar como uma fase adesiva para a fixação da fase sorvente;
- d) Investigar procedimentos para a incorporação das fases sorventes de melhor desempenho em barras de vidro para agitação magnética;
- e) Estudar o procedimento de sorção e dessorção das barras que foram confeccionadas com as fases sorventes que propiciaram o melhor desempenho;
- f) Após definição das barras de melhor desempenho, avaliar os principais parâmetros de desempenho envolvendo a quantificação das espécies de interesse, com aplicação para matrizes de águas naturais da região de Curitiba.

3 REVISÃO DE LITERATURA

3.1 TÉCNICAS ANALÍTICAS PARA EXTRAÇÃO E CONCENTRAÇÃO DE ANALITOS ORGÂNICOS DE MATRIZES AQUOSAS

Duas técnicas de separação são geralmente utilizadas na quantificação de compostos orgânicos em matrizes aquosas, a Cromatografia a líquido (LC, do inglês *Liquid Chromatography*) e a Cromatografia a gás (GC, do inglês *Gas Chromatography*) (BATT et al., 2017; MONTAGNER et al., 2017; SALGUEIRO-GONZALEZ et al., 2017). A separação dos analitos por essas técnicas possui excelente resolução sendo que a análise em si é relativamente rápida (COLLINS et al., 2006). Contudo, uma vez que podem estar presentes no meio ambiente em concentrações relativamente baixas (ng L⁻¹ a µg L⁻¹) (BOLONG et al., 2009; JARDIM, 2010), essas técnicas, independente do sistema de detecção, nem sempre fornecem limites de quantificação suficientes para a determinação de compostos a níveis ultra traço em matrizes aquosas sem uma etapa prévia de concentração dos analitos.

Deste modo, o preparo de amostra é de extrema importância em um processo analítico, sendo uma das etapas mais importantes, em especial quando se trata da determinação de compostos em níveis traço, sendo necessária uma concentração dos analitos da amostra para posterior quantificação. Outro aspecto do preparo de amostra, diz respeito à eliminação de possíveis interferentes, através de uma etapa de limpeza (*clean up*), considerando que no caso da determinação dos analitos em amostras reais, a seletividade pode ser comprometida, uma vez que matrizes como amostras ambientais, biológicas e alimentares são bastante complexas. Deste modo, técnicas como extração líquido-líquido (LLE, do inglês *Liquid-Liquid Extraction*) e extração em fase sólida (SPE, do inglês *Solid-Phase Extraction*) possuem um papel importante tanto para enriquecimento como separação no preparo de amostra, sendo a SPE a mais utilizada (CAMPOS et al., 2015; SOUZA-SILVA et al., 2015; ANDRADE-EIROA et al., 2016a; CARASEK et al., 2018).

Na LLE, as duas fases são líquidas e em geral, uma fase é aquosa e a outra é um solvente orgânico. A extração ocorre com base na diferença de solubilidade do analito em meio aquoso e no solvente orgânico, sendo sua extração favorável caso o analito possua maior solubilidade neste último. Já a técnica de SPE, baseia-se na extração dos analitos pela passagem da amostra líquida através de uma fase sorvente sólida, sendo os compostos recuperados a partir de eluição com solvente apropriado para a dessorção das espécies de interesse (MITRA, 2003).

Tanto a SPE como a LLE são técnicas clássicas de extração de compostos em várias matrizes, porém, ambas possuem desvantagens, no que diz respeito ao volume de amostra e de solvente necessários, gerando um grande volume de resíduos, além das várias etapas requeridas no processo. De forma a minimizar o impacto ambiental e ocupacional, relacionado aos volumes de solvente usados, processos que minimizem esses problemas são desejáveis (SARAFRAZ-YAZDY & AMIRI, 2010; CAMPOS et al., 2015; SAJID, 2017).

Desta forma, técnicas miniaturizadas vêm substituindo as técnicas tradicionais como a microextração líquido-líquido (LLME, do inglês *Liquid-Liquid Microextraction*) e a microextração em fase sólida (SPME, do inglês *Solid-Phase Microextraction*) (CAMPOS et al., 2015).

A LLME consiste na miniaturização da técnica de extração líquido-líquido, sendo que a fase orgânica se limita a alguns microlitros para extração dos analitos (RUTKOWSKA et al., 2019; YAMINI et al., 2019). Diferentes sistemas baseados nesta técnica foram desenvolvidos a fim de otimizar a extração de compostos, são exemplos a microextração líquido-líquido dispersiva (DLLME), microextração em gota única (SDME) (TANG et al., 2018), microextração em fase líquida de fibra oca (HF-LPME) (CARASEK et al., 2018; TANG et al., 2018; WANG et al., 2019), entre outras.

A SPME por sua vez, consiste na distribuição dos analitos entre amostra e fase sorvente. Neste procedimento é utilizada uma fibra ótica de sílica, revestida com a fase sorvente em contato direto com a amostra, ou seja, por imersão direta (DI-SPME), no *headspace* do frasco (HS-SPME) ou por membrana protegida (MP-SPME) (CARASEK et al., 2018). A fibra é acondicionada dentro de uma agulha de microseringa para extração dos analitos (QUEIROZ et al., 2001). São técnicas baseadas em microextração em fase sólida, a extração dinâmica em fase sólida (SPDE), microextração por adsorção em barra (B μ E), microextração em fase sólida em tubo (*in-tube* SPME) (CARASEK et al., 2018; LORENZO-PARODI et al., 2018; DAVID et al., 2019; QUEIROZ et al., 2019); entre outros, como a extração sortiva em barra de agitação (SBSE) que será abordada mais profundamente no subitem 3.2.

3.1.1 Fases sorventes utilizadas em extração em fase sólida

Alguns critérios para escolha da fase sorvente devem ser estudados, a fim de definir o mecanismo a ser utilizado. Um deles é a estrutura química dos analitos, considerando as propriedades do sorvente e a matriz da amostra. A escolha de uma fase seletiva possibilita a discriminação do analito frente aos outros componentes e

interferentes da amostra (JARDIM, 2010). No estudo de Patiño et al., 2015, foi demonstrado que a seleção adequada e cuidadosa do sorvente e das condições operacionais influenciam diretamente na remoção de compostos orgânicos resistentes a processos de tratamentos convencionais.

Diversas fases sorventes são conhecidas e utilizadas em técnicas de extração em fase sólida, sendo que a maioria dos sorventes disponíveis comercialmente é baseada em compostos orgânicos ligados quimicamente à sílica, tais como C18, C8, C2, aminopropil, cianopropil, cicloexil e fenil (JARDIM, 2010). Algumas fases polares como sílica (SiO_2)_x, alumina (Al_2O_3), silicato de magnésio (MgSiO_3 , conhecido também como Florisil) também são utilizadas (MITRA, 2003).

Outra classe de fases também utilizada em SPE são os sorventes poliméricos universais de fase reversa, desenvolvidos para uma ampla gama de compostos, como a fase sorvente com balanço hidrofílico-lipofílico HLB (do inglês *Hydrophilic-Lipophilic balance*), que contêm uma resina feita de um copolímero de divinilbenzeno e vinilpirrolidinona, atuando na extração de compostos polares e apolares (WATERS, 2018), porém fases como esta, comercializadas em cartucho ou discos, possuem custo elevado, encarecendo o processo.

Outros materiais sorventes também vêm sendo utilizados para estudos aplicados à sorção de compostos em matrizes ambientais por técnicas de extração em fase sólida, como por exemplo, sorventes modificados por surfactantes, sorventes nanoestruturados (AUGUSTO et al., 2013), sorventes magnéticos, polímeros molecularmente impressos (MIP), nanomateriais a base de carbono (ANDRADE-EIROA et al., 2016a), materiais porosos, tais como zeólitas, estruturas metálicas orgânicas, estruturas covalentes orgânicas, polímeros de microporosidade intrínseca, polímeros microporosos conjugados (CHAUKURA et al., 2017), dendrímeros (SAJID, 2018), dentre outros.

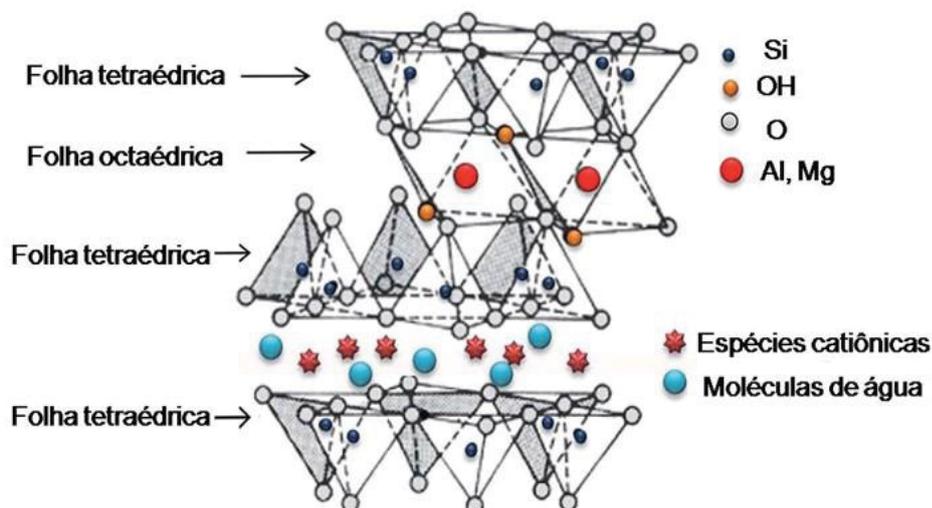
Estudos com fases sorventes alternativas baseadas em argilominerais também são interessantes do ponto de vista analítico, pois possuem baixo custo e potencial capacidade de sorção de compostos. Esse assunto será abordado mais profundamente no tópico a seguir.

3.1.2 Argilominerais e suas aplicações na sorção de compostos

Argilominerais são silicatos hidratados de alumínio, ferro e magnésio, com estruturas cristalinas em camadas, podendo conter também outros íons em sua estrutura, tais como cálcio, sódio e potássio (BERGAYA et al., 2006). São muitas

vezes chamados de silicatos em camadas ou filossilicatos e são encontrados na natureza. Podem ser classificados de acordo com as semelhanças na composição e na estrutura cristalina, que pode ser de dois tipos: estruturas 1:1 (uma única folha de alumina octaédrica ligada a uma folha de sílica tetraédrica) como, por exemplo, a caulinita, e estruturas 2:1 (uma folha de alumina tetraédrica intercalada entre duas folhas de sílica tetraédrica) tais como bentonita, esmectita e vermiculitas (COELHO et al., 2007; ROBINSON et al., 2016). Uma representação de estrutura 2:1 da esmectita pode ser vista na Figura 1.

FIGURA 1 - REPRESENTAÇÃO DE ESTRUTURA DO ARGILOMINERAL DO TIPO 2:1



Fonte: Adaptado de GHADIRI et al., 2015.

Os argilominerais naturais ou em suas formas modificadas vêm sendo aplicados na remoção de uma grande variedade de compostos orgânicos e inorgânicos em águas devido a algumas de suas propriedades, tais como elevada área superficial e alta capacidade de troca catiônica, além de sua alta disponibilidade, baixo custo e facilidade para purificação (REZENDE et al., 2011; QUEIROGA et al., 2016; İŞÇI, 2017; TRI et al., 2018).

Fases de argilominerais como montmorilonita, vermiculitas e seus derivados modificados vêm sendo estudadas e aplicadas em sorção de contaminantes em matrizes aquosas (ABATE et al., 2006; REZENDE et al., 2011; ZHU et al., 2016). O estudo de Anjos et al. (2014) utilizando vermiculita e montmorilonita como sorventes para concentração e separação de alguns íons metálicos e algumas espécies oxianiónicas, apresentou recuperações de dessorção de até 90% utilizando a vermiculita e de até 82% para montmorilonita. Em outro estudo, Anjos et al. (2017) utilizaram

montmorilonita, empregando difusão em filmes finos por gradiente de concentração para análise de especiação de uma ampla gama de cátions e ânions em águas naturais, apresentando resultados de recuperação entre 83 e 110%.

A modificação de argilominerais se torna uma ferramenta importante na sorção de contaminantes em matriz aquosa, no que diz respeito ao baixo custo e capacidade de sorção. Em 2005, Abate e Masini já haviam estudado a interação de compostos triazínicos com vermiculita modificada pela incorporação do sal hexadeciltrimetilamônio, sendo obtidos melhores processos de sorção em comparação à vermiculita saturada com íons K^+ .

No estudo de Wang et al. (2018), a modificação de montmorilonita utilizando dois surfactantes (o brometo de 1,1'-didodecil -4,4'-bispiridínio e o brometo de 1,1'-didodecil-4,4'-trimetilenobispiridínio) foi aplicada na sorção do fármaco sufametoxazol, sendo obtida uma sorção de 95% para esse composto.

Seliem et al. (2018) investigaram a modificação orgânica de montmorilonitas utilizando sais de alquil-amônio, visando uma melhoria na capacidade de sorção de tolueno. Foi observado que a presença dos sais de alquil-amônio proporcionou um desempenho superior à montmorilonita sem o tratamento com os mesmos, com aumento da capacidade sortiva de $2,4 \text{ mg g}^{-1}$ para até $35,1 \text{ mg g}^{-1}$.

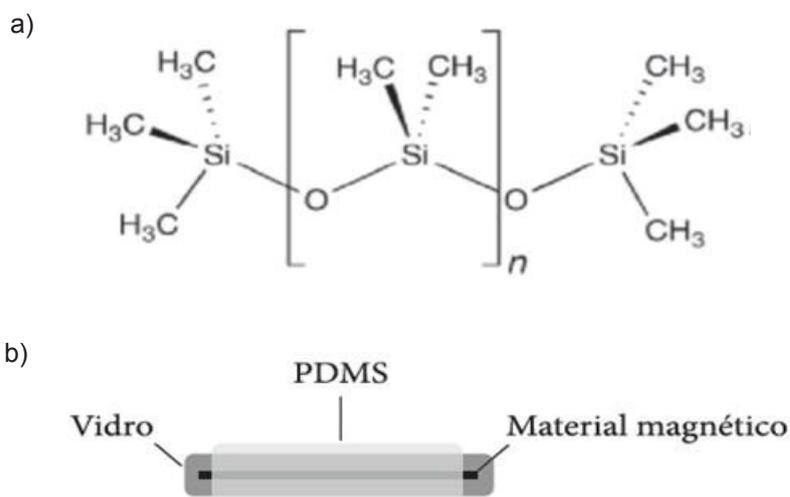
Essas aplicações mencionadas dos argilominerais modificados ou mesmo na forma natural atuarem como fases sorventes, sugerem a possibilidade de emprego dos mesmos como fases para concentração no âmbito da química analítica, por diferentes estratégias de SPE; dentre as quais pode-se mencionar a extração sortiva em barra de agitação.

3.2 EXTRAÇÃO SORTIVA EM BARRA DE AGITAÇÃO

Uma das técnicas de extração em fase sólida mais difundidas atualmente é a extração sortiva com barra de agitação (SBSE), do inglês *Stir-Bar Sorptive Extraction*, que foi introduzida por Baltussen et al. em 1999, ao observarem que a barra de agitação magnética de Teflon poderia reter compostos durante o uso da técnica de SPME (NOGUEIRA, 2015). A técnica de SBSE é baseada na concentração dos analitos visando a determinação dos mesmos, utilizando barras de agitação revestidas com polidimetilsiloxano (PDMS) (Figura 2) como fase sorvente, para emprego em matriz aquosa, seguida de dessorção térmica, ou em solvente apropriado. Essa técnica apresentou melhor capacidade para concentração de amostras em relação à

técnica de SPME, indicando grande potencialidade no preparo de amostras aquosas e para a concentração de diversos compostos (BALTUSSEN et al., 1999).

FIGURA 2 - REPRESENTAÇÃO DO PDMS E DA BARRA DE AGITAÇÃO REVESTIDA COM PDMS



FONTE: Adaptado de NOGUEIRA, 2015.

Legenda: a) Representação da estrutura do PDMS e b) barra de agitação revestida com PDMS.

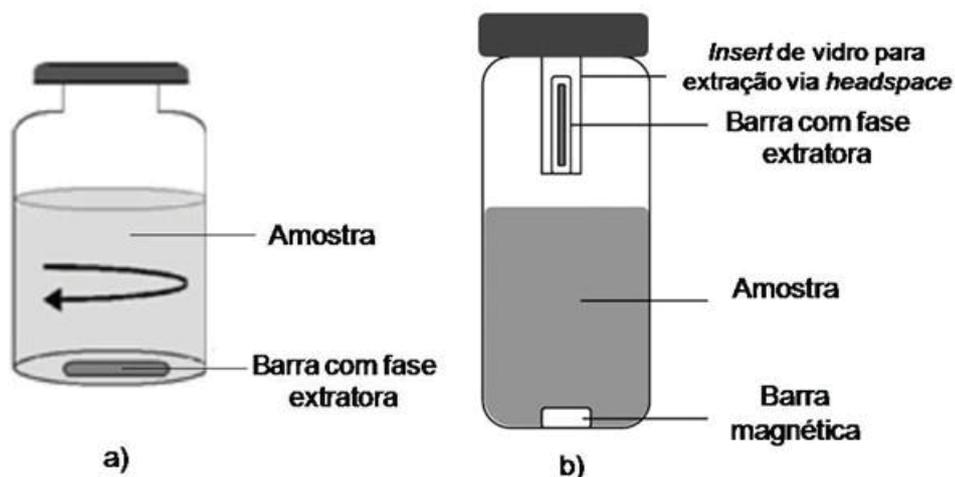
Tanto a técnica de SPME quanto de SBSE possibilitam a extração e concentração dos analitos em uma etapa única, no entanto, esta última, apresenta uma maior quantidade de fase sorvente, o que permite atingir baixos valores de limite de quantificação (LOQ), e assim tem sido aplicada satisfatoriamente para monitorar compostos orgânicos a nível traços (NOGUEIRA, 2015).

A fase polimérica PDMS possui propriedades apolares, promovendo interações hidrofóbicas com os analitos, e através de forças de Van-der-Walls ou até mesmo ligações de hidrogênio, os mesmos são retidos pela fase na barra. Visto que o PDMS apresenta boas características termoestáveis, a SBSE foi inicialmente proposta para operar em larga faixa de temperatura, sendo associada primeiramente à dessorção térmica, para posterior determinação por GC (NOGUEIRA, 2012).

A barra de agitação revestida com o material sorvente PDMS é colocada diretamente na amostra (Figura 3a) ou no *headspace* do frasco (Figura 3b), onde é agitada em agitador magnético, até alcançar o equilíbrio de partição dos solutos entre a fase e amostra. Dado este processo, a barra é retirada da amostra e cuidadosamente seca (para barras inseridas em contato direto com a amostra) a fim de retirar qualquer resquício de água. Depois é realizada a dessorção térmica

(QUEIRÓZ, 2009). Pode ser realizada também a dessorção química, que consiste em colocar a barra em um volume de solvente e utilizar um banho de ultrassom para auxiliar na dessorção (PRIETO et al., 2010).

FIGURA 3 - REPRESENTAÇÃO DOS MODOS DE OPERAÇÃO DA SBSE



FONTE: Adaptado de PRIETO et al., 2008; CALDAS et al., 2011.

LEGENDA: Esquema de extração sortiva com a barra de agitação contendo a fase sorvente: a) em contato direto com a amostra e b) no *headspace* do frasco.

A técnica de SBSE é uma técnica de equilíbrio não exaustiva e o controle de extração é baseado no coeficiente de partição dos analitos entre a fase aquosa e a fase sorvente PDMS, sendo a teoria semelhante àquela para SPME, correlacionando o coeficiente de partição octanol/água (K_{OW}) com a partição do analito na fase extratora da barra, de modo que, o equilíbrio de sorção é proporcional a quantidade de fase PDMS na fase extratora (BALTUSSEN et al., 1999).

Deste modo, considerando que o coeficiente de partição de um analito entre a fase PDMS da barra e a amostra de água (W) apresenta comportamento similar à distribuição descrita pelos coeficientes de partição octanol/água ($K_{PDMS/W} \approx K_{OW}$) durante o equilíbrio estático, e sendo β a razão de fase ($\beta = VW/V_{PDMS}$, sendo VW o volume de amostra de água e V_{PDMS} o volume em PDMS), pode-se estimar a eficiência de recuperação teórica de acordo com a Equação 1 (NOGUEIRA, 2015).

$$\text{RECUPERAÇÃO (\%)} = (K_{OW} / \beta) / (1 + K_{OW} / \beta) \times 100 \text{ (Eq. 1)}$$

Esta técnica vem sendo amplamente utilizada para fins de investigação ambiental, alimentícia e biológica. Atualmente, são estudadas diferentes fases para

confeção de barras de agitação, pois o uso exclusivo de PDMS limitou a técnica à extração de compostos apolares ou moderadamente polares (GILART et al., 2014; CARASEK et al., 2018).

Neste sentido, conhecer a afinidade do composto pela matéria orgânica e determinar sua sorção efetiva é de extrema importância, sendo estes dados obtidos com a utilização do coeficiente de partição octanol-água. De modo geral, compostos lipofílicos possuem valores relativamente elevados de $\log K_{OW}$ (NOGUEIRA, 2015). Solutos polares com baixos valores de $\log K_{OW}$ geralmente apresentam baixos percentuais de extração no processo de extração via PDMS (DAVID & SANDRA, 2007). A eficácia de sorção da SBSE está ligada ao coeficiente de partição do soluto e as fases do sistema analítico, incluindo parâmetros de caráter hidrofóbico do soluto, volume de amostra e dimensões da barra (QUEIRÓZ, 2009).

Assim, outros materiais sorventes também vêm sendo utilizados para estudos aplicados à sorção de compostos em matrizes ambientais. No estudo de YU e HU (2012), foi desenvolvida uma barra de agitação revestida com partículas de sílica C18, alternativa ao PMDS, onde foram testados dois tipos de cola adesiva: polidimetilsiloxano (PDMS)-sol e cola epóxi, sendo que, a aplicação do revestimento C18 apresentou boa afinidade para determinação de seis sulfonamidas em leite e leite em pó, considerada satisfatória em comparação com o revestimento tradicional de PDMS-SBSE, com valores de limite de detecção (LOD) de 0,9 a 10,5 $\mu\text{g L}^{-1}$ e 2,7 a 31,5 $\mu\text{g kg}^{-1}$ respectivamente, utilizando a técnica cromatográfica de LC acoplada a detectores de massa em sequência (LC-MS/MS). As recuperações variaram entre 87 e 120% para a matriz líquida e 68 a 115% para a matriz sólida.

Gilart et al. (2013), utilizaram dois revestimentos comerciais disponíveis para a técnica de SBSE, sendo um formado de poliacrilato (PA) com uma proporção de polietilenoglicol (PEG) (Acrylate Twister[®]) e o outro a base de silicone modificado com PEG (EG Silicone Twister[®]), na determinação de compostos orgânicos classificados como produtos de cuidado pessoal e farmacêuticos em amostras de água residuária, utilizando a técnica de LC-MS/MS. O método otimizado apresentou LOQ entre 20 a 40 ng L^{-1} , com recuperações que variaram de 24 a 80% para os compostos mais apolares utilizando o EG Silicone e recuperações entre 2% e 42% para o poliacrilato.

Em 2017, Stoski et al., utilizaram uma resina epóxi como fase sorvente alternativa para extração por SBSE para a determinação de triclosan (TCS) e metiltriclosan (MTCS) por cromatografia a líquido com detector por arranjo de diodos (LC-DAD), onde a resina foi empregada sem a necessidade de adesão de qualquer fase sorvente adicional, proporcionando um método simples e de baixo custo, com valores de LOD de 0,6 $\mu\text{g L}^{-1}$ (TCS) e 2,0 $\mu\text{g L}^{-1}$ (MTCS) e valores de recuperação entre

50,3% e 93,8% para amostras de águas residuárias, sugerindo a possibilidade do emprego das barras para a quantificação de TCS e MTCS em amostras aquosas.

Lei et al. (2017), prepararam uma barra de agitação revestida com polidimetilsiloxano (PDMS) que foi modificada com material híbrido metal-orgânico MIL-100 (Fe) e preparada pela técnica de sol-gel. A barra foi utilizada pela técnica de SBSE para extração e determinação de triazinas por LC com detecção na região do ultravioleta (LC-UV), em matrizes aquosas ambientais, e foram obtidos resultados de LOD no intervalo de 0,021-0,079 $\mu\text{g L}^{-1}$, com recuperações entre 94% e 118% e fatores de enriquecimento que variaram de 51,1 a 102 vezes.

Talenbiapoor et al. (2017), utilizaram nanopartículas de sulfeto de zinco (ZnS-NPs) carregadas em carbono ativado como material de revestimento para SBSE, para determinação de metilcarbamatos em amostras de água pela técnica de LC-UV. Nas condições ótimas, foram obtidos valores de LOD entre 0,3 e 0,5 $\mu\text{g L}^{-1}$ e recuperações na faixa de 91,7% a 98,0% com RSD entre 2,8% e 4,6%, sendo considerado um método satisfatório para aplicação na determinação desses contaminantes em amostras ambientais.

Huang et al. (2018), utilizaram a técnica de SBSE com a barra em formato de haltere, aplicando como recobrimento um sorvente sublimado, o ciclododecano, para sorção de pesticidas em matriz aquosa. As recuperações obtidas foram entre 83,2 a 98,7% com RSD entre 2,1 e 8,4% em amostras de água, com LOD entre 0,4 e 4,5 ng L^{-1} , sendo que os fatores de enriquecimento variaram de 101 até 834 vezes.

Fases sorventes como argilominerais também podem ser aplicadas na sorção de compostos, como já descrito nos tópicos anteriores. A técnica de SBSE utilizando montmorilonita modificada com resina epóxi como fase sorvente, por exemplo, foi aplicada à extração de clorofenóis apresentando limites de detecção entre 0,02 e 0,34 $\mu\text{g L}^{-1}$ por LC-DAD, com recuperações que variaram de 88,5 a 98,5%, e fatores de enriquecimento entre 30 e 49 vezes nas condições ótimas, sendo a aplicação do método desenvolvido considerado satisfatório para a extração e determinação desses compostos em amostras reais (GHANI et al., 2016).

Além do tipo de fase sorvente que será empregada, outro ponto importante é o processo de fixação da mesma na barra de extração. Muitos revestimentos para barra de agitação, aplicados à técnica de SBSE vêm sendo estudados nos últimos anos, buscando adequação para extração de uma ampla gama de compostos (DAVID et al., 2019). Embora sua eficácia seja comprovada, os revestimentos devem apresentar propriedades físicas e mecânicas que possam garantir a estabilidade do revestimento mesmo após o uso e, uma vez que a ligação do revestimento à cobertura da haste magnética ainda é uma das dificuldades (CAMINO-SÁNCHEZ et al., 2014), o estudo

de novas alternativas de suporte para a fase sorvente são cada vez mais justificáveis do ponto de vista analítico.

O politereftalato de etileno (PET) é um polímero industrial muito importante, utilizado principalmente para armazenamento de produtos alimentícios, como garrafas de bebidas carbonatadas, por exemplo. Pode ser obtido através de esterificação direta do ácido tereftálico com etileno glicol, ou transesterificação do éster tereftalato de dimetileno. Devido suas ótimas propriedades mecânicas (rigidez, tenacidade e estabilidade dimensional), pode ser classificado como termoplástico de engenharia, sendo que das resinas termoplásticas mais produzidas no Brasil atinge 10% do mercado, ocupando o 5º lugar no ranking de produção (MIYASAKI, 2016). Por ser amplamente utilizado como embalagem na indústria alimentícia, são geradas altas quantidades de resíduo no meio ambiente, sendo a reciclagem química uma alternativa viável para reaproveitar esse material. Durante o processo de cura do material reciclável a base de PET, o mesmo apresenta características adesivas, além de elevada resistência química a solventes após a cura (MIYASAKI, 2016). Isso sugere que seja um atrativo material para fixação de fases sorventes nas barras de SBSE, o que, contudo, não foi investigado até o momento.

3.3 CONTAMINANTES DE PREOCUPAÇÃO EMERGENTE

O avanço da industrialização e crescimento da população fez aumentar o consumo de água no mundo, sendo necessária a recuperação de águas residuais para o desenvolvimento da gestão de recursos hídricos (WANG & BAI, 2017). O desenvolvimento de recursos e tecnologias produziu novas substâncias e produtos químicos, aumentando o número de compostos identificados com potencial risco para o meio ambiente e ao ser humano (BOLONG et al., 2009). Diariamente são descartados compostos no meio ambiente, através de atividades industriais, agrícolas e populacionais. Tais descartes liberam poluentes nos corpos hídricos que alteram o ciclo da água e trazem preocupações ligadas ao impacto ambiental e saúde humana (DEBLONDE et al., 2011; DESTRIEUX et al., 2017).

Alguns poluentes orgânicos já foram identificados em águas subterrâneas ou superficiais, como HPAs, pesticidas halogenados e fenóis, que são tóxicos, possuindo características carcinogênicas e mutagênicas (XU et al., 2008; PAYNE et al., 2013). Produtos de consumo, como fármacos, fragrâncias, surfactantes e pesticidas podem estar presentes em efluentes e muitos desses produtos não são removidos nas estações de tratamento, sendo descartados em corpos hídricos sem o devido

tratamento (GLASSMEYER et al., 2017). Tais substâncias podem ser classificadas como contaminantes de preocupação emergente (CEC) e podem apresentar ameaça à saúde humana e/ou ao meio ambiente, sendo que a eliminação e tratamento dessas substâncias se tornaram um problema no controle de contaminação de água (BO et al., 2015).

A definição dada pela USEPA (do inglês *United States Environmental Protection Agency*) considera os CEC como sendo produtos farmacêuticos, de higiene pessoal e outros produtos químicos que estão sendo detectados em baixos níveis de concentração em água, havendo uma preocupação de que esses compostos possam ter impacto na vida aquática (USEPA, 2019).

