

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

RAFAEL JÖRG BIEBERBACH DE PRESBITERIS

APLICAÇÃO ANALÍTICA DE VERMICULITA COMO AGENTE DE EXTRAÇÃO EM FASE  
SÓLIDA PARA CONTAMINANTES EMERGENTES

CURITIBA

2017

RAFAEL JÖRG BIEBERBACH DE PRESBITERIS

APLICAÇÃO ANALÍTICA DE VERMICULITA COMO AGENTE DE EXTRAÇÃO EM FASE  
SÓLIDA PARA CONTAMINANTES EMERGENTES

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

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

CURITIBA

2017

CATALOGAÇÃO NA FONTE – SIBI/UFPR

---

P928a

Presbiteris, Rafael Jörg Bieberbach de

Aplicação analítica de vermiculita como agente de extração em fase sólida para contaminantes emergentes [recurso eletrônico]/ Rafael Jörg Bieberbach de Presbiteris – Curitiba, 2017.

Dissertação (Mestrado) – Curso de Pós-Graduação em Química, Setor de Exata, 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

1. Contaminantes emergentes. 2. Química. Abate, Gilberto. II. Grassi, Marco Tadeu. III. Título. IV. Universidade Federal do Paraná.

CDD 628.5

---

Bibliotecária: Vilma Machado CRB9/1563

TERMO DE APROVAÇÃO

**APLICAÇÃO ANALÍTICA DE VERMICULITA COMO AGENTE DE  
EXTRAÇÃO EM FASE SÓLIDA PARA CONTAMINANTES EMERGENTES**

por

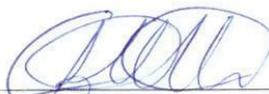
**RAFAEL JÖRG BIEBERBACH DE PRESBITERIS**

Dissertação aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de

Mestre no Programa de Pós-Graduação em Química,

pela Comissão Examinadora composta por:

Orientador:



Prof. Dr. Gilberto Abate  
Dep. de Química – UFPR



Prof. Dr. Júlio César Rodrigues de Azevedo  
Dep. Acadêmico de Química e Biologia – UTFPR



Prof.ª Dr.ª Andrea Pinto de Oliveira  
Dep. de Química – UFPR

Curitiba, 31 de outubro de 2017.

*Dedico este trabalho à minha família.*

## AGRADECIMENTOS

À Deus.

À minha família, em especial os meus pais, que acreditaram em meu potencial e deram o apoio necessário para que fosse possível desenvolver esse trabalho até o fim.

Ao Prof. Dr. Gilberto Abate, pela orientação, disposição e paciência durante todo o percurso do projeto.

Ao Prof. Dr. Marco Tadeu Grassi, pela coorientação do trabalho e também da disponibilização de equipamentos e reagentes que foram essenciais.

Ao Prof. Dr. Patrício G. Peralta-Zamora, pelo empréstimo do cromatógrafo utilizado neste trabalho, e pela participação na banca do exame de qualificação com valiosas contribuições.

À Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Andrea Pinto de Oliveira que acompanhou o trabalho, com a correção do projeto e relatório, e pela participação como membro da banca do exame de qualificação, fornecendo valiosas contribuições, além do aceite de participação como membro da banca da defesa da dissertação.

Ao Prof. Dr. Júlio Cesar Rodrigues de Azevedo da UTFPR, por aceitar participar como membro da banca da defesa da dissertação.

À Suzamar, que ofereceu o treinamento para utilizar o cromatógrafo bem como pelo auxílio com os eventuais problemas que apareceram ao longo do trabalho.

Ao Departamento de Química da Universidade Federal (DQUI-UFPR) e ao Programa de Pós-Graduação em Química por proporcionarem a estrutura na qual o trabalho foi desenvolvido e pelo apoio prestado.

Aos colegas do Laboratório de Química Analítica Ambiental (LQAA) e do Grupo de Química Ambiental (GQA), em especial o Luís Fernando e a Princys que estiveram diretamente envolvidos em algumas partes do projeto, e o Rafael Dolatto pelos comentários pertinentes.

À Dr<sup>a</sup>. Rosane Martinazzo da Embrapa Clima Temperado, e ao Prof. Dr. Sandro José Giacomini do Laboratório de Biotransformações de Carbono e Nitrogênio da Universidade Federal de Santa Maria (LABCEN-UFSM), pelas análises de carbono elementar.

Ao Centro de Microscopia Eletrônica da Universidade Federal do Paraná (CME-UFPR), e ao técnico Deonir Agustini pelas análises de microscopia eletrônica.

Aos amigos Diego e Eduardo Henrique, que embora não estivessem envolvidos com o projeto, deram um grande auxílio quando suas respectivas experiências foram necessárias.

E a todos os amigos, que com conversas e risadas tornaram esse período mais alegre dando mais motivação para continuar seguindo sempre em frente.

Existence is a choice.

There is no chaos in the world, only complexity.

Knowledge of the complex is wisdom.

From wisdom of the world comes wisdom of the self.

Mastery of the self is mastery of the world. Loss of the self is the source of suffering.

Suffering is a choice, and we can refuse it.

It is in our own power to create the world, or destroy it.

-The Qun

## RESUMO

Contaminantes emergentes (CE) são compostos que, através da atividade humana, acabam atingindo o ambiente, principalmente corpos aquáticos superficiais e subterrâneos. Normalmente estão presentes em concentrações muito baixas, de forma que não é possível detectá-los diretamente analisando amostras dessa águas. Para remediar isso se faz necessário a utilização de técnicas de extração e concentração de analitos, como é o caso da extração em fase sólida. Devido a vasta gama de compostos que são classificados como CE, não existe uma fase sólida única que seja capaz de extrair todos os compostos, por esse motivo diversas pesquisas são feitas para inovações nessa área. O presente trabalho buscou verificar a utilização do argilomineral vermiculita (VT), modificado com os sais de alquilamônio hexadeciltrimetilamônio (HTMA) e etilhexadecildimetilamônio (EHDMA). Como CE foram escolhidos a cafeína (CAF), o sulfametoxazol (SMX), o bisfenol-A (BFA) e a atrazina (ATZ), que abrangem uma larga faixa de  $\log K_{ow}$ . As vermiculitas modificadas apresentaram resultados similares, sendo que as melhores taxas de recuperação foram obtidas para os compostos menos hidrofílicos, sendo 55-60 % para o BFA e 20-25 % para o SMX, com fatores de enriquecimento de 125 e 32 vezes, respectivamente.

Palavras-chave: Vermiculita. Contaminantes emergentes. Extração em fase sólida.

## ABSTRACT

Emerging contaminants (CE) are compounds that, through human activity, end up in the environment, mainly in superficial and subterranean water bodies. They are usually present in very low concentrations, not being possible to detect them through a direct analysis of water samples. In these cases, it is necessary to make use of extraction and concentration techniques, such as solid phase extraction. Due to the vast amount of different kinds of CE, there isn't a single solid phase that is able to extract all those compounds, for that reason there are extensive research projects looking for innovations in this field. The present work evaluated the use of the clay mineral vermiculite (VT), modified with the alkylammonium salts hexadecyltrimethylammonium (HTMA) and ethylhexadecyldimethylammonium (EHDMA). The CE chosen for this project were caffeine (CAF), sulfamethoxazole (SMX), bisphenol-A (BFA) and atrazine (ATZ), because of the wide range of log  $K_{ow}$  that they cover. The modified vermiculite presented similar results, with the best ones being for the less hydrophilic compounds. The recovery rate was 55-60 % for BFA and 20-25 % for SMX, the enrichment factor was 125 and 32 times, respectively.

Keywords: Vermiculite. Emerging contaminants. Solid phase extraction.

## LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 – ALGUMAS FONTES E DESTINOS DE CE EM AMBIENTES AQUÁTICOS.....	16
FIGURA 2 – ESTRUTURA CRISTALINA DA VT. REPRESENTADO SEU ARRANJO ESTRUTURAL COM AS CAMADAS E O ESPAÇO INTERLAMELAR.....	21
FIGURA 3 – PROCESSO DE PILARIZAÇÃO DE ARGILOMINERAIS.....	22
FIGURA 4 - ESTRUTURA TRIDIMENSIONAL DA VT COM O BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO INTRODUZIDO NA CAMADA INTERLAMELAR. A) VISTA FRONTAL; B) VISTA VERTICAL.....	23
FIGURA 5 – ESQUEMA DO FUNCIONAMENTO DE UM CARTUCHO DE EXTRAÇÃO EM FASE SÓLIDA.....	25
FIGURA 6 – REPRESENTAÇÃO DA ESTRUTURA DE UMA PARTÍCULA DAS FASES SORVENTES COMERCIAIS (A) C8 E (B) C18.....	26
FIGURA 7 – ALGUMAS FASES COMERCIAIS PARA SPE BASEADAS EM HLB.....	27
FIGURA 8 – (A) ESTRUTURA DO BROMETO DE HEXADECILTRIMETILAMÔNIO; (B) ESTRUTURA DO BROMETO DE ETILHEXADECILDIMETILAMÔNIO.....	30
FIGURA 9 – GRADIENTE DE CONCENTRAÇÃO DA FASE MÓVEL PARA ANÁLISE CROMATOGRÁFICA.....	32
FIGURA 10 – SISTEMA DE SORÇÃO EM COLUNA.....	33
FIGURA 11 – COLUNA DE SPE UTILIZADA NESSE TRABALHO (ESQUERDA); CORTE VERTICAL DA COLUNA MOSTRANDO SEU INTERIOR (DIREITA).....	34
FIGURA 12 – ESPECTROS OBTIDOS POR DRIFT PARA AS AMOSTRAS DE VT, VTEHDMA E VTHTMA.....	35
FIGURA 13 – IMAGENS DE SEM COM AMPLIAÇÃO DE 50.000 VEZES PARA (A) VT; (B) VTEHDMA E (C) VTHTMA.....	36
FIGURA 14 – IMAGENS DE TEM COM AMPLIAÇÃO DE 200.000 VEZES PARA (A) VT; (B) VTEHDMA E (C) VTHTMA.....	37
FIGURA 15 – ESPECTROS DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO VISÍVEL PARA $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ E $\text{Cr}^{3+}$ .....	39
FIGURA 16 – CROMATOGRAMA EM DOIS COMPRIMENTOS DE ONDA (220 E 273 nm) PARA UMA INJEÇÃO COM OS QUATRO PADRÕES EM CONCENTRAÇÃO DE $250 \text{ mg L}^{-1}$ .....	41
FIGURA 17 – CURVAS ANALÍTICAS PARA OS QUATRO CE, DE 20 A $250 \text{ mg L}^{-1}$ .....	42
FIGURA 18 – REMOÇÃO DE ATRAZINA (A), BISFENOL-A (B), SULFAMETOXAZOL (C) E CAFEÍNA (D) A $250 \text{ mg L}^{-1}$ , EM DIFERENTES VALORES DE pH E SEM ADIÇÃO DE NaCl, MASSA DE SORVENTE DE 25 mg.....	44
FIGURA 19 – REMOÇÃO PARA ATRAZINA (A), BISFENOL-A (B), SULFAMETOXAZOL (C), CAFEÍNA (D), A $250 \text{ mg L}^{-1}$ , EM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE NaCl, pH 6,0, MASSA DE SORVENTE DE 25 mg.....	47

FIGURA 20 – CURVAS DE <i>BREAKTHROUGH</i> PARA OS QUATRO CE EM VTHTMA (A) e VTEHDMA (B), COM CONCENTRAÇÃO INICIAL IGUAL A 50,0 mg L <sup>-1</sup> , MASSA DE SORVENTE DE 100,0 mg, VAZÃO DE 5,0 mL min <sup>-1</sup> .....	50
FIGURA 21 – RECUPERAÇÃO PARA ATZ, BFA E SMX EM VTHTMA (A) e VTEHDMA (B), EM FUNÇÃO DO VOLUME DE SOLUÇÃO. MASSA DE SORVENTE DE 100 mg, VAZÃO DE 5,0 mL min <sup>-1</sup> , VOLUME DE ACETONITRILA DE 0,125 mL.....	54
FIGURA 22 – RECUPERAÇÃO PARA ATZ, BFA E SMX EM VTHTMA (A) E VTEHDMA (B). EFEITO DO SOLVENTE DE EXTRAÇÃO. MASSA DE SORVENTE DE 100 mg, VAZÃO DE 5,0 mL MIN <sup>-1</sup> , VOLUME DE SOLVENTE DE 0,125 mL.....	55
FIGURA 23 – FATORES DE ENRIQUECIMENTO PARA OS TRÊS CE EM VTHTMA (A) e VTEHDMA (B) COM OS DIFERENTES SOLVENTES.....	56

## LISTA DE TABELAS

TABELA 1 – PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DE ALGUNS CE.....	18
TABELA 2 – RESULTADOS DAS DETERMINAÇÕES DE CARBONO ORGÂNICO (EM % m/m) PARA OS ARGILOMINERAIS <i>IN NATURA</i> E MODIFICADOS.....	39
TABELA 3 – PARÂMETROS OBTIDOS COM BASE NAS CURVAS ANALÍTICAS PARA OS CE ESTUDADOS.....	42
TABELA 4 – PORCENTAGEM DE REMOÇÃO DOS QUATRO CE EM pH 6,0 E SEM ADIÇÃO DE NaCl.....	49
TABELA 5 – CONCENTRAÇÕES FINAS DAS SOLUÇÕES, APÓS SORÇÃO EM COLUNA COM 100 mg DE CADA FASE SORVENTE, EXTRAÇÃO COM 0,125 mL DE MeOH, SECAGEM E RECONSTITUIÇÃO EM 250 µL DE SOLVENTE H <sub>2</sub> O:ACN 85:15 (v/v).....	57
TABELA 6 – COMPARAÇÃO DOS VALORES DE LOQ PARA OS ANALITOS, PRÉ E PÓS CONCENTRAÇÃO E VALORES DA LITERATURA.....	58