A presença de CEC no meio ambiente é principalmente atribuída à descarga de efluentes tratados. Os processos de tratamento convencionais não contemplam a remoção desses contaminantes, o que resulta na descarga dos mesmos em corpos hídricos, como rios, lagos e águas costeiras (PETRIE et al., 2015). Os CEC podem ser encontrados em água nas concentrações que variam de $\mu\text{g L}^{-1}$ ou mesmo ng L^{-1} (BOLONG et al., 2009; MACHADO et al., 2016; CHENG et al., 2018).

Muitos produtos farmacêuticos podem ser encontrados em águas superficiais e subterrâneas, provenientes do descarte de águas residuais (STUART et al., 2012). Os problemas envolvendo esses compostos estão relacionados aos seus efeitos em termos de toxicidade crônica (JIANG et al., 2013). São exemplos específicos desta classe o Ibuprofeno (IBU - ácido (RS)-2-(4-(2-metilpropil)fenil)propanóico) e o Diclofenaco (DIC - ácido diclorofenilaminofenil acético), que são analgésicos e antiinflamatórios (TIXIER et al., 2003). Concentrações de DIC na ordem de ng L^{-1} já foram relatadas em amostras de águas superficiais (CESEN & HEATH, 2017) e a exposição prolongada por DIC, mesmo em concentrações baixas, pode causar efeitos toxicológicos crônicos em organismos, como, por exemplo, os mexilhões (LONAPPAN et al., 2016).

Os produtos de cuidados pessoais podem ser fármacos de prescrição para uso humano e veterinário e também produtos de cuidado e higiene pessoal, são exemplos os analgésicos, hormônios sintéticos, esteróides, protetores solares, fragrâncias e cosméticos (JIANG et al., 2013). Sua presença na natureza ocorre do uso crescente de cosméticos e produtos domésticos, e seus efeitos e destinos ainda são pouco conhecidos (SANCHEZ-PRADO et al., 2015). Conhecido também por suas propriedades antibacterianas, o Triclosan (TCS - 5-cloro-2-(2,4-diclorofenoxi) fenol) é usado em produtos farmacêuticos e de cuidados pessoais, como sabonetes, cosméticos, medicamentos, roupas, talcos, entre outros. Pouco se têm de informações referentes aos riscos deste contaminante em organismos expostos (KAWAGUCHI et

al., 2008; HUANG et al., 2016), e tem sido relatada a presença desse composto em águas residuais, efluentes, rios e sedimentos (MONTASERI & FORBES, 2016). Também já foi relatada a presença de TCS em água potável (MACHADO et al., 2016).

Plastificantes, como o Bisfenol A (BPA - 2,2-(4,4-dihidroxidifenil) propano), são considerados interferentes endócrinos e a presença destes contaminantes no ambiente aquático, bem como seus efeitos toxicológicos, vêm sendo amplamente estudada, devido sua elevada utilização na indústria e aplicações domésticas, pois podem afetar o sistema hormonal de humanos e animais, mesmo em concentrações baixas (WARHUST, 1995; SALGUEIRO-GONZALÉZ *et al.*, 2017). Tais compostos têm sido encontrados no ambiente aquático, como efluentes, águas superficiais, lagos, estuários e água do mar (LIU et al, 2016; STANISZEWSKA et al, 2016; CHENG et al., 2018).

Devido a presença de CEC em concentrações relativamente baixas (ng L^{-1} a $\mu\text{g L}^{-1}$) em ambientes aquáticos e a preocupação com a presença desses compostos em matrizes ambientais, técnicas de extração e concentração voltadas para determinação desses compostos em água são cada vez mais necessárias.

Face ao exposto, fica caracterizada a importância do desenvolvimento de materiais alternativos aplicados à técnica de SBSE, visando a extração e concentração de contaminantes emergentes de amostras aquosas. Pode-se inferir que estudos voltados para a incorporação de fases sorventes alternativas para atuar na extração dos referidos contaminantes, constitui-se de grande relevância no cenário da química analítica e ambiental atual. Nesse sentido, os argilominerais podem ser considerados atrativos materiais para atuarem com base em processos de extração em fase sólida, por diferentes abordagens, embora poucos estudos tenham sido conduzidos até o momento (ZARPON et al., 2006; REZENDE et al., 2013; GHANI et al., 2016). Adicionalmente, o estudo de possíveis materiais adesivos para a fixação de fases sorventes constitui um desafio adicional, devido à necessidade de características como resistência mecânica e química requeridas para tais adesivos.

4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 REAGENTES, MATERIAIS, EQUIPAMENTOS E AMOSTRAS

As soluções padrão para o desenvolvimento dos estudos dos contaminantes selecionados foram preparadas com reagentes adquiridos de fornecedores usuais em grau analítico de pureza, incluindo os solventes de grau HPLC acetonitrila (ACN) e metanol (MeOH) e o ácido acético (todos da marca J.T. Baker) utilizados na

composição da fase móvel. Foram empregados como analitos os compostos ibuprofeno (99,9 %) da marca Fluka, triclosan ($\geq 97,0$ %) e diclofenaco ($\geq 98,0$ %) (Sigma-Aldrich) e bisfenol A ($\geq 99,0$ %) (Supelco). As soluções estoque dos padrões foram preparadas em MeOH grau HPLC J.T. Baker. Para as pesagens necessárias foi utilizada uma balança analítica ($\pm 0,1$ mg) da marca Bel, modelo Umark 250A, ao passo que para o preparo dos padrões foi empregada uma balança analítica ($\pm 0,01$ mg) da marca Mettler Toledo, modelo XS205.

As fases sorventes investigadas foram adquiridas na forma de pó ou grânulos de baixa granulometria, visando a incorporação na barra de agitação desenvolvida. Foram avaliadas as fases comerciais de octadecilsilano C18 (55 – 105 μm) e HLB (60 μm) ambas da marca Waters e montmorilonita K10 (MTK10) da Sigma-Aldrich. Também foram avaliadas outras fases alternativas como: vermiculita (VT) *in natura*, extraída de uma mina localizada na cidade de Paulistana, Piauí, fornecida pela empresa Eucatex Química e Mineral Ltda, e as fases de VT modificadas com sais de alquil-amônio da marca Merck, o brometo de etilhexadecildimetil-amônio (EHDMA), o brometo de cetiltrimetil-amônio (HTMA), o brometo de tetradeciltrimetil-amônio (TDTMA) e o brometo de tetrabutil-amônio (TBA).

A VT *in natura* e as VT modificadas foram preparadas previamente por colegas do Grupo de Química Ambiental da UFPR (GQA-UFPR), sendo que a VT *in natura* foi triturada com auxílio de almofariz e pistilo, apresentando uma granulometria entre 200 e 100 *mesh* (0,074 – 0,149 mm), para depois ser utilizada no preparo das VT modificadas. A modificação das vermiculitas foi realizada com base no procedimento proposto no trabalho de Abate e Masini (2005), sendo que 5,000 g de VT seca foi misturada a 150 mL de solução aquosa de cada um dos sais de alquil-amônio, com concentração de 0,100 mol L⁻¹. As misturas foram mantidas sob agitação por 24 horas e em seguida, as suspensões foram centrifugadas a 3000 rpm por 30 minutos. Esse processo foi repetido por mais duas vezes, utilizando tempos de centrifugação de 60 minutos, e ao fim do processo, as fases sólidas foram secas em temperatura ambiente. Após a etapa de secagem, as vermiculitas modificadas com TBA, TDTMA, EHDMA e HTMA, identificadas como VT-TBA, VT-TDTMA, VT-EHDMA e VT-HTMA, respectivamente, passaram por uma nova etapa de moagem, empregando-se almofariz e pistilo, de modo a proporcionar uma distribuição granulométrica entre 200 e 100 *mesh*, e posteriormente foram armazenados em dessecador e protegidos da luz em frascos escuros ou frascos de vidro envoltos em papel alumínio. Detalhes adicionais do preparo e caracterização desses materiais, podem ser obtidos em trabalho prévio do GQA-UFPR (BATISTA, 2018).

Para a determinação de pH, foi utilizado um pHmetro da marca Thermo,

modelo Orion 3 Star e os ajustes de pH foram realizados com soluções de NaOH (Sigma-Aldrich) ou HCl (J.T. Baker), ambos em concentração 0,100 mol L⁻¹.

Para as determinações de condutividade, foi utilizado um condutivímetro da marca PHOX, modelo C1000.

Os agitadores magnéticos utilizados foram da marca IKA® modelo C-MAG HS 7, Edultec, modelo EEQ – 9008 e Fisatom, modelo 752.

Toda a vidraria utilizada para as determinações por LC foi lavada com solução de detergente alcalino Extran (Merck), enxaguada e mantida em solução de ácido nítrico (10% v/v) por 12 h ou mais, depois lavada com água da torneira, em água obtida por osmose reversa (Quimis, modelo 9842-210) e por último, em água obtida pelo sistema de purificação da marca Millipore (Simplicity® UV), denominada no presente trabalho como água ultrapura, com resistividade superior a 18 MΩ cm. Entre as etapas de limpeza, a vidraria foi submetida a banhos de sonicação, utilizando um ultrassom da marca Unique, modelo USC 1880, frequência 37 kHz, que também foi utilizado nas etapas de dessorção e limpezas da barra de agitação. As vidrarias foram secas em capela de fluxo unidirecional, marca Veco, modelo FUV 12.

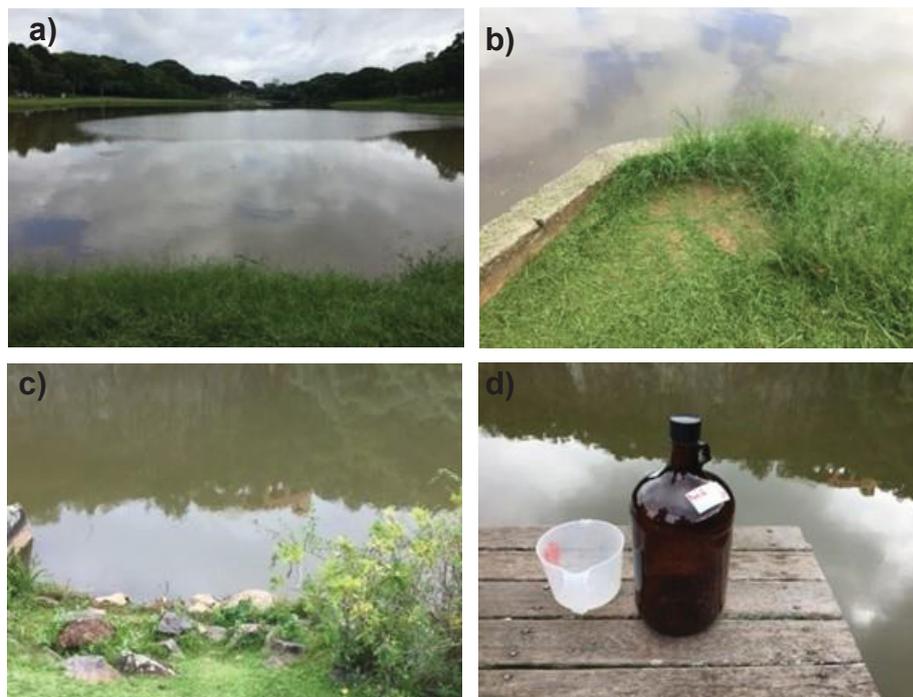
Foi avaliada a presença de BPA, DIC, IBU e TCS em amostras de águas coletadas na área urbana de Curitiba e região metropolitana. Para a execução deste projeto, três amostras de água foram empregadas, conforme descrito a seguir.

Amostra de água de torneira (AT): foi coletada em uma residência em São José dos Pinhais-PR, região metropolitana de Curitiba. A água proveniente da torneira é fornecida pela SANEPAR pelo abastecimento da rede pública.

Amostra de água de rio do Parque São Lourenço (AM1): proveniente do Rio Belém, coletada no Parque São Lourenço (Curitiba-PR), com coordenadas geográficas latitude: -25,3821, longitude: -49,2667. O local encontra-se próximo ao centro da cidade de Curitiba, em perímetro urbano (Figuras 4a e 4b).

Amostra de lago do Parque Tanguá (AM2): proveniente do Rio Barigui, foi coletada no Parque Tanguá (Curitiba-PR), com coordenadas geográficas latitude: -25,3797, longitude: -49,2849, próximas ao seu afloramento, podendo ser caracterizada como amostra de água de lago (Figuras 4c e 4d).

FIGURA 4 - LOCAL DE COLETA DE AMOSTRAS DE ÁGUAS



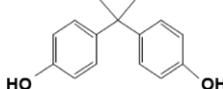
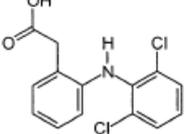
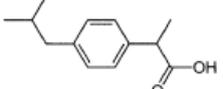
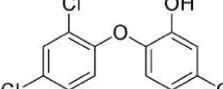
FONTE: O autor (2019).

LEGENDA: Local de coleta das amostras de águas do Parque São Lourenço (a e b) e do Parque Tanguá (c e d), incluindo o frasco de amostragem.

Foram coletados 4 litros de cada amostra em frascos de vidro âmbar previamente lavados com acetona e água ultrapura. As amostras foram mantidas em caixas de isopor contendo gelo até chegar ao laboratório, onde foram armazenados em geladeira e mantidas a 4 °C, sendo as determinações efetuadas em no máximo 7 dias após a coleta (BRASIL, 2013).

A Tabela 1 apresenta os CEC de interesse deste estudo, bem como algumas de suas propriedades físico-químicas.

TABELA 1 - PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DOS CEC DE INTERESSE

Composto	CAS	Massa Molar (g mol ⁻¹)	Solubilidade em H ₂ O a 25 °C (mg L ⁻¹)	pKa	log K _{ow}	Estrutura Molecular
BPA	80-05-7	228	200	9,7	3,70	
DIC	15307-86-5	296	2,37	4,2	3,91	
IBU	15687-27-1	206	21	4,9	3,97	
TCS	3380-34-5	289,5	10 (20°C)	7,9	4,76	

FONTES: WESTERHOFF et al., 2005; DANN & HONTELA, 2011; LONAPPAN et al., 2016; APARICIO et al., 2017; SALGUEIRO-GONZÁLEZ et al., 2017.

4.2 DETERMINAÇÕES CROMATOGRÁFICAS

Foi utilizada a técnica de LC-DAD (do inglês *Liquid Chromatography-Diode Array Detector*). Para tal, foi empregado um equipamento marca Waters, com detector DAD modelo 2998, equipado com amostrador automático 717 plus, disponível no Laboratório Multiusuários do DQUI. Para a separação foi empregada uma coluna ACE 5 C18 (100 x 4,6 mm), com tamanho de partículas de 5 µm. Diversas condições de fase móvel foram avaliadas a fim de verificar o método mais adequado para a separação das espécies de interesse.

Um método inicial para LC-DAD foi avaliado empregando como fase móvel ACN e solução de ácido acético (AA) (1,0% v/v, pH = 3,0), empregando eluição por gradiente de concentração nas condições: 0-20 min (90% de AA e 10% de ACN); 20-25 min (15% de AA e 85% de ACN) mantendo-se essa condição até 30 min; 30-35 min (90% de AA e 10% de ACN). Os comprimentos de onda utilizados no detector foram de 220 nm para o IBU e 280 nm para o BPA, DIC e TCS. Este método foi baseado no trabalho desenvolvido por Montagner e Jardim (2011). A vazão de fase móvel utilizada foi de 1,0 mL min⁻¹, volume de amostra de 50 µL e coluna a 30 °C. Essa condição foi empregada também para investigação de métodos no modo isocrático, onde se variou as proporções de fase móvel.

Foram preparadas curvas analíticas ($n = 3$) com soluções padrão aquosas para as espécies de interesse, com no mínimo 6 pontos para o BPA, DIC e IBU e no

mínimo 5 para o TCS, em concentrações na faixa de 0,0125 mg L⁻¹ – 0,50 mg L⁻¹ para o BPA e DIC, de 0,05 mg L⁻¹ – 0,50 mg L⁻¹ para o IBU e para o TCS de 0,025 mg L⁻¹ – 0,50 mg L⁻¹. Essas concentrações foram definidas previamente com base na faixa linear de trabalho para cada analito para o equipamento utilizado. As soluções padrão para o preparo da curva foram diluídas a partir de soluções independentes obtidas das soluções padrão estoque de cada analito, e estas por sua vez, foram preparadas na concentração de 100,0 mg L⁻¹, diluídas em MeOH grau HPLC. As determinações cromatográficas foram então conduzidas utilizando-se uma proporção de ACN:AA 70:30 (v/v) por eluição isocrática.

4.3 PREPARO DO ELASTÔMERO PARA SUPORTE DA BARRA DE AGITAÇÃO

O polímero utilizado é considerado um elastômero de poliuretano e foi aplicado como adesivo para a barra de agitação. Foi sintetizado em colaboração com o grupo de pesquisa de polímeros da Prof^a Dr^a. Sônia Faria Zawadzki, no Laboratório de Polímeros Sintéticos (LabPol) da UFPR, onde o mesmo foi desenvolvido e estudado anteriormente (MIYASAKI, 2016). Para o preparo e caracterização do elastômero, houve o auxílio da mestranda Duanne M. Scremin (LabPol).

Para o preparo do elastômero, foi adicionado a um balão de fundo redondo 9,21 g de polibutadieno líquido hidroxilado (PBLH) e 0,50 g de poliol de PET. O balão foi acoplado a um sistema de agitação em banho de óleo a 60 °C, até total solubilização do PBLH e do poliol de PET. Em seguida foi adicionado ao balão 2,16 mL de tolueno diisocianato (TDI), mantendo a agitação e aquecimento por 2 h à 60 °C. Foi adicionado ao fim das 2 h 0,98 mL de dietilenoglicol (DEG), e a temperatura foi elevada a 80 °C, mantendo a agitação e aquecimento por mais 10 minutos. A cura do polímero foi obtida a 100 °C por 24 h (MIYASAKI, 2016). O poliol de PET utilizado na produção do elastômero provém de fontes recicláveis de PET e foi desenvolvido por Scremin et al., 2019.

Foi realizada a caracterização do polímero por FTIR - Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (disponível no DQUI), espectrômetro marca Bomen – Hartmann & Braun, modelo MB-serie (Michelson) entre as regiões de infravermelho de 4000 a 400 cm⁻¹. O material (elastômero curado) foi analisado em forma de filme fino, disposto em placa de materiais sólidos. Também, foi testada a metodologia utilizando pastilha de KBr, sendo empregada uma massa de 10 mg de partículas de elastômero para 100 mg de KBr.

4.4 TESTE PRÉVIO DE ESTABILIDADE DO ELASTÔMERO EM SOLVENTES

Foram selecionados potenciais solventes a serem utilizados nos estudos futuros de dessorção: acetona (ACET), MeOH e ACN, todos de grau analítico. Para cada solvente testado, uma massa do polímero curado próxima de 0,20 g foi acondicionada em frasco de vidro, onde foi adicionado 2,0 mL do solvente. Os frascos foram fechados e mantidos à temperatura ambiente em local fechado, por 60 dias. Decorrido esse tempo, os solventes foram evaporados e o polímero foi retirado do tubo para verificação de alterações visíveis na sua aparência com relação ao estado inicial do mesmo.

4.5 ESTUDO PRÉVIO DE SORÇÃO

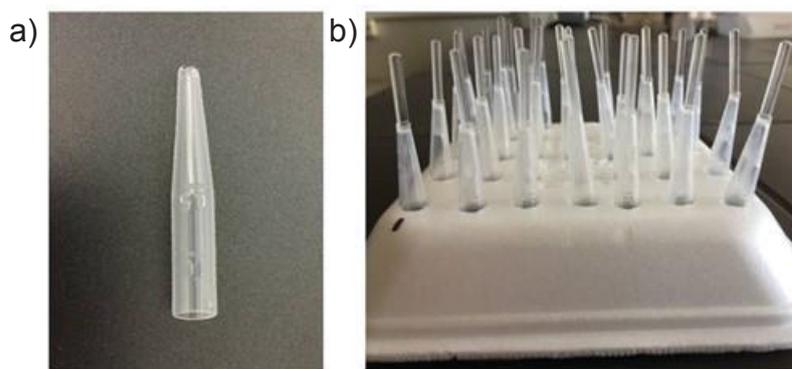
Foram investigadas diferentes fases sorventes (subitem 4.1), na forma de pó, para facilitar a incorporação na barra de agitação. Frascos com um volume de 10,0 mL de solução mista dos analitos, com concentração próxima de 0,25 mg L⁻¹ e pH 6,0, na presença de 25 mg de cada fase sorvente a ser testada, inclusive o elastômero (sob a forma de pequenos pedaços), foram mantidos sob agitação a 120 rpm por 1 hora, depois foram centrifugadas por 20 minutos a 2500 rpm e filtradas em membrana de Teflon (PTFE®) com poros de 0,22 µm. As concentrações dos compostos foram determinadas na fase aquosa pela técnica de LC-DAD, com o método de eluição por gradiente de concentração, para verificar o percentual de sorção dos analitos pela fase sorvente. Para determinar a melhor fase sorvente, foi feita uma comparação da diferença da concentração inicial do composto com a concentração final obtida após o procedimento de sorção em batelada, determinando-se a concentração dos analitos no filtrado. Das fases com melhor desempenho, foram selecionadas a HLB e as vermiculitas modificadas com sal HTMA (VT-HTMA) e com sal EHDMA (VT-EHDMA). Também foi avaliado o polímero incorporado na barra de agitação sem a fixação de sorventes, para verificar o comportamento do mesmo na sorção dos compostos de interesse.

4.6 PREPARO DA BARRA DE AGITAÇÃO

A barra de agitação foi confeccionada com barras de vidro cilíndricas, com 3 mm de diâmetro externo e cortadas com 1,90 cm de comprimento, sendo previamente lixadas com lixa d'água 800, visando uma melhor aderência do elastômero citado no

subitem 4.3, antes do processo de cura. Esse polímero foi necessário para atuar como um adesivo para a fixação da fase sorvente e nele foram incorporadas as fases sorventes de melhor desempenho de sorção, escolhidas pelo teste prévio de sorção em batelada para os CEC de interesse. A incorporação do elastômero ao vidro foi feita logo após a síntese do mesmo. Para recobrimento da barra com o elastômero, a mesma foi adicionada ao frasco contendo o elastômero recém-produzido e, para garantir melhor homogeneidade da distribuição do polímero na barra, utilizou-se pipetas de Pasteur descartáveis com ponta de aproximadamente 3 mm de diâmetro (Figura 5a), garantindo a passagem forçada da barra, de forma que uma fina película de elastômero fosse incorporada à mesma. A mesma pipeta utilizada para formar a camada de polímero na barra foi utilizada como suporte de secagem para posterior agregação da fase sorvente à barra, como mostrado na Figura 5b.

FIGURA 5 - SUPORTE PARA INCORPORAÇÃO DO ELASTÔMERO À BARRA

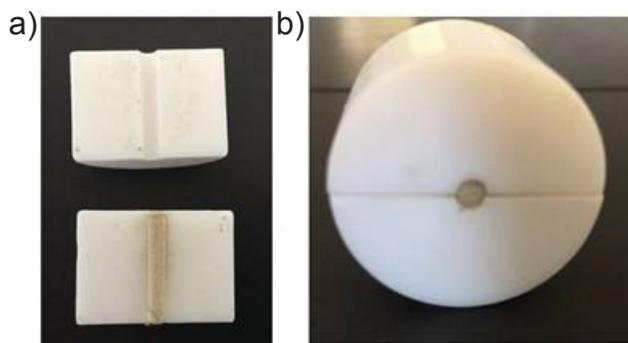


FONTE: O autor (2019).

LEGENDA: a) pipeta de Pasteur com ponta de aproximadamente 3 mm de diâmetro interno e b) barras recobertas com o polímero no suporte para secagem.

Experimentos iniciais de agregação da fase sorvente à barra também foram realizados, verificando-se o tempo de incorporação no elastômero. Para essa avaliação, foi utilizada a VT *in natura*, por ser semelhante às fases modificadas e estar disponível em maior quantidade para testes como este. A fase foi agregada adicionando-se a barra com elastômero em um frasco contendo fase sorvente em excesso e afundando-a por completo, movimentando o frasco com rotação leve para garantir total recobrimento. Tempos entre 0 e 24 h foram avaliados, para verificar qual o melhor tempo de recobrimento após incorporação do elastômero à barra. Para fixar a fase sorvente ao polímero da barra, foi utilizado um molde de PTFE[®] feito sob medida para as dimensões da barra, preparado anteriormente por colegas do GQA (BOHONE, 2017). O molde é mostrado nas Figuras 6a e 6b.

FIGURA 6 - MOLDE PARA FIXAÇÃO DA FASE AO POLÍMERO DA BARRA



FONTE: O autor (2019).

LEGENDA: a) interior do suporte com a barra contendo fase sorvente VT- HTMA e b) suporte fechado para fixar a fase sorvente ao polímero da barra.

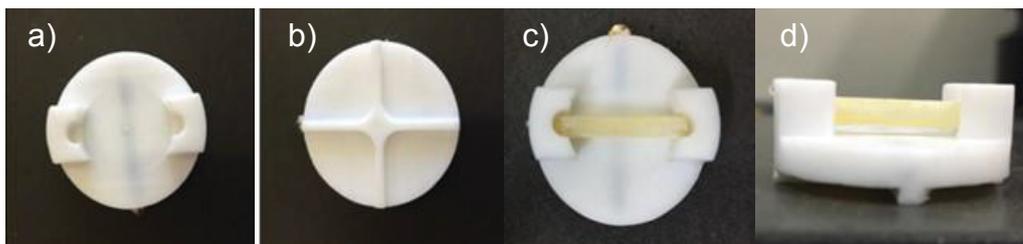
Após a fixação da fase sorvente, a barra foi levada à estufa a 100 °C por 24 h. Após o tempo de 24 h, as barras foram retiradas da estufa, colocadas em dessecador e após esfriar, as barras foram lavadas com 0,5 mL de água (volume suficiente para recobrir a barra dentro do *vial*) utilizando sonicação por 10 minutos, e sua massa determinada com balança analítica com precisão de 0,1 mg após nova secagem e resfriamento das barras em dessecador. Para a confecção das barras utilizadas para os estudos de sorção e otimizações, foram selecionadas as fases HLB, VT-HTMA e VT-EHDMA, incluindo também o polímero como fase sorvente.

4.6.1 Teste de estabilidade da fase sorvente após incorporação ao polímero da barra

Para verificar se não haveria perdas de fase sorvente após agitação em meio aquoso, testes de estabilidade da fase foram realizados inserindo-se a barra no suporte e o mesmo colocado em um béquer contendo 50 mL de água ultrapura. Agitou-se por 30 minutos e decorrido esse tempo, a barra foi seca em estufa a 100 °C e sua massa determinada após esfriar em dessecador. O procedimento foi repetido por três vezes.

Como a barra de agitação não possui um magneto, um suporte de PTFE® foi utilizado para a agitação da barra, conforme demonstrado na Figura 7. Esse suporte foi desenvolvido e utilizado no trabalho de Bohone (2017), e possui dimensões de 30 mm de diâmetro externo e 20 mm de diâmetro interno, local onde a barra é acomodada.

FIGURA 7 - SUPORTE CONTENDO MAGNETO UTILIZADO PARA BARRA DE AGITAÇÃO



FONTE: O autor (2019).

LEGENDA: a) vista superior e b) vista inferior, onde haverá o contato direto do suporte com o frasco de extração; c) vista superior e d) vista lateral do suporte contendo a barra de agitação revestida com HLB.

A fim de verificar o comportamento da barra revestida com o polímero e as fases sorventes testadas (polímero, HLB, VT-HTMA e VT-EHDMA), uma prova em branco foi realizada. Para tal, o suporte de Teflon (Figura 7) contendo a barra revestida com o polímero e a fase sorvente foi inserido em um béquer contendo 50,0 mL de água ultrapura, que foi mantido sob agitação magnética por 30 minutos. Em seguida, uma alíquota de 1,0 mL foi retirada e filtrada em filtro de PTFE® com abertura de 0,45 µm para posterior análise por LC-DAD, visando avaliar se haveria interferência de co-eluição da fase extratora frente aos analitos, com base nos cromatogramas obtidos para essa prova em branco.

4.6.2 Obtenção das imagens da barra por microscopia eletrônica de varredura

Para verificar a forma como as fases foram agregadas ao suporte, uma análise por microscopia eletrônica de varredura (SEM) foi realizada. Quatro barras de agitação, uma para cada recobrimento de fase sorvente (polímero, HLB, VT-HTMA, e VT-EHDMA) foram selecionadas e um corte transversal foi feito para obter imagens do diâmetro da barra. As barras de agitação foram colocadas em suporte de alumínio recoberto com fita de cobre. As imagens de SEM foram obtidas com um microscópio TESCAN VEGA3 LMU disponível no Centro de Microscopia Eletrônica CME-UFPR, operado a 10-15 kV e 11-15,5 mm de distância de trabalho.

4.7 ESTUDO DO VOLUME E TEMPO DE EQUILÍBRIO

Para estudos do volume de amostra a ser utilizado e tempo de equilíbrio, volumes de 25, 50, 75 e 100 mL de solução padrão mista dos analitos com concentração de

0,25 mg L⁻¹ foram investigados. A barra de extração contendo a fase sorvente foi mantida no suporte de PTFE[®] sob agitação em um béquer contendo os volumes a serem estudados por 4 horas. Durante esse período, 6 alíquotas de aproximadamente 1,0 mL foram retiradas para a determinação da concentração dos analitos, em tempos pré-determinados de 30, 60, 90, 120, 180 e 240 minutos, e filtradas em filtro de PTFE[®] com poros de 0,45 µm. As concentrações dos compostos foram determinadas pela técnica de LC-DAD, com o método cromatográfico otimizado no modo isocrático, para verificar o percentual de sorção dos analitos pela fase sorvente. O procedimento foi realizado em triplicata, utilizando-se barras e agitadores magnéticos diferentes, em dias diferentes, a fim de avaliar os resultados em condições adversas.