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AcEt	Acetato de etila
ACN	Acetonitrila
Act	Acetona
A <sub>p</sub>	Área de pico
ATZ	Atrazina
BFA	Bisfenol-A
C18	Octadecilsilano
CAF	Cafeína
CE	Contaminante emergente
CME-UFPR	Centro de microscopia eletrônica da UFPR
CTAB	Brometo de cetiltrimetilamônio
DAD	Detector de arranjo de diodos
DRIFT	Difratometria no infravermelho com transformada de Fourier
DQUI	Departamento de Química
EHDMA	Brometo de etilhexadecildimetilamônio
GC	Cromatografia a gás
HLB	Balanço hidrofílico-lipofílico
HTMA	Brometo de hexadeciltrimetilamônio
LC	Cromatografia a líquido
LC-DAD	Cromatografia a líquido com detector de arranjo de diodos
LC-MS/MS	Cromatografia a líquido acoplada a espectrometria de massas sequencial
LLE	Extração líquido-líquido
LOD	Limite de detecção
Log <i>K</i> <sub>ow</sub>	Logaritmo do coeficiente de partição octanol-água
LOQ	Limite de quantificação
MeOH	Metanol
MIP	Polímero de impressão molecular
<i>N</i>	Número de replicatas
p <i>K</i> <sub>a</sub>	Constante de dissociação ácida na forma logarítmica
PVC	Policloreto de vinila
PTFE	Politetrafluoretileno, Teflon®
<i>R</i> <sup>2</sup>	Coefficiente de determinação
RSD	Desvio padrão relativo
SEM	Microscopia eletrônica de varredura
SPE	Extração em fase sólida

SMX	Sulfametoxazol
TEM	Microscopia eletrônica de transmissão
UFPR	Universidade Federal do Paraná
UV-Vis	Ultravioleta-Visível
VT	Vermiculita
VTEHDMA	Vermiculita modificada com EHDMA
VHTMA	Vermiculita modificada com HTMA

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	<b>15</b>
<b>2</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	<b>16</b>
2.1	CONTAMINANTES EMERGENTES.....	16
2.2	ARGILOMINERAIS.....	20
2.2.1	Formação, ocorrência e estrutura.....	20
2.2.2	Modificação e aplicação como sorventes.....	21
2.3	QUANTIFICAÇÃO, EXTRAÇÃO E CONCENTRAÇÃO DE CONTAMINANTES EMERGENTES.....	24
2.3.1	Extração em fase sólida.....	24
<b>3</b>	<b>OBJETIVOS</b> .....	<b>29</b>
3.1	OBJETIVOS GERAIS.....	29
3.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	29
<b>4</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	<b>29</b>
4.1	AMOSTRAS E REAGENTES.....	29
4.2	TRATAMENTO DA VERMICULITA (VT).....	30
4.3	MÉTODO CROMATOGRÁFICO E CURVAS ANALÍTICAS.....	31
4.4	ENSAIOS DE SORÇÃO.....	32
4.4.1	Ensaio de sorção em batelada.....	32
4.4.2	Ensaio de sorção em coluna.....	33
<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	<b>34</b>
5.1	TRATAMENTO E CARACTERIZAÇÃO DA VERMICULITA.....	34
5.2	DETERMINAÇÃO DE CARBONO ORGÂNICO.....	38
5.3	CURVAS ANALÍTICAS PARA OS PADRÕES DE CE.....	40
5.4	ENSAIOS DE SORÇÃO EM BATELADA.....	43
5.5	ENSAIOS EM COLUNA.....	50
5.5.1	Curvas de breakthrough.....	50
5.5.2	Extração dos analitos.....	52
<b>6</b>	<b>CONSIDERAÇÕES FINAIS E CONCLUSÕES</b> .....	<b>58</b>
	<b>REFERÊNCIAS</b> .....	<b>60</b>

## 1 – INTRODUÇÃO

Contaminantes emergentes (CE) são assim chamados não necessariamente por serem moléculas novas, mas porque recentemente têm sido detectados cada vez mais em águas de diversas procedências como fluviais, subterrâneas, de esgoto e até mesmo em águas de consumo humano, provenientes de torneiras residenciais, em pequenas quantidades. Isso sugere que alguns tratamentos realizados para purificação de água têm mostrado ineficiência na remoção destas substâncias.

De acordo com pesquisas recentes, muitos desses CE têm sido associados a problemas de saúde tanto em humanos quanto em animais, principalmente como interferentes endócrinos e agentes carcinogênicos. Por estarem presentes em concentrações traço e ultra traço, da ordem de  $\text{ng L}^{-1}$ , muitas vezes não é possível detectá-los em amostras de água diretamente por uma técnica analítica como a cromatografia, devido a limites de quantificação superiores a essas concentrações e também a presença de interferentes que possam levar a conclusões errôneas sobre a quantidade desses CE presentes na amostra. Por isso é comum a utilização de técnicas de pré-tratamento de amostras, que visam concentrar os analitos a serem determinados e diminuir a concentração de possíveis interferentes.

Para esse fim são utilizadas as técnicas de extração, dentre as quais se encontra a extração em fase sólida (SPE). Nessa técnica é utilizada uma fase sólida que age como sorvente para os compostos que se deseja determinar, esses analitos ficam retidos na fase sólida e, idealmente, os interferentes permanecem em solução aquosa, os analitos então podem ser recuperados com pequenas quantidades de solvente, aumentando sua concentração em relação à amostra inicial. Algumas fases sorventes estão disponíveis comercialmente, entretanto essas fases não atendem a todas as situações, havendo a procura de novas fases que possam suprir essas limitações.

Os argilominerais são materiais que merecem destaque, por permitirem fácil modificação de sua estrutura visando lhes conferir propriedades diversificadas. A utilização desses materiais tem sido ampla na literatura para a remoção de CE de águas, apresentando resultados satisfatórios quando tratados com ácidos ou modificados com sais orgânicos e polímeros, entre outros diferentes tratamentos.

Dentro desse contexto, a proposta do presente trabalho foi de propor um enfoque visando aplicações em química analítica e verificar a possível utilização de argilominerais como concentradores de CE. Para isso foi empregado o argilomineral vermiculita (VT) e avaliados sais diferentes de alquilamônio como agentes modificadores. Os materiais modificados foram caracterizados por diferentes técnicas analíticas e empregados para uso em sistemas de SPE para os CE cafeína, bisfenol-A, atrazina e sulfametoxazol, sendo feita a otimização de parâmetros como pH, volume de solução e solvente de extração.

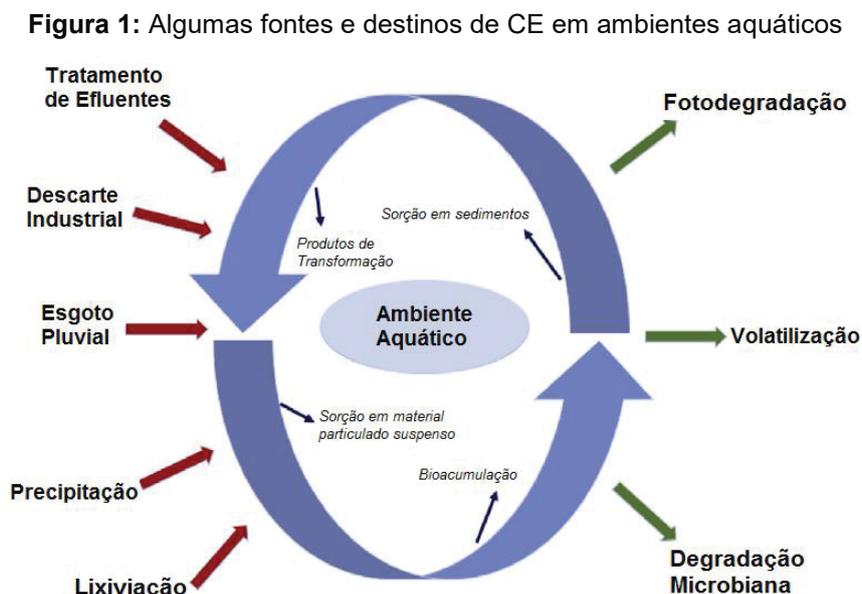
## 2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 Contaminantes Emergentes

Fármacos, plastificantes, pesticidas e muitos outros compostos orgânicos sintéticos revolucionaram a vida moderna e rapidamente se tornaram indispensáveis. Os fármacos auxiliam na manutenção da saúde de pessoas e animais, prolongando a vida e aumentando o bem-estar geral de populações que possuem acesso a eles (TIJANI et al., 2016). Plastificantes proporcionam maleabilidade para os diversos tipos de plásticos, e os pesticidas são capazes de aumentar muito a eficiência de plantios pelo controle dos mais diversos tipos de pragas (SASS; COLANGELO, 2006). Entretanto esses compostos se tornam um problema quando, após terem sido utilizados para seus devidos fins, atingem o meio ambiente seja pelo descarte incorreto, resíduos industriais ou esgotos não tratados, ou pela aplicação direta, no caso dos pesticidas.

Por essas e outras maneiras dezenas de milhares de substâncias químicas podem entrar no ambiente, muitas delas sendo potencialmente tóxicas, seja como substâncias individuais ou misturas (SLOBODNIK, 2011). Dentre tais substâncias estão os chamados contaminantes emergentes (CE), os quais não são necessariamente compostos novos, mas são substâncias que têm chamado atenção mais recentemente em decorrência do desenvolvimento de métodos analíticos mais sensíveis. Desta forma estão sendo detectados em águas de diversas procedências de maneira ubíqua, em concentrações traço a ultra traço ( $\text{ng L}^{-1}$ ) (TIJANI et al., 2016).

Após o emprego de compostos com potencial poluente no seu local de produção ou aplicação, suas rotas de exposição ao ambiente tornam-se muito complexas, ainda pouco compreendidas, e diferindo muito entre ambientes urbanos e rurais (WILKINSON et al., 2017), conforme mostrado na Figura 1.

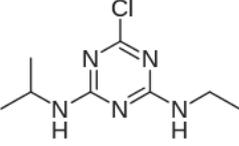
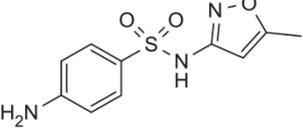
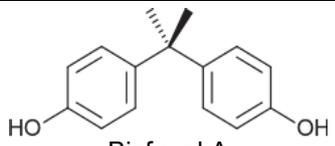
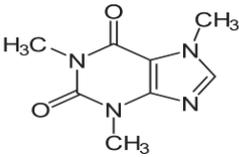


FONTE: Adaptado de WILKINSON et al. (2017).

Entre as maiores fontes de CE (Figura 1) merece destaque o descarte direto desses produtos no esgoto, fármacos e outros consumíveis que não são completamente metabolizados e eventualmente excretados, sendo que até os próprios metabólitos podem ser considerados CE (VERLICCHI et al., 2015), e a lixiviação de produtos aplicados no campo ou de plásticos que ficam expostos à chuva (WILKINSON et al. 2017). Para esgotos contaminados mesmo que recebam os tratamentos usuais em estações de saneamento, esses muitas vezes se mostram ineficiente para remover os diferentes tipos de CE que possam ali estar presentes. Uma vez no ambiente, as consequências químicas e biológicas variam muito para cada CE, mesmo entre aqueles de uma mesma classe.

Por esses e outros motivos o estudo desses compostos, individualmente ou em conjunto, é de extrema importância para averiguar se são um problema ou não, para isso é preciso saber quais CE estão presentes e quais são suas respectivas concentrações. Na Tabela 1 são apresentados quatro CE de diferentes classes, bem como algumas de suas propriedades físico-químicas. Esses compostos possuem grande interesse ambiental por serem muito utilizados em seus respectivos campos de aplicação.

**Tabela 1:** Propriedades físico-químicas de alguns CE\*

Composto	Solubilidade em H <sub>2</sub> O (25 °C) mg L <sup>-1</sup>	Log K <sub>ow</sub>	pKa	Pressão de vapor (25 °C) mmHg
 Atrazina (Herbicida)	33	2,68	1,60	3,0 x 10 <sup>-7</sup>
 Sulfametoxazol (Antibiótico)	510	0,89	1,7 (pK <sub>a1</sub> ) 5,6 (pK <sub>a2</sub> )	6,93 x 10 <sup>-8</sup>
 Bisfenol A (Plastificante)	300	3,40	9,6	3,75 x 10 <sup>-8</sup>
 Cafeína (Fármaco)	2,16 x 10 <sup>4</sup>	-0,07	10,4	6,75 x 10 <sup>-9</sup>

\* Todos os valores da tabela foram obtidos de <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/> em janeiro/2017

Os CE são classificados em mais de 20 categorias de acordo com sua origem (NORMAN, 2016). As categorias mais relevantes são os fármacos, advindos de centros urbanos e pecuária, pesticidas da agricultura e produtos e subprodutos de origem industrial (TORRENTS; JAYASUNDERA, 1997).

Um grande número de diferentes classes de herbicidas é empregado na agricultura, em especial os triazínicos, classe à qual pertence a atrazina (ATZ), um dos herbicidas mais utilizados mundialmente por sua eficiência elevada e custo reduzido (HU et al., 2015). A ATZ apresenta evidências de que interfere no processo reprodutivo e é potencialmente carcinogênica. Em outubro de 2003 seu uso foi banido na União Européia (SASS; COLANGELO, 2006). Esse herbicida apresenta propriedades físico-químicas como solubilidade em água e coeficiente de partição octanol-água (log K<sub>ow</sub>), as quais conferem à ATZ um elevado potencial de lixiviação em solos e seu escoamento superficial, o que associado ao exacerbado emprego na agricultura, e tempo de meia vida em torno de 75 dias, pode ocasionar a contaminação de águas superficiais e subterrâneas (DE GERÓNIMO et al., 2014).