4.8 ESTUDO DA VELOCIDADE DE AGITAÇÃO

Para verificar a melhor velocidade de agitação das barras, foram testadas velocidades aproximadas de 450, 600 e 900 rpm, adicionando em um béquer 50,0 mL de solução padrão mista dos analitos com concentração de 0,25 mg L⁻¹, onde a barra foi inserida no suporte de agitação e mantida sob agitação constante por 2 horas, na velocidade a ser testada. Após esse período, uma alíquota de aproximadamente 1,0 mL foi retirada e filtrada em filtro de PTFE[®] com poros de 0,45 µm. As concentrações dos compostos foram determinadas pela técnica de LC-DAD, com o método cromatográfico otimizado no modo isocrático, para verificar o percentual de sorção dos analitos pela fase sorvente. Os experimentos para cada velocidade estudada foram realizados em triplicata, com barras, agitadores magnéticos e dias diferentes, avaliando-se assim, os resultados em condições adversas.

4.9 ESTUDO DO pH

A melhor condição de pH foi verificada utilizando os valores de pH de 3,0, 4,0, 6,0 e 9,0. Para ajuste do pH, foram utilizadas soluções de NaOH e HCl ambas em concentração 0,100 mol L⁻¹. As barras foram inseridas em béquer contendo 50,0 mL de solução padrão mista dos analitos, com concentração de 0,25 mg L⁻¹ e com pH ajustado, e mantidas sob agitação por 2 h. Em seguida, uma alíquota de aproximadamente 1,0 mL foi retirada e filtrada em filtro de PTFE[®] com poros de 0,45 µm e as concentrações dos compostos foram determinadas pela técnica de LC-DAD, com o método cromatográfico otimizado no modo isocrático, verificando o percentual de sorção dos analitos pela fase sorvente na condição de pH avaliado. Os estudos

foram realizados em triplicata em dias e com barras e agitadores magnéticos diferentes.

4.10 FORÇA IÔNICA

A força iônica foi avaliada utilizando cloreto de sódio em concentração de 5,0 % (m/v). Em um béquer, foi adicionado 50,0 mL de solução padrão mista dos analitos (concentração de 0,25 mg L⁻¹) com 5,0 % (m/v) de cloreto de sódio. A solução foi mantida sob agitação com a barra por 2 h e após, uma alíquota de 1,0 mL foi retirada e filtrada em filtro de PTFE[®] 0,45 µm e as concentrações dos compostos foram determinadas pela técnica de LC-DAD. Os testes foram realizados em triplicata, com barras e agitadores magnéticos diferentes.

4.11 ESCOLHA DO SOLVENTE DE DESSORÇÃO

Foram utilizados os solventes ACN, MeOH e ACET para avaliar a dessorção dos analitos da barra. Após sorção dos analitos, a barra foi retirada do suporte e lavada com água ultrapura, seca em papel absorvente, e adicionada a um *vial* de 1 mL, onde um volume de 500 µL do solvente a ser testado foi adicionado de modo a recobrir totalmente a barra. O *vial* contendo a barra e o solvente a ser testado foi sonificado por 20 minutos. Após esse tempo, a barra foi cuidadosamente retirada do *vial* e lavada com água ultrapura, seca e guardada em frasco limpo e seco para uso posterior. O conteúdo do *vial* contendo o extrato com solvente foi transferido quantitativamente para balão volumétrico de 5 mL. Todos os extratos obtidos foram filtrados em filtro 0,45 µm de PTFE[®] para posterior análise por LC-DAD. O procedimento foi realizado em triplicata, utilizando-se barras diferentes.

4.12 ESTUDO DO TEMPO DE DESSORÇÃO

Para verificar o tempo de dessorção, foram avaliados tempos de 15, 20 e 30 minutos, além do número de ciclos, sendo eles dois ciclos de 15 minutos e dois ciclos de 20 minutos. Para o estudo do tempo de dessorção foi utilizado o solvente MeOH. Após sorção dos analitos, a barra foi retirada do suporte e lavada com água ultrapura, seca em papel absorvente, e adicionada a um *vial* de 1 mL, onde um volume de 500 µL de MeOH foi adicionado de modo a recobrir totalmente a barra. O *vial* contendo a

barra e o solvente MeOH foi sonificado pelo tempo a ser avaliado. Após esse tempo, a barra foi cuidadosamente retirada do *vial* e lavada com água ultrapura, seca e guardada em frasco limpo e seco para uso posterior. No caso dos ciclos de dessorção, após o primeiro ciclo, o volume de onde 500 µL do solvente foi transferido para um balão volumétrico de 5 mL e mais 500 µL de MeOH foi adicionado ao *vial* e dessorvido em ultrassom novamente. O conteúdo do *vial* foi transferido para o balão volumétrico de 5 mL. O procedimento foi realizado em triplicata, utilizando-se barras diferentes.

4.13 CONDICIONAMENTO E LIMPEZA DA BARRA

As barras de agitação foram condicionadas utilizando 500 µL de MeOH inseridos em *vial* e sonificados por 10 min, após, as barras foram lavadas com água e sonificadas novamente com 500 µL de água ultrapura por 5 min. As barras foram então secas em papel absorvente e após sua utilização, a limpeza foi realizada com 500 µL de MeOH em *vial* e mantidas sob sonicação por 20 min, sendo em seguida acondicionadas em frasco seco para a próxima utilização.

4.14 EXTRAÇÃO DOS ANALITOS

A extração foi realizada utilizando-se a barra devidamente limpa e condicionada. A barra foi inserida juntamente com o suporte de agitação, a um béquer de 100 mL, no qual foram adicionados 50,0 mL de amostra com pH corrigido para 6,0 (no caso das barras de POL) e para 4,0 (no caso das barras de HLB, VT-HTMA e VT-EHDMA). A amostra foi então mantida sob agitação por 2 h a 600 rpm. Após esse período, a barra foi cuidadosamente lavada com ultrapura e seca em papel absorvente, inserida a um *vial* contendo 500 µL de MeOH e mantida sob sonicação por 20 min. A barra foi retirada do *vial* e reservada para posterior limpeza. O solvente do *vial* foi seco em concentrador marca Christ, modelo RVC 2-18CD Plus, a 60 °C em por 15 minutos, para garantir secagem completa. Em seguida, o conteúdo do *vial* foi ressuspenso em uma mistura de 250 µL de água ultrapura com 250 µL de fase móvel (ACN:AA 70:30 v/v). A determinação da concentração dos analitos foi realizada pela técnica de LC-DAD, com o método cromatográfico otimizado no modo isocrático.

4.15 PREPARO DA CURVA ANALÍTICA PARA O MÉTODO OTIMIZADO

Curvas analíticas foram realizadas utilizando o procedimento de extração descrito no subitem 4.14, com agitação a 600 rpm por 2 h, volume de amostra de 50,0 mL com pH 4,0 para as barras de HLB e VT modificadas VT-HTMA e VT-EHDMA, e pH 6,0 para a barra POL. Para cada barra de agitação, foram utilizados cinco valores de concentração para construção das curvas, de acordo com a Tabela 2. Foram utilizadas barras de agitação ($n = 3$), agitadores magnéticos e dias diferentes para a obtenção das curvas. As soluções padrão para o preparo da curva foram diluídas a partir de soluções independentes obtidas das soluções padrão estoque de cada analito, e estas por sua vez, foram preparadas na concentração de 100,0 mg L⁻¹, diluídas em MeOH grau HPLC.

TABELA 2 - DADOS DAS CURVAS ANALÍTICAS DO MÉTODO DE EXTRAÇÃO

Barra ($n = 3$)	Analito	Faixa de trabalho ($\mu\text{g L}^{-1}$)
POL	TCS	0,25 – 10,0
HLB	BPA	0,25 – 2,5
	DIC	0,25 – 2,5
	IBU	0,25 – 5,0
	TCS	0,25 – 2,5
VT - HTMA	BPA	0,25 – 5,0
	DIC	0,25 – 2,5
	IBU	0,25 – 5,0
	TCS	0,25 – 2,5
VT - EHDMA	BPA	0,25 – 5,0
	DIC	0,25 – 2,5
	IBU	0,25 – 5,0
	TCS	0,25 – 2,5

FONTE: O autor (2019).

4.16 APLICAÇÃO EM AMOSTRAS DE ÁGUAS

Após coleta das amostras de água (subitem 4.1) e chegada ao laboratório, foram determinados os valores de pH e condutividade das mesmas. As amostras foram filtradas em filtro quantitativo faixa preta (150 mm) e filtradas novamente em filtro de Nylon com abertura de poro de 0,45 μm . As amostras foram fortificadas com solução padrão dos analitos em três níveis: inferior (0,50 $\mu\text{g L}^{-1}$), intermediário (1,25, 2,5 ou 5,0 $\mu\text{g L}^{-1}$) e superior (2,5, 5,0 ou 10,0 $\mu\text{g L}^{-1}$) em relação às curvas analíticas, com $n = 3$, a fim de verificar a adequação do método frente à aplicação com amostras reais. As condições empregadas para extração e quantificação foram baseadas nos subitens 4.14 e 4.15.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 OTIMIZAÇÕES CROMATOGRÁFICAS

Métodos baseados em eluição isocrática foram testados a fim de selecionar a melhor condição para determinação dos analitos. Diversas condições foram avaliadas, sendo que para a composição da fase móvel contendo ACN abaixo de 50% (v/v) não foram observados bons resultados, uma vez que os analitos investigados possuem caráter mais apolar ($\log K_{OW} > 3$), (NOGUEIRA, 2015), conforme valores apresentados na Tabela 1, e uma concentração baixa do solvente não foi suficiente para eluir os compostos.

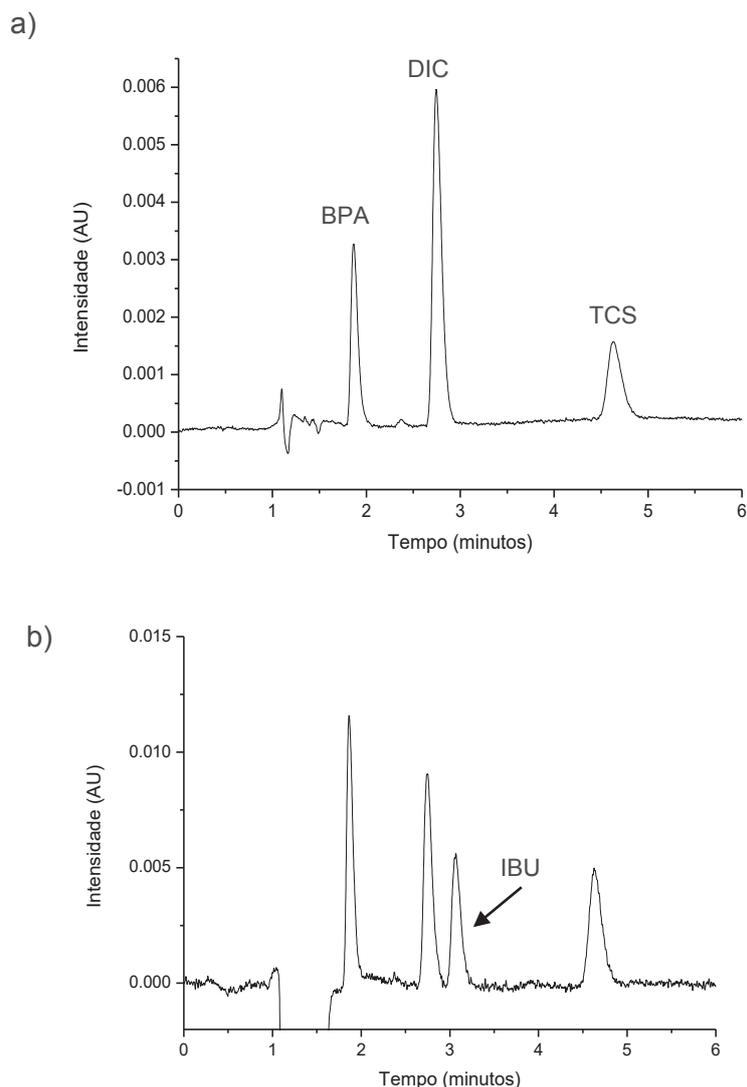
Para condições utilizando ACN acima de 80%, a eluição ocorria muito rapidamente, sendo que o tempo de retenção do BPA foi junto ao início da corrida cromatográfica, além do fato de que os tempos de retenção para o IBU e DIC foram muito próximos, afetando a resolução entre os picos.

Um aumento na força eluente da fase móvel, com proporções maiores de ACN pode favorecer a eluição de compostos mais fortemente retidos na coluna; no entanto, compostos eluídos no início da corrida cromatográfica, podem perder resolução (NETO, 2010). Para minimizar esse efeito, uma alternativa seria o uso de eluição por gradiente de concentração (NETO, 2010); no entanto, avaliações por gradiente foram realizadas, e os resultados não foram satisfatórios, além de que o tempo de corrida aumentava consideravelmente, tornando o processo de separação por gradiente inviável neste caso, uma vez que os métodos por separação isocrática apresentaram melhores resultados no que diz respeito ao tempo de corrida e na determinação dos analitos, especialmente na qualidade da linha de base. Dessa forma, diversas condições de separação foram estudadas, sendo que a melhor condição foi obtida utilizando uma proporção de fase móvel de ACN: AA 70:30 (v/v) no modo isocrático.

Com relação aos comprimentos de onda de máxima absorção, para os analitos BPA, DIC e TCS, os melhores resultados em termos de linearidade foram obtidos em 280 nm. Já para o IBU, a melhor absorção ocorreu em 220 nm. Portanto, as determinações foram realizadas simultaneamente em dois comprimentos de onda, 220 nm e 280 nm.

O cromatograma obtido com a determinação dos analitos no modo de eluição isocrática citado pode ser visto na Figura 8, onde uma solução mista de padrões dos analitos em concentração de $0,25 \text{ mg L}^{-1}$ foi analisada.

FIGURA 8 - CROMATOGRAMA OBTIDO PARA O MÉTODO CROMATOGRÁFICO OTIMIZADO



FONTE: O autor (2019).

LEGENDA: Condições da fase móvel – ACN:AA 70:30 (v/v) modo isocrático, para todos os analitos na concentração de $0,25 \text{ mg L}^{-1}$ em a) 280 nm e b) 220 nm.

A determinação de IBU só foi possível em 220 nm, sendo escolhido esse comprimento de onda para a determinação deste analito. Os demais analitos também absorveram em 220 nm, no entanto, mesmo apresentando melhores sinais em termos de área para os analitos em 220 nm, foram obtidos melhores resultados no que diz respeito à linearidade e valores de RSD, quando utilizado o comprimento de onda de 280 nm, sendo esse selecionado para os demais compostos. Os tempos de retenção em minutos para os analitos foram próximos de 1,83 para o BPA, 2,73 para o DIC, 3,05 para o IBU e para o TCS de 4,65, o que sugere uma boa frequência analítica para a determinação dos quatro compostos.

5.1.1 Parâmetros de mérito do método cromatográfico selecionado

Para o método isocrático selecionado - ACN:AA (70:30), foram realizadas curvas analíticas para determinar a concentração dos analitos nos experimentos futuros, bem como os parâmetros de linearidade do método cromatográfico.

As soluções padrão das curvas analíticas foram preparadas de modo independente, cada ponto em triplicata e a determinação realizada em dias diferentes. As curvas analíticas e seus respectivos dados de equação, coeficiente de determinação (R^2) e desvio padrão relativo (RSD) são apresentados na Tabela 3.

Para a determinação do limite de quantificação (LOQ, do inglês *Limit of Quantitation*) e o limite de detecção (LOD, do inglês *Limit of Detection*) utilizou-se as expressões $LOQ = 10 \times (s/S)$ e $LOD = 3,3 \times (s/S)$, respectivamente, onde s é a estimativa do desvio padrão do coeficiente linear da equação ($n = 3$) e S a inclinação da curva analítica (RIBANI et al., 2004).

TABELA 3 - PARÂMETROS DE MÉRITO RELATIVOS ÀS CURVAS ANALÍTICAS DO MÉTODO CROMATOGRÁFICO

Analito	Equação da curva analítica	R^2	RSD (%)	LOQ ($\mu\text{g L}^{-1}$)	LOD ($\mu\text{g L}^{-1}$)
BPA	$A_p = 46638c + 1,786$	0,9990	8,5 ¹	3,0	1,0
DIC	$A_p = 100632c - 55,37$	0,9990	4,9 ²	17,0	6,0
IBU	$A_p = 108009c - 1787$	0,9960	11 ²	102,0	34,0
TCS	$A_p = 44186c - 804,9$	0,9944	19,6 ²	136,2	44,9

FONTE: O autor (2019).

LEGENDA: A_p : área de pico; c : concentração de cada analito (mg L^{-1}); ¹ 0,0125 mg L^{-1} ; e ² 0,05 mg L^{-1} , foram as concentrações para os maiores valores de RSD. Faixa de trabalho: 0,0125 mg L^{-1} – 0,50 mg L^{-1} para o BPA e DIC, de 0,05 mg L^{-1} – 0,50 mg L^{-1} para o IBU e de 0,025 mg L^{-1} – 0,50 mg L^{-1} para o TCS.

A linearidade de um método é demonstrada por meio da sua capacidade de obter respostas analíticas proporcionais à concentração de um analito em uma amostra (ANVISA, 2017). Esta correlação foi obtida através das equações das curvas analíticas apresentadas na Tabela 3, representadas pelos valores de R^2 , sendo o menor valor de 0,9944 observado para o TCS. De acordo com os coeficientes angulares para os analitos, pode ser verificado que uma maior sensibilidade foi constatada para o IBU, seguida do DIC, BPA e TCS.

Observou-se também com base nos dados da Tabela 3 que o TCS apresentou um elevado valor de RSD (de 19,6 % para a concentração de 0,05 mg L^{-1}) se comparado aos demais analitos. A técnica de LC para determinação de TCS é rápida, seletiva e necessita de pequenos volumes de amostra, no entanto, possui

desvantagens no que diz respeito à baixa repetitividade para esse analito (MONTASERI & FORBES, 2016).

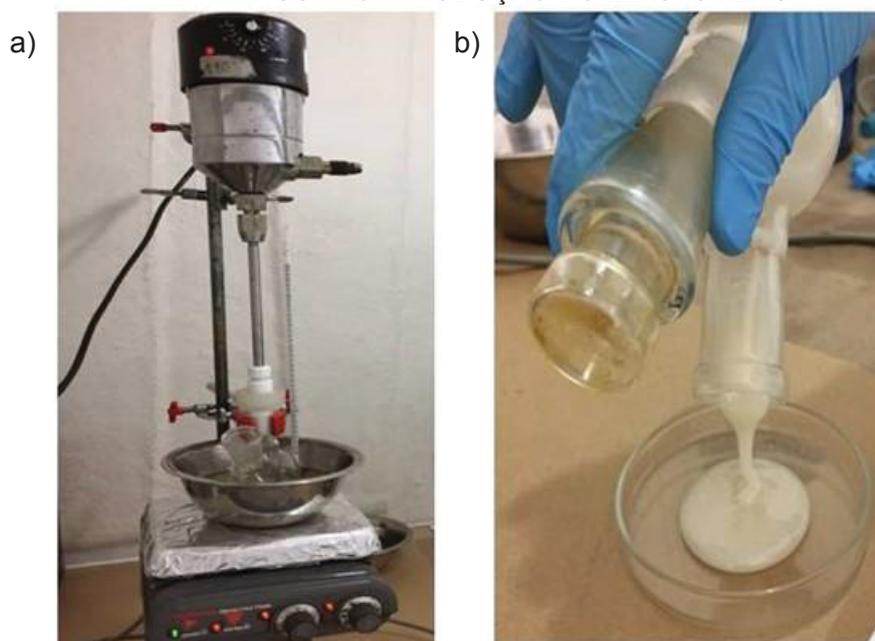
Pode-se observar também, que os valores de LOQ (com exceção dos valores obtidos para BPA), são maiores que o primeiro ponto da curva. Isso pode ser devido ao fato de que para o cálculo do LOQ, utilizou-se a estimativa do desvio padrão do coeficiente linear da equação, com $n = 3$, o que pode gerar maiores valores devido ao fato de que os desvios também são maiores neste caso, pois são utilizados padrões independentes para a construção das curvas.

Apesar das limitações observadas especialmente para o TCS, pôde-se inferir que o método de separação seria adequado para a finalidade do presente estudo.

5.2 PRODUÇÃO E TEMPO DE CURA DO ELASTÔMERO

O sistema para produção do elastômero e seu aspecto tão logo é produzido, são mostrados nas Figuras 9a e 9b, respectivamente. Após 4 horas, o polímero se torna muito viscoso, endurecendo rapidamente e tornando difícil seu manuseio. Testes para incorporação do polímero à barra de vidro mostraram que o preparo da barra deve ser feito logo após a produção do polímero, quando o mesmo ainda está menos viscoso. Após 24 h de incorporação, o polímero já escorreu completamente pela barra de vidro, recobrendo uniformemente a mesma.

FIGURA 9 - PRODUÇÃO DO ELASTÔMERO



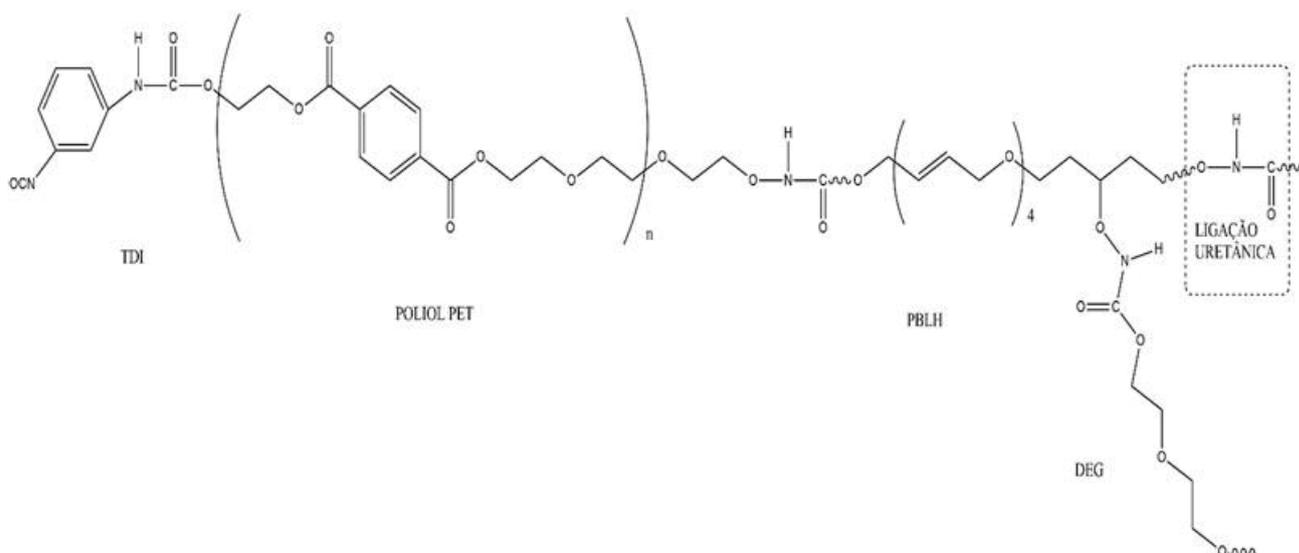
FONTE: O autor (2019).

LEGENDA: a) sistema de produção e b) elastômero em sua forma líquida.

Materiais elastoméricos são polímeros que apresentam características de materiais tanto sólidos como líquidos, podendo ser considerados como materiais viscoelásticos (GUERRA et al., 2004). As características do elastômero desenvolvido no Laboratório de Polímeros Sintéticos (LabPol) da UFPR, permitiram sua aplicação neste trabalho, de modo que pode ser utilizado ainda na forma pastosa para ser agregado à barra de vidro, e após um tempo, suas características adesivas permitem a incorporação de uma fase sorvente ao mesmo, podendo ser utilizado como suporte para a fase escolhida. Após ser curado, o polímero assume características de um material sólido, podendo ser utilizado na técnica de SBSE. O aquecimento acelera o processo de cura do polímero e após este processo, o polímero em questão endurece e não é possível incorporar o mesmo à barra de vidro, sendo necessário seu manuseio enquanto ainda não foi curado.

A estrutura do elastômero, por ser um polímero de alta massa molar, tem vários segmentos diferentes. As frações de polioli de PET e PBLH são os segmentos flexíveis do material, e o segmento rígido é proveniente da ligação uretânica que existe com o TDI. Já o DEG atua como extensor de cadeia, aumentando a reticulação do polímero (MIYASAKI, 2016). Na Figura 10 é apresentada a estrutura final do elastômero utilizado neste trabalho.

FIGURA 10 - ESTRUTURA DO ELASTÔMERO UTILIZADO COMO ADESIVO PARA AS FASES SORVENTES NAS BARRAS DE VIDRO

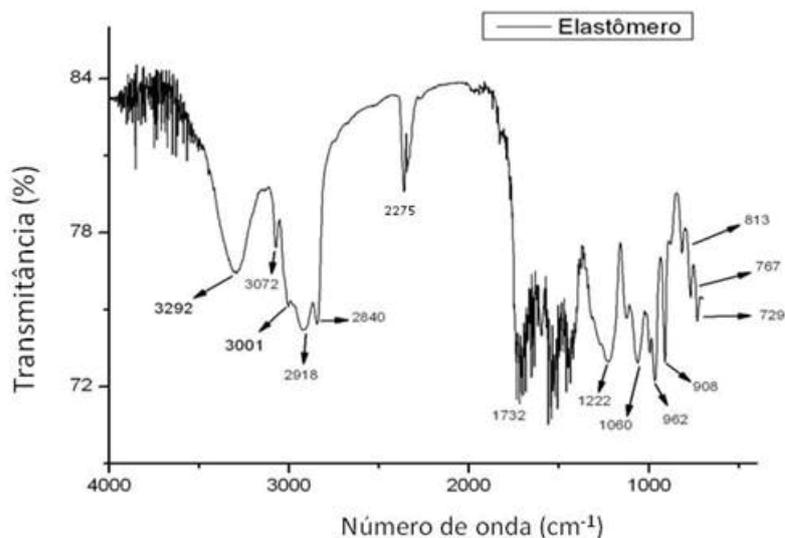


FONTE: Scremin, D.M. – LabPol/UFPR (2019).

Para caracterização do polímero produzido, foi realizada a análise por FTIR, para verificar estrutura obtida. Não foi possível utilizar a pastilha de KBr na obtenção

do espectro de infravermelho, pois a pastilha ficou quebradiça, devido as características de rigidez do polímero. Deste modo, foi utilizado o suporte de filme fino, onde a amostra na forma de filme fino foi inserida. O espectro de infravermelho é apresentado na Figura 11, bem como a identificação das bandas.

FIGURA 11 - ESPECTRO OBTIDO VIA FTIR PARA O ELASTÔMERO



FONTE: O autor (2019).

Pela análise do espectro de infravermelho obtido, pode-se verificar a banda larga em 3292 cm^{-1} , referente à deformação axial da ligação O-H. Em 3072 cm^{-1} observa-se uma banda referente à vibração axial da ligação N-H referente à amidas. Esta banda também pode estar encobrindo a banda da ligação C-H de alquenos (que ocorre em $3020\text{ a }3080\text{ cm}^{-1}$). Em 2918 e 2840 cm^{-1} são as bandas relativas às vibrações de deformação axial proveniente dos H dos CH_3 e CH_2 de carbonos primários e secundários (PAVIA et al., 2010).

Em 1732 cm^{-1} , está a banda relacionada à vibração de deformação axial da dupla ligação de C=O característica de amidas. As bandas em 1222 e 1060 cm^{-1} podem ser atribuídas às ligações C-O de éteres. Em 908 cm^{-1} , a banda referente à deformação angular fora do plano da ligação $\text{RCH}=\text{CH}_2$. Por fim, as bandas em 767 ou 729 cm^{-1} podem ser atribuídas aos hidrogênios dos anéis aromáticos presentes na estrutura (PAVIA et al., 2010).

5.3 ESTABILIDADE DO ELASTÔMERO EM SOLVENTES

Uma avaliação de corpos de prova do elastômero na presença de diferentes solventes foi realizada, bem como uma amostra na ausência de qualquer solvente, para fins de comparação a olho nu dos polímeros após o contato com os mesmos. Cabe informar que esse experimento é de grande importância, visto que após a confecção das barras e seu emprego como barra extratora na técnica de SBSE, será necessário proceder a dessorção dos analitos na etapa subsequente para a quantificação. Como o elastômero terá a função de uma fase adesiva, o mesmo não pode sofrer ataque químico, o que promoveria a liberação da fase sorvente das barras de SBSE; ou seja, na etapa de dessorção é preciso garantir que o material não será danificado pelo solvente (CAMINO-SÁNCHEZ et al., 2014). Os testes realizados indicaram que nenhum dos solventes testados alterou fisicamente o polímero, no que diz respeito ao tamanho dos corpos de prova colocados nos tubos. Apenas o polímero do tubo contendo ACN apresentou mudança de coloração, ficando mais amarelado, conforme mostra a Figura 12 e nota-se também, que o MeOH escureceu levemente o polímero. Isso não indica necessariamente que o polímero possa ter degradado ou perdido suas características químicas.

FIGURA 12 - APARÊNCIA DO POLÍMERO APÓS CONTATO POR 60 DIAS COM CADA SOLVENTE TESTADO



FONTE: O autor (2019).

Os solventes continuaram límpidos e incolores após o tempo de contato, que foi de 60 dias corridos. Os solventes em questão mostraram potencialidade para uso na etapa de dessorção dos analitos seguida da quantificação por LC. Os resultados

foram promissores, uma vez que é conhecido o uso de MeOH e ACN em dessorção líquida para a técnica de SBSE (DAVID & SANDRA, 2007). Portanto, a aplicação do polímero como ligação da fase sorvente à barra de vidro mostrou potencialidade, uma vez que não apresentou ataque aparente frente aos solventes testados.

5.4 ESTUDO PRÉVIO DE SORÇÃO EM BATELADA

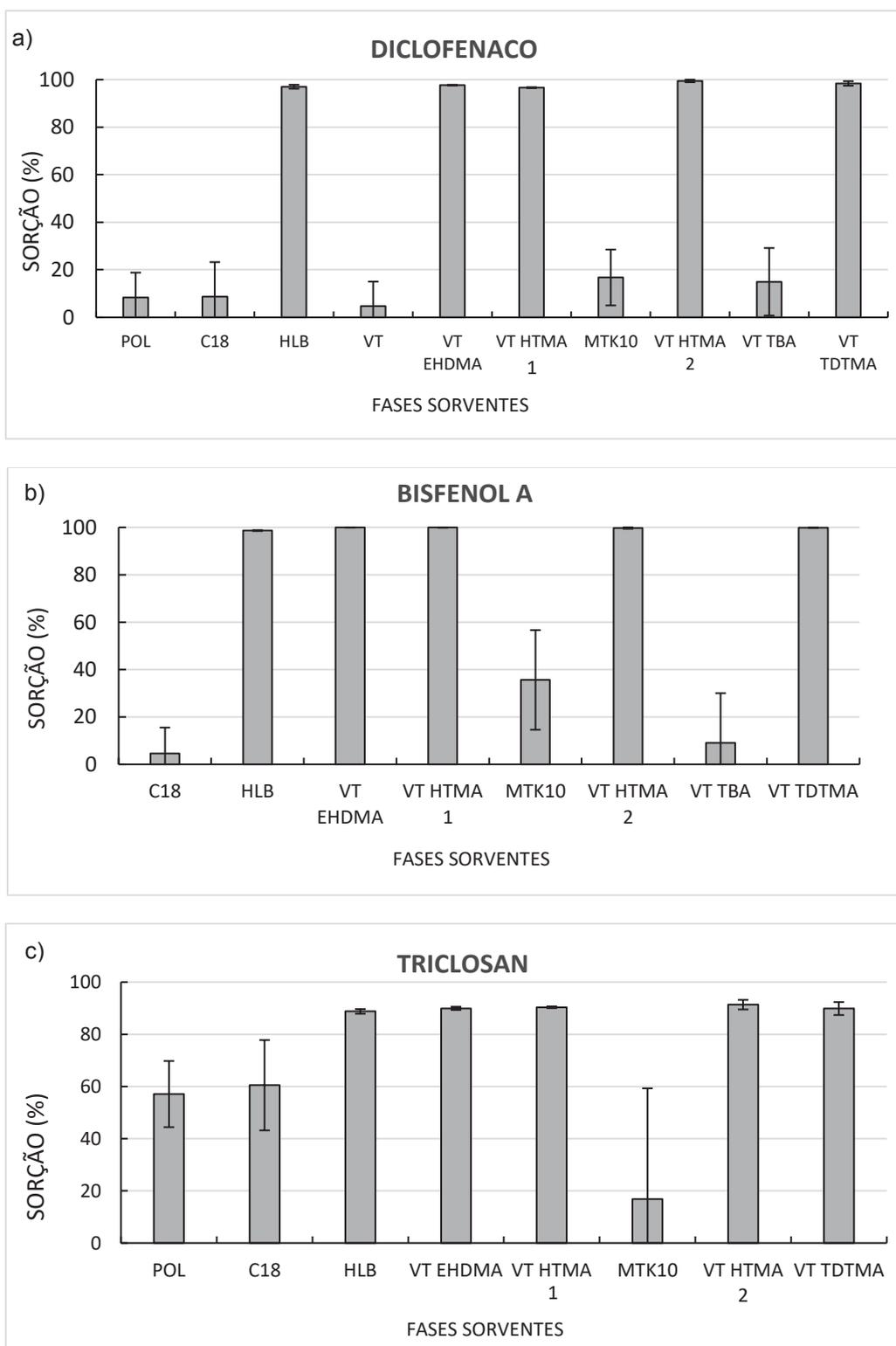
Para verificar o comportamento de sorção dos CEC de interesse na presença das fases sorventes selecionadas, um estudo prévio em batelada foi realizado, com o intuito de avaliar quais as potenciais fases sorventes a serem incorporadas às barras de agitação.

As fases testadas foram a C18, HLB, a vermiculita *in natura* (VT), as vermiculitas modificadas com sais de alquil-amônio (VT-EHDMA, VT-HTMA-1, VT-HTMA-2, VT-TBA, VT-TDTMA) e a montmorilonita MTK10. Cabe ressaltar que o polímero (POL) também foi testado como fase sorvente, uma vez que o mesmo poderia sorver os CEC de interesse, sem precisar de uma fase sorvente agregada à barra. Ambas as fases sorventes VT-HTMA-1 e VTHTMA-2 são fases modificadas com sal de brometo de cetiltrimetil-amônio, porém foram preparadas em dias diferentes e por pessoas diferentes, por isso optou-se por avaliar as duas fases sorventes.

Os resultados de sorção são apresentados na Figura 13 para o DIC, BPA e TCS, bem como seus respectivos desvios. Todas as percentagens foram obtidas com base na diminuição das áreas de pico de cada analito em relação às áreas de pico inicial. Os padrões de controle foram feitos em $n = 6$ e os experimentos de sorção em triplicata, para cada fase sorvente avaliada.

Para o IBU, os resultados foram inconclusivos, uma vez que não foi possível determinar a área dos picos para esse analito, já que a intensidade foi muito baixa, sugerindo uma remoção do meio aquoso próxima de 100 %.

FIGURA 13 - SORÇÃO (%) PARA O DICLOFENACO, BISFENOL A E TRICLOSAN



FONTE: O autor (2019).

LEGENDA: a) Diclofenaco, b) Bisfenol A e c) Triclosan. Condições da sorção: frascos contendo 10,0 mL de solução mista dos analitos na concentração de 0,25 mg L⁻¹, pH = 6,0 e 25 mg de fase sorvente (cada fase separadamente), sob agitação a 120 rpm por 1 hora.

Os valores de sorção para as fases VT e POL para BPA, VT e VT-TBA para o TCS não foram apresentados, pois os resultados obtidos foram muito baixos, com valores de sorção insignificantes. Os cromatogramas obtidos para as provas em branco (não apresentados) mostraram que não havia co-eluição das fases sorventes frente aos analitos.

Para o DIC e o BPA, as fases HLB, VT-EHDMA, VT-HTMA-1, VT-HTMA-2 e VT-TDTMA mostraram-se satisfatórias em termos de remoção desses analitos do meio aquoso, apresentando sorções entre 97% (HLB) e 99,5% (VT-HTMA) para o DIC e entre 98,6% (HLB) até 99,9% (VT-EHDMA) para o BPA. O estudo com as fases POL, C18 e VT (resultados não mostrados para BPA de POL e VT), evidenciaram pequena redução em termos de área de pico, e seus desvios foram maiores em relação às melhores fases, não apresentando resultados satisfatórios para DIC e BPA. As fases MTK10 e VT-TBA apresentaram valores de sorção entre 20% para o DIC e 40% para o BPA para a primeira e entre 10 (BPA) e 20% (DIC) para a segunda, porém também apresentaram maiores estimativas de desvios se comparados às melhores fases. Para o TCS, os resultados de sorção variaram entre 88,8% (HLB) até 91,4% (VT-HTMA 2). Um percentual de sorção de TCS próximo de 60% foi observado na presença do POL e para a fase C18, bem mais satisfatório em comparação aos outros analitos, o que pode estar relacionado com o maior valor de $\log K_{ow}$ para esse analito que é de 4,76 (Tabela 1).

Esses resultados são muito promissores no que diz respeito ao uso de fases sorventes alternativas para a determinação desses analitos. O polímero (POL), por exemplo, apresentou resultados satisfatórios de sorção para o TCS não sendo necessária a incorporação de uma fase adicional na barra de agitação. Pode-se também levantar a hipótese de que uma maior quantidade desses analitos poderia ser sorvida após incorporação de outras fases ao polímero, deste modo o próprio suporte de incorporação da fase e a fase sorvente escolhida podem sorver os analitos de modo significativo. Isso sugere que as barras de extração poderiam atuar de forma híbrida. Fases poliméricas de polidimetilsiloxano, divinilbenzeno, carboxeno, entre outros, disponíveis comercialmente, são cada vez mais estudadas para extração em fase sólida, no entanto, o estudo com fases alternativas vem aumentando de forma significativa (CARASEK et al., 2018).

A fase sorvente que mostrou alto potencial foi a HLB, o que era esperado, uma vez que seu uso em microextração abrange uma vasta gama de compostos, desde os mais polares até os menos polares, com aplicações na literatura para extração desses analitos em matriz aquosa (RIBEIRO et al., 2008; RODIL, et al., 2012; CESEN & HEATH, 2017).

Esses resultados indicam que os CEC de interesse apresentam boa afinidade com essas fases, podendo ser avaliadas como sorventes para o posterior preparo das barras de extração. Além disso, as fases modificadas VT-EHDMA, VT-HTMA e VT-TDTMA, provenientes de argilominerais, com custo para aplicação muito inferior ao da fase HLB, também demonstraram resultados altamente satisfatórios. A VT *in natura*, por exemplo, tem um custo aproximado de US\$ 0,67 por kg, sendo que para as VT modificadas com sais de alquil-amônio, o custo médio seria próximo de US\$ 0,64 por grama. Já a fase sorvente comercial HLB, tem um custo aproximado de US\$ 34,62 por grama de produto. Esses resultados são de grande importância do ponto de vista econômico, pois fases sorventes de alto custo encarecem o processo analítico.

Outro aspecto a ser observado diz respeito aos resultados de sorção obtidos com as fases de argilominerais não modificadas, a VT *in natura* e a MTK10, que não foram satisfatórios em comparação com os resultados de sorção referente às fases modificadas. Esse resultado pode ser explicado pelo fato de que os argilominerais não modificados possuem características hidrofílicas, enquanto que as fases modificadas são hidrofóbicas, pois a modificação pode tornar a superfície do material mais organofílica, pela troca de cátions de intercalação originais por íons orgânicos de alquil-amônio (QUEIROGA et al., 2016; ROBINSON et al., 2016). Como os CEC de interesse possuem $\log K_{ow}$ superiores a 3 (Tabela 1), é esperado que uma fase com caráter não polar tenha melhores resultados se comparados com fases polares, uma vez que quanto menor for o $\log K_{ow}$, maior o caráter polar do composto (NOGUEIRA, 2015; APARICIO et al., 2017). Os argilominerais têm sido amplamente estudados e aplicados como sorventes na remoção de diversos poluentes em solução aquosa (BHATNAGAR & ANASTOPOULOS, 2017); entretanto, somente o enfoque ambiental tem sido avaliado, e não o direcionamento para aplicações analíticas.

Resultados mais satisfatórios eram esperados para a fase C18, uma vez que esta fase apresenta elevado potencial para extração de compostos como DIC, TCS e BPA (CALDAS et al., 2013; SALGUEIRO-GONZALÉZ et al., 2017), sendo utilizada na sorção de compostos apolares e medianamente polares (ANDRADE-EIROA, et al., 2016b). No entanto, baixos resultados de sorção foram obtidos.

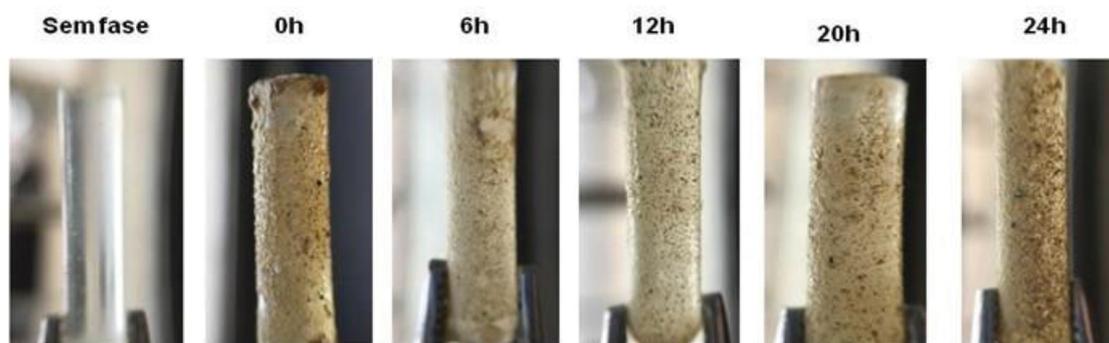
Deste modo, dentre as fases sorventes de melhor desempenho, foram selecionadas HLB, VT-HTMA e VT-EHDMA, para recobrimento das barras, além da fase POL para efeitos comparativos, nos estudos subsequentes usando as barras de extração. De modo geral, essa avaliação permitiu inferir que as fases de VT modificadas apresentaram um potencial comparável a fase comercial HLB, com um preparo simples e de baixo custo.

5.5 PREPARO DA BARRA DE AGITAÇÃO

Como o vidro possui uma superfície lisa, o elastômero pode se desprender da barra mesmo depois de curado se a mesma não for recoberta totalmente e de forma homogênea. Em função disso, as barras foram lixadas antes da incorporação do elastômero, para garantir melhor aderência ao vidro.

As barras com o elastômero foram inseridas em frascos contendo as fases sorventes, em tempos entre 0 e 24 h após incorporação do polímero à barra, como mostra a Figura 14, para verificar qual o melhor tempo de recobrimento com a fase sorvente após incorporação do elastômero à barra. Nesse experimento apenas a VT *in natura* foi empregada, em função da sua maior disponibilidade e baixo custo.

FIGURA 14 - TESTE DE TEMPO DE RECOBRIMENTO DA BARRA COM A FASE SORVENTE APÓS INCORPORAÇÃO DO POLÍMERO



FONTE: O autor (2019).

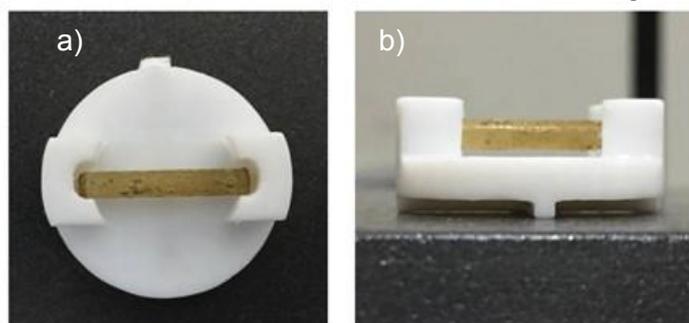
Tempos menores não apresentaram um aspecto homogêneo, sendo de difícil manuseio devido às características adesivas e de viscosidade do elastômero. Ao contrário, tempos maiores de 20 h e 24 h, apresentaram melhor homogeneidade, sendo selecionado o tempo de 24 h para recobrimento da barra com a fase sorvente por apresentar um recobrimento visivelmente superior em relação aos outros tempos.

O molde desenvolvido por Bohone (2017), mostrado na Figura 6, proporcionou obter uma melhor aderência da fase ao polímero e também melhor homogeneidade na espessura da barra, já que o molde possui um diâmetro fixo próximo ao diâmetro das barras de vidro (3,0 mm) usadas na confecção das barras de agitação.

5.5.1 Avaliação da estabilidade da fase sorvente após incorporação ao polímero da barra

Após a lavagem (descrita no subitem 4.13), secagem e pesagem das barras, foi verificada pouca diferença em relação à massa inicial da barra e após a agitação. A perda média de massa de fase sorvente ($n = 6$) foi de 0,15% para as barras contendo HLB, e de 0,64% e 0,61% para a VT-HTMA e VT-EHDMA, respectivamente. O uso do suporte evita o contato da barra com a base do frasco onde é feita a sorção dos analitos (Figura 15a e 15b), além de proporcionar um processo de agitação mais uniforme. Liu et al., (2005) relatam que em altas velocidades de agitação, o contato da barra com o fundo do frasco pode causar danos à mesma. O uso do suporte evita eventuais perdas de fase sorvente que poderiam ocorrer, devido fricção da barra com o fundo do frasco de amostragem durante a agitação (NOGUEIRA, 2012).

FIGURA 15 - BARRA NO SUPORTE DE AGITAÇÃO

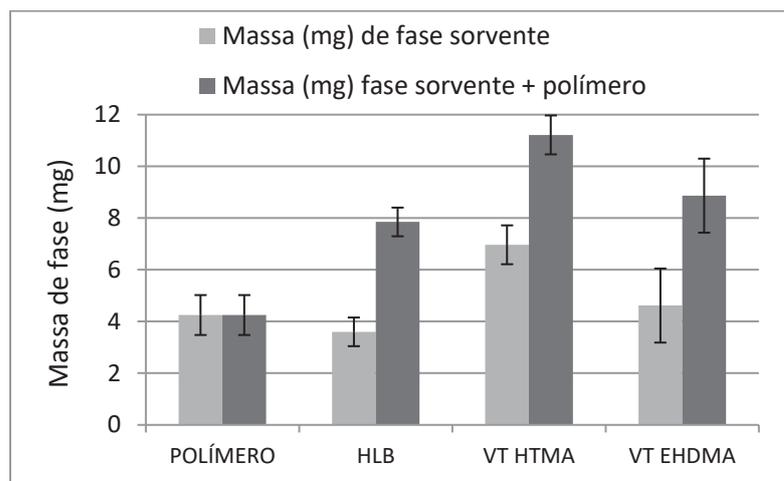


FONTE: O autor (2019).

LEGENDA: a) vista superior e b) vista lateral do suporte com a barra de agitação revestida com fase sorvente VT-HTMA.

A massa de polímero e de fase sorvente incorporados às barras de agitação foi determinada após a terceira lavagem seguida de secagem de cada barra. Foram produzidas 6 barras para cada fase a ser testada, incluindo o polímero como fase. Na Figura 16 são mostradas as massas de fases sorventes incorporadas em cada barra e seu respectivo revestimento de fase. O polímero foi considerado como fase sorvente e a massa do polímero incorporado em cada barra foi somada a massa de fase sorvente agregada. Também foi possível determinar a massa média ($n = 6$) de fase sorvente HLB, VT-HTMA e VT-EHDMA incorporada em cada conjunto de barras.

FIGURA 16 - DETERMINAÇÃO DA MASSA MÉDIA DE FASE SORVENTE INCORPORADA EM CADA CONJUNTO DE BARRAS



FONTE: O autor (2019).

A massa de fase sorvente incorporada à barra seguido de seu respectivo valor de RSD foi de 7,0 mg (10,8%) para VT-HTMA, 3,6 mg (15,4%) para HLB, 4,3 mg (18,2%) para o polímero e 4,6 mg (31,0%) para VT-EHDMA. Essa avaliação é importante, pois pode auxiliar posteriormente na interpretação de diferenças de desempenho entre as barras produzidas com diferentes materiais, em virtude da maior ou menor disponibilidade de sítios de sorção na superfície das barras. Além disso, as diferenças observadas em termos de RSD, podem também proporcionar variações relativamente elevadas em termos de percentuais de recuperação na aplicação com amostras reais.

O custo médio de produção das barras foi calculado com base no custo dos produtos (fase sorvente e polímero) e materiais (barra de vidro e pipeta de Pasteur) utilizados na confecção das mesmas, em função da quantidade aplicada. O custo médio de produção para cada barra produzida de POL foi de aproximadamente US\$ 0,10, enquanto que para as barras de HLB foi de US\$ 0,23 e para as barras VT-HTMA e VT-EHDMA foi de aproximadamente US\$ 0,11 cada. Algumas barras disponíveis comercialmente são vendidas pelo preço médio de US\$ 218,90 (Twister®) e US\$ 201,80 (EG Silicone Twister®) por barra, e como são vendidas por quantidade, acaba encarecendo ainda mais processo.

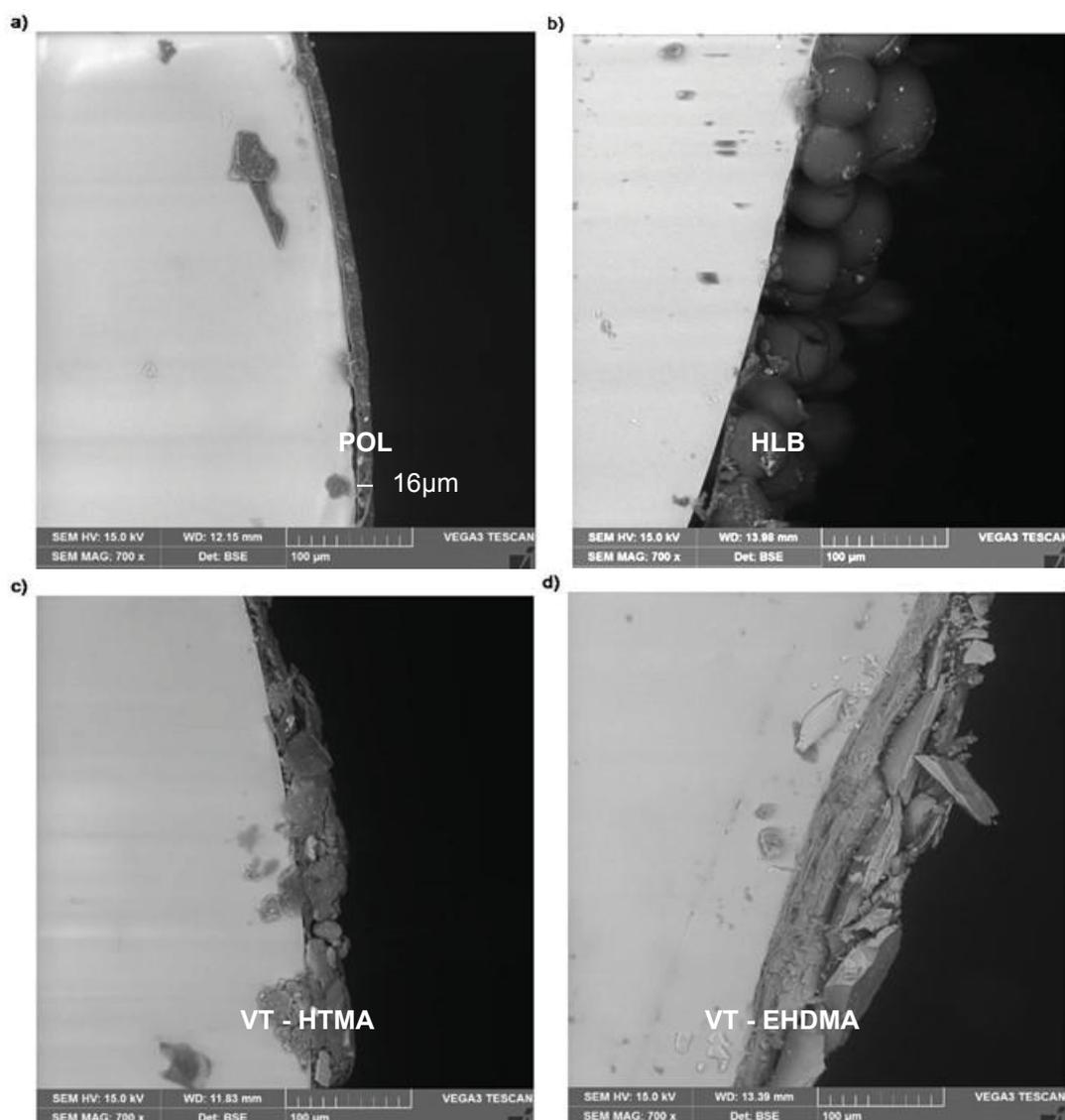
Deste modo, a confecção das barras se mostrou viável economicamente, pois, a aplicação de materiais alternativos como o elastômero e as fases sorventes alternativas de argilominerais, e até mesmo a HLB (pois uma pequena quantidade é usada), proporciona custos de produção bastante baixos. Apesar disso, cabe enfatizar que não está sendo levado em consideração aspectos como custo de mão de obra e

encargos trabalhistas bem como valores de impostos, para as barras *home-made* em comparação às comerciais.

5.5.2 Imagens das barras por microscopia eletrônica de varredura

Imagens pela técnica de SEM podem propiciar melhor visualização da forma como a fase foi agregada ao suporte polimérico da barra. A Figura 17 apresenta as imagens com corte transversal das barras, obtidas por SEM.

FIGURA 17 - IMAGENS DAS BARRAS POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA



FONTE: O autor (2019).

LEGENDA: Ampliação de 700 x para: a) barra revestida apenas com polímero e barra revestida com polímero e fase sorvente b) HLB, c) VT-HTMA e d) VT-EHDMA.

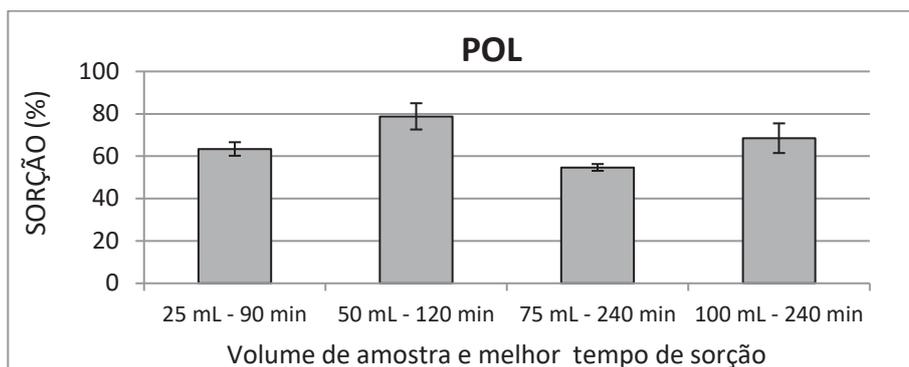
De acordo com as imagens obtidas pela técnica de SEM, na Figura 17a pode-se observar que o polímero aderiu ao vidro de forma que uma fina película de recobrimento foi obtida com espessura em torno de 16 μm , indicada pela linha branca sobre a camada de polímero. Essa fina camada permite que as fases sorventes não sejam incorporadas para dentro da camada do polímero, o que impediria que as mesmas interagissem com os analitos. Com base nas Figuras 17b, 17c e 17d, foi possível verificar que as fases foram agregadas sobre a superfície do polímero, permitindo observar o formato esférico das partículas de HLB (Figura 17b), ao contrário do formato das partículas de VT modificadas, bastante irregulares (Figuras 17c e 17d). Esse resultado foi muito satisfatório, pois, caso as fases fossem incorporadas pelo polímero, o contato entre os analitos e as partículas da fase sorvente seria comprometido.

5.6 ESTUDO DO TEMPO DE EQUILÍBRIO USANDO AS BARRAS DE EXTRAÇÃO

Melhores recuperações são obtidas sob condição de equilíbrio, quando não é observado aumento nos valores ao aumentar o tempo de extração (DAVID & SANDRA, 2007). Também é conhecido que um aumento no volume de amostra pode aumentar a recuperação na extração (CAMINO-SANCHEZ et al., 2014); contudo, causa um aumento no tempo de equilíbrio (BRATKOWSKA et al., 2011).

Deste modo, optou-se por realizar os estudos de volume de amostra e tempo de equilíbrio em paralelo, para verificar qual o melhor tempo de extração para cada volume estudado. Os melhores resultados de tempo de equilíbrio e volume de amostra podem ser vistos nas Figuras 18 e 19. Foram considerados como melhores resultados as sorções máximas obtidas para cada volume de amostra estudado, sendo apresentado o melhor tempo de extração para cada volume avaliado.

FIGURA 18 - AVALIAÇÃO DA SORÇÃO (%) PARA DEFINIÇÃO DO TEMPO DE EQUILÍBRIO E VOLUME DE AMOSTRA PARA O TRICLOSAN NA FASE SORVENTE POLÍMERO



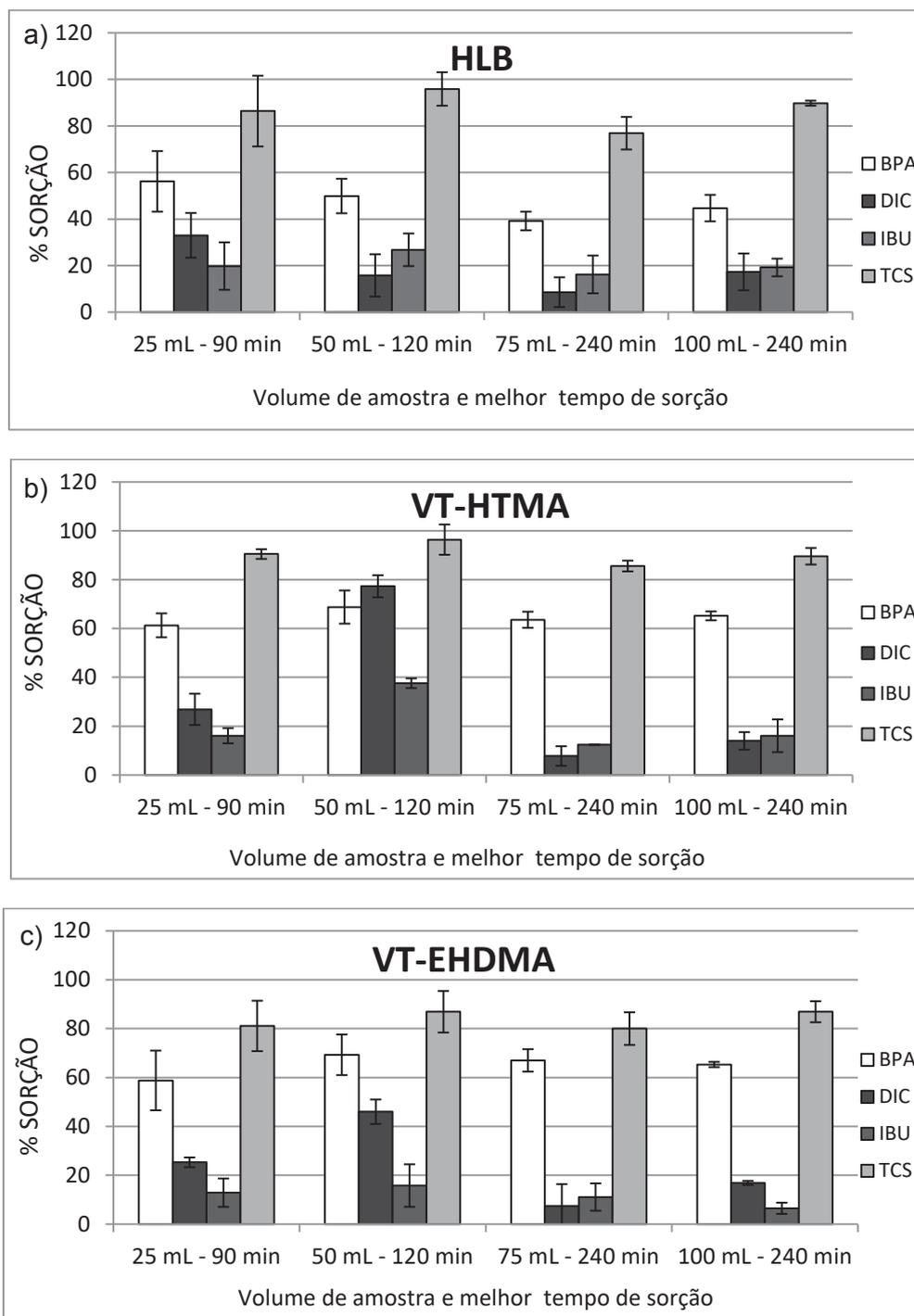
FONTE: O autor (2019).