O Bisfenol-A (BFA) é um agente antioxidante para plastificantes e policloreto de vinila (PVC),

também usado como inibidor de polimerização para PVC. Produzido mundialmente em quantidades que chegam a três milhões de toneladas anualmente, é encontrado em diversos objetos residenciais como CDs, garrafas plásticas, recipientes de alimentos, entre outros (DEBLONDE et al., 2011). Em peixes e moluscos o BPA, mesmo em concentrações ultra traço, foi apontado como causador de malformações e desenvolvimento inadequado de tais espécies (OEHLMANN et al., 2008). A contaminação em humanos ocorre principalmente pela ingestão de frutos do mar contaminados, e o BPA tende a acumular-se no tecido adiposo (DEBLONDE et al., 2011).

Os fármacos constituem uma enorme série de compostos utilizados para fins medicinais. Os próprios compostos e seus produtos de metabolização são frequentemente encontrados em águas de esgotos, principalmente naquelas provenientes de hospitais. Devido à grande variedade de tipos de compostos que se encaixam na classificação de fármacos, existem diversas subclassificações. Abaixo são apresentadas essas classificações e alguns exemplos, conforme apresentado no trabalho de Verlicchi et al. (2010).

A presença de antibióticos como cefazolina, ciprofloxacina, eritromicina, lincomicina, sulfametoxazol (SMX) e diversos outros em matrizes aquáticas ambientais ocasionam um aumento da propagação de bactérias com genes de resistência a antibióticos (TANG et al., 2015). Os analgésicos e anti-inflamatórios abrangem principalmente o paracetamol, ibuprofeno, codeína, diclofenaco e ácido salicílico. Contrastes como iopromida, iopamidol e outros à base de gadolínio também tem sido encontrados, bem como o anestésico propofol. Pode-se citar ainda outros compostos encontrados em menores quantidades como antidepressivos e anticonvulsivantes, anti-histamínicos, anti-hipertensivos, antidiabéticos,  $\beta$ -bloqueadores (atenolol, propranolol e solatol), hormônios como 17- $\beta$ Estradiol e estrona, diuréticos, reguladores de lipídeos e estimulantes como a cafeína (VERLICCHI et al., 2010), essa última, por possuir elevados níveis de consumo por pessoas, e conseqüentemente excreção para sistemas de esgoto, tem sido utilizada como marcador de poluição antrópica (FERREIRA, 2005). A detecção, identificação e quantificação de CE e seus produtos de transformação em diversas matrizes ambientais é essencial para se adquirir conhecimento sobre a sua ocorrência e destino. Entretanto, isso é altamente desafiador por diversos fatores como a grande quantidade de CE conhecidos, e conseqüentemente de seus derivados, e o fato de que sua relevância pode variar com o tempo, devido a certos produtos serem substituídos por outros (GEISSEN et al., 2015), isso é especialmente verdadeiro no caso de fármacos e pesticidas.

Outro fator que torna a presença de CE no ambiente preocupante é que muitos desses compostos, não são removidos facilmente durante o tratamento biológico ou químico de águas residuais e podem atingir ambientes aquáticos. Além disso, os fármacos, principalmente hormônios, são de particular interesse, já que podem causar respostas biológicas em humanos, animais e outros organismos, mesmo estando em concentrações muito baixas (PEYSSON; VULLIET, 2013).

Não existe nenhum tratamento específico que seja capaz de remover, com alta eficiência, todos os tipos de contaminantes em águas residuais. O controle das maiores fontes de emissão desses

contaminantes como hospitais e indústrias, poderia ser uma medida cautelar eficiente, uma alternativa frente ao aprimoramento de estações de tratamento centrais (VERLICCHI et al., 2010).

A remoção por sorção é geralmente considerada um método de purificação efetivo e econômico para reduzir as concentrações de moléculas orgânicas em estágios finais de tratamentos de água (STYSZKO et al., 2015). Diversos materiais têm sido utilizados para este fim, como biocarvão, grafite, carvão ativado e substâncias húmicas (AHMED et al., 2015). Os argilominerais, por serem de fácil aquisição e estarem disponíveis em grandes quantidades no mundo todo, além de possuírem grande potencial como sorventes (ZHOU et al., 2016), vêm sendo pesquisados com o objetivo de remover CE do ambiente. Segue algumas características dos argilominerais e possíveis aplicações desses materiais na sua forma natural ou modificados como fases sorventes.

## **2.2 Argilominerais**

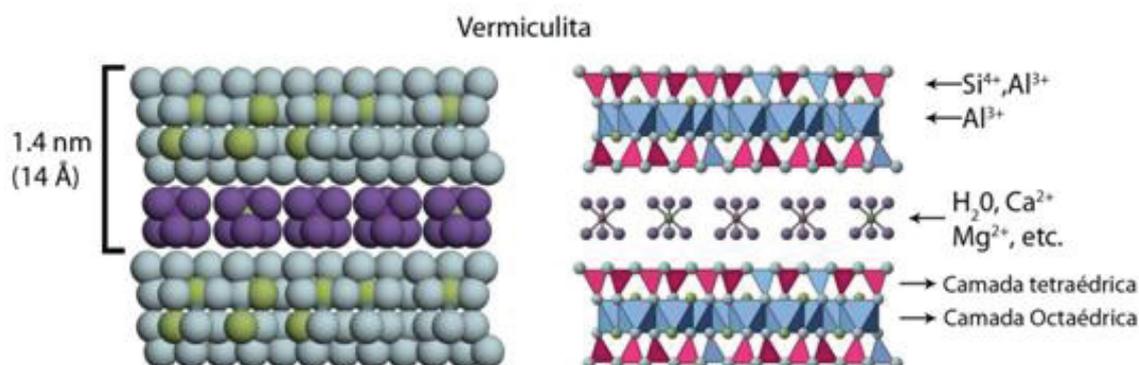
### **2.2.1 Formação, ocorrência e estrutura**

Argilominerais podem ser definidos como aqueles minerais que são constituídos por partículas de tamanhos inferiores a 2  $\mu\text{m}$ . Não só no tamanho das partículas, os argilominerais também compartilham semelhanças em sua composição e estrutura, muitos deles possuindo estruturas lamelares, análogo à uma folha de papel no sentido de serem muito mais largas e compridas do que espessas, chamados de filossilicatos (VELDE, 1992).

Dentre esses filossilicatos encontra-se o grupo das esmectitas, nos argilominerais desse grupo as lamelas ficam arranjadas de modo dioctaedral, na qual a unidade de coordenação básica é composta por dois tetraedros e um octaedro, sendo que o octaedro é coordenado aos tetraedros por ligações com átomos de oxigênio, chamado de oxigênio apical (SPOSITO, 1989; VELDE, 1992), esse tipo de estrutura é chamada de dioctaedral 2:1.

A presença de átomos de oxigênio na estrutura leva a um acúmulo de cargas negativas nas extremidades das lamelas, para haver um balanço dessas cargas no espaço entre as lamelas, ou camada interlamelar, estão presentes íons de duas naturezas, fixos e trocáveis. Dos íons fixos o potássio é majoritário, enquanto que os íons trocáveis apresentam grande variedade, podendo ser mono ou divalentes e associados a moléculas de água, sendo  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$  e  $\text{Mg}^{2+}$  os mais comuns (VELDE, 1992). Essas características são demonstradas na Figura 2, para o argilomineral vermiculita (VT).

**Figura 2:** Estrutura cristalina da vermiculita, representando seu arranjo estrutural, com as camadas e o espaço interlamelar.



FONTE: Adaptado de DIXON E SCHULZE (2002).

A VT é um produto de alteração intermediário da mica em sua transformação para a montmorilonita (Mica  $\rightleftharpoons$  Illita  $\rightleftharpoons$  Vermiculita  $\rightleftharpoons$  Montmorilonita), sendo que essa transformação se dá pela perda de K, aumento na quantidade de H<sub>2</sub>O e OH, diminuição da carga superficial e o aparecimento da capacidade de troca de íons da camada interlamelar com íons provenientes de soluções salinas (RAMAN; JACKSON, 1964). A VT é um mineral do tipo 2:1, contendo água e cátions, principalmente sódio, cálcio e magnésio, nos espaços interlamelares. A unidade estrutural da vermiculita é composta de duas camadas tetraédricas de SiO<sub>4</sub> e AlO<sub>4</sub> opostas e uma camada octaédrica, MgO<sub>6</sub> e FeO<sub>6</sub> entre elas, resultando em aproximadamente 1 nm de espessura (WU et al., 2015). As características da VT e de outros argilominerais do tipo 2:1 têm motivado o interesse de estudos desses minerais como fase sorvente para remoção de CE de águas (STYSZKO et al., 2015; THIEBAULT et al. 2015), tanto *in natura* como em formas modificadas.

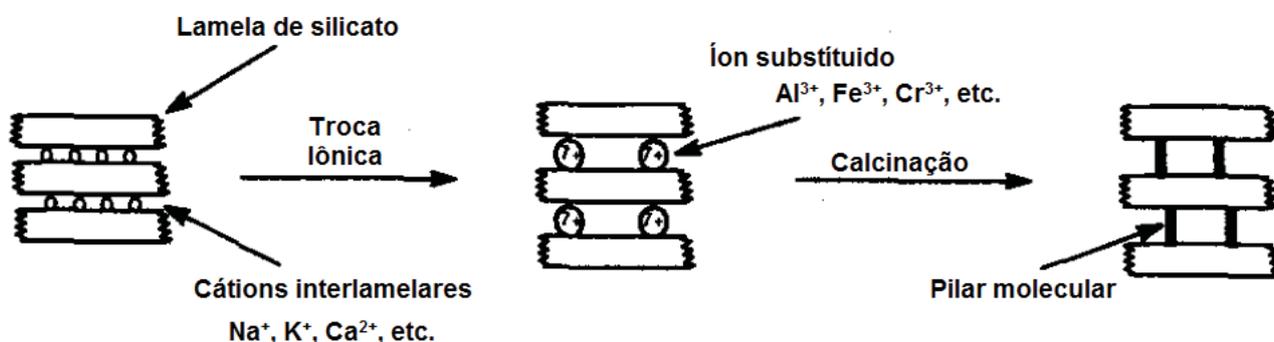
### 2.2.2 Modificação de argilominerais e aplicação como sorventes

Apesar do considerável número de trabalhos recentes apresentados envolvendo o uso de argilominerais na remoção de CE, em algumas situações os argilominerais se mostram com baixa eficácia. Torrents e Jayasundera (1997) constataram que principalmente para compostos orgânicos de baixa polaridade, como pesticidas não iônicos, os argilominerais em sua forma natural apresentaram baixa capacidade de remoção.

Esse espaço interlamelar dos argilominerais do tipo 2:1 permite que ocorram processos de troca iônica e de sorção. Isso permite que espécies orgânicas ou inorgânicas possam ser introduzidas neste espaço por métodos físicos ou químicos, como troca de íons, sorção, intercalação e pilarização que, como mostrado na Figura 3, é um processo que envolve a introdução de compostos químicos que funcionam como pilares de dimensão molecular entre as lamelas da argila, mantendo-as afastadas e dando origem a microporos (LUNA; SCHUCHARDT, 1999), resultando na

modificação das propriedades dos argilominerais (WU et al., 2015). Dessa forma, estratégias de modificação da estrutura dessas fases minerais têm sido propostas a fim de torná-los mais organofílicos.

**Figura 3:** Processo de pilarização de argilominerais.



FONTE: Adaptado de LUNA e SCHUCHARDT (1999).

No trabalho de Konstantinou et al. (1999) foi mostrado que a montmorilonita pilarizada com alumínio e ferro-alumínio proporcionou um aumento significativo na remoção de herbicidas em comparação à não modificada. González-Pradas et al. (2003) explorou a kerolita como adsorvente após ter sido expandida termicamente em diferentes temperaturas, tendo removido até 78 % de atrazina em solução quando expandida a 600 K. Abate e Masini (2005a) demonstraram um significativo aumento no percentual de remoção de atrazina e de seus principais produtos de degradação após a pilarização de vermiculita e montmorilonita com sais de ferro em comparação com os minerais saturados com íons potássio. No trabalho desenvolvido por Vidal et al. (2015), no qual foi utilizado o argilomineral montmorilonita pilarizada com dióxido de estanho, foi constatado que a adsorção de antibióticos (trimetoprima e sulfametoxazol) no material foi aumentada em até 30 % quando o sistema ficou exposto à luz em relação à quando ficou mantido no escuro.

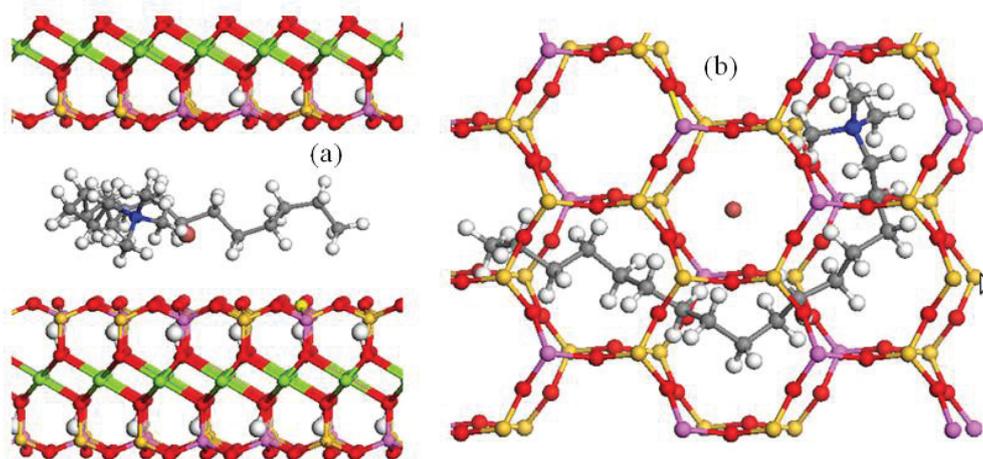
### 2.2.2.1 Modificação de argilominerais com sais de alquil-amônio

Uma atrativa estratégia de modificação de argilominerais que tem sido investigada na literatura é a incorporação de diferentes sais de alquil-amônio. Sais de alquil-amônio quaternários, sintetizados a partir da alquilação de aminas ou amônia, possuem pelo menos uma cadeia de carbonos hidrofóbica ligada à um átomo de nitrogênio positivamente carregado, e, geralmente, os outros ligantes são substituintes de cadeia curta, como metil, etil e benzil (ZHANG et al., 2015a).