LEGENDA: Percentuais de sorção em função do tempo de equilíbrio e volume de amostra para o TCS com a barra contendo o polímero como fase sorvente. Condições: Agitação a 600 rpm de solução padrão mista dos analitos em concentração de 0,25 mg L⁻¹.

Para o polímero (POL), não houve sorção significativa para os compostos BPA, DCF e IBU, sendo que na Figura 18 foram apresentados apenas os dados de sorção obtidos para o TCS.

O TCS, por possuir um log K_{ow} maior em relação aos outros compostos, possui uma afinidade maior com as fases de caráter mais lipofílico. Como esperado com base nos estudos prévios de sorção, o polímero apresentou bons resultados de sorção, chegando próximo a 80% em 120 minutos para volume de amostra de 50 mL.

FIGURA 19 - AVALIAÇÃO DA SORÇÃO (%) PARA DEFINIÇÃO DO TEMPO DE EQUILÍBRIO E VOLUME DE AMOSTRA



FONTE: O autor (2019).

LEGENDA: Percentuais de sorção em função do tempo de equilíbrio e volume de amostra para o BPA, DCF, IBU e TCS com a barra contendo fase sorvente a) HLB, b) VT-HTMA e c) VT-EHDMA. Condições: Agitação a 600 rpm de solução padrão mista dos analitos em concentração de 0,25 mg L⁻¹.

De acordo com as Figuras 18 e 19, pode-se observar que em geral, as melhores condições de sorção foram obtidas em 120 minutos, para o volume de

amostra de 50 mL. Tempos muito longos não são interessantes por diminuir a frequência analítica. Os valores médios de sorção mais elevados foram obtidos em 120 minutos com 50 mL de amostra para o BPA de 50%, 59% e 69%, para o DIC de 16%, 77% e 46% e para o TCS de 95%, 96% e 86% nas barras contendo fases sorventes HLB, VT-HTMA e VT-EHDMA, respectivamente. Os valores de sorção para o IBU foram 27% (HLB), 38% (VT-HTMA) e 44% (VT-EHDMA), e foi observado um ganho na sorção com o aumento do tempo de equilíbrio, para o volume de 50 mL, no entanto, optou-se por apresentar apenas até o tempo de 120 minutos para esse volume. Essas condições onde o tempo selecionado é menor que o tempo necessário para atingir o equilíbrio podem ser satisfatórias, em termos de detectabilidade e repetitividade (DAVID & SANDRA, 2007), sendo que, para minimizar o tempo de extração, tais parâmetros podem ser sacrificados trabalhando-se em condições de não-equilíbrio com suficiente desempenho (NOGUEIRA, 2015).

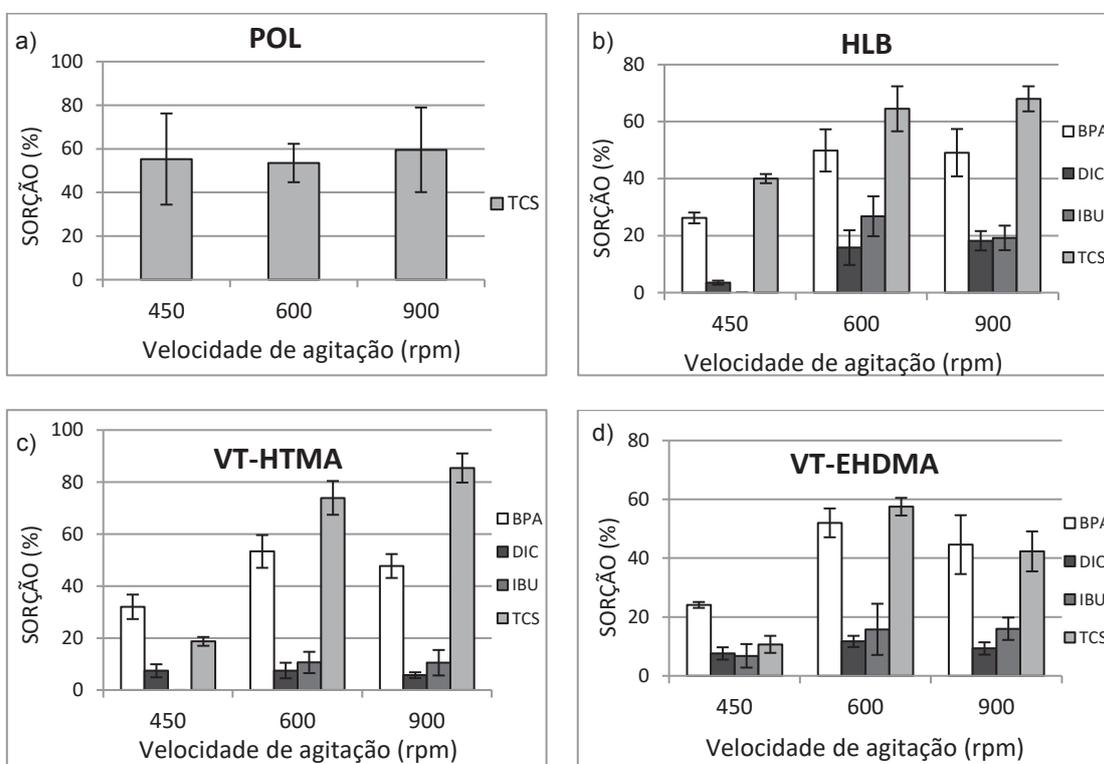
Alguns estudos na literatura apresentam melhores resultados de extração em 24 h para BPA, DCF e IBU (APARICIO et al., 2017), já Bratkowska *et al.* (2011) e Gilart et al. (2013) apresentaram um tempo menor, de 4 horas para extração de DIC e IBU. Também há relato na literatura da extração de IBU em 120 minutos (SUAZO et al., 2017). Silva e Nogueira (2008), no entanto, chegaram a um tempo de 60 minutos para extração de TCS. Porém, o tempo de 120 minutos obtido neste trabalho pode ser considerado bastante satisfatório, pois tempos muito longos tornam a técnica inviável do ponto de vista analítico. Deste modo, o tempo de extração de 120 minutos de agitação utilizando 50 mL de amostra foi selecionado para as etapas posteriores.

Os resultados apresentados também sugerem menor sorção em comparação com os experimentos em batelada, o que pode estar relacionado com as massas de sorventes e uma forma mais eficiente de contato entre as fases sorventes e os analitos. Para os experimentos em batelada, foi utilizada uma massa de 25 mg de fase sorvente em 10,0 mL de solução padrão dos analitos em concentração de 0,25 mg L⁻¹, enquanto que a massa de fase sorvente nas barras ficou compreendida entre 4 e 7 mg, em volumes maiores de solução padrão (25,0 a 100,0 mL) de mesma concentração. Apesar disso, outros fatores de otimização do processo de extração podem ainda proporcionar melhoria nos resultados de sorção, como velocidade de agitação, pH da amostra e força iônica (PRIETO et al., 2010; NOGUEIRA, 2015; APARICIO, et al., 2017; LEI et al., 2017), que serão apresentados nos tópicos a seguir.

5.7 ESTUDO DA VELOCIDADE DE AGITAÇÃO

A velocidade de extração é um parâmetro a ser controlado, uma vez que pode interferir na espessura da camada de fronteira entre a fase sorvente e o seio da solução (NOGUEIRA, 2012), afetando a cinética de extração, em conjunto com o tempo de equilíbrio, através da velocidade de transferência de massa dos analitos para a fase sorvente (NOGUEIRA, 2015). A velocidade de agitação foi estudada neste trabalho e os resultados são mostrados na Figura 20. Cabe informar que os valores abaixo descritos de 450, 600 e 900 rpm são estimativas, pois não há uma informação exata fornecida pelos fabricantes de agitadores magnéticos.

FIGURA 20 - AVALIAÇÃO DA VELOCIDADE DE AGITAÇÃO



FONTE: O autor (2019).

LEGENDA: sorções de estudo da velocidade a 450, 600 e 900 rpm para barras de a) POL, b) HLB, c) VT-HTMA e d) VT-EHDMA. Condições: Agitação de 50,0 mL de solução padrão mista dos analitos em concentração de $0,25 \text{ mg L}^{-1}$ por 2 h.

Para a barra POL (Figura 20a) não houve diferença significativa para a sorção de TCS nas velocidades testadas, no entanto, para as demais barras (HLB, VT-HTMA e VT-EHDMA), houve diferença significativa na sorção dos analitos para a velocidade de 450 rpm quando comparada às velocidades de 600 e 900 rpm. Como era de se esperar, uma velocidade mais baixa acarretou em um processo de sorção inferior dos analitos, enquanto que uma velocidade maior forneceu melhores resultados, pois há

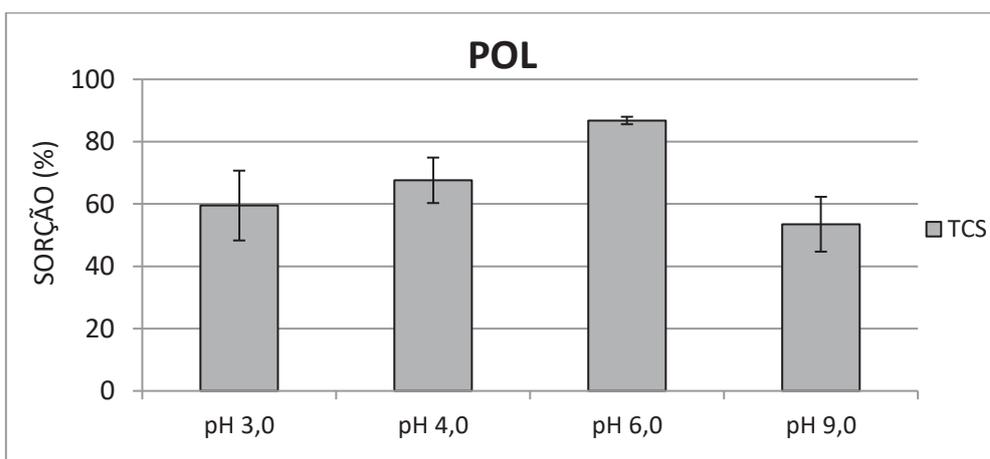
um aumento na taxa de transferência de massa (NOGUEIRA, 2015; APARICIO et al., 2017).

Não houve diferença significativa de sorção para as velocidades de 600 e 900 rpm, sendo então selecionada a velocidade de 600 rpm para as extrações subsequentes. Em alguns trabalhos são estudados valores de velocidades maiores que 900 rpm (SILVA & NOGUEIRA, 2008; BRATKOWSKA et al., 2011; GILART et al., 2013); no entanto, velocidades muito elevadas tem pouco efeito no processo de microextração (PRIETO et al., 2010), além de que, uma agitação muito rápida, pode causar danos à integridade da barra (NOGUEIRA, 2012) e pode promover movimentos instáveis da mesma (APARICIO et al., 2017). Como neste trabalho foi utilizado um suporte de agitação para as barras (Figuras 7 e 15), em decorrência das mesmas não possuírem um magneto, uma velocidade muito elevada também não é interessante, uma vez que em velocidades muito altas, o suporte fica mais instável dentro do frasco de extração.

5.8 ESTUDO DO pH

O estudo do pH é uma variável importante para otimização da extração por SBSE, pois a extração de analitos que se dissociam é fortemente dependente do pH (NOGUEIRA, 2015). Os resultados obtidos com a variação do pH da matriz de extração para a barra POL podem ser vistos na Figura 21.

FIGURA 21 - AVALIAÇÃO DA SORÇÃO COM VARIAÇÃO DO pH PARA A BARRA DE POL



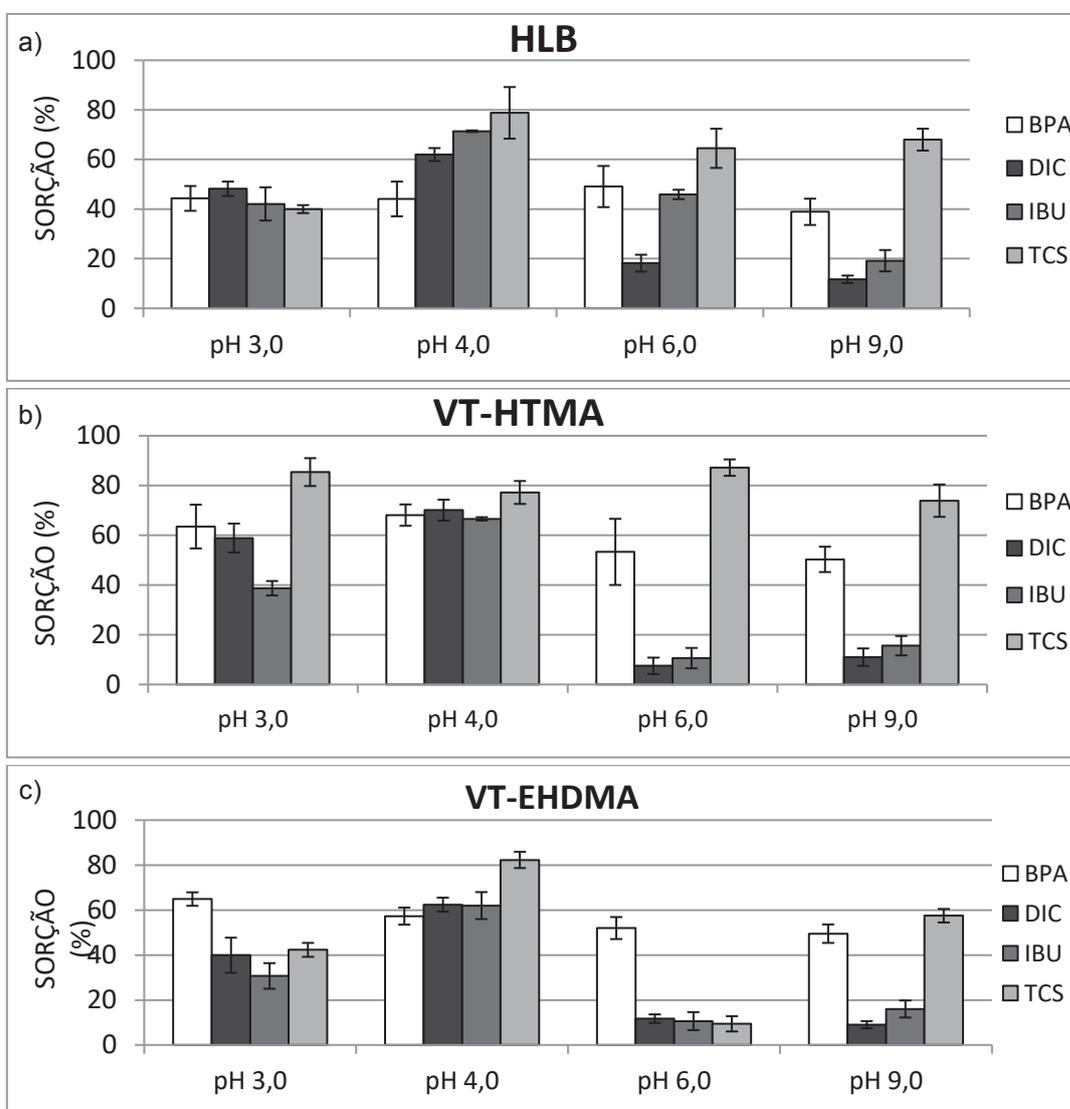
FONTE: O autor (2019).

LEGENDA: Condições: Agitação de 50,0 mL de solução padrão mista dos analitos em concentração de 0,25 mg L⁻¹ por 2 h a 600 rpm.

Os resultados da Figura 21 sugerem que a melhor extração de TCS para a barra POL ocorreu em pH 6,0, com sorções na faixa de 87%. Alguns estudos mostraram que para o TCS (pK_a 7,9), valores de pH entre ácido e neutro apresentam melhores resultados de recuperação (JACHERO et al., 2013; STOSKI et al., 2017), deste modo, para a barra POL, foi selecionado o pH 6,0, por apresentar melhor sorção quando comparado aos outros valores de pH.

Os resultados obtidos com a variação do pH da matriz de extração para as demais barras (HLB, VT-HTMA e VT-EHDMA) são apresentados na Figura 22.

FIGURA 22 - AVALIAÇÃO DA SORÇÃO COM VARIAÇÃO DO pH PARA AS BARRAS DE HLB, VT-HTMA E VT-EHDMA



FONTE: O autor (2019).

LEGENDA: Avaliação do valor de pH para barras de a) POL, b) HLB, c) VT-HTMA e d) VT-EHDMA. Condições: Agitação de 50,0 mL de solução padrão mista dos analitos em concentração de $0,25 \text{ mg L}^{-1}$ por 2 h a 600 rpm.

Para os analitos nas barras de HLB, VT-HTMA e VT-EHDMA, observou-se pelas Figuras 22 b), c) e d) que as melhores sorções foram obtidas em valores inferiores de pH (3,0 e 4,0), com ligeiro acréscimo na sorção em pH 4,0. Também pode-se observar que para os analitos DIC e IBU, a eficiência na sorção melhorou consideravelmente para pH de 3,0 e 4,0 quando comparado a pH 6,0 e 9,0, o que era esperado, considerando o caráter mais ácido desses dois compostos (pK_a 4,2 e 4,9 para o DIC e IBU, respectivamente). Isso pode ser explicado pelo fato de que o melhor pH para a extração é influenciado pelo pK_a do analito. No estudo de Bratkowska et al. (2011), foi observada uma diminuição na recuperação com o aumento do pH foi para analitos com pK_a menores que 8,3, no entanto, para compostos com pK_a acima desse valor, não houve alteração significativa, como também foi observado neste trabalho, pois para o BPA (pK_a 9,7) não houve diferença expressiva entre o pH 3,0 e o pH 9,0. Resultados similares foram obtidos por Aparicio et al. (2017), quando investigaram a variação da extração com faixas de pH entre 3,0 e 9,0, tendo sido obtidos melhores resultados de extração para compostos com pK_a abaixo de 4,5 (DIC e IBU, por exemplo), em pH 3,0. No estudo de Gilart et al. (2013), um ajuste no pH para 9,0 diminuiu a recuperação para alguns analitos como o DIC.

Deste modo, com base nos resultados obtidos, foi selecionado o pH 4,0 de extração para as barras HLB, VT-HTMA e VT-EHDMA, visto que esse valor de pH proporcionou resultados mais satisfatórios de sorção para os analitos, com valores entre 45,0% para o BPA (HLB) até 82,0% para o TCS (VT-EHDMA).

5.9 ESTUDO DA FORÇA IÔNICA

A força iônica é um parâmetro importante a ser otimizado em SBSE, pois a adição de um eletrólito favorece fenômenos de enriquecimento de compostos mais polares na fase sorvente. Isso ocorre devido ao fato de que a adição de um sal, como cloreto de sódio, por exemplo, diminui a solubilidade de compostos e força-os a migrarem para a fase PDMS, efeito conhecido como “*salting-out*”, sendo uma estratégia interessante para enriquecimento de compostos com $\log K_{ow} < 3$ (NOGUEIRA, 2015). No entanto, para compostos mais apolares ($\log K_{ow} > 3$), um processo de sorção pode ocorrer na parede do frasco de extração e aumento na viscosidade da amostra, podem diminuir a recuperação, fenômeno conhecido como “*oil-effect*” (CAMINO-SANCHEZ et al., 2014; DAVID et al., 2019).

Os resultados obtidos com a adição de NaCl (5% m/v) apresentaram um ligeiro aumento na sorção dos analitos, porém, observou-se a formação de um pouco de

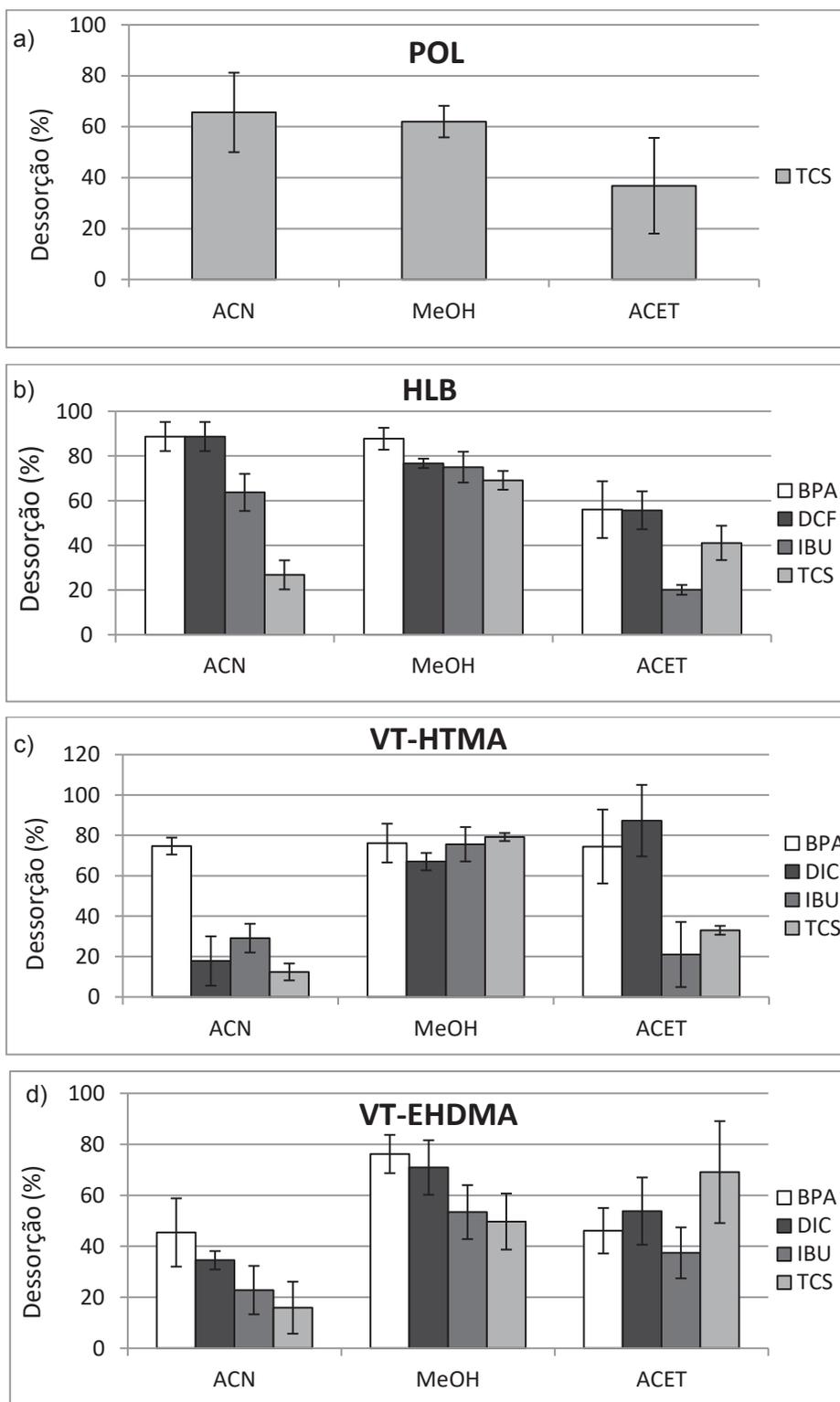
espuma no frasco de extração durante as agitações com as barras contendo as VT modificadas. Isso sugere que pode ter ocorrido uma substituição parcial do sal de alquil-amônio presente nesses sorventes, pelo sódio do NaCl (BATISTA, 2018). Esse aumento na sorção foi observado também para as barras contendo POL e HLB, no entanto, o aumento não foi significativo e optou-se por não realizar a adição de sal nas extrações para todas as fases estudadas, uma vez que os compostos estudados apresentam caráter mais apolar ($\log K_{ow} > 3$) e um aumento na força iônica pode não ser interessante (NOGUEIRA, 2012; DAVID et al., 2019), além do fato de que a adição do sal pode comprometer a integridade das barras contendo as fases de VT modificadas.

5.10 DESSORÇÃO

Experimentos de dessorção para escolha do solvente foram realizados (com auxílio de ultrassom) a fim de verificar os melhores resultados para os compostos estudados, uma vez que, altos valores de recuperação na dessorção garantem melhores resultados de fatores de enriquecimento dos analitos.

Os resultados comparativos frente aos solventes avaliados são apresentados na Figura 23. Para a fase POL, como discutido no subitem 5.4, apenas o TCS apresentou resultados de sorção, portanto, apenas para esse analito foram obtidos resultados de dessorção, uma vez que as outras espécies de interesse não foram sorvidas. Cabe informar que os percentuais de dessorção apresentados são relativos às massas de cada analito presentes nas barras de extração após o experimento de sorção.

FIGURA 23 - RESULTADOS DE DESSORÇÃO UTILIZANDO DIFERENTES SOLVENTES, APÓS O PROCESSO DE SORÇÃO DOS ANALITOS



FONTE: O autor (2019).

LEGENDA: Dessorções para as barras contendo fase sorvente a) POL, b) HLB, c) VT-HTMA e d) VT-EHDMA. Condições: 20 minutos de dessorção em ultrassom com 500 μ L de solvente.

Com base nos resultados obtidos, foi possível constatar que não houve diferença significativa entre os solventes ACN e MeOH para a dessorção do TCS na barra de POL (Figura 23a), com valores de dessorção próximos a 60% da massa inicialmente sorvida, sendo aplicado o teste F, com $F_{\text{calculado}} < F_{\text{tabelado}}$, para verificar a diferença estatística, onde o cálculo se baseia na razão entre a variância dos dois métodos (INMETRO, 2018). No entanto, para o solvente ACET, os resultados apresentaram estimativas de desvio padrão mais elevada e menor dessorção, não sendo o solvente mais indicado para dessorver o TCS da barra POL.

Para as demais barras, observou-se que o metanol apresentou melhores resultados de dessorção para os analitos, entre 70 e 80% para a barra contendo HLB (Figura 23b), entre 60 e 80% para a barra VT-HTMA (Figura 23c) e entre 50 e 80% para a barra VT-EHDMA (Figura 23d).

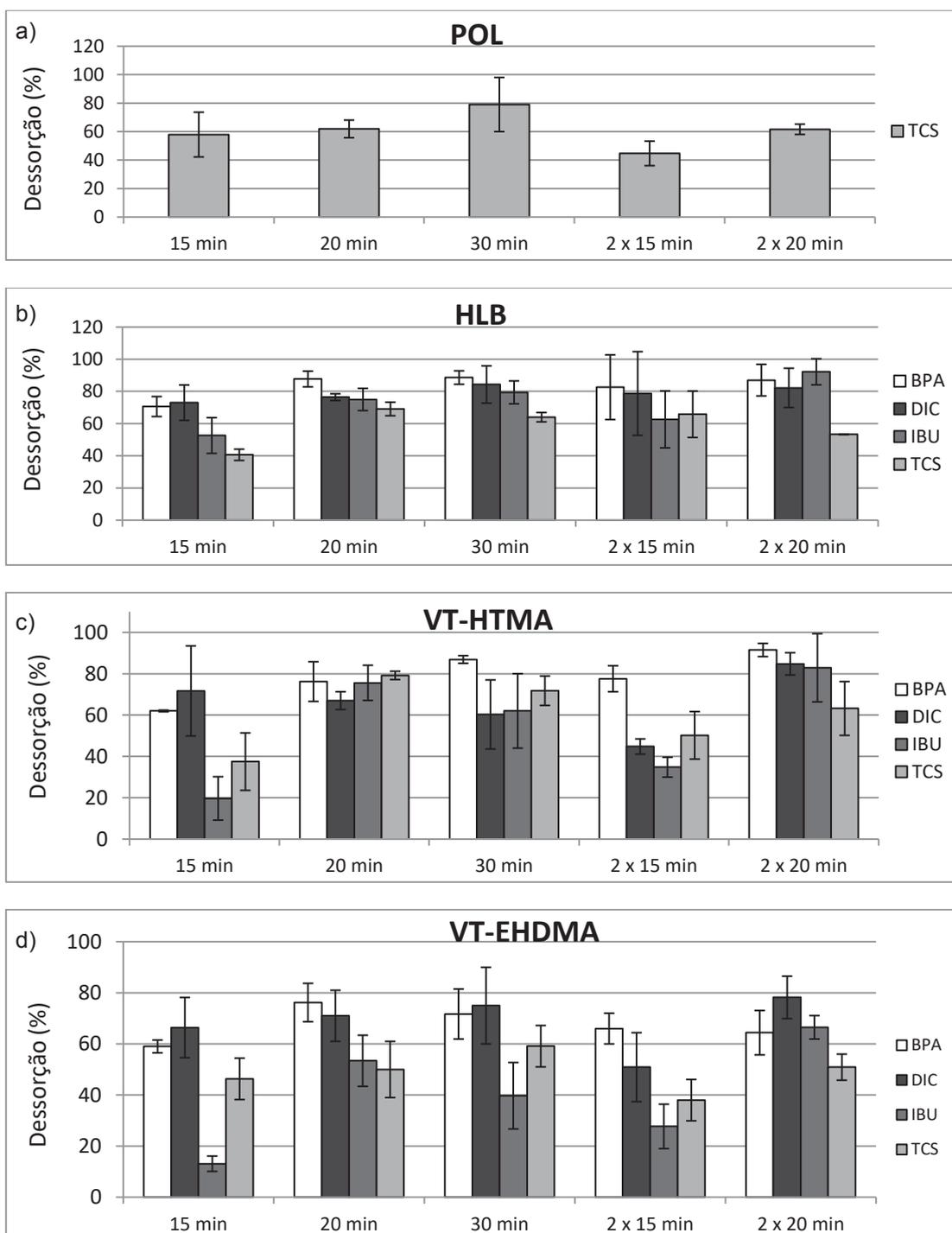
A ACN apresentou resultados adequados de dessorção para os analitos BPA, DIC e IBU na barra de HLB, entre 60 e 85% de dessorção. Como a fase móvel é formada por ACN e solução de ácido acético 1,0%, seria interessante do ponto de vista analítico, utilizar esse solvente, já que é recomendado que a amostra injetada seja diluída na fase móvel (NETO, 2009). Já a ACET, apresentou resultados de dessorção mais baixos quando comparados ao MeOH, além de desvios maiores. O uso da ACET seria interessante pelo fato de ser facilmente evaporada para a posterior ressolubilização dos analitos na fase móvel. Todavia, seu uso não apresentou resultados satisfatórios de dessorção, sendo então selecionado o solvente MeOH para dessorção dos analitos para todas as barras avaliadas.