Por possuírem essa estrutura bipolar, são muito utilizados na indústria como tensoativos na fabricação de cosméticos e detergentes antibacterianos (DERUYC et al., 2018), e em laboratório, na produção de soluções tampão para extração de DNA de células vegetais (CLARKE, 2009). Para usos industriais, sais quaternários são preferíveis aos com menor grau de substituição, porque aqueles são muito menos suscetíveis de sofrer hidrólise (DE PAIVA, L.B.; MORALES, A.R.; DIAZ, F.R.V., 2008).

A modificação de argilominerais com esses sais é baseada na substituição de cátions metálicos na camada interlamelar do mineral pelos cátions orgânicos do sal. Na Figura 4 é mostrado um exemplo de incorporação do cátion cetiltrimetilamônio (CTAB) em VT.

**Figura 4:** Estrutura tridimensional da VT com o CTAB introduzido na camada interlamelar. a) Vista frontal; b) Vista vertical; Na estrutura átomos vermelhos são O, amarelos e rosas são cátions metálicos; Cinzas, brancos, azul e laranja representam C, H, N e Br<sup>-</sup>, respectivamente, da estrutura do CTAB.



FONTE: WU et al. (2015).

Na Figura 4 é possível observar como a molécula de CTAB é imobilizada no espaço interlamelar da vermiculita modificada por forças de Van der Waals e ligações de hidrogênio entre átomos de H na cadeia orgânica com átomos de oxigênio vizinhos. A cadeia do CTAB se curva formando uma estrutura semicircular com o íon Br<sup>-</sup> no centro, deixando o sistema mais estável (WU et al., 2015).

Abate e Masini (2005b) utilizaram a vermiculita modificada com o sal brometo de hexadeciltrimetilamônio (HTMA) para sorção de atrazina e seus produtos de degradação. Foram constatadas porcentagens de remoção de até 78 % para a hidróxi-atrazina, que possui a menor solubilidade em água de todos os compostos testados, e de 19 % para a deisopropilatrazina, que possui a maior solubilidade, sendo que, para o argilomineral não modificado, não foi observada interação significativa com esses compostos.

Wang et al. (2015) investigaram a remoção de bisfenol-A em matrizes aquosas utilizando como sorvente montmorilonita modificada com cinco diferentes sais de alquil-trimetilamônio, sendo eles octil-, decil-, dodecil-, tetradecil- e hexadecil-trimetilamônio. De acordo com os autores, a porcentagem de remoção aumentava com o aumento do número de carbonos na estrutura no sal modificador, chegando próximo de 100 % de remoção a partir da fase modificada com o dodecil-trimetilamônio.

Com base nos trabalhos acima apresentados, há hipótese de que fases sorventes como argilominerais, em sua forma modificada, podem atuar como estratégias analíticas para concentração de CE em amostras de águas.

## 2.3 Quantificação, extração e concentração de contaminantes emergentes

As principais técnicas que têm sido utilizadas na determinação de contaminantes emergentes em amostras ambientais são as cromatográficas. Em muitos trabalhos são utilizados principalmente a cromatografia a gás (GC) (BIZKARGUENAGA et al., 2012; LU et al., 2013; PINTADO-HERRERA et al., 2014) e a cromatografia a líquido (LC) (PEYSSON; VULLIET, 2013; BLETSOU et al., 2015; VALSECCHI et al., 2015), fazendo uso de diferentes sistemas de detecção. Esses trabalhos destacam que a LC torna-se mais adequada em relação à GC por não necessitar que seja feita a derivatização de analitos que possuam elevada polaridade e que não sejam volatilizáveis.

Em diversos casos, antes de serem analisadas por cromatografia ou outras técnicas, as amostras necessitam passar por uma fase inicial de tratamento devido às suas baixas concentrações ou a presença de interferentes que influenciam nos resultados das análises, sendo que, em média, o tratamento da amostra corresponde a 61 % do tempo necessário para se fazer uma análise (SAFARÍKOVÁ; SAFARÍK, 1999). Na última década avanços em estratégias de tratamento de amostras têm buscado principalmente a miniaturização, simplificação e automação com o objetivo de reduzir custos tanto com material quanto com pessoal. O principal objetivo do preparo de amostras é a remoção de interferentes que estejam presentes e concentrar os analitos que se deseja determinar, de tal maneira que a forma final da amostra seja compatível com a técnica analítica que será utilizada. (AHMAD et al., 2015).

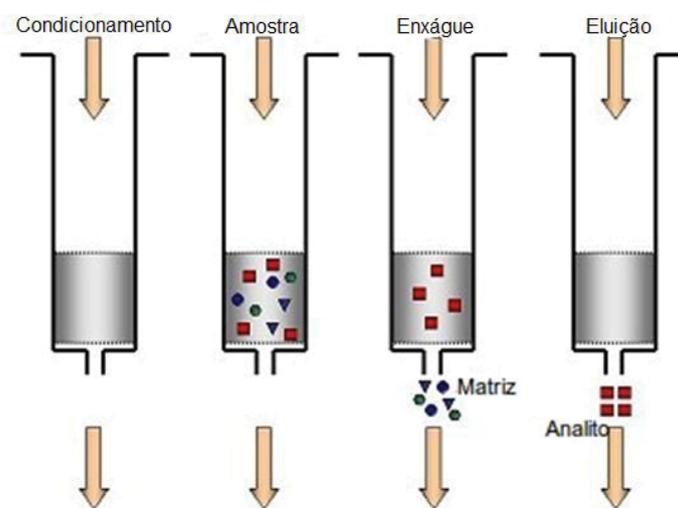
A técnica mais antiga utilizada para este fim é a extração líquido-líquido (LLE), também chamada de extração por solvente, a qual é baseada na partição de compostos em dois líquidos imiscíveis, sendo usualmente água e um solvente orgânico. O composto passa do solvente pelo qual tem menos afinidade para uma quantidade menor do outro solvente. Contudo, existem problemas com essa técnica, como a difícil extração de moléculas polares, e além disso a LLE é muito trabalhosa, demorada e de custo elevado, além de ser susceptível a problemas como a formação de emulsões, evaporações de grandes quantidades de solvente orgânico e a necessidade de um descarte apropriado desses solventes, podendo esses serem inflamáveis e/ou tóxicos (SABIK et al., 2000). Uma forma encontrada de minimizar essa utilização de solventes orgânicos é a chamada extração em fase sólida.

### 2.3.1 – Extração em fase sólida

A extração em fase sólida (SPE) convencional tem substituído a LLE evitando os problemas mencionados, embora ainda apresente um custo relativamente elevado. Na técnica de SPE um material no estado sólido é utilizado como sorvente, com os analitos ficando retidos no mesmo e podendo ser extraídos posteriormente com pequenas quantidades de um solvente adequado. O analito fica retido nessa fase sorvente devido a interações atrativas entre ambos, sendo que essa

interação entre analito-sorvente pode ser classificada em três categorias: não-polar, polar e iônica. Sorventes não-polares são utilizados para extrair moléculas orgânicas de baixa polaridade, ao passo que sorventes polares exibem uma forte tendência a formarem ligações de hidrogênio, facilitando interações com moléculas que possuam radicais polares como hidroxilas, carbonilas e aminas. Analitos que são capazes de formarem cátions (aminas) ou ânions (carboxílicos, ácidos sulfônicos e fosfatos) para serem sorvidos precisam entrar em contato com uma fase sorvente que possua carga oposta à sua (SABIK et al., 2000). A forma mais comum de utilização da SPE é através de cartuchos, cujo funcionamento básico é mostrado na Figura 5.

**Figura 5:** Esquema do funcionamento de um cartucho de extração em fase sólida



FONTE: Adaptado de NATIONAL ANALYTICAL CORP.

Como mostrado na Figura 5, uma primeira etapa de condicionamento, consistindo na passagem de água ou solventes orgânicos, tem como finalidade aumentar a área superficial efetiva e reduzir possíveis interferentes que possam estar presentes no cartucho como resíduos de sua preparação (ERGER; SCHMIDT, 2014), entretanto essa etapa nem sempre é necessária. Após o condicionamento é feita a percolação da amostra, os compostos que interagem com a fase sorvente ficam retidos, parcial ou completamente dependendo do quão forte é essa interação, e o restante se mantém em solução. Podem ser realizadas etapas extras de lavagem para remover interferentes que possam ter ficado retidos no sorvente junto com os analitos, mas esse processo pode levar a perdas desses analitos e diminuir a eficiência de extração. Por esse motivo é necessário que se conheça muito bem a amostra com a qual se está trabalhando e o comportamento químico dos compostos que serão determinados. Por fim é feita a extração desses compostos que ficaram retidos, com o método mais comum sendo por eluição com o menor volume de um solvente apropriado, visando conferir a maior concentração ou enriquecimento possível do analito (ERGER; SCHMIDT, 2014).

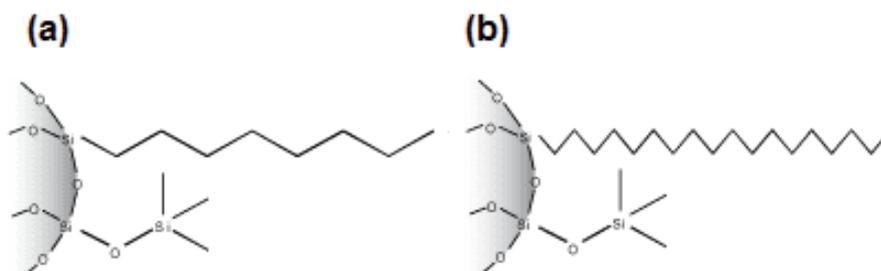
Na eluição uma pequena quantidade de um solvente orgânico adequado, definido com base nas características dos analitos em questão, é percolado em frações pela fase sorvente levando à

dessorção dos mesmos. Os solventes utilizados podem ser metanol, acetona, acetonitrila, acetato de etila, ou diclorometano e hexano para compostos menos polares. Em alguns casos podem ser empregadas misturas de solventes ou os solventes podem ser utilizados em sequência (CONCHA-GRANJA et al. 2001).

Em colunas de extração, a eluição pode ser feita no mesmo sentido em que foi empregado o fluxo da amostra, mas alguns trabalhos, principalmente que usam sistemas *on-line*, fazem uso do chamado *back-flush*, ou fluxo reverso (MUNOZ et al., 2017; CAMPONE et al.; 2018), processo no qual como o nome sugere a aplicação do solvente de eluição é feita no sentido contrário ao da aplicação da amostra. Esse método permite que compostos que estejam sorvidos eluam mais rapidamente, não sendo necessários forçá-los através da coluna.

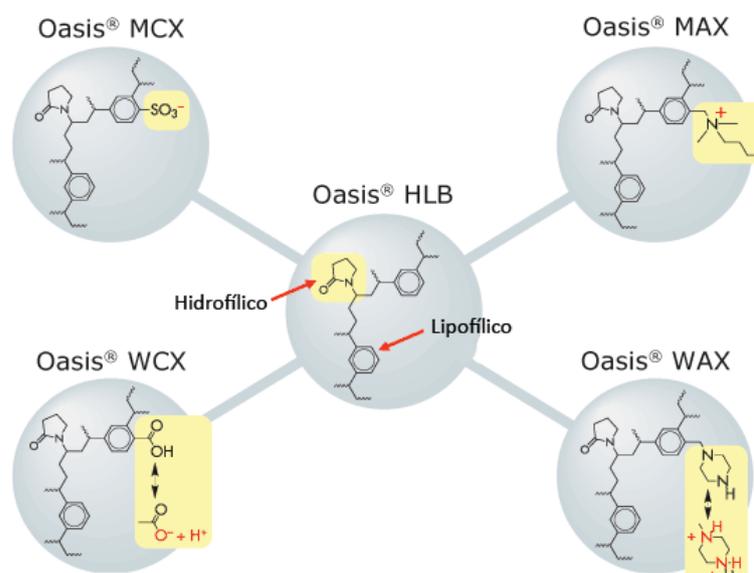
Dentre as fases sorventes mais utilizadas, e disponíveis comercialmente, pode-se mencionar as fase de alquil-silano, C8 e C18, alcanos de oito e dezoito carbonos, respectivamente, quimicamente ligados à sílica (Figura 6) indicados principalmente para compostos hidrofóbicos como plastificantes e alguns pesticidas (PICHON et al., 1998), e sorventes baseados em balanço hidrofílico-lipofílico (HLB) (Figura 7) (ANTHEMIDIS et al., 2011), que são copolímeros com funcionalizações distintas que permitem interações tanto com compostos mais polares quanto com compostos menos polares.

**Figura 6:** Representação da estrutura de uma partícula das fases sorventes comerciais (a) C8 e (b) C18



FONTE: Adaptado de PHENOMENEX

**Figura 7:** Algumas fases comerciais para SPE baseadas em balanço hidrofílico-lipofílico



FONTE: Adaptado de WATERS

Para compostos com maior solubilidade em água como a cafeína, fases estacionárias de C8 e C18 são menos recomendadas, devido à baixa hidrofobicidade desse composto. Ternes et al. (2001) obtiveram taxas de recuperação de até 66 % em amostras fortificadas com cafeína em água, e valores ainda menores para amostras em matrizes mais complexas, como efluentes e águas superficiais. Já utilizando cartuchos de HLB, Dökmeci et al. (2013) obtiveram taxas de recuperação de até 75 % para cafeína em amostras de efluentes residenciais e hospitalares, havendo necessidade de um controle preciso do pH para garantir a repetibilidade.

Compostos mais hidrofóbicos em comparação à cafeína, como a atrazina são mais facilmente extraídos de amostras de água pelo sorvente C18, com recuperações acima de 98 % (BARCHANSKA; BARAWNOSKA, 2009), e um pouco menores para extrações com HLB, de até 90 % (BARCHANSKA et al. 2012).

Outras fases comercialmente disponíveis também abrangem o carbono grafitizado (*Graphitized Carbon Black – GCB*) (YANG et al., 2011) e polímeros funcionalizados para trocas iônicas (YOON et al., 2015), dentre outras. Embora esses cartuchos comerciais apresentem alta eficiência de extração, ainda possuem alguns problemas como a abrangência de compostos para os quais podem ser aplicados e o elevado custo associado à sua aquisição. Por esses motivos ainda é grande a procura por novas fases sorventes que possam ser utilizadas na concentração de analitos, a seguir estão alguns desses exemplos.

Os polímeros de impressão molecular (MIP) também têm sido estudados como fases sorventes para uso em SPE, por serem sintetizados com uma molécula específica como modelo. Essas fases possuem elevada seletividade para esse composto e outros semelhantes. Ji et al. (2013) utilizaram um MIP de ácido metacrílico e dimetilmetacrilato de etileno glicol na presença de estreptomicina

como modelo para a determinação de antibióticos da classe dos aminoglicosídeos, como a espectinomicina, a gentamicina, a diidroestreptomicina e a estreptomicina, em amostras de mel. Os autores relataram que essa classe de compostos é pouco retida pela fase C18, mas o MIP sintetizado proporcionou taxas de recuperação entre 93,7 e 100,8 % para os quatro compostos e gerou limites de quantificação entre 6,0 e 20,0  $\mu\text{g kg}^{-1}$  com a técnica de cromatografia a líquido acoplada à espectrometria de massas. No trabalho de Rico-Yuste et al. (2018) um MIP foi utilizado para a extração e concentração de micotoxinas em amostras de suco de tomate e óleo de gergelim. Os compostos altenariol e monometiléter de altenariol foram recuperados das matrizes dos alimentos em taxas de 92,5 a 106,2 %, e os limites de quantificação obtidos para a técnica de cromatografia a líquido de ultra eficiência acoplada a espectrometria de massas sequencial (UPLC-MS/MS) ficaram entre 1,1 e 2,8  $\mu\text{g kg}^{-1}$ .

A utilização de partículas magnéticas, ou sorventes modificados magneticamente, traz a vantagem de que essas fases sorventes não necessitam de um suporte como um cartucho ou uma coluna, o material sólido pode ser disperso em solução e após a sorção é facilmente separado pela simples aplicação de um campo magnético na amostra (SAFARÍKOVÁ; SAFARÍK, 1999). Pérez et al. (2017) utilizaram nanopartículas de hematita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) modificadas com oleato de sódio para a extração de antibióticos em amostras de água superficial. As recuperações para os compostos estudados foram iguais ou superiores para as nanopartículas modificadas quando comparadas com as não modificadas, e os limites de quantificação foram de 13 a 26  $\text{ng L}^{-1}$  para a técnica de LC-MS/MS.

Os argilominerais têm sido amplamente utilizados como fases sorventes na remoção de CE, como mencionado anteriormente. Seu uso para a concentração desses compostos ainda é limitado, mas já existem trabalhos que seguem essa linha. Rezende et al. (2013) utilizaram o argilomineral montmorilonita tratado com KCl, NaCl e  $\text{CaCl}_2$ , para a concentração de herbicidas triazínicos, atrazina, simazina e ametrina. Enquanto que o argilomineral sem o tratamento homoiônico não sorveu uma quantidade significativa dos herbicidas, o material que recebeu esse tratamento permitiu valores de recuperação entre 84 e 94 % para atrazina e simazina, e apenas 35 % para ametrina. Com base no emprego da técnica de cromatografia a líquido com detector espectrofotométrico no ultravioleta os limites de detecção foram de 7,0  $\mu\text{g L}^{-1}$  para os três compostos. Não há relatos do emprego de vermiculita modificada organicamente, em protocolos analíticos envolvendo a concentração de tais contaminantes por SPE.

A técnica de cromatografia a líquido, com detecção por sistema de arranjo de diodos (LC-DAD) pode ser utilizada para quantificar diversas substâncias que absorvem radiação eletromagnética na região do ultravioleta-visível. Através dessa técnica, Ide et al. (2017) analisaram amostras de água de rio para detecção de oito contaminantes emergentes, entre eles fármacos, hormônios e cafeína. No trabalho de Barchanska et al. (2017), a técnica de LC-DAD foi utilizada para quantificar os herbicidas mesotriona, sulcotriona, e atrazina e seus produtos de degradação em amostras de solo, sedimentos e água superficial.

Sendo assim, com base nesses métodos expostos na literatura, a proposta deste trabalho foi de explorar a possibilidade de aplicação analítica do argilomineral vermiculita modificado com sais de alquil-amônio como fase extratora por SPE. As fases sorventes foram estudadas para a extração e concentração de contaminantes emergentes, empregando a técnica de LC-DAD na etapa de quantificação.

### **3 – Objetivos**

#### **3.1 Objetivo geral**

Explorar a utilização do argilomineral vermiculita (VT) natural e modificado organicamente como fase sorvente, visando a extração e concentração de contaminantes emergentes (CE) em amostras de águas.

#### **3.2 Objetivos específicos**

- Estudar a interação da VT com os seguintes CE: atrazina (ATZ), bisfenol-A (BFA), sulfametoxazol (SMX) e cafeína (CAF);
- Propor a modificação interlamelar da VT com sais de alquil-amônio, avaliar a estabilidade frente a solventes orgânicos e comparar com o desempenho observado para a VT sem a modificação quanto ao processo de sorção dos CE;
- Avaliar o emprego desses materiais na remoção de CE para uso com sistemas de SPE.

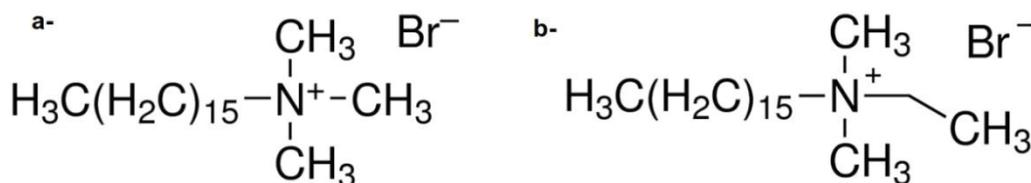
### **4 – Materiais e Métodos**

#### **4.1 – Amostras e Reagentes**

O argilomineral VT utilizado nesse trabalho foi extraído de uma mina da cidade de Paulistana (PI) e fornecido pela Eucatex Química e Mineral Ltda. A VT foi triturada com o auxílio de um almofariz e pistilo, de forma a proporcionar uma distribuição granulométrica entre 200 e 100 mesh (0,074 – 0,149 mm).

Os sais de alquilamônio utilizados para as modificações foram o Brometo de Etilhexadecildimetilamônio ( $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{N}^+(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_3]\text{Br}$ ) (EHDMA) (Merck) e o Brometo de Hexadeciltrimetilamônio ( $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{N}^+(\text{CH}_3)_3]\text{Br}$ ) (HTMA) (Sigma-Aldrich), ambos de grau analítico. A Figura 8 apresenta as estruturas dos dois sais.

**Figura 8:** a- Estrutura do brometo de hexadeciltrimetilamônio; b- Estrutura do brometo de etilhexadecildimetilamônio



As moléculas dos dois sais são parecidas, diferenciando-se apenas em um dos ligantes do N, sendo que o HTMA possui três ligantes metil e um hexadecil, e o EHDMA possui dois ligantes metil, um etil e um hexadecil.

Os padrões de ATZ, BFA, CAF e (SMX) utilizados foram de grau analítico com pureza superior a 99 % da marca Sigma-Aldrich. Os solventes metanol (MeOH), acetona (Act), acetato de etila (AcEt) e acetonitrila (ACN) empregados foram da marca JT Baker e de grau cromatográfico de pureza. Os demais reagentes utilizados foram de marcas como Merck, Carlo Erba, JT Baker, ou de marcas similares, com grau analítico de pureza. A água ultrapura (resistividade superior a 18 MΩ cm), utilizada no preparo de soluções, nas determinações cromatográficas e lavagem de vidrarias, foi produzida pelo sistema de osmose reversa da marca Quimis e tratada pelo sistema Simplicity UV (Millipore).

#### 4.2 – Tratamento e caracterização da vermiculita (VT)

Os tratamentos da VT com os sais HTMA e EHDMA (Figura 8) foram efetuados separadamente, de forma similar ao procedimento descrito por Abate e Masini (2005b). Uma massa de 5,0 g de vermiculita foi seca em estufa a 60 °C por 24 h, essa massa foi misturada a 120 mL de uma solução de cada sal em concentração 0,10 mol L<sup>-1</sup> e mantida sob agitação em agitador com barra magnética por 24 h. Após esse período, a mistura foi centrifugada por 30 minutos, o sobrenadante descartado e o sólido lavado com água ultrapura três vezes. Após o término das lavagens, foi adicionado mais 120 mL da solução 0,10 mol L<sup>-1</sup> dos sais, e todo o processo foi repetido por duas vezes. Ao final, após as últimas lavagens, o sólido obtido foi seco a temperatura ambiente, ao longo de dois dias, foi então estocado em um dessecador e protegido da luz, por até oito meses.

A VT *in natura*, a VT modificada com HTMA (VTHTMA) e a VT modificada com EHDMA (VTEHDMA) foram caracterizadas empregando as técnicas descritas abaixo.

- Análises de infravermelho por reflectância difusa com transformada de Fourier (DRIFT) empregando o espectrofotômetro de Infravermelho VERTEX 70, equipado com acessórios para reflectância difusa, disponível no Departamento de Química da UFPR (DQUI-UFPR), tendo sido feitas com 32 scans por análise e número de onda entre 4000 e 400 cm<sup>-1</sup>.

- Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM), modelo Tescan Vega3 LMU, com o auxílio dos softwares Mex da Alicona (para observar características morfológicas da vermiculita) e AZ Tech (para análise elementar via Espectrometria de Energia Dispersiva de Raios-X, EDS), disponível no Centro de Microscopia Eletrônica (CME) da UFPR. Antes das análises as amostras foram recobertas com ouro pelo método da evaporação, também conhecido como *sputtering*.

- Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM), modelo Jeol JEM 1200EX-II, com duas câmeras CCD Gatan (BioScan e Orius SC1000B), com resolução de 0,5 nm e ampliação de até seiscentas mil vezes, também disponível no CME-UFPR. Para o preparo das amostras, as VM foram dispersas em água, separadamente, e diluídas até que não houvesse mais turbidez perceptível a olho nu. Em seguida a suspensão obtida foi gotejada em uma tela suporte de cobre e, após secagem completa, levada para análise.

A análise para a determinação de carbono orgânico ocorreu de três formas, análise de C elementar com o Analisador Elementar Flash EA1112 da marca Thermo Electron Corporation, disponível no Centro de Ciências Rurais da Universidade Federal de Santa Maria, pelo método titulométrico conhecido como Walkley-Black (NELSON e SOMMERS, 1982) e uma adaptação desse método utilizando espectrofotometria para a quantificação.

A reação foi realizada utilizando-se 15,00 mg de cada fase sorvente em um Erlenmeyer, onde foi adicionado 5,00 mL de solução de  $K_2Cr_2O_7$  0,200 mol L<sup>-1</sup> e 5,00 mL de  $H_2SO_4$  concentrado. A mistura foi levada ao aquecimento, por aproximadamente 140 °C, por trinta minutos. Após esse passo, foram empregados procedimentos distintos de quantificação para cada um dos dois métodos (titulométrico e espectrofotométrico), conforme segue.

Para o método titulométrico, após o processo de digestão da matéria orgânica com o dicromato, foram adicionados 5,00 mL de  $H_3PO_4$  concentrado, 0,50 mL de indicador difenilamina e água ultrapura à solução obtida, de forma a obter um volume próximo a 50 mL. Essa mistura foi titulada com solução de sulfato ferroso amoniacal  $((NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O)$  0,500 mol L<sup>-1</sup>, até o ponto de viragem, onde a coloração azul escuro proporcionada pela difenilamina na presença de  $Cr_2O_7^{2-}$  desaparece para dar lugar à cor verde característica do íon  $Cr^{3+}$ .

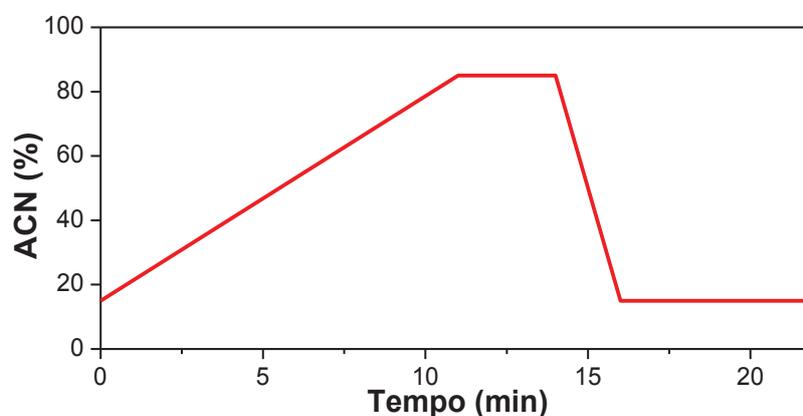
Para o método espectrofotométrico toda a solução restante após a digestão foi transferida para balão volumétrico de 50,0 mL e avolumada com água ultrapura, a absorbância determinada em 576 nm foi comparada a uma curva analítica de íons  $Cr^{3+}$  em concentrações de 0,020 a 0,200 mol L<sup>-1</sup>. O padrão de  $Cr^{3+}$  foi preparado a partir de uma solução de  $K_2Cr_2O_7$ , que foi reduzido com etanol em excesso, à quente e em meio de ácido sulfúrico 10 %.