O uso de MeOH como solvente na extração dos analitos também apresentou melhores resultados quando comparados a outros estudos. Aparicio et al. (2017) obtiveram melhores resultados para DIC e IBU, ao realizar a dessorção utilizando sonicação por 15 minutos com 0,5 mL de MeOH. Bratkowska et al. (2011) verificaram melhores recuperações ao realizar a dessorção com 5 mL de MeOH, sob agitação a 900 rpm por 15 minutos para DIC e IBU. No estudo de Silva e Nogueira (2008), foi relatado que o uso de ACN apresentou melhores resultados de dessorção para TCS, quando comparados com o MeOH nas condições ótimas; no entanto, os melhores resultados para ambos os analitos utilizando o MeOH no presente estudo, justifica o uso do mesmo.

São esperados melhores resultados de recuperação ao otimizar a etapa de dessorção, variando-se o solvente, proporções de solvente, ciclos de extração adicionais e tempo de dessorção (PRIETO et al., 2010; NOGUEIRA, 2015, LEI et al., 2017). Ao otimizar o processo de dessorção, busca-se o máximo de remoção dos analitos da barra, uma vez que visando a reutilização da mesma, em conjunto com o

procedimento de limpeza, evita-se assim a presença de efeitos de memória. Os resultados para a otimização da dessorção utilizando como solvente o MeOH, escolhido a partir dos resultados obtidos, podem ser vistos na Figura 24.

FIGURA 24 - RESULTADOS DE % DESSORÇÃO PARA TEMPO E CICLOS DE DESSORÇÃO EMPREGANDO METANOL COMO SOLVENTE



FONTE: O autor (2019).

LEGENDA: Dessorções para as barras contendo fase sorvente a) POL, b) HLB, c) VT-HTMA e d) VT-EHDMA. Condições: dessorção em ultrassom com 500 μ L de solvente MeOH.

De acordo com os resultados obtidos, pôde-se verificar que não houve diferença significativa entre os tempos de dessorção com sonicação de 20 e 30 minutos para todas as barras estudadas. No entanto, na Figura 24a, pode-se observar um ligeiro aumento na recuperação do TCS em 30 minutos, contudo, aplicando-se o teste estatístico (Teste F), verificou-se que não há diferença significativa entre os resultados (INMETRO, 2018). Em 15 minutos de dessorção, observou-se que não foi suficiente para recuperar os analitos frente aos demais tempos estudados. Os ciclos de dessorção não apresentaram diferença significativa de recuperação quando comparados ao melhor tempo de 20 minutos para as barras estudadas, no entanto, apresentaram desvios mais elevados, optando-se por selecionar o tempo de dessorção de 20 minutos utilizando metanol, em um único ciclo, que apresentou resultados de recuperação entre 60% para o TCS na barra POL e 85% para o BPA na barra de HLB. Os ciclos de dessorção conferem mais etapas ao processo e maior volume de solvente a ser utilizado, uma vez que são dois ciclos utilizando 500 µL de solvente cada. Deste modo, é preferível utilizar apenas um ciclo de dessorção, já que a adição de mais um ciclo não resultou em melhoria significativa na dessorção, conferindo apenas mais etapas e fontes de erros ao processo neste caso.

No estudo de Aparicio et al. (2017) foi apresentado um tempo de dessorção de 15 minutos para compostos como BPA, DIC e IBU utilizando barra de agitação comercial (PDMS Twister® e EG Silicone Twister®) e metanol como solvente, no entanto, o tempo de 20 minutos em ciclo único pode ser considerado promissor do ponto de vista analítico, uma vez que alguns métodos necessitam de mais de um ciclo, com tempos maiores de dessorção, como no trabalho de Si et al. (2016), no qual foram utilizados três ciclos de 30 minutos cada, na dessorção de ésteres de ácido ftálico utilizando SBSE. Gilart et al. (2013) utilizando a barra disponível comercialmente Acrylate Twister®, para extração de TCS e fármacos incluindo DIC, obtiveram melhores recuperações com 60 minutos de dessorção. Lei et al. (2017) observaram melhores resultados de recuperação de triazinas ao realizar a dessorção com 20 minutos de sonicação, sendo a limpeza realizada com ultrassom por 10 minutos com MeOH para reutilização. Deste modo, também foi realizada a limpeza para garantir que o excedente na barra seja removido adequadamente.

Não foram testados outros tipos de dessorção, como por exemplo, a dessorção por agitação (BRATKOWSKA et al., 2011; NOGUEIRA, 2015) uma vez que um maior volume de amostra seria requerido para recobrir de forma eficiente a barra e o suporte. O estudo de Bratkowska et al. (2011) também apresenta que não houve melhoria no processo de recuperação na extração de DIC e IBU ao utilizar mais de um ciclo de dessorção, sendo suficiente apenas um ciclo para uma dessorção eficiente.

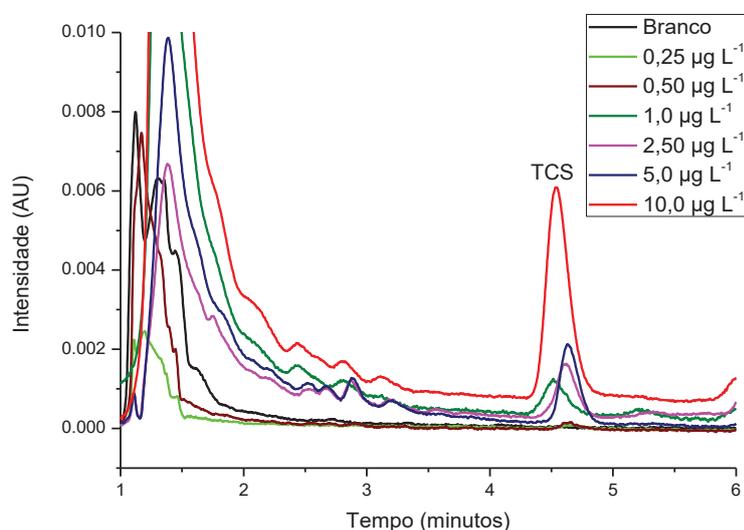
Como a dessorção líquida possui um fator limitante como a necessidade de evaporação ou troca de solvente antes da análise instrumental (NOGUEIRA, 2015), não foram realizados experimentos com volume maior de solvente. Gilart *et al.*, 2013 não verificaram melhoria na recuperação de DIC e TCS ao aumentar o volume de solvente usado na dessorção para a técnica de SBSE. Assim o volume de 500 μL de MeOH sob sonicação por 20 minutos foi considerado satisfatório para este trabalho.

5.11 AVALIAÇÃO DOS PARÂMETROS DE MÉRITO DO MÉTODO

Para avaliar os parâmetros de mérito do método otimizado, foram realizados experimentos para verificar a eficiência do mesmo frente à extração dos analitos utilizando as barras desenvolvidas.

A Figura 25 mostra os cromatogramas sobrepostos obtidos por LC-DAD, no modo por eluição isocrática para o TCS na barra de POL, utilizando as condições otimizadas de extração.

FIGURA 25 - CROMATOGRAMAS OBTIDOS PARA ELABORAÇÃO DA CURVA ANALÍTICA PARA POL



FONTE: O autor (2019).

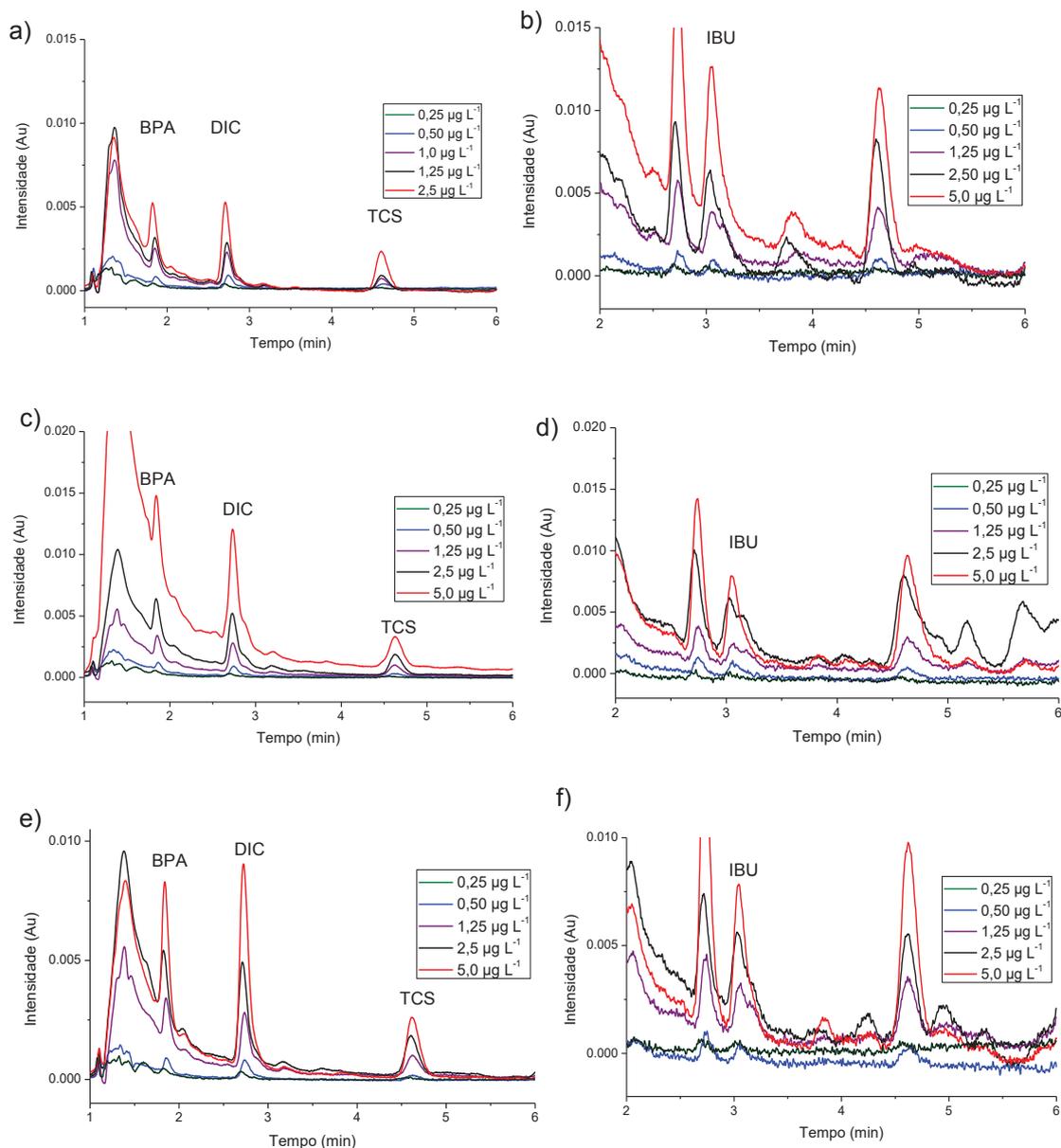
LEGENDA: Cromatogramas sobrepostos da curva analítica para TCS por SBSE com a barra POL, no intervalo de 0,25 a 10,0 $\mu\text{g L}^{-1}$ em 280 nm. Condições: volume de amostra: 50,0 mL; agitação por 2 h a 600 rpm; pH: 6,0; dessorção: sonicação por 20 min com 500 μL de MeOH, evaporado a 60 °C e ressolubilização em 250 μL de água ultrapura e fase móvel (1:1).

Na Figura 25, observa-se os picos de TCS sobrepostos próximos ao tempo de retenção de 4,65 minutos. Alguns picos pequenos foram identificados entre 2 e 3

minutos. Esses picos podem ser provenientes de compostos presentes na própria barra de POL, devido ao processo de concentração do analito. Apesar disso, não houve efeito de co-eluição com o TCS, pois os picos estão em tempos de retenção bem diferentes, não apresentando problemas no momento da integração dos picos.

As Figuras 26a a 26f apresentam os cromatogramas sobrepostos, os quais foram utilizados para a elaboração das curvas analíticas e foram obtidos por extração com as demais barras.

FIGURA 26 - CROMATOGRAMAS SOBREPOSTOS DA CURVA ANALÍTICA PARA HLB, VT-HTMA E VT-EHDMA



FONTE: O autor (2019).

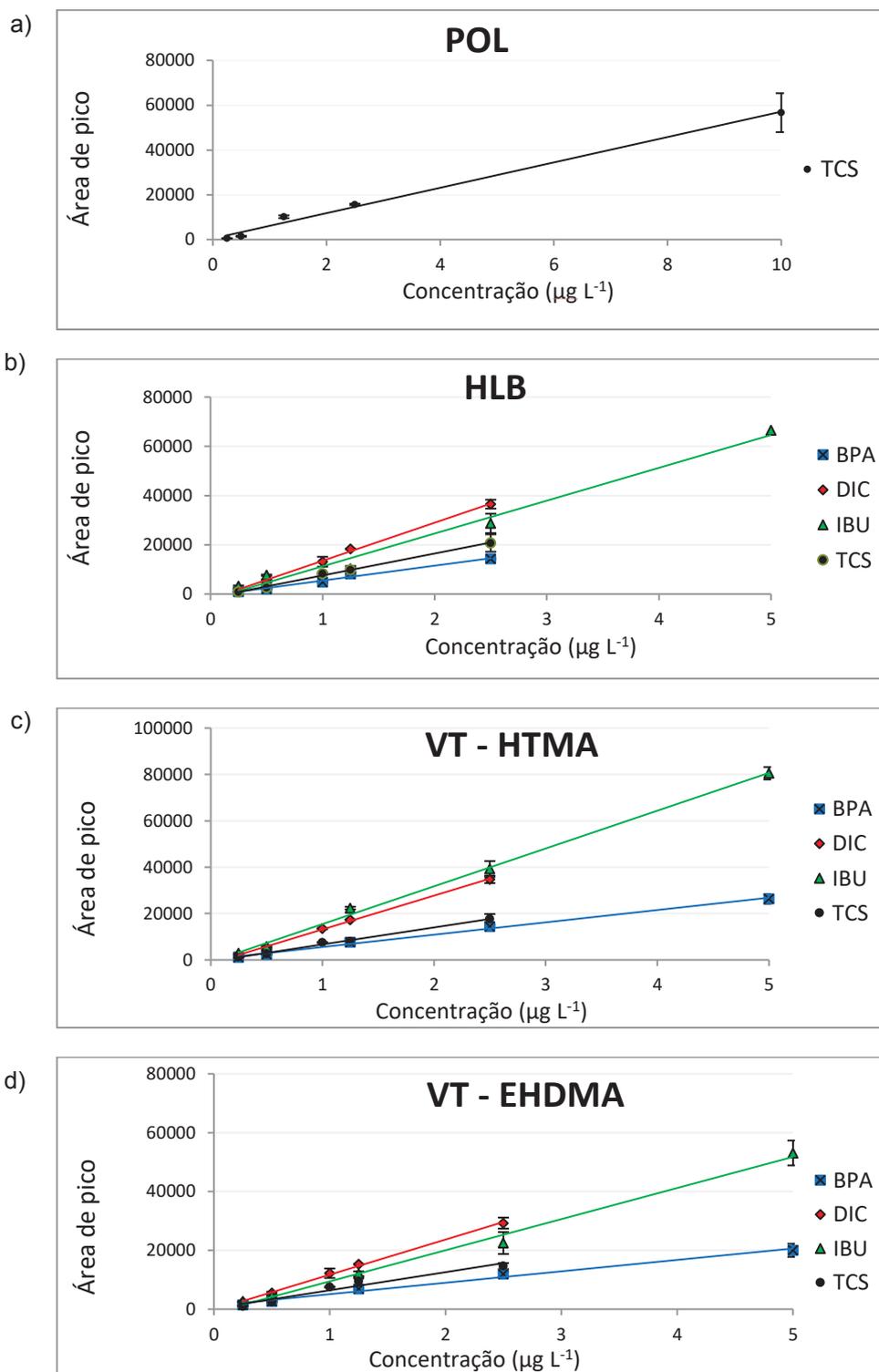
LEGENDA: Cromatogramas sobrepostos da curva analítica por SBSE com a barra HLB, no intervalo de a) 0,25 a 2,5 $\mu\text{g L}^{-1}$ em 280 nm e b) 0,25 a 5,0 $\mu\text{g L}^{-1}$ em 220 nm; com a barra VT-HTMA no intervalo de 0,25 a 5,0 $\mu\text{g L}^{-1}$ em c) 280 nm e d) 220 nm e com a barra VT-EHDMA no intervalo de 0,25 a 5,0 $\mu\text{g L}^{-1}$ em e) 280 nm e f) 220 nm. Condições: volume de amostra: 50,0 mL; agitação por 2 h a 600 rpm; pH: 4,0; dessorção: sonicação por 20 min com 500 μL de MeOH, evaporado a 60 °C e ressolubilização em 250 μL de água ultrapura e fase móvel (1:1).

É possível identificar com base nas Figuras 26a – 26f, a sobreposição dos picos nos tempos de retenção próximos de 1,83 para o BPA, 2,73 para o DIC, 4,65 para o TCS e 3,05 para o IBU (apenas em 220nm), com separações satisfatórias. No entanto, para os picos de BPA, foram constatadas limitações relacionadas com a

resolução. Apesar disso, foi possível realizar as integrações dos picos para obter a área de cada um e a elaboração das curvas analíticas apresentadas na Figura 25, mesmo para as menores concentrações investigadas.

A linearidade foi avaliada através da construção de curvas analíticas obtidas pela extração dos analitos via técnica de SBSE otimizada, sendo as mesmas apresentadas na Figura 27.

FIGURA 27 - CURVAS ANALÍTICAS OBTIDAS POR SBSE PARA AS BARRAS POL, HLB, VT-HTMA E VT-EHDMA



FONTE: O autor (2019)

LEGENDA: Curvas analíticas obtidas por extração com barras a) POL: no intervalo de 0,25 a 10,0 $\mu\text{g L}^{-1}$ e b) HLB, c) VT-HTMA e D) VT-EHDMA no intervalo de 0,25 a 5,0 $\mu\text{g L}^{-1}$. As barras correspondem às estimativas de desvios padrão de triplicatas. Condições: volume de amostra: 50,0 mL; agitação por 2 h a 600 rpm; pH: 6,0 (POL) e 4,0 (HLB, VT-HTMA E VT-EHDMA); dessorção: sonicação por 20 min com 500 μL de MeOH, evaporado a 60 °C e ressolubilização em 250 μL de água ultrapura e fase móvel (1:1).

A Tabela 4 apresenta as equações das curvas e os parâmetros de mérito obtidos através da construção das curvas analíticas.

TABELA 4 - PARÂMETROS DE MÉRITO RELATIVOS ÀS CURVAS ANALÍTICAS DO MÉTODO OTIMIZADO (CONCENTRAÇÃO EM $\mu\text{g L}^{-1}$)

Barra	Analito	Equação da curva analítica	R ²	RSD (%)	Faixa Linear ($\mu\text{g L}^{-1}$)	LOQ ($\mu\text{g L}^{-1}$)	LOD ($\mu\text{g L}^{-1}$)
POL	TCS	$A_p = 5663c + 483$	0,9930	19,8 ⁽¹⁾	0,25 – 2,50	0,94	0,28
HLB	BPA	$A_p = 6065c - 546$	0,9820	14,2 ⁽¹⁾	0,25 – 2,50	0,26	0,08
	DIC	$A_p = 15481c - 1968$	0,9980	15,2 ⁽²⁾	0,25 – 2,50	0,57	0,17
	IBU	$A_p = 13327c - 2046$	0,9840	10,2 ⁽¹⁾	0,25 – 5,00	0,19	0,06
	TCS	$A_p = 8911,9c - 1339$	0,9940	17,0 ⁽³⁾	0,25 – 2,50	0,98	0,30
VT-HTMA	BPA	$A_p = 5319c + 244$	0,9950	14,5 ⁽⁴⁾	0,25 – 5,00	0,38	0,12
	DIC	$A_p = 14597c - 1458$	0,9980	11,1 ⁽⁵⁾	0,25 – 2,50	0,35	0,11
	IBU	$A_p = 16306c - 854$	0,9970	9,9 ⁽¹⁾	0,25 – 5,00	0,36	0,11
	TCS	$A_p = 7330c - 658$	0,9930	12,3 ⁽³⁾	0,25 – 2,50	0,71	0,21
VT-EHDMA	BPA	$A_p = 3882c + 1209$	0,9870	11,3 ⁽⁶⁾	0,25 – 5,00	0,57	0,17
	DIC	$A_p = 11945c - 235$	0,9970	13,2 ⁽²⁾	0,25 – 2,50	0,46	0,14
	IBU	$A_p = 10402c + 2316$	0,9600	16,6 ⁽⁴⁾	0,25 – 5,00	1,09	0,33
	TCS	$A_p = 6154c + 257$	0,9480	16,9 ⁽⁴⁾	0,25 – 2,50	0,56	0,17

Fonte: O autor (2019).

Legenda: ⁽¹⁾ 0,25 $\mu\text{g L}^{-1}$; ⁽²⁾ 1,00 $\mu\text{g L}^{-1}$; ⁽³⁾ 2,5 $\mu\text{g L}^{-1}$; ⁽⁴⁾ 1,25 $\mu\text{g L}^{-1}$; ⁽⁵⁾ 0,50 $\mu\text{g L}^{-1}$; ⁽⁶⁾ 5,00 $\mu\text{g L}^{-1}$.

As curvas analíticas apresentaram valores de R² entre 0,9480 e 0,9980. Em geral, dados da literatura apresentam valores de coeficiente de determinação acima de 0,99 (GILART et al., 2013; GHANI et al., 2016; HUANG et al., 2018). Apesar disso, devido à grande complexidade de todo o processo de extração e quantificação, mesmo os maiores valores de R² poderiam ser considerados adequados. Os valores de RSD não passaram de 19,8%, o que também é aceitável, uma vez que diferentes barras de extração foram utilizadas com diferentes agitadores magnéticos. Uma comparação entre os parâmetros de mérito apresentados na Tabela 3 (subitem 5.1.1) e a Tabela 4, evidenciou um ganho muito expressivo nos valores de LOD que passaram de 1,0 a 44,9 $\mu\text{g L}^{-1}$, para valores entre 0,06 até 0,33 $\mu\text{g L}^{-1}$, indicando um resultado muito atrativo para o método proposto.

Também foi possível determinar os fatores de enriquecimento para os analitos nas barras após a extração. Como o volume inicial de amostra foi de 50,0 mL e após o processo de concentração o volume final foi de 0,25 mL, isso proporciona um fator de enriquecimento teórico de 200 vezes. No entanto, devido ao processo de sorção dos analitos não ser exaustivo, e as recuperações não alcançarem 100% na etapa de dessorção, os fatores de enriquecimento real foram determinados. Para tal, foi relacionada a concentração real obtida após a aplicação do método de concentração com fortificação de água ultra pura em duas concentrações diferentes (0,25 e 2,50 μg

L⁻¹) com a concentração teórica esperada (com fator teórico de 200 vezes), e os resultados estão apresentados na Tabela 5.

TABELA 5 - FATORES DE ENRIQUECIMENTO REAIS

Barra	Analito	Fator de enriquecimento	
		0,25 µg L ⁻¹	2,50 µg L ⁻¹
POL	TCS	133	137
HLB	BPA	75	133
	DIC	85	145
	IBU	115	154
	TCS	146	195
VT-HTMA	BPA	94	124
	DIC	89	138
	IBU	170	152
	TCS	179	167
VT-EHDMA	BPA	117	102
	DIC	97	116
	IBU	98	132
	TCS	174	140

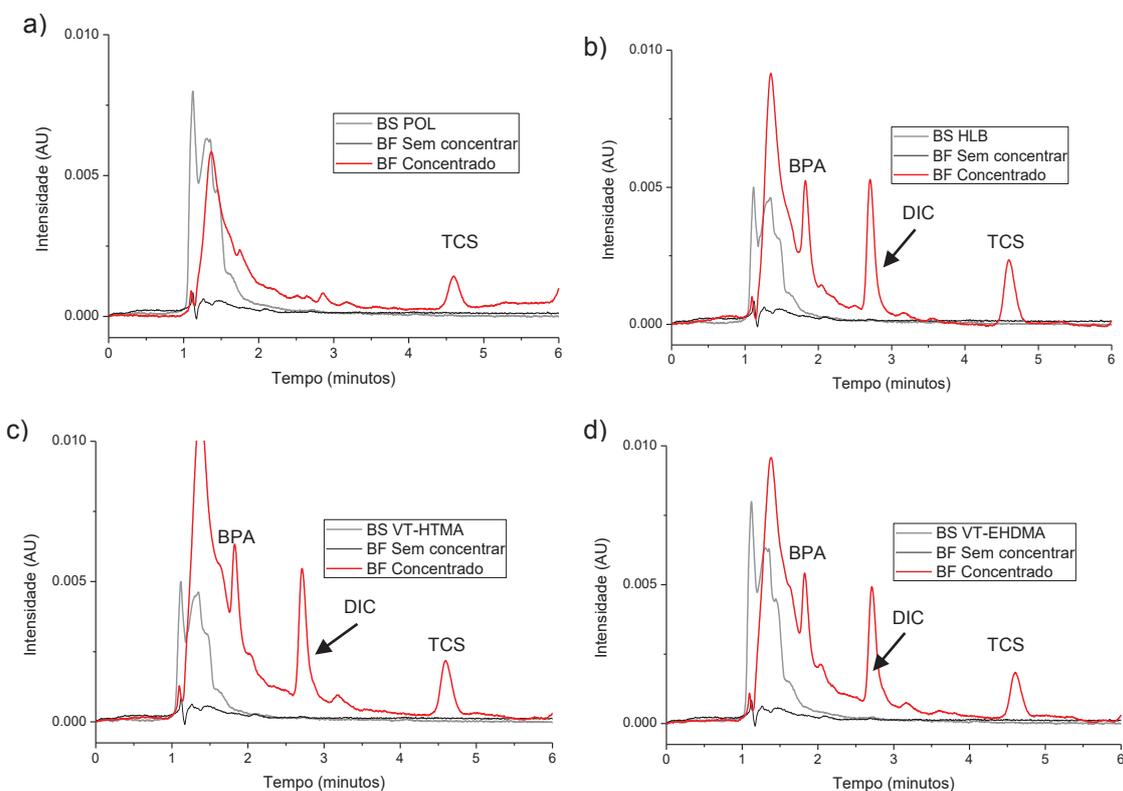
FONTE: O autor (2019).

Os fatores de enriquecimento reais variaram de 133 a 137 vezes com a barra POL para o analito TCS. Já para a barra de HLB os fatores variaram de 75 (BPA) para até 195 vezes no caso do TCS. Para a barra VT-HTMA, os valores variaram entre 89 e 179 vezes para o DIC e TCS respectivamente. No caso da barra VT-EHDMA, os valores de enriquecimento foram de 97 até 174 vezes para o DIC e TCS, respectivamente. Esses valores podem ser considerados bastante satisfatórios frente ao enriquecimento teórico de 200 vezes, com alguns valores muito próximos, como observado para o TCS na barra de HLB, com valores de enriquecimento de 195 vezes para a concentração de 2,50 µg L⁻¹. Em alguns trabalhos utilizando a técnica de SBSE, foram obtidos valores entre 56,7 e 80,9 (HU et al., 2013), 30 e 49 (GHANI et al., 2016). Huang et al. (2018) obtiveram fatores de enriquecimento entre 101 e 834 vezes, utilizando a técnica de SBSE com revestimento alternativo de ciclododecano para determinação de pesticidas. Seu fator teórico seria de um pouco mais de 3000 vezes (concentração de 10,0 mL de amostra para volume final após a extração de 3 µL). Cabe salientar que esses autores conseguiram atingir fatores de enriquecimento altamente satisfatórios, em virtude de a técnica empregada ter sido GC, com sistema de detecção por captura de elétrons, que apresenta valores de LOD usualmente muito baixos para compostos clorados. Por outro lado, no presente trabalho, foi empregada a técnica de LC-DAD, com valores de LOD relativamente elevados; além disso, há uma limitação no volume final para poder efetuar a dessorção dos analitos, e por isso

o menor volume possível foi de 250 μL , o que limita obter fatores de enriquecimento muito elevados.

Outro ponto a ser considerado com relação às barras e ao método otimizado de concentração, é que não foi detectado efeito de memória após limpeza das barras. A Figura 28 mostra os cromatogramas sobrepostos (considerando o comprimento de onda de 280 nm) para as barras após sorção como prova em branco, utilizando água ultrapura para a extração, bem como a sobreposição com amostra de água ultrapura fortificada com e sem concentração (ou seja, injeção direta para este último), para demonstrar a importância da concentração das amostras na determinação dos analitos em baixas concentrações.

FIGURA 28 - CROMATOGRAMAS SOBREPOSTOS DAS PROVAS EM BRANCO DE SORÇÃO E FORTIFICADAS COM E SEM CONCENTRAÇÃO PARA AS BARRAS EM 280 nm



FONTE: O autor (2019).

LEGENDA: Cromatogramas em 280 nm sobrepostos para as barras a) POL, b) HLB, c) VT-HTMA e d) VT-EHDMA, onde, BS: Prova em branco de sorção; BF Sem concentrar: prova em branco fortificada com $2,50 \mu\text{g L}^{-1}$ de solução padrão mista dos analitos por injeção direta e BF Concentrado: prova em branco fortificada com $2,50 \mu\text{g L}^{-1}$ de solução padrão mista dos analitos após concentração pelo método otimizado via SBSE.