### 4.3 – Método cromatográfico e curvas analíticas

Foram realizadas diversas avaliações cromatográficas no cromatógrafo a líquido (LC) da marca Varian, modelo Varian 920-LC com detector de arranjo de diodos (DAD). Foi empregada uma mistura com os quatro CE modificando-se as condições da fase móvel para tentar obter uma

separação satisfatória dos picos de cada componente da mistura, utilizando os modos de eluição isocrático e por gradiente. Para tal foi utilizada uma coluna cromatográfica com a fase octadecil-silano (C18), da marca Varian com dimensões de 4,6 x 250 mm e diâmetro de partícula de 5  $\mu\text{m}$ , acoplada a uma coluna de guarda constituída também pela fase C18. Após esse estudo, as condições empregadas foram: Eluição por gradiente de concentração, inicialmente em 15 % de acetonitrila (ACN) e 85 % de água ultrapura, com uma rampa de onze minutos até 85 % de ACN e 15 % de água, mantendo-se essa condição por quatro minutos e, em seguida, mais uma rampa de dois minutos para voltar à condição inicial. O tempo total da corrida cromatográfica foi de 16 minutos, e um período extra de 8 minutos foi utilizado após o fim da corrida para proporcionar o equilíbrio da coluna de volta na condição inicial. A Figura 9 mostra esse perfil de eluição por gradiente de concentração, que foi empregado nos experimentos.

**Figura 9:** Gradiente de concentração da fase móvel para a análise cromatográfica



Uma vez definido o método cromatográfico, foram feitas curvas analíticas para os quatro compostos em estudo. As soluções estoque foram preparadas para os CE, utilizando 1,00 mg de cada padrão pesado em balança com precisão de 0,01 mg e diluído em balão volumétrico de 10,0 mL com metanol. Essas soluções foram reservadas em frascos âmbar de 10 mL e armazenadas a uma temperatura de -18 °C.

A partir dessas soluções estoque foram preparadas diversas misturas dos padrões em água ultrapura nas seguintes concentrações: 20, 40, 50, 60, 75, 100, 175 e 250  $\mu\text{g L}^{-1}$  para cada padrão. Essas soluções foram feitas em triplicata e os resultados das análises cromatográficas foram utilizados para construir as curvas analíticas para todos os CE.

#### 4.4 – Ensaio de sorção

##### 4.4.1 – Ensaio de sorção em batelada

Os ensaios de sorção foram realizados utilizando uma proporção de 20,0 mg de cada sorvente para 10,0 mL de solução composta pelos padrões de ATZ, BFA, CAF e SMX, em mesmas

concentrações iniciais de  $250 \mu\text{g L}^{-1}$ .

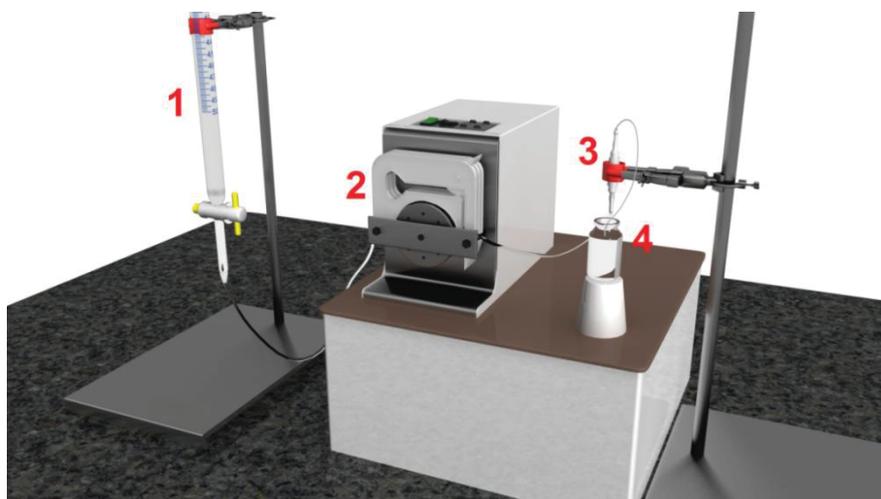
Alguns parâmetros foram avaliados de forma univariada para verificar como afetavam o processo de sorção dos CE, sendo eles o pH, nos valores de 2,0; 4,0; 6,0; 8,0; e 10,0, e a força iônica da solução, empregando NaCl em 5,0; 10,0 e 15,0 % (m/v), em comparação com experimentos na ausência de NaCl.

Cada solução e sorvente foram misturados em tubos de centrifuga de vidro com tampa, levados à agitação a 100 rpm por duas horas, em seguida centrifugados para separação das fases e finalmente filtrados em membrana de politetrafluoretileno (PTFE) com diâmetro de poro de  $0,45 \mu\text{m}$ . Os filtrados foram reservados em *vials* de vidro na geladeira ( $4 \text{ }^\circ\text{C}$ ) até serem analisados por LC-DAD, por no máximo 2 dias, a fim de evitar erros relacionados à uma possível degradação dos analitos. Todos esses ensaios foram realizados em triplicata.

#### 4.4.2 – Ensaios em coluna

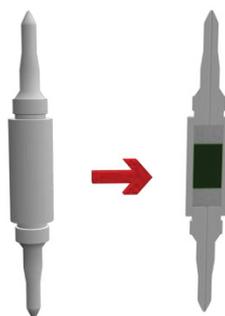
O sistema em coluna utilizado nesta parte do trabalho é mostrado na Figura 10. Tal configuração foi utilizada tanto para a obtenção das curvas de *breakthrough* quanto para os ensaios de recuperação.

**Figura 10:** Sistema de sorção em coluna. (1) Bureta de 50,0 mL contendo solução de CE; (2) Bomba Peristáltica; (3) Coluna de SPE; (4) Frasco coletor



Como demonstrado na Figura 10, a solução dos CE foi colocada em um bureta, com o auxílio de uma bomba peristáltica a solução foi percolada por uma coluna de SPE, no sentido ascendente. A Figura 11 mostra a coluna em detalhe e um corte vertical da mesma.

**Figura 11:** (Esquerda) Coluna de SPE utilizada neste trabalho; (Direita) Corte vertical da coluna mostrando seu interior



A coluna foi montada utilizando duas ponteiros rosqueadas a um tubo de 4,0 cm de altura, ambos de PTFE. No interior do tubo a fase sorvente foi posicionada entre duas camadas de lã de vidro, sendo essa fase composta por 100,0 mg de VTHTMA ou VTEHDMA.

Para a construção das curvas de *breakthrough* 50,0 mL de uma solução contendo os quatro CE a 50,0  $\mu\text{g L}^{-1}$  foi percolada em colunas com as diferentes fases sorventes, sendo que frações foram coletadas na saída superior da coluna (Figura 10) a cada 5,0 mL de solução que passava, volume esse medido pela diminuição do volume na bureta que continha a solução inicialmente. A concentração dos CE em cada fração foi determinada por LC-DAD, sendo que as curvas foram realizadas em triplicata.

Os ensaios de recuperação foram feitos utilizando apenas três CE, sendo eles ATZ, BFA e SMX, todos em concentração igual a 5,00  $\mu\text{g L}^{-1}$ . Duas variáveis foram investigadas separadamente, volume de solução, 50, 100, 150 e 200 mL, e qual o melhor solvente a ser empregado na extração, entre ACN, Act, AcEt e MeOH. A extração foi feita aplicando os solventes com uma seringa de vidro, no sentido descendente, em direção oposta ao fluxo da sorção, com cinco frações de 250  $\mu\text{L}$ , e o volume total obtido armazenado em *vials* de vidro. A solução nesses *vials* foi seca em um concentrador de amostras RVC 2-18 CD *plus* da marca Martin Christ, disponível no Grupo de Química Ambiental do DQUI-UFPR (GQA), por um tempo de 30 minutos, à pressão reduzida e temperatura de 35 °C, e então reconstituído em 250  $\mu\text{L}$  de uma mistura ACN e H<sub>2</sub>O na proporção 15:85 (v/v). A solução foi transferida para um *insert* e analisada por LC-DAD.

## 5 - Resultados e discussão

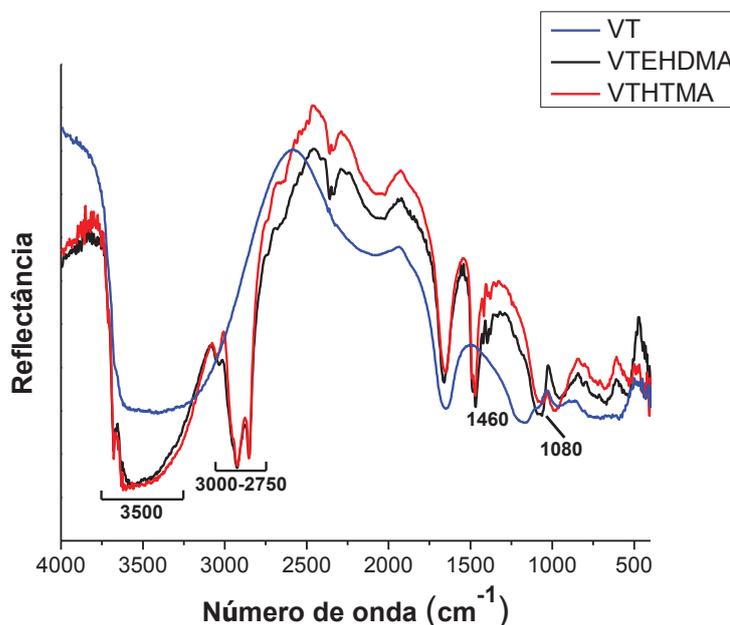
### 5.1 - Tratamento e caracterização da vermiculita

A modificação da VT com os sais de alquil-amônio descrita no item 3.2 resultou em um material de menor densidade, para ambos os sais, sendo mais difícil separá-lo da solução e requerendo maiores tempo de centrifugação para que houvesse uma sedimentação completa no procedimento de lavagem. Após secagem, as amostras de VT modificadas foram submetidas a uma nova moagem com almofariz e pistilo visando deixá-las na forma pulverizada, com partículas entre 200 e 100 mesh. Os materiais obtidos foram caracterizados por DRIFT, SEM e TEM, e determinações de

carbono orgânico. Posteriormente foram utilizados nos ensaios em batelada e em coluna.

A Figura 12 mostra um estudo comparativo entre os espectros de infravermelho por DRIFT da VT antes da modificação, e após a modificação com HTMA e EHDMA.

**Figura 12:** Espectros obtidos por DRIFT para as amostras de VT, VTEHDMA e VTHMA



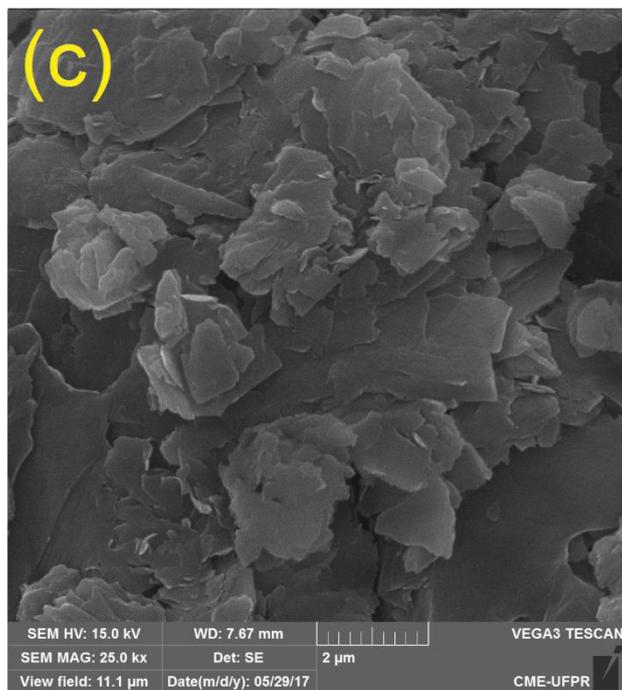
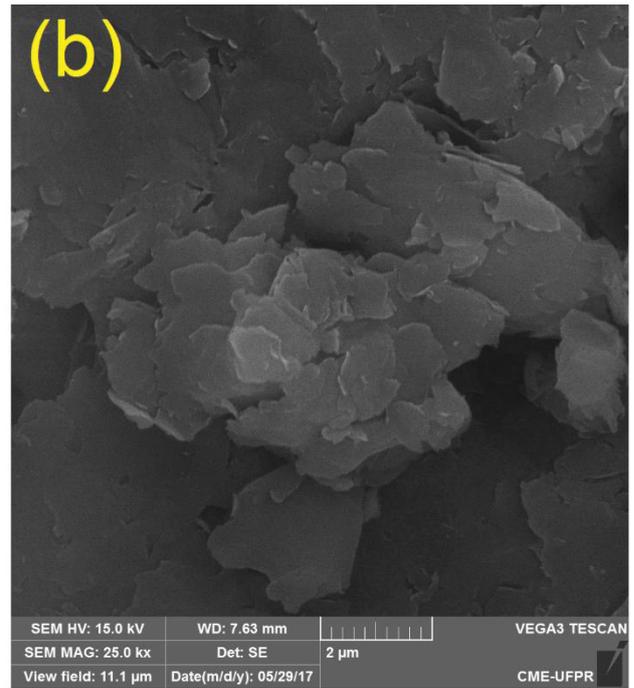
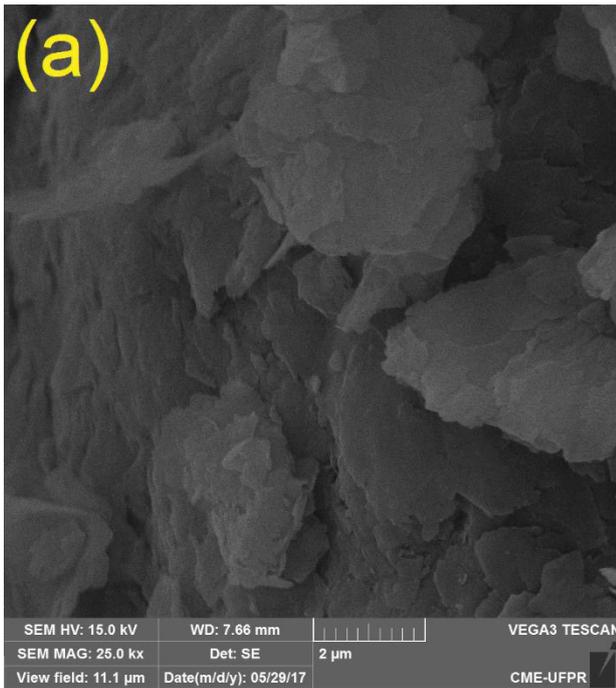
Pode-se perceber a presença de bandas em 2750-3000 e 1460  $\text{cm}^{-1}$  nos materiais modificados, essas regiões são referentes a estiramentos e dobramentos de grupos  $\text{CH}_2$  (MADEJOVÁ et al., 2016), que não são encontrados na estrutura da VT mas estão presentes na molécula dos sais EDHMA e HTMA. Era esperado que os espectros obtidos por DRIFT para as amostras modificadas fossem semelhantes, já que ambos os sais utilizados na modificação possuem estrutura molecular parecida, como já mencionado anteriormente, se diferenciando em apenas um carbono em um dos radicais.