Com base na Figura 28 é possível verificar que não foram identificados picos relevantes nos tempos de retenção para os analitos nas provas em branco, bem como a diferença entre o padrão de $2,50 \mu\text{g L}^{-1}$ por injeção direta e por injeção do extrato

após concentrar. É possível verificar que sem a concentração dos analitos através do método com as barras de agitação desenvolvidas, não seria possível efetuar a quantificação dos mesmos.

5.12 APLICAÇÃO DO MÉTODO COM AMOSTRAS REAIS

O método de extração otimizado utilizando as barras de sorção desenvolvidas (POL, HLB, VT-HTMA e VT-EHDMA) foi aplicado à amostras de água de torneira (AT) e amostras de águas naturais de rio e lago (AM1 e AM2, respectivamente), para verificar o desempenho do método frente a matrizes mais complexas. Na Tabela 6 são apresentados os valores de pH e condutividade das amostras, sendo que para as três amostras a temperatura no momento de coleta foi de 25 °C.

TABELA 6 - DADOS DAS AMOSTRAS COLETADAS

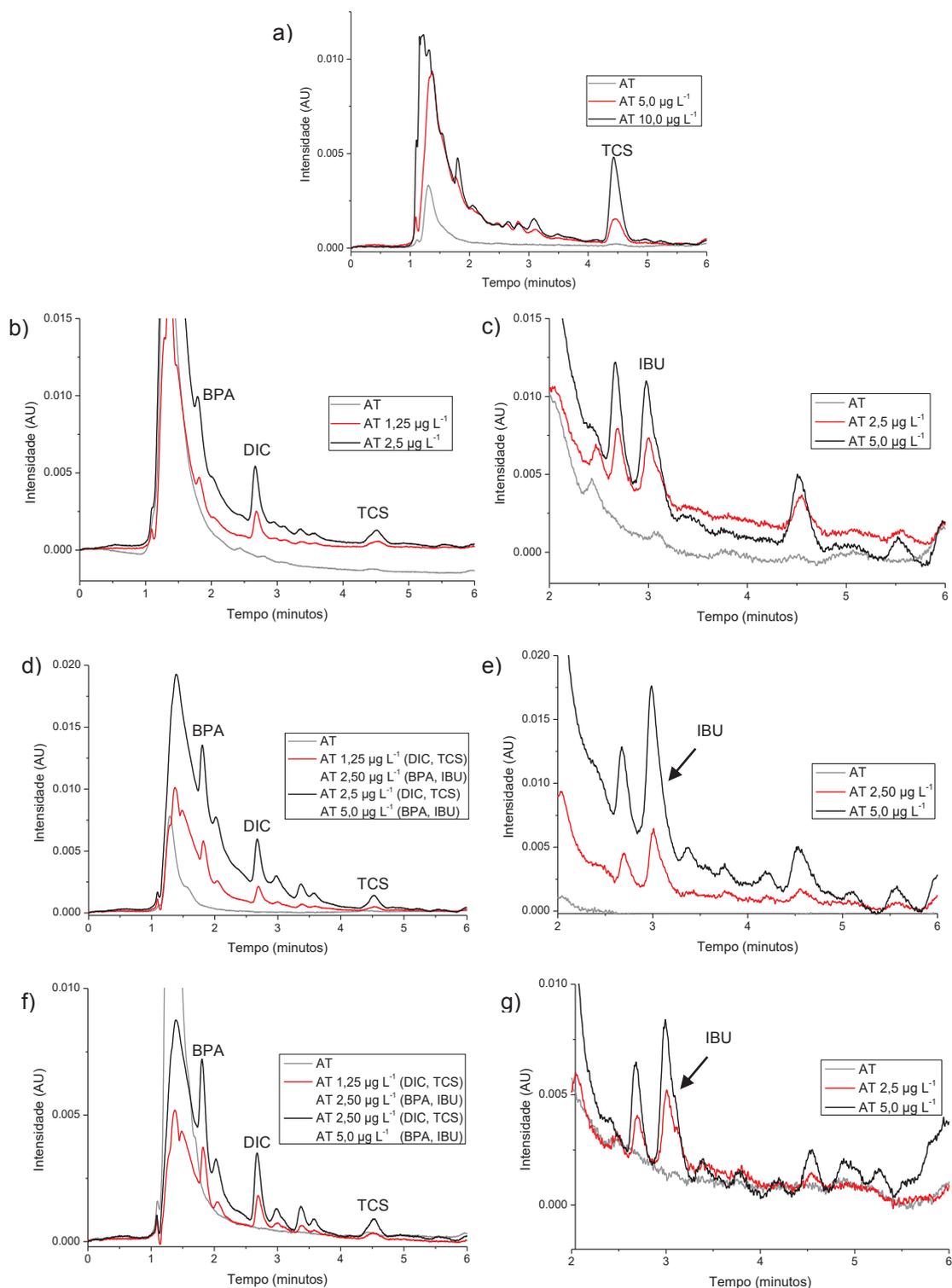
Amostra	Local	Classificação	pH	Condutividade ($\mu\text{S cm}^{-1}$)
AT	São Jose dos Pinhais - Residência	Água de torneira	7,3	51,9
AM1	Curitiba – Parque São Lourenço	Água de Rio	7,6	134,1
AM2	Curitiba – Parque Tanguá	Água de lago	8,2	82,6

FONTE: O autor (2019).

Após filtração, as amostras de águas naturais apresentaram aspecto límpido com coloração levemente amarelada, já a amostra de água de torneira possuía aspecto límpido e incolor.

Os cromatogramas obtidos para a recuperação dos analitos após fortificação com solução padrão mista dos analitos, em concentrações que variaram entre 1,25 a 10,0 $\mu\text{g L}^{-1}$, aplicados ao método de concentração são apresentados nas Figuras 29, 30 e 31.

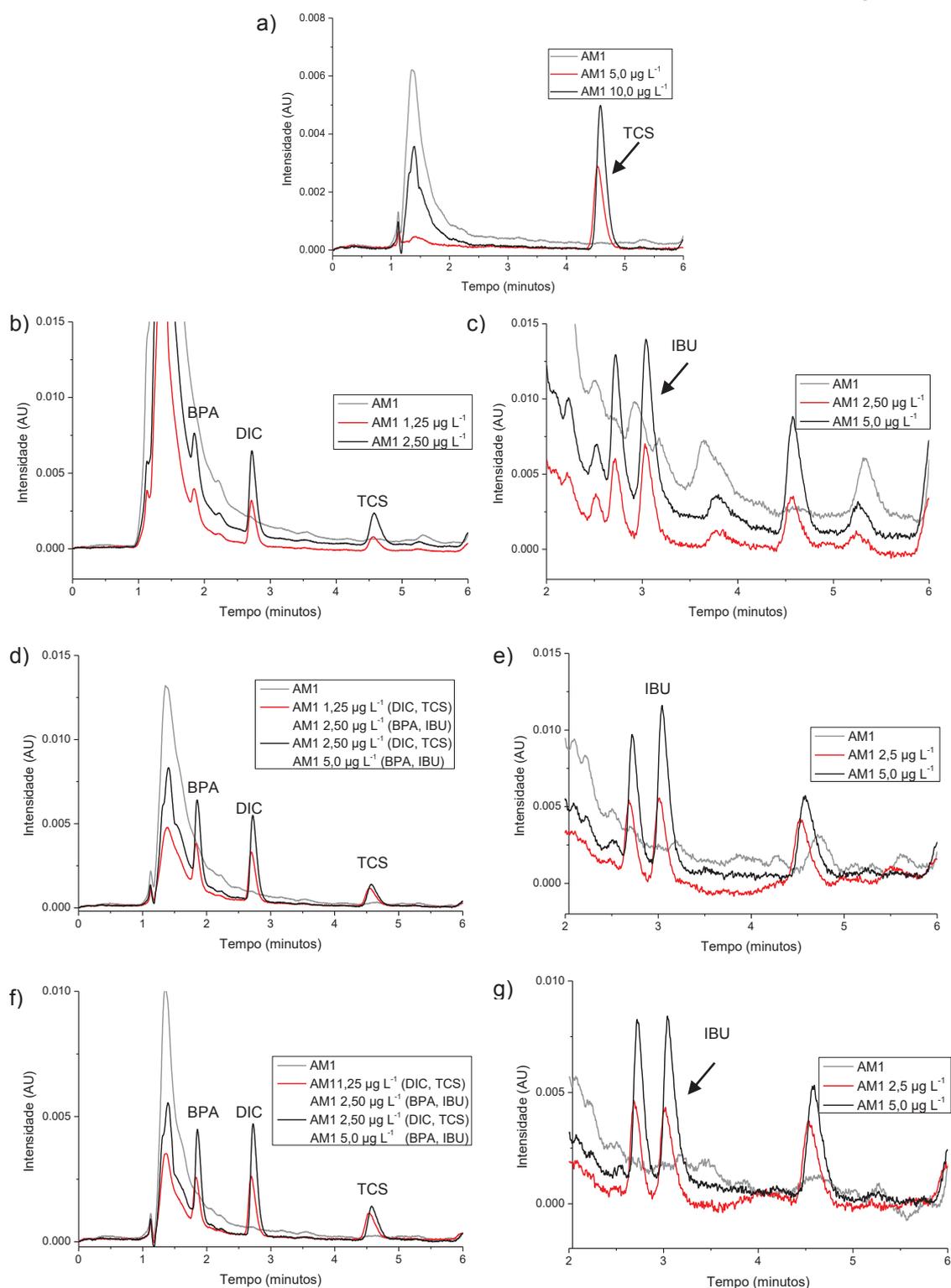
FIGURA 29 - CROMATOGRAMAS SOBREPOSTOS DE FORTIFICAÇÃO DE ÁGUA DE TORNEIRA OBTIDOS POR EXTRATO CONCENTRADO SEM FORTIFICAR E COM FORTIFICAÇÃO



FONTE: O autor (2019).

LEGENDA: Cromatogramas sobrepostos das amostras de água da torneira para as barras: a) POL (280 nm), HLB em b) 280 nm e c) 220 nm; VT-HTMA em d) 280 nm e e) 220 nm; VT-EHDMA em f) 280 nm e g) 220 nm. Condições: volume de amostra: 50,0 mL; agitação por 2 h a 600 rpm; pH: 6,0 (POL), pH 4,0 (HLB, VT-HTMA e VT-EHDMA); dessorção: sonicação por 20 min com 500 µL de MeOH, evaporado a 60 °C e ressolubilização em 250 µL de água ultrapura e fase móvel (1:1).

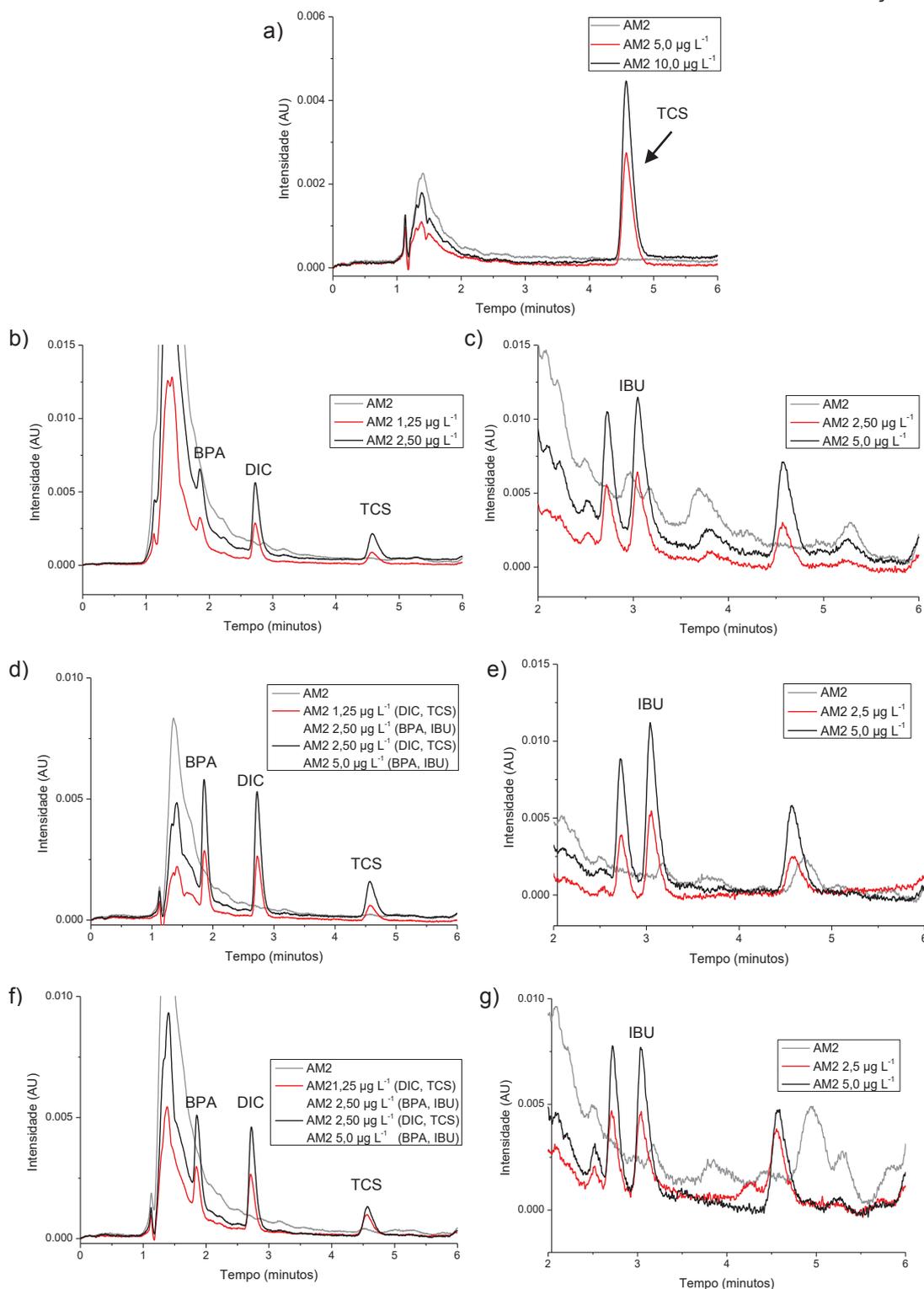
FIGURA 30 - CROMATOGRAMAS SOBREPOSTOS DE FORTIFICAÇÃO DE ÁGUA DE RIO OBTIDOS POR EXTRATO CONCENTRADO SEM FORTIFICAR E COM FORTIFICAÇÃO



FONTE: O autor (2019).

LEGENDA: Cromatogramas sobrepostos das amostras de água de rio para as barras: a) POL (280 nm), HLB em b) 280 nm e c) 220 nm; VT-HTMA em d) 280 nm e e) 220 nm; VT-EHDMA em f) 280 nm e g) 220 nm. Condições: volume de amostra: 50,0 mL; agitação por 2 h a 600 rpm; pH: 6,0 (POL), pH 4,0 (HLB, VT-HTMA e VT-EHDMA); dessorção: sonicação por 20 min com 500 μL de MeOH, evaporado a 60 $^{\circ}\text{C}$ e ressolubilização em 250 μL de água ultrapura e fase móvel (1:1).

FIGURA 31 - CROMATOGRAMAS SOBREPOSTOS DE FORTIFICAÇÃO DE ÁGUA DE LAGO OBTIDOS POR EXTRATO CONCENTRADO SEM FORTIFICAR E COM FORTIFICAÇÃO



FONTE: O autor (2019).

LEGENDA: Cromatogramas sobrepostos das amostras de água de lago para as barras: a) POL (280 nm), HLB em b) 280 nm e c) 220 nm; VT-HTMA em d) 280 nm e e) 220 nm; VT-EHDMA em f) 280 nm e g) 220 nm. Condições: volume de amostra: 50,0 mL; agitação por 2 h a 600 rpm; pH: 6,0 (POL), pH 4,0 (HLB, VT-HTMA e VT-EHDMA); dessorção: sonicação por 20 min com 500 μL de MeOH, evaporado a 60 °C e ressolubilização em 250 μL de água ultrapura e fase móvel (1:1).

Considerando as Figuras 29, 30 e 31, é possível verificar os cromatogramas obtidos para os extratos das amostras não fortificadas AT, AM1 e AM2 e também fortificadas, com soluções padrão mista dos analitos em concentrações intermediárias e finais das curvas analíticas para cada barra estudada. Não foi possível quantificar os analitos dos extratos concentrados na concentração inicial das curvas analíticas, deste modo, os resultados não foram apresentados. Mesmo as amostras sem fortificação não tendo apresentado indícios de sinais para os analitos, pode-se inferir que a matriz pode estar influenciando na determinação dos analitos em baixas concentrações.

É possível também verificar que os picos referentes ao BPA apresentaram algumas distorções, no entanto, foi possível realizar a integração manual e obter os valores de recuperação, da mesma forma que as curvas analíticas do método de concentração.

Os valores de recuperação após aplicação do método de extração por SBSE com fortificação das amostras são apresentados na Tabela 7. Três valores de concentração foram empregados para efetuar a fortificação para as três amostras, no entanto, apenas os valores intermediários e finais da curva são apresentados, uma vez que as fortificações no nível inferior da curva analítica não apresentaram resultados conclusivos, o que provavelmente esteja relacionado com efeitos de matriz das amostras.

TABELA 7 - RESULTADOS DAS RECUPERAÇÕES (%) DO MÉTODO APLICADO COM AMOSTRAS DE ÁGUAS

Barra	Analito	Amostra	Recuperações (%)				
			5,0 µg L ⁻¹	RSD (%)	10,0 µg L ⁻¹	RSD (%)	
POL	TCS	AT	57,1	4,3	87,6	6,6	
		AM1	114,2	6,4	100,9	5,6	
		AM2	96,6	11,6	87,4	14,2	
			1,25 µg L ⁻¹	RSD (%)	2,50 µg L ⁻¹	RSD (%)	
HLB	BPA	AT	66,9	4,9	64,3	0,7	
		AM1	89,7	5,4	87,4	6,2	
		AM2	93,2	7,6	93,0	10,7	
				1,25 µg L ⁻¹	RSD (%)	2,50 µg L ⁻¹	RSD (%)
	DIC	AT	77,1	11,3	80,8	12,8	
		AM1	111,8	2,4	101,4	3,3	
		AM2	114,3	13,0	101,0	10,3	
				2,50 µg L ⁻¹	RSD (%)	5,0 µg L ⁻¹	RSD (%)
	IBU	AT	110,4	4,4	111,4	3,9	
		AM1	134,9	3,0	129,5	3,3	
		AM2	103,1	20,0	118,4	1,7	
				1,25 µg L ⁻¹	RSD (%)	2,50 µg L ⁻¹	RSD (%)
TCS	AT	53,2	2,3	86,7	0,5		
	AM1	97,7	5,5	98,1	11,4		
	AM2	102,2	4,1	93,1	5,6		
			2,50 µg L ⁻¹	RSD (%)	5,0 µg L ⁻¹	RSD (%)	
VT-HTMA	BPA	AT	77,7	19,6	62,6	0,5	
		AM1	100,6	3,5	90,9	3,8	
		AM2	114,5	11,4	97,6	1,5	
				1,25 µg L ⁻¹	RSD (%)	2,50 µg L ⁻¹	RSD (%)
	DIC	AT	70,4	15,3	70,9	2,9	
		AM1	128,3	1,7	99,1	5,0	
		AM2	125,3	15,9	104,4	4,6	
				2,50 µg L ⁻¹	RSD (%)	5,0 µg L ⁻¹	RSD (%)
	IBU	AT	97,0	15,9	104,4	1,6	
		AM1	102,2	17,3	93,2	5,6	
		AM2	105,8	18,6	101,4	4,9	
				1,25 µg L ⁻¹	RSD (%)	2,50 µg L ⁻¹	RSD (%)
TCS	AT	65,0	11,9	62,7	7,1		
	AM1	102,2	2,9	79,4	5,1		
	AM2	106,4	8,8	86,4	6,1		
			2,50 µg L ⁻¹	RSD (%)	5,0 µg L ⁻¹	RSD (%)	
VT-EHDMA	BPA	AT	80,1	9,4	89,8	1,2	
		AM1	97,6	1,7	91,6	0,9	
		AM2	87,3	5,1	82,9	0,4	
				1,25 µg L ⁻¹	RSD (%)	2,50 µg L ⁻¹	RSD (%)
	DIC	AT	56,9	12,7	64,9	3,7	
		AM1	127,4	6,3	100,4	4,6	
		AM2	112,5	8,7	96,3	8,3	
				2,50 µg L ⁻¹	RSD (%)	5,0 µg L ⁻¹	RSD (%)
	IBU	AT	AT: 104,3	7,7	AT: 124,4	3,8	
		AM1	AM1: 102,2	4,2	AM1: 88,6	10,8	
		AM2	AM2: 84,0	2,7	AM2: 92,1	8,0	
				1,25 µg L ⁻¹	RSD (%)	2,50 µg L ⁻¹	RSD (%)
TCS	AT	AT: 41,9	10,7	AT: 56,5	1,0		
	AM1	AM1: 118,2	11,2	AM1: 86,5	11,0		
	AM2	AM2: 90,1	7,8	AM2: 86,3	3,6		

FONTE: O autor (2019).

Os valores de recuperação obtidos na aplicação do método por SBSE variaram de 41,9% para o TCS na barra VT-EHDMA (amostra AT) até 128,3% para o DIC na barra VT-HTMA (amostra AM1), com valores de RSD que variaram entre 0,4 e 20,0 %.

Para a amostra AT, foi possível verificar baixos valores de recuperação, para a maioria dos casos, chegando até 41,9% enquanto que para as demais amostras (AM1 e AM2), foram constatados resultados mais satisfatórios e próximos de 100%.

De modo geral, as recuperações para amostras de AT foram mais baixas quando comparadas às amostras de água de rio e de lago, exceto para o IBU, sendo verificados valores de recuperação entre 41,9 e 110,4%. Os baixos valores de recuperação para essa amostra podem ser atribuídos ao efeito de matriz. Amostras de água de torneira possuem adição de cloro, que é usado em redes de tubulação para controlar o crescimento microbiano (CROOK & SURAMPALLI, 1996), o que pode ter causado interferência da recuperação dos analitos, pois o cloro, como oxidante de matéria orgânica, pode ter ocasionado perdas dos analitos nas extrações. O TCS, por exemplo, pode reagir com o cloro residual presente na água da torneira, gerando derivados de TCS clorados (BUTH et al., 2009). Stoski et al. (2017) também obtiveram valores menores de recuperação para TCS quando foi aplicado o método em amostra de água de torneira, atribuindo a baixa recuperação à presença de cloro.

Mesmo sendo possível a recuperação dos analitos frente a aplicação em amostras naturais, é possível verificar que houve uma dependência da recuperação em função da matriz das amostras, uma vez que em concentrações mais baixas ($0,5 \mu\text{g L}^{-1}$) não foi possível quantificar os analitos. Mais estudos precisariam ser realizados a fim de minimizar os efeitos de matriz, para garantir melhor seletividade e sensibilidade do método, como por exemplo, o uso de padrão interno ou de adição de padrão, ou ainda a técnica de sobreposição de matriz.

Apesar das limitações constatadas em especial para a amostra AT, e para as menores concentrações de fortificação, pode-se inferir que o método miniaturizado de extração apresentou um desempenho altamente satisfatório, não apenas em termos dos parâmetros de mérito observados anteriormente, como também para a aplicação com as amostras AM1 e AM2. Com base nos resultados apresentados na Tabela 7, fica evidenciada a adequada performance das fases de VT modificadas, que demonstraram resultados comparáveis em termos de recuperação e de RSD, em relação à fase comercial HLB; contudo, com menor custo, em especial em comparação com as barras de extração disponíveis comercialmente.

Na Tabela 8 é apresentada uma relação de outros trabalhos da literatura empregando a técnica de SBSE visando a comparação com o método proposto no

presente estudo, tanto para os analitos deste estudo como para compostos alvo diferentes.

TABELA 8 - COMPARAÇÃO DO MÉTODO PROPOSTO COM OUTROS ESTUDOS

Revestimento da barra	Analitos	Técnica	Tempo de extração	LOD ($\mu\text{g L}^{-1}$)	LOQ ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Rec.(%)	RSD (%)	Referência
Poli (n-vinilpirrolidona-codivinilbenzeno)	DIC, IBU	LC-(ESI)MS/MS ⁽¹⁾	4 h	0,01 – 0,05	NA*	67 - 75	7 - 20	Bratkowska et al., 2011
PDMS Twister® Acrylate Twister® EG Silicone Twister®	TCS	LC-MS/MS ⁽²⁾	4 h	0,005 – 0,01	0,02 – 0,04	40 – 80**	< 17	Gilart et al., 2013
Montmorilonita com resina epóxi	Clorofenóis	LC-DAD	20 min	0,02 – 0,34	0,06 – 0,92	88,5 – 98,5	3,9 – 4,3	Ghani et al., 2016
MIP	BPA	LC-DAD	2 h	0,003	0,01	63 - 99	6 – 8,4	Liu et al., 2016
PDMS, EG-Silicone	BPA, DIC, IBU	LC-MS/MS ⁽²⁾	24 h	0,0045–0,0072	0,015 – 0,034	83 - 110	1 - 20	Aparicio et al., 2017
Resina Epóxi	TCS	LC-DAD	1 h	0,6	1,5	60,6 – 89,7	27	Stoski et al., 2017
Ciclododecano	Pesticidas	GC-ECD ⁽³⁾	20 min	0,0004–0,0045	0,01 – 0,015	83,2 – 98,7	2,1 – 8,4	Huang et al., 2018
Nano compósito magnético monolítico	Pesticidas	LC-DAD	42 min	0,07 – 0,89	0,23 – 2,94	80,6 – 104,5	2,73 – 6,45	Gorgi et al., 2019
POL, HLB, VT-HTMA, VT-EHDMA	BPA, DIC, IBU, TCS	LC-DAD	2 h	0,06 – 0,33	0,19 – 1,09	41,9 – 125,3	0,4-20	Este trabalho

FONTE: O autor (2019).

LEGENDAS: ⁽¹⁾Cromatografia a líquido com ionização por electrospray acoplado a espectrometria de massas no modo tandem; ⁽²⁾Cromatografia a líquido acoplado a espectrometria de massas no modo tandem; ⁽³⁾Cromatografia a gás com Detector por Captura de Elétrons.

*Não apresentado.

**Água ultrapura.

Comparando os parâmetros de mérito referentes aos valores de LOD e LOQ do método desenvolvido neste trabalho, pode-se considerar que os valores obtidos são satisfatórios quando comparados aos trabalhos apresentados na Tabela 8. Em alguns trabalhos são apresentados valores de LOQ e LOD da ordem de ng L^{-1} , bem abaixo do que foi obtido no presente trabalho; no entanto, cabe salientar que nesses trabalhos foram utilizadas técnicas cromatográficas hifenadas à técnica de espectrometria de massas, o que permite obter valores de LOD muito inferiores em relação ao sistema de detecção por DAD. No presente estudo foram constatados resultados comparáveis com trabalhos descritos na literatura que também fazem uso de LC-DAD, com valores de LOD e LOQ na ordem de $\mu\text{g L}^{-1}$.

As recuperações foram consideradas satisfatórias para as amostras de água de rio e de lago AM1 e AM2, com valores entre 79,4 e 128,3%, que são próximos ao que são encontrados na literatura. Os valores de RSD obtidos para as amostras também foram considerados satisfatórios, não excedendo 20%.

O tempo de extração é um parâmetro relevante do ponto de vista analítico para a técnica de SBSE. Neste trabalho foi possível empregar um tempo de extração de 2 h, sendo promissor ao comparar com alguns dos outros métodos apresentados.

Outro aspecto relevante frente ao desenvolvimento das barras de agitação é o número de vezes em que podem ser utilizadas. A vida útil de uma barra de agitação, dependendo do tipo de matriz e do cuidado do analista é em torno de 20 a mais de 50 extrações (LANÇAS et al., 2009; NOGUEIRA, 2015). Yu e Hu (2012) desenvolveram barras com cola epóxi e PDMS que puderam ser reutilizadas por até 20 vezes. Gilart et al. (2013) utilizaram em seu trabalho barras disponíveis comercialmente, com uso entre 40 a 50 vezes. Stoski et al. (2017) desenvolveram barras de resina epóxi que tiveram aplicação de 40 vezes sem comprometimento do desempenho. As barras desenvolvidas neste trabalho foram utilizadas por 30 vezes (HLB, VT-HTMA e VT-EHDMA) ou mais (40 vezes para a barra de POL) em matriz de água ultrapura e matriz de águas ambientais, sem danos em sua estrutura e mantendo a capacidade de extração para os analitos. Este valor é considerado satisfatório, no entanto, não foi possível verificar o número máximo de vezes em que poderiam ser utilizadas, pois ainda continuavam estáveis no término do presente estudo. O suporte para agitação desenvolvido por Bohone (2017) auxiliou na proteção da barra ao evitar contato direto com o frasco de amostragem. Esta estabilidade também mostra a eficiência do elastômero utilizado como adesivo para as fases sorventes na barra de vidro, apresentando boa aderência e estabilidade frente às atividades mecânicas e contato químico aos quais a barra é submetida.

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS E CONCLUSÕES

Foi possível desenvolver as barras de agitação e aplicar fases alternativas na sorção de bisfenol A, diclofenaco, ibuprofeno e triclosan, utilizando a técnica de SBSE. Os resultados obtidos se mostraram promissores no que diz respeito ao uso de fases de argilominerais modificadas, uma vez que seu custo é muito inferior em comparação com fases comerciais como C18 e HLB.

O elastômero produzido apresentou as características necessárias para o desenvolvimento da barra de agitação, em termos de estabilidade quando em contato com os solventes testados e também apresentou ótimas propriedades adesivas para incorporação das fases sorventes, sendo que, através das imagens por microscopia eletrônica de varredura, foi verificado que as fases foram agregadas sobre o polímero, permitindo contato entre a fase e a amostra durante a extração. O elastômero pôde também ser aplicado como fase sorvente uma vez que apresentou resultados muito promissores na sorção de triclosan, provavelmente devido suas características mais apolares.

As barras de agitação foram estáveis durante a extração em meio aquoso, mantendo a fase sorvente incorporada à mesma, podendo ser reutilizadas por no mínimo 30 vezes, sem apresentar efeitos de memória.

Com a otimização das variáveis que influenciam o processo de extração por SBSE (volume, tempo de equilíbrio, velocidade de agitação, pH, solvente e tempo de dessorção), foi possível desenvolver um método de extração para os analitos e aplicar à amostras de águas naturais, em virtude dos adequados parâmetros de mérito observados. O sistema de extração proposto forneceu atrativos resultados de recuperação para amostras de águas e também elevados fatores de enriquecimento, além de fazer uso de materiais de baixo custo como alternativa às barras de agitação por SBSE disponíveis comercialmente, que possuem um custo bastante elevado. Cabe ressaltar que as amostras de VT modificadas permitiram obter resultados altamente satisfatórios e comparáveis com a fase comercial HLB, sendo que nenhuma dessas fases foi investigada até o presente momento visando o emprego na técnica de SBSE.

Face ao exposto, pode-se inferir que o método investigado no presente trabalho utilizando a técnica de SBSE, poderia ser aplicado com um desempenho bastante satisfatório para a determinação dos analitos estudados em amostras de águas, especialmente se técnicas analíticas de melhor detectabilidade como LC-MS fossem empregadas na etapa final de quantificação.

7 REFERÊNCIAS

- ABATE, G.; MASINI, J. C. Sorption of Atrazine, Propazine, Deethylatrazine, Deisopropylatrazine and Hydroxyatrazine on to Organovermiculite. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, 16: 936-943, 2005.
- ABATE, G.; SANTOS, L.B.O.; COLOMBO, S.M.; MASINI, J.C. Removal of fulvic acid from aqueous media by adsorption onto modified vermiculite. **Applied Clay Science**, 32: 261–270, 2006.
- ANDRADE-EIROA, A.; CANLE, M.; LEROY-CANCELLIERI, V.; CERDA, V. Solid-phase extraction of organic compounds: A critical review (Part I). **Trends in Analytical Chemistry**, 80: 641–654, 2016a.
- ANDRADE-EIROA, A.; CANLE, M.; LEROY-CANCELLIERI, V.; CERDA, V. Solid-phase extraction of organic compounds: A critical review (Part II). **Trends in Analytical Chemistry**, 80: 655–667, 2016b.
- ANJOS, V.E. dos.; ROHWEDDER, J.R.; CADORE, S.; ABATE, G.; GRASSI, M.T. Montmorillonite and vermiculite as solid phases for the preconcentration of trace elements in natural waters: Adsorption and desorption studies of As, Ba, Cu, Cd, Co, Cr, Mn, Ni, Pb, Sr, V, and Zn. **Applied Clay Science**, 99: 289–296, 2014.
- ANJOS, V.E. dos.; ABATE, G.; GRASSI, M.T. Determination of labile species of As(V), Ba, Cd, Co, Cr(III), Cu, Mn, Ni, Pb, Sr, V(V), and Zn in natural waters using diffusive gradients in thin-film (DGT) devices modified with montmorillonite. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, 409:1963–1972, 2017.
- ANVISA – AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA. Resolução RDC nº 166, de 24 de julho de 2017. **Guia para validação de métodos analíticos e bioanalíticos**. Diário Oficial da República Federativa do Brasil, Brasília, DF, de 25 de julho de 2017.
- APARICIO, I.; MARTÍN, J.; SANTOS, J.L.; MALVAR, J.L.; ALONSO, E. Stir bar sorptive extraction and liquid chromatography–tandem mass spectrometry determination of polar and non-polar emerging and priority pollutants in environmental waters. **Journal of Chromatography A**, 1500: 43–52, 2017.
- AUGUSTO, F.; HANTAO, L.W.; MOGOLLO'N, N.G.S.; BRAGA, S.C.G.N. New materials and trends in sorbents for solid-phase extraction. **Trends in Analytical Chemistry**, 43: 14:23, 2013.
- BALTUSSEN, E.; SANDRA, P.; DAVID, F.; CRAMERS, C. Stir Bar Sorptive Extraction (SBSE), a Novel Extraction Technique for Aqueous Samples: Theory and Principles. **Journal of Microcolumn Separations**, 11: 737-747, 1999.
- BATISTA, L.F.A. **Avaliação de vermiculita modificada organicamente para extração em fase sólida de ibuprofeno e paracetamol em meio aquoso**. 2018. 116f. Dissertação (Mestrado) - Departamento de Química, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2018.
- BATT, A.L.; FURLONG, E.T.; MASH, H.E.; GLASSMEYER, S.T.; KOLPIN, D.W. The importance of quality control in validating concentrations of contaminants of emerging

concern in source and treated drinking water samples. **Science of the Total Environment**, 579: 1618–1628, 2017.

BERGAYA, F., THENG, B.K.G., LAGALY, G., 2006. Handbook of Clay Science. Elsevier, Amsterdam.

BHATNAGAR, A.; ANASTOPOULOS, I. Adsorptive removal of bisphenol A (BPA) from aqueous solution: A review. **Chemosphere**, 168: 885-902, 2017.

BO, L.; SHENGEN, Z.; CHANG, C.; ZHANFENG, D.; HONGXIANG, L. Emerging Pollutants - Part II: Treatment. **Water Environment Research**, 87: 1873–1900, 2015.

BOHONE, J. B. **Avaliação de estratégias baseadas na técnica de extração sortiva em barra de agitação em meio aquoso visando a sorção de triazinas**. 2017. 116 f. Tese (Doutorado) – Departamento de Química, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2017.

BOLONG, N.; ISMAIL, A.F.; SALIM M.R.; MATSUURA, T. A review of the effects of emerging contaminants in wastewater and options for their removal. **Desalination**, 239: 229–246, 2009.

BRASIL. 2005. Conama Resolução n 357, Diário Oficial da União, 18 de março de 2005. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res05/res35705.pdf>. Acesso em 04/10/2018.

BRASIL. Ministério da Saúde. Secretaria de Vigilância em Saúde. Disponível em: <http://portalarquivos2.saude.gov.br/images/pdf/2014/julho/24/Proceds-e-progr-de-coleta-de---gua.pdf> >. Acesso em 29 jul.2019.

BRATKOWSKA, D.; MARCÉ, R.M.; CORMACK, P.A.G.; BORRULL, F.; FONTANALS, N. Development and application of a polar coating for stir bar sorptive extraction of emerging pollutants from environmental water samples. **Analytica Chimica Acta**, 706: 135-142, 2011.

BUTH, J.M.; GRANDBOIS, M.; VIKESLAND, P.J.; MCNEILL, K.; ARNOLD, W.A. Aquatic photochemistry of chlorinated triclosan derivatives: potential source of polychlorodibenzo-p-dioxins. **Environmental Toxicology and Chemistry**, 28: 2555-2563, 2009.

CALDAS, S.S.; GONÇALVES, F.F.; PRIMEL, E.G. PRESTES, O.D.; MARTINS, M.L.; ZANELLA, R. Principais técnicas de preparo de amostra para a determinação de resíduos de agrotóxicos em água por cromatografia líquida com detecção por arranjo de diodos e por espectrometria de massas. **Química Nova**, 34: 1604-1617, 2011.

CALDAS, S.S.; BOLZAN, C.M.; GUILHERME, J.R.; SILVEIRA, M.A.K.; ESCARRONE, A.L.V.; PRIMEL, E.G. Determination of pharmaceuticals, personal care products, and pesticides in surface and treated waters: method development and survey. **Environmental Science and Pollution Research**, 20: 5855–5863, 2013.

CAMINO-SÁNCHEZ, F.J.; RODRÍGUEZ-GÓMEZ, R.; ZAFRA-GÓMEZ, A.; SANTOSFANDILA, A.; VÍLCHEZ, J.L. Stir bar sorptive extraction: Recent applications, limitations and future trends. **Talanta**, 130: 338-399, 2014.

CAMPOS, C.D.M.; CAMPOS, R.P.S.; SILVA, J.A.F.; JESUS, D.P.; ORLANDO, R.M. Preparo de amostras assistido por campo elétrico: fundamentos, avanços, aplicações e tendências. **Química Nova**, 38: 1093-1106, 2015.

CARASEK, E.; MORÉS, L.; MERIB, J. Basic principles, recent trends and future directions of microextraction techniques for the analysis of aqueous environmental samples. **Trends in Environmental Analytical Chemistry**, 19: 1-17, 2018.

CESEN, M.; HEATH, E. Disk-based solid phase extraction for the determination of diclofenac and steroidal estrogens E1, E2 and EE2 listed in the WFD watch list by GC-MS. **Science of the Total Environment**, 590-591: 832-837, 2017.

CHAUKURA, N.; MAMBA, B.B.; MISHRA, S.B. Porous materials for the sorption of emerging organic pollutants from aqueous systems: The case for conjugated microporous polymers. **Journal of Water Process Engineering**, 16: 223-232, 2017.

CHENG, J.R.; WANG, K.; YU, J.; YU, Z.X.; YU, X.B.; ZHANG, Z.Z. Distribution and fate modeling of 4-nonylphenol, 4-t-octylphenol, and bisphenol A in the Yong River of China. **Chemosphere** 195: 594-605, 2018.

COELHO, A.C.V.; SANTOS, P.S.; SANTOS, H.S. Argilas especiais: o que são, caracterização e propriedades. **Química Nova**, 30: 146-152, 2007.

COLLINS, C.H.; BRAGA, G.L.; BONATO, P.S. *Fundamentos de cromatografia*. Campinas: Editora da UNICAMP, 2006.

CROOK, J.; SURAMPALLI, R.Y. Water, reclamation and reuse criteria in the U.S **Water Science and Technology**, 33: 451-462, 1996.

DANN, A.B.; HONTELA, A. Triclosan: environmental exposure, toxicity and mechanisms of action. **Journal of Applied Toxicology**, 31: 285-311, 2011.

DAVID, F.; SANDRA P. Stir bar sorptive extraction for trace analysis. **Journal of Chromatography A**, 1152: 54-69, 2007.

DAVID, F.; OCHIAI, N.; SANDRA, P. Two decades of stir bar sorptive extraction: A retrospective and future Outlook. **Trends in Analytical Chemistry**, 112: 102-111, 2019.

DEBLONDE, T.; COSSU-LEGUILLE, C.; HARTEMANN, P. Emerging pollutants in wastewater: A review of the literature. **International Journal of Hygiene and Environmental Health**, 214: 442-448, 2011.

DESTRIEUX, D.; LAURENT, F.; BUDZINSKI, H.; PEDELUCQ, J.; VERVIER, P.; GERINO, M. Drug residues in urban water: A database for ecotoxicological risk management. **Science of the Total Environment**, 609: 927-941, 2017.

GHADIRI, M.; CHRZANOWSKI, W.; ROHANIZADEH, R. Biomedical applications of cationic clay minerals. **RSC Advances**, 5: 29467-29481, 2015.

GHANI, M.; SARAJI, M.; MAYA, F.; CERDÀ, V. Automated multisyringe stir bar sorptive extraction using robust montmorillonite/ epoxy-coated stir bars. **Journal of Chromatography A**, 1445: 10-18, 2016.

GILART, N.; MIRALLES, N.; MARCÉ, R. M.; BORRULL, F.; FONTANALS, N. Novel coatings for stir bar sorptive extraction to determine pharmaceuticals and personal care products in environmental Waters by liquid chromatography and tandem mass spectrometry. **Analytica Chimica Acta**, 774: 51-60, 2013.

GILART, N.; MARCÉ, R.M.; BORRULL, F.; FONTANALS, N. New coatings for stir-bar sorptive extraction of polar emerging organic contaminants. **Trends in Analytical Chemistry**, 54: 11–23, 2014.

GLASSMEYER, S.T.; FURLONG, E.T.; KOLPIN, D.W.; BATT, A.L.; BENSON, R.; BOONE, J.S.; CONERLY, O.; DONOHUE, M.J.; KING, D.N.; KOSTICH, M.S.; MASH, H.E.; PFALLER, S.L.; SCHENCK, K.M.; SIMMONS, J.E.; VARUGHESE, E. A.; VESPER, S.J.; VILLEGAS, E.N.; WILSON, V.S. Nationwide reconnaissance of contaminants of emerging concern in source and treated drinking waters of the United States. **Science of the Total Environment**, 581-582: 909–922, 2017.

GORJI, S.; BIPARVA, P.; BAHRAM, M.; NEMATZADEH, G. Stir bar sorptive extraction kit for determination of pesticides in water samples with chemometric data processing. **Microchemical Journal**, 148: 313–321, 2019.

GUERRA, B.B.; FURTADO, C.R.G; COUTINHO, F.M.B. Avaliação Reológica de Elastômeros e suas Composições. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, 14: 289-294, 2004.

HU, C.; HE, M.; CHEN, B. HU, B. A sol–gel polydimethylsiloxane/polythiophene coated stir bar sorptive extraction combined with gas chromatography-flame photometric detection for the determination of organophosphorus pesticides in environmental water samples. **Journal of Chromatography A**, 1275: 25– 31, 2013.

HUANG, C.L.; ABASS, O.K.; YU, C.P. Triclosan: A review on systematic risk assessment and control from the perspective of substance flow analysis. **Science of the Total Environment**, 566–567: 771–785, 2016.

HUANG, Y-W.; LEE, H.K.; SHIH, H-K.; JEN, J-F. A sublimate sorbent for stir-bar sorptive extraction of aqueous endocrine disruptor pesticides for gas chromatography-electron capture detection. **Journal of Chromatography A**, 1564: 51-58, 2018.

Instituto Nacional de Metrologia, Coordenação Geral de Acreditação (INMETRO); Orientação sobre Validação de Métodos Analíticos, DOQ-CGCRE-008, 2018.

İŞÇI, S. Intercalation of vermiculite in presence of surfactants. **Applied Clay Science**, 146: 7–13, 2017.

JACHERO, L.; SEPÚLVEDA, B.; AHUMADA, I.; FUENTES, E.; RICHTER, P. Rotating disk sorptive extraction of triclosan and methyl-triclosan from water samples. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, 405:7711–7716, 2013.

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

JIANG, J.Q.; ZHOU, Z.; SHARMA, V.K. Occurrence, transportation, monitoring and treatment of emerging micro-pollutants in waste water - A review from global views. **Microchemical Journal**, 110: 292–300, 2013.

KAWAGUCHI, M.; ITO, R.; HONDA H.; ENDO N.; OKANOUCI, N.; SAITO, K.; SETO, Y.; NAKAZAWA, H. Determination of urinary triclosan by stir bar sorptive extraction and thermal desorption–gas chromatography–mass spectrometry. **Journal of Chromatography B**, 875: 577–580, 2008.

LANÇAS, F.M.; QUEIROZ, M.E.C; GROSSI, P.; OLIVARES, I.R.B. Recent developments and applications of stir bar sorptive extraction. **Journal of Separation Science**, 32: 813 – 824, 2009.

LEI, Y.; CHEN, B.; YOU, L.; HE, M.; HU, B. Polydimethylsiloxane/MIL-100(Fe) coated stir bar sorptive extraction-high performance liquid chromatography for the determination of triazines in environmental water samples. **Talanta**, 175: 158–167, 2017.

LIU, W.; HU, Y.; ZHAO, J.; XU, Y.; GUAN, Y. Determination of organophosphorus pesticides in cucumber and potato by stir bar sorptive extraction. **Journal of Chromatography A**, 1095: 1–7, 2005.

LIU, D.; LIU, J.; GUO, M.; XU, H.; ZHANG, S.; SHI, L.; YAO, C. Occurrence, distribution, and risk assessment of alkylphenols, bisphenol A, and tetrabromobisphenol A in surface water, suspended particulate matter, and sediment in Taihu Lake and its tributaries. **Marine Pollution Bulletin**, 112: 142–150, 2016.

LONAPPAN, L.; BRAR, S.K.; DAS, R.K.; VERMA, M.; SURAMPALLI, R.Y. Diclofenac and its transformation products: Environmental occurrence and toxicity - A review. **Environment International**, 96: 127–138, 2016.

LORENZO-PARODI, N.; KAZIUR, W.; STOJANOVIC, N.; JOCHMANN, M.A.; SCHMIDT, T.C. Solventless microextraction techniques for water analysis. **Trends in Analytical Chemistry**, in press, <https://doi.org/10.1016/j.trac.2018.11.013>.

MACHADO, K.C.; GRASSI, M.T.; VIDAL, C.; PESCARA, I.C.; JARDIM, W.F.; FERNANDES, A.N.; SODRÉ, F.F.; ALMEIDA, F.V.; SANTANA, J.S.; CANELA, M.C.; NUNES, C.R. O.; BICHINHO, K.M.; SEVERO, F.J.R. A preliminary nationwide survey of the presence of emerging contaminants in drinking and source waters in Brazil. **Science of the Total Environment**, 572: 138–146, 2016.

MITRA, S. **Sample Preparation Techniques in Analytical Chemistry**. John Wiley & Sons, Inc. Publication, Hoboken, New Jersey, 162, 2003.

MIYASAKI, D.Y. **Reciclagem química do poli (tereftalato de etileno), através de alcoólise, para obtenção e utilização do poliol na síntese de poliuretanas**. 2016. 96 f. Dissertação (Mestrado) – Departamento de Química, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2016.

MONTAGNER, C.C.; JARDIM, W.S. Spatial and Seasonal Variations of Pharmaceuticals and Endocrine Disruptors in the Atibaia River, São Paulo State (Brazil). **Journal of the Brazilian Chemical Society**, 22: 1452-1462, 2011.

MONTASERI, H.; FORBES, P.B.C. A review of monitoring methods for triclosan and its occurrence in aquatic environments. **Trends in Analytical Chemistry**, 85: 221–231, 2016.

MONTAGNER, C.C.; VIDAL, C.; ACAYABA, R.D. Contaminantes emergentes em matrizes aquáticas do Brasil: cenário atual e aspectos analíticos, ecotoxicológicos e regulatórios. **Química Nova**, 40: 1094-1110, 2017.

NETO, A.J.S. Problemas com o formato dos picos em cromatografia líquida. **Scientia Chromatographica**, 2: 71-81, 2010.

NOGUEIRA, J.M.F. Extração Sortiva em Barra de Agitação (SBSE): uma metodologia inovadora para microextração estática. **Scientia Chromatographica**, 4: 259-269, 2012.

NOGUEIRA, J.M.F. Stir-bar sorptive extraction: 15 years making sample preparation more environment-friendly. **Trends in Analytical Chemistry**, 71: 214-223, 2015.

PATIÑO, Y.; DÍAZ, E.; ORDÓÑEZ, S. Performance of different carbonaceous materials for emerging pollutants Adsorption. **Chemosphere**, 119: 124-130, 2015.

PAVIA, D.L., LAMPMAN, G.M., KRIZ, G.S., VYVYAN, J.R. *Introdução à Espectroscopia*, São Paulo: Cengage Learning, 2010.

PAYNE, R.B., FAGERVOLD, S.K., MAY, H.D., SOWERS, K.R. Remediation of polychlorinated biphenyl impacted sediment by concurrent bioaugmentation with anaerobic halorespiring and aerobic degrading bacteria. **Environmental Science & Technology**, 47: 3807-3815, 2013.

PETRIE, B.; BARDEN, R.; KASPRZYK-HORDERN, B. A review on emerging contaminants in wastewaters and the environment: Current knowledge, understudied areas and recommendations for future monitoring. **Water Research**, 72: 3-27, 2015.

PRIETO, A.; ZULOAGA, O.; USOBIAGA, A.; ETXEBARRIA, N.; FERNÁNDEZ, L.A.; MARCIC, C.; DIEGO, A. de. Simultaneous speciation of methylmercury and butyltin species in environmental samples by headspace-stir bar sorptive extraction-thermal desorption-gas chromatography-mass spectrometry. **Journal of Chromatography A**, 1185: 130-138, 2008.

PRIETO, A.; BASAURI, O.; RODIL, R.; USOBIAGA, A.; FERNÁNDEZ, L.A.; ETXEBARRIA, N.; ZULOAGA, O. Stir-bar sorptive extraction: A view on method optimisation, novel applications, limitations and potential solutions. **Journal of Chromatography A**, 1217: 2642-2666, 2010.

QUEIROGA, L.N.F.; SOARES, P.K.; FONSECA, M.G.; OLIVEIRA, F.J.V.E. Experimental design investigation for vermiculite modification: Intercalation reaction and application for dye removal. **Applied Clay Science** 126: 113-121, 2016.

QUEIROZ, M.E.C. Extração sortiva em barra de agitação (SBSE): Fundamentos teóricos e fases seletivas. **Scientia Chromatographica**, 1: 21-29, 2009.

QUEIROZ, M.E.C.; SOUZA, I.D.; MARCHIONI, C. Current advances and applications of in-tube solid-phase microextraction. **Trends in Analytical Chemistry**, 111: 261-278, 2019.

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

REZENDE, E.I.P. de.; PERALTA-ZAMORA, P.G.; ABATE, G. Estudo de sorção de herbicidas pelos argilominerais vermiculita e montmorilonita. **Química Nova**, 34: 21-27, 2011.

REZENDE, E.I.P. de.; PERALTA-ZAMORA, P.G.; JARDIM, W.F.; VIDAL, C.; ABATE, G. Sorption and Preconcentration of the Herbicides Atrazine, Simazine, and Ametryne on Montmorillonite. **Analytical Letters**, 46: 439-451, 2013.

RIBANI, M.; BOTTOLI, C.B.G.; MELO, L.F.C. Validação em métodos cromatográficos e eletroforéticos. **Química Nova**, 27: 771-180, 2004.

RIBEIRO, C.; PARDAL, M.A.; MARTINHO, F.; MARGALHO, R.; TIRITAN, M.E.; ROCHA, E.; ROCHA, M.J. Distribution of endocrine disruptors in the Mondego River estuary, Portugal. **Environmental Monitoring and Assessment**, 149: 183-193, 2008.

ROBINSON, N. J.; KITCHING, M. The 3D distribution of phyllosilicate clay minerals in western Victoria. **Geoderma**, 284: 152-177, 2016.

RODIL, R.; QUINTANA, J.B.; CONCHA-GRAÑA, E.; LÓPEZ-MAHÍA, P.; MUNIATEGUI-LORENZO, S.; PRADA-RODRÍGUEZ, D. Emerging pollutants in sewage, surface and drinking water in Galicia (NW Spain). **Chemosphere**, 86: 1040–1049, 2012.

RUTKOWSKAA, M.; PŁOTKA-WASYLKAA, J.; SAJID, M.; ANDRUCH, V. Liquid-phase microextraction: A review of reviews. **Microchemical Journal**, 149: 103989, 2019.

SAJID, M. Porous membrane protected micro-solid-phase extraction: A review of features, advancements and applications. **Analytica Chimica Acta**, 965: 36 – 53, 2017.

SAJID, M. Dendrimers based sorbents: Promising materials for analytical Extractions. **Trends in Analytical Chemistry**, 98: 114 – 127, 2018.

SALGUEIRO-GONZÁLEZ, N.; MUNIATEGUI-LORENZO, S.; LÓPEZ-MAHÍA, P.; PRADA-RODRÍGUEZ, D. Trends in analytical methodologies for the determination of alkylphenols and bisphenol A in water samples. **Analytica Chimica Acta**, 962: 1-14, 2017.

SANCHEZ-PRADO, L.; GARCIA-JARES, C.; DAGNAC, T.; LLOMPART, M. Microwave-assisted extraction of emerging pollutants in environmental and biological samples before chromatographic determination. **Trends in Analytical Chemistry**, 71: 119–143, 2015.

SARAFRAZ-YAZDI, A.; AMIRI, A. Liquid-phase microextraction. **Trends Analytical Chemistry**, 29: 1–14, 2010.

SCREMIN, D. M. MIYAZAKI, D. Y. LUNELLI, C. E. SILVA, S. A. ZAWADZKI, S. F. PET recycling by alcoholysis using a new heterogeneous catalyst: study and its use in polyurethane adhesives preparation. **Macromolecular Symposia**, 383: 1800027, 2019.

SELIEM, M. K.; KOMARNERI, S.; CHO, Y.; LIM, T.; SHAHIEN, M. G.; KHALIL, A. A.; EL-GAID, I. M. A. Organosilicas and organo-clay minerals as sorbents for toluene. **Applied Clay Science**, 52: 184-189, 2018.

SI, Q.; LI, F.; GAO, C.; WANG, C.; WANG, Z.; ZHAO, J. Detection of phthalate esters in seawater by stir bar sorptive extraction and gas chromatography–mass spectrometry. **Marine Pollution Bulletin**, 108: 163–170, 2016.

SILVA, A.R.M.; NOGUEIRA, J.M.F. New approach on trace analysis of triclosan in personal care products, biological and environmental matrices. **Talanta**, 74: 1498–1504, 2008.

SILVA, C.G.A.; BOTTOLI, C.B.G.; COLLINS, C.H. Cromatografia por interações hidrofílicas (HILIC): estado da arte e aplicações. **Química Nova**, 39: 210-220, 2016.

SOUZA-SILVA, E.A.; JIANG, R.; RODRIGUEZ-LAFUENTE, A.; GIONFRIDDO, E.; PAWLISZYN, J. A critical review of the state of the art of solid-phase microextraction of complex matrices I. Environmental analysis. **Trends in Analytical Chemistry**, 71: 224–235, 2015.

STANISZEWSKA, M.; NEHRING, I.; MUDRAK-CEGIOŁKA, S. Changes of concentrations and possibility of accumulation of bisphenol A and alkylphenols, depending on biomass and composition, in zooplankton of the Southern Baltic (Gulf of Gdansk). **Environmental Pollution**, 213: 489-501, 2016.

STOSKI, J.; LEITE, N.F.; PAIXÃO, R.E.; ABATE, G. Epoxy resin as a new alternative sorbent phase for stir bar sorptive extraction for the determination of triclosan and methyl-triclosan. **Journal of environmental science and health, Part A**, 52: 1133–1140, 2017.

STUART, M.; LAPWORTH, D.; CRANE, E.; HART, A. Review of risk from potential emerging contaminants in UK groundwater. **Science of the Total Environment**, 416: 1–21, 2012.

SUAZO, F.; VÁSQUEZ, J.; RETAMAL, M.; ASCAR, L.; GIORDANO, A. Pharmaceutical compounds determination in water samples: comparison between solid phase extraction and stir bar sorptive extraction. **Journal of the Chilean Chemical Society**, 62: 3597-3601, 2017.

TALEBIANPOOR, M. S.; KHODADOUST, S.; MOUSAVI, A.; MAHMOUDI, R.; NIKBAKHT, J.; MOHAMMADI, J. Preconcentration of carbamate insecticides in water samples by using modified stir bar with ZnS nanoparticles loaded on activated carbon and their HPLC determination: Response surface methodology. **Microchemical Journal**, 130: 64–70, 2017.

TANG, S.; QI, T.; ANSAH, P.D.; FOUEMINA, J.C.N.; SHEN, W.; BASHEER, C.; LEE, H.K. Single-drop microextraction. **Trends in Analytical Chemistry**, 108: 306-313, 2018.

TIXIER, C.; SINGER, H.P.; OELLERS, S.; MULLER, S.R. Occurrence and Fate of Carbamazepine, Clofibric Acid, Diclofenac, Ibuprofen, Ketoprofen, and Naproxen in Surface Waters. **Environmental Science & Technology**, 37: 1061-1068, 2003.

TRI, N.N.; CARVALHO, A.J.P.; DORDIO, A.V.; NGUYEN, M.T.; TRUNG, N.T. Insight into the adsorption of chloramphenicol on a vermiculite surface. **Chemical Physics Letters**, 699: 107–114, 2018.

USEPA. Disponível em: www.epa.gov. Acessado em 02/02/2019.

ZARPON, L.; ABATE, G.; SANTOS, L.B.O.; MASINI, J.C. Montmorillonite as adsorbent for extraction and concentration of atrazine, propazine, deethylatrazine, deisopropylatrazine and hydroxyatrazine. **Analytica Chimica Acta**, 579: 81-87, 2006.

ZHU, R.; CHEN, Q.; ZHOU, Q.; XI, Y.; ZHU, J.; HE, H. Adsorbents based on montmorillonite for contaminant removal from water: A review. **Applied Clay Science**, 123: 239–258, 2016.

WANG, J.; BAI, Z. Fe-based catalysts for heterogeneous catalytic ozonation of emerging contaminants in water and wastewater. **Chemical Engineering Journal**, 312: 79–98, 2017.

WANG, Q.; CHEN, R.; SHATNER, W.; CAO, Y.; BAI, Y. State-of-the-art on the technique of dispersive liquid-liquid microextraction. **Ultrasonics – Sonochemistry**, 51: 369–377, 2019.

WANG, J.; GAO, M.; DING, F.; SHEN, T. Organo-vermiculites modified by heating and geminopyridinium surfactants: preparation, characterization and sulfamethoxazole adsorption. **Colloid. Surface A**, 546: 143-152, 2018.

WARHUST, M. A environmental assessment of alkylphenoethoxylates and alkylphenols. **Friends of the Earth**, 1-15, 1995.

WATERS. Disponível em: www.waters.com. Acessado em 25/09/2018.

WESTERHOFF, P.; YOON, Y.; SNYDER, S.; WEST, E. Fate of endocrine-disruptor, pharmaceutical and personal care product chemicals during simulated drinking water treatment processes. **Environmental Science & Technology**, 39: 6649-6663, 2005.

XU, Y., ZHOU, Y., WANG, D., CHEN, S., LIU, J., WANG, Z. Occurrence and removal of organic micropollutants in the treatment of landfill leachate by combined anaerobic-membrane bioreactor technology. **Journal of Environmental Sciences**, 20: 1281–1287, 2008.

YAMINI, Y.; REZAZADEH, M.; SEIDI, S. Liquid-phase microextraction: The different principles and configurations. **Trends in Analytical Chemistry**, 112: 264-272, 2019.

YU, C.; HU, B. C₁₈-coated stir bar sorptive extraction combined with high performance liquid chromatography–electrospray tandem mass spectrometry for the analysis of sulfonamides in milk and milk powder. **Talanta**, 90:77–84, 2012.