As bandas em 1650  $\text{cm}^{-1}$  e uma banda bastante larga em 3500  $\text{cm}^{-1}$  são referentes a vibrações de ligações O-H, tanto de água sorvida na superfície dos materiais quanto de água estrutural, complexada com cátions metálicos no espaço interlamelar (RITZ et al., 2014). Ainda segundo Ritz et al. (2014), na região de 750-1100  $\text{cm}^{-1}$  podem ser constatadas bandas de estiramento de ligação Si-O da VT, não havendo grande distinção entre a VT *in natura* e as modificadas.

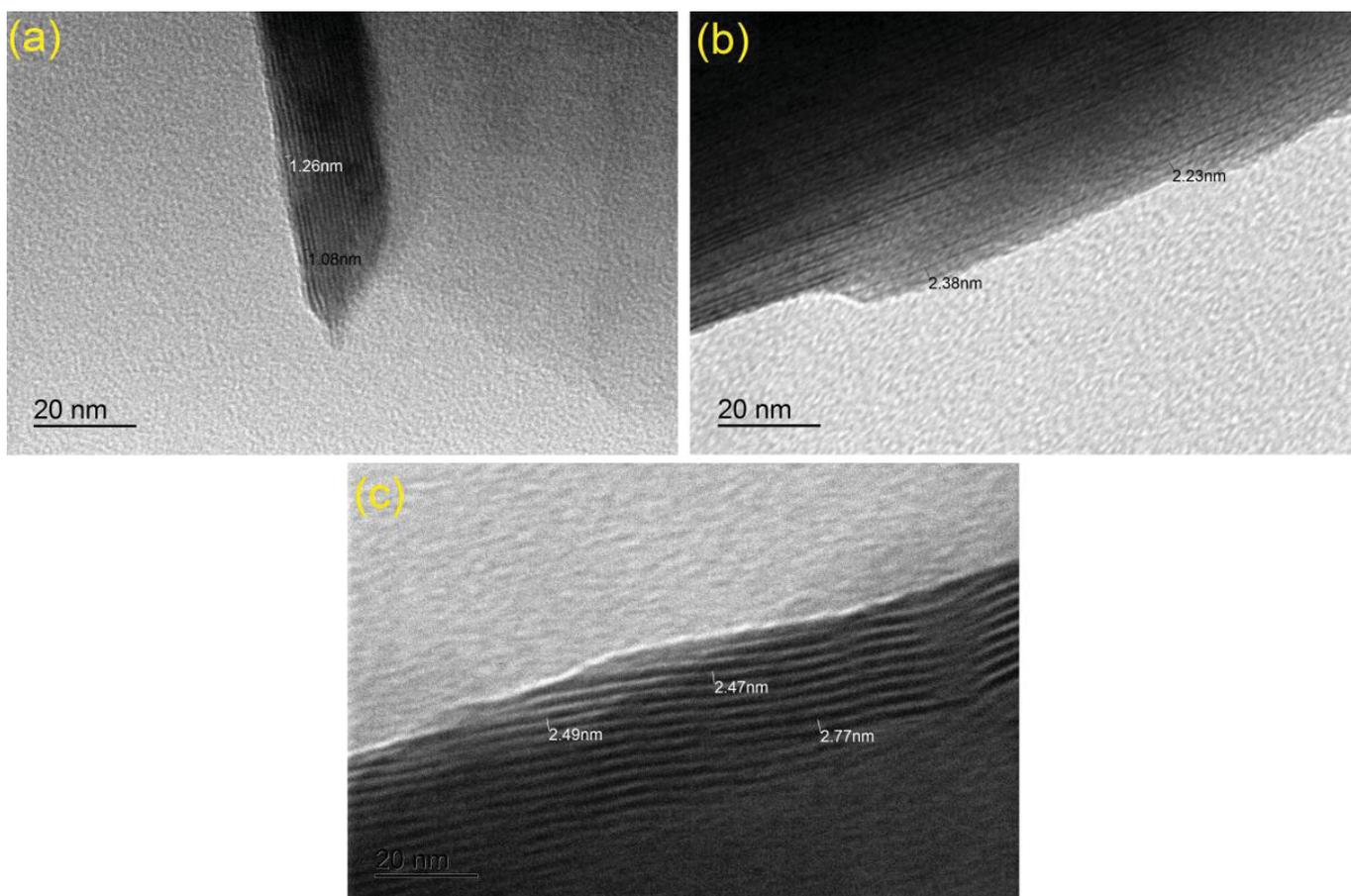
As bandas mais significativas para confirmação de que os sais realmente interagiram com a VT são encontradas na região de 1080  $\text{cm}^{-1}$ , e são referentes ao estiramento de uma ligação simples entre nitrogênio e carbono, que não está presente na VT *in natura*, mas estas podem ser observadas nas análises das VT modificadas.

As amostras também foram submetidas à análises de SEM e TEM. As imagens respectivas a ambas estão demonstradas nas Figuras 13 e 14.

**Figura 13:** Imagens de SEM com ampliação de 25.000 vezes para (a) VT; (b) VTEHDMA; (c) VTHTMA



**Figura 14:** Imagens de TEM com ampliação de 200.000 vezes para (a) VT, (b) VTEHDMA e (c) VTHTMA



Pelas imagens de SEM da VT na Figura 13a é possível observar a estrutura lamelar e arranjo compacto característicos do argilomineral, possuindo superfície irregular. Entretanto, aparentemente essa superfície tornou-se mais lisa na VTEHDMA (Figura 13b) e VTHTMA (Figura 13c), isso se devendo a presença dos surfactantes em suas estruturas, preenchendo essas irregularidades (LIU et al. 2017). Segundo Liu et al. (2017) é comum que também haja um arredondamento das bordas das partículas nos materiais modificados, entretanto não foi possível fazer essa verificação com as imagens obtidas pela SEM.

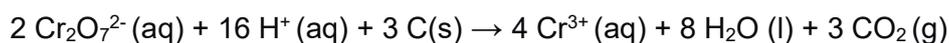
A análise dos materiais pela técnica de TEM, com ampliações maiores que a SEM, possibilitou observar as camadas individuais do argilomineral, bem como o espaço interlamelar entre elas. Na Figura 14a, nas regiões medidas, o espaçamento basal do espaço interlamelar da VT ficou entre 1,00 e 1,30 nm de comprimento. Comparando com VTEHDMA (Figura 14b) e VTHTMA (Figura 14c) houve expansão desse espaçamento nos materiais modificados em até duas vezes comparado à VT *in natura*, tendo uma média de 2,30 nm para VTEHDMA e 2,60 nm para VTHTMA. Essa expansão indica que realmente houve a incorporação dos sais de alquil-amônio no interior do espaço interlamelar da VT, e não apenas uma adsorção em sua superfície.

## 5.2 - Determinação de carbono orgânico

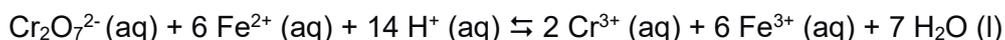
A determinação de carbono orgânico é um fator importante a ser estudado, já que na estrutura da VT naturalmente não se encontram compostos orgânicos, a quantidade de carbono nos materiais modificados estará diretamente relacionada com a quantidade dos sais associados à estrutura da VT.

O analisador elementar tem como princípio de funcionamento, para a determinação de C total, a queima completa do material analisado, o CO<sub>2</sub> liberado é então quantificado por um detector de infravermelho. Por esse método não é possível diferenciar diretamente se o C presente na amostra é de origem orgânica ou inorgânica. Essa técnica, entretanto, necessita de um equipamento de elevado custo de aquisição, manutenção e operação, além de não estar disponível no local onde o projeto foi desenvolvido. Por isso foram avaliadas alternativas mais simples e acessíveis que pudessem levar às mesmas conclusões.

As outras duas formas de determinação de C orgânico utilizadas nesse trabalho têm como base a reação de oxidação do C de origem orgânica pelo K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, em meio ácido, essa reação é demonstrada abaixo:

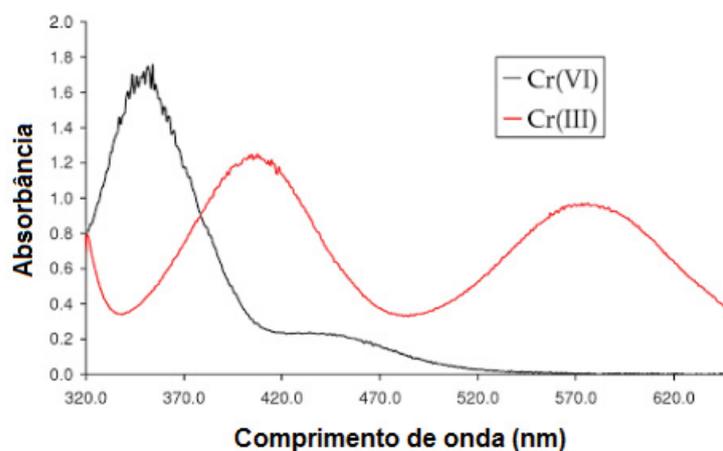


Para o método titulométrico, determina-se a quantidade de Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup> remanescente através de sua redução com o sulfato ferroso amoniacal, em meio ácido, contendo o indicador difenilamina. Nessas condições a difenilamina é oxidada pelo dicromato formando um composto de cor azul escuro intenso, essa cor permanece até o ponto de viragem, no qual é verificada a coloração verde característica dos íons Cr<sup>3+</sup> livres. A reação entre o dicromato e o Fe<sup>2+</sup> do sulfato ferroso amoniacal é a seguinte:



Com base nessa reação e no volume gasto de solução de sulfato ferroso é possível determinar a quantidade de Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup> que sobrou da digestão. Como a quantidade de matéria de Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup> que foi adicionada inicialmente é conhecida, a diferença entre os dois valores é o que foi consumido na reação com a matéria orgânica, sendo então possível determinar a quantidade de carbono orgânico presente nas VT *in natura* e modificadas.

Tanto o Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup> quanto o Cr<sup>3+</sup> são coloridos e portanto absorvem luz na região do visível. Por isso foi proposta a quantificação destes compostos por espectrofotometria na região do visível, visando diminuir o tempo e o esforço necessários para se realizar múltiplas titulações. A Figura 15 mostra os espectros de absorção de ambos os íons.

**Figura 15:** Espectros de absorção na região do visível para  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  e  $\text{Cr}^{3+}$ 

FONTE: Adaptado de STANTON et al. (2010).

Como pode ser visto na Figura 15, o  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  possui uma banda de absorção em 350 nm e outra menos intensa em 435 nm, já o  $\text{Cr}^{3+}$  possui bandas em 405 e 576 nm. Como a banda em 576 nm do  $\text{Cr}^{3+}$  não sofre interferência espectral pelo  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ , e o todo o  $\text{Cr}^{3+}$  presente em solução é devido à reação de oxidação pelo dicromato, esse comprimento de onda foi adotado para ser feita a quantificação deste íon e posteriormente do C presente na amostra sólida inicial.

As determinações de carbono orgânico para as VT utilizando as três diferentes técnicas levaram aos resultados apresentados na Tabela 2.

**Tabela 2:** Resultados das determinações de carbono orgânico (em % m/m) para os argilominerais *in natura* e modificados,  $n = 3$ .

Amostra/Técnica	C (%) Análise Elementar	C (%) Titulometria	C (%) Espectrofotometria
VT	0,04 ± 0,02	7,0 ± 0,6	2,1 ± 0,2
VTEHDMA	18,4 ± 0,1	26,7 ± 0,6	22,5 ± 0,9
VTHTMA	23,0 ± 0,2	27,7 ± 0,5	25,6 ± 0,7

Como é observado na Tabela 2, a VT *in natura* possui baixa quantidade de carbono, conforme sugere o resultado obtido por análise elementar, esse teor de C proveniente de alguma possível contaminação, já que a mesma não contém átomos de C em sua estrutura, ou ainda que o resultado esteja atrelado ao limite de quantificação para a técnica utilizada, embora esse valor não tenha sido determinado. Entretanto, as fases modificadas demonstraram um grande aumento da porcentagem de carbono, o que, considerando o tratamento a que essas amostras foram submetidas, indica a incorporação dos sais de alquil-amônio na estrutura da VT. As porcentagens de carbono orgânico presentes nas amostras VTEHDMA, aproximadamente 18,4 %, e VTHTMA, aproximadamente 23,0 %, foram iguais ou superiores àquelas descritas no trabalho de Abate e Masini (2005b), que utilizaram um procedimento de sorção semelhante para o sal HTMA em VT, no qual essa

quantidade de carbono foi de 11,5 - 18,9 %. As principais diferenças foram a concentração da solução de HTMA utilizada na sorção ( $0,35 \text{ g L}^{-1}$ ), diâmetro de partícula da VT (0,27 - 56 mm), e um pré-tratamento da VT com KCl  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ .

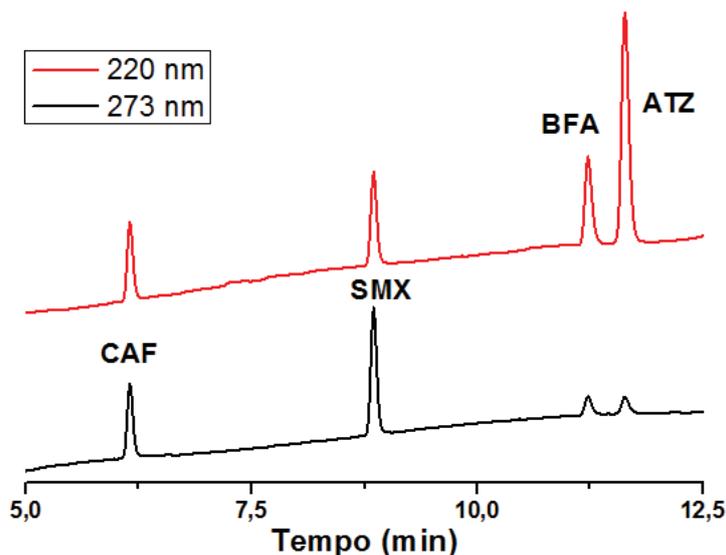
Houve diferenças consideráveis nos resultados obtidos para as três técnicas de quantificação utilizadas. Para a VT enquanto que o resultado obtido por análise elementar demonstra que o C está praticamente ausente em sua composição, independente da origem, os métodos titulométrico e espectrofotométrico proporcionaram valores iguais a 7,0 e 2,1 % respectivamente. Um aumento nesses valores quando comparado a análise elementar era esperado já que estes se utilizam de um processo oxidativo não seletivo, a presença de outros íons no argilomineral, como  $\text{Fe}^{2+}$  por exemplo, que podem ser oxidados pelo dicromato em meio ácido irão consumi-lo paralelamente à reação com o carbono orgânico, levando a um resultado superestimado para a porcentagem de C na amostra. A diferença foi maior para a titulometria do que para a espectrofotometria, sendo que isso pode ser explicado pelo fato de que as colorações da solução antes da titulação com  $\text{Fe}^{2+}$ , azul escuro, e após, verde, são muito parecidas e pequenas nuances na mudança de coloração não são facilmente perceptíveis, dificultando a correta visualização do ponto final da titulação.

Levando em consideração que essas dificuldades comentadas ocorrem tanto para a VT quanto para os materiais modificados, pela subtração dos valores de porcentagem de C para VTEHDMA e VTHTMA do valor para a VT, os resultados finais obtidos pelos métodos titulométrico, espectrofotométrico e por análise elementar seriam, respectivamente, 19,7, 20,4 e 18,4 % (VTEHDMA) e 20,7, 23,5 e 23,0 % (VTHTMA), sugerindo uma adequada similaridade entre os resultados obtidos. Dados fatores como acessibilidade e custo, considera-se que as metodologias que utilizam a oxidação pelo dicromato para determinação de carbono orgânico em VT modificada são adequadas para tal fim em comparação a um método instrumental mais robusto como a análise elementar.

### **5.3 - Curvas analíticas para os padrões de contaminantes emergentes**

A Figura 16 mostra um cromatograma obtido para uma solução contendo os cinco padrões em concentração de  $250 \mu\text{g L}^{-1}$ , volume de injeção de  $50 \mu\text{L}$  e a aquisição dos sinais analíticos efetuadas em comprimento de onda de 220 nm para a ATZ e o BFA e em 273 nm para a CAF e o SMX. Essa condição de separação, utilizando eluição por gradiente de concentração, descrita na seção 3.4, foi obtida após diversas tentativas, incluindo o estudo por eluição isocrática, devido à dificuldade de separação dos compostos BFA e ATZ.

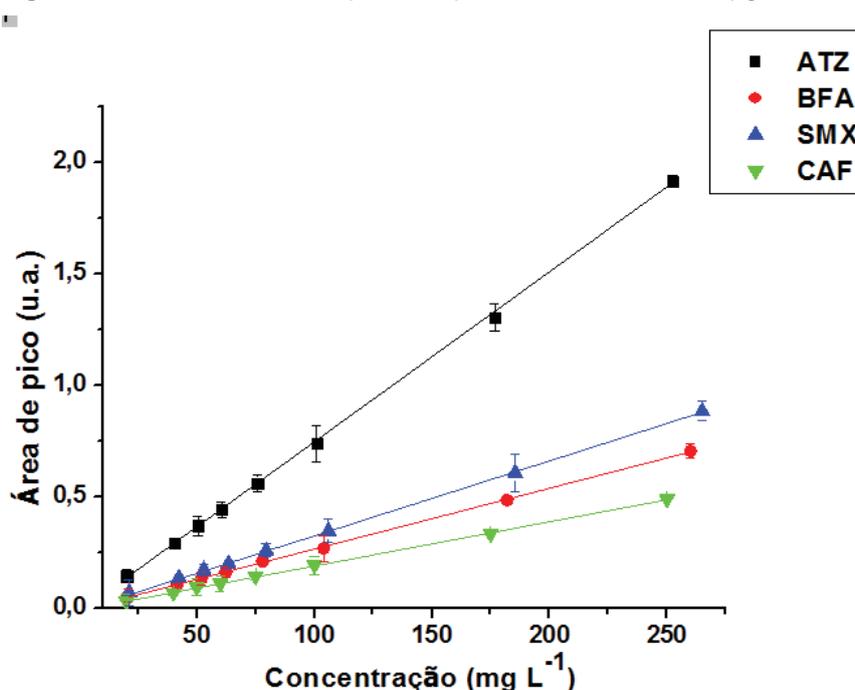
**Figura 16:** Cromatogramas em dois comprimentos de onda (220 e 273 nm) para uma injeção com os quatro padrões em concentração de  $250 \mu\text{g L}^{-1}$ . Condições de eluição por gradiente de concentração de acordo com a Figura 9. (CAF – cafeína; SMX – sulfametoxazol; BFA – bisfenol-A; ATZ – atrazina)



Para diferenciação dos analitos, foram injetadas soluções contendo os mesmos isoladamente, o que permitiu a identificação dos compostos sendo eles, em ordem crescente de tempo de retenção: CAF (6,15 min), SMX (8,85 min), BFA (11,23 min) e ATZ (11,64 min). Essa ordem de eluição é relativamente concordante com os valores de  $\log K_{OW}$ , exceto pelo fato de que o BFA tem  $\log K_{OW}$  de 3,40 e a ATZ 2,68 (Tabela 1); no entanto, o tempo de retenção para o BFA foi inferior àquele observado para a ATZ, isso se deve provavelmente à maior solubilidade do BFA em água, eluindo mais rapidamente pela coluna no começo da corrida onde a proporção de água na fase móvel é maior. Os comprimentos de onda escolhidos para ser feita a quantificação dos analitos foram de 220 nm para a ATZ e o BFA, e 273 nm para a CAF e o SMX. A escolha foi feita dessa forma por esses serem os comprimentos de onda nos quais cada composto apresentou maior absorvidade molar, de acordo com a intensidade dos picos (Figura 16), o que possibilitou uma diminuição nos limites de detecção (LOD), exceto para a CAF, que em ambos os comprimentos de onda apresentou intensidades e áreas de pico muito próximas.

Com o método cromatográfico, de eluição por gradiente definido, partiu-se para o preparo de curvas analíticas para cada CE. As soluções utilizadas foram misturas dos quatro padrões em mesmas concentrações, de 20, 40, 50, 60, 75, 100, 175 e  $250 \mu\text{g L}^{-1}$ . Cabe informar que a concentração de  $20 \mu\text{g L}^{-1}$  foi a menor concentração possível para integração dos picos cromatográficos de modo propiciar uma quantificação reprodutível dos quatro analitos, sendo que em concentrações menores os picos poderiam ser confundidos com ruídos da linha de base. Além disso, não foram utilizadas concentrações superiores a  $250 \mu\text{g L}^{-1}$  em virtude das baixas concentrações usualmente encontradas em amostras ambientais. Na Figura 17 são mostradas as curvas analíticas obtidas para os quatro CE.

**Figura 17:** Curvas analíticas para os quatro CE, de 20 a 250  $\mu\text{g L}^{-1}$ ,  $n = 3$ .



As curvas foram realizadas em triplicata, sendo que em cada curva foram inseridas as estimativas dos valores de desvio padrão relativos a cada ponto, entretanto, não ficam evidentes por serem pequenos. A Tabela 3 mostra as equações das curvas analíticas, bem como os respectivos coeficientes de determinação ( $R^2$ ), e os limites de detecção (LOD) e de quantificação (LOQ).

**Tabela 3:** Parâmetros obtidos com base nas curvas analíticas para os CE estudados,  $n = 3$ .

Padrão de PE	Equação da curva analítica	Valor de $R^2$	LOD ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	LOQ ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	RSD* (%)
<b>Atrazina</b>	$A_p = 0,00763c - 0,0139$	0,9997	0,96	2,87	2,48
<b>Bisfenol-A</b>	$A_p = 0,00273c - 0,00513$	0,9997	2,45	7,43	7,29
<b>Sulfametoxazol</b>	$A_p = 0,00336c - 0,00927$	0,9996	2,72	8,24	9,86
<b>Cafeína</b>	$A_p = 0,00199c - 0,00740$	0,9997	3,27	9,89	17,8

$A_p$ : Área de pico;  $c$ : concentração de cada um dos analitos.

\* RSD - Desvio padrão relativo, calculado para a menor concentração de 20,0  $\mu\text{g L}^{-1}$ .

Todas as curvas analíticas apresentaram elevados valores de coeficiente de determinação  $R^2$  acima de 0,999, o que é usual, já que se trata de uma curva preparada a partir de padrões de alta pureza e a técnica utilizada, LC-DAD, é bastante robusta.

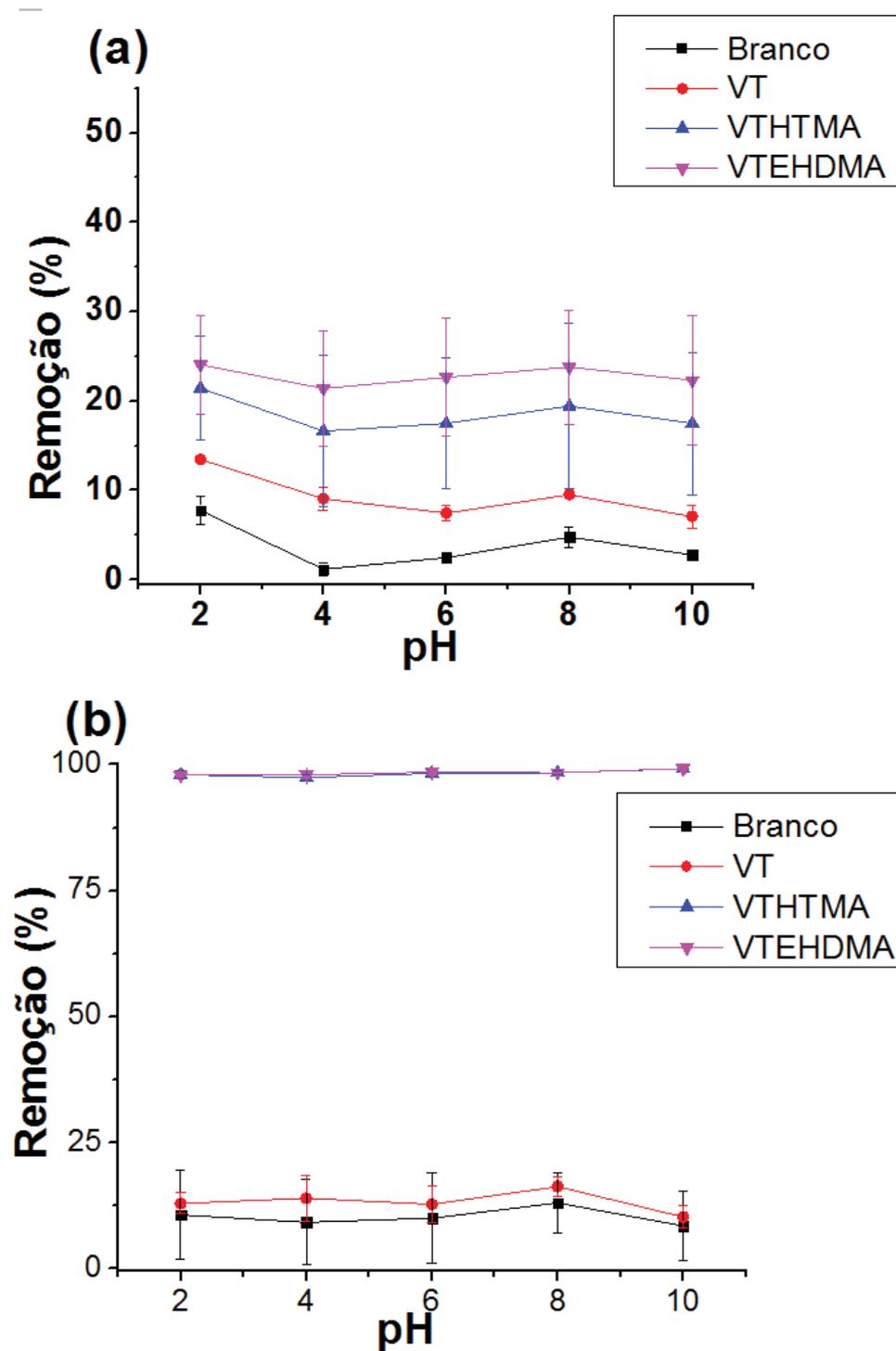
Como a variável medida é a área de pico do cromatograma, para as provas em branco não deveria ser observado sinal, não sendo possível determinar os valores de LOD e LOQ com base no valor de desvio padrão da prova em branco, por isso para determinar os valores de LOD e LOQ apresentados na Tabela 3 foi utilizado um método baseado na estimativa de desvio padrão do coeficiente linear da regressão ( $s$ ) e a inclinação da curva analítica ( $S$ ) segundo as equações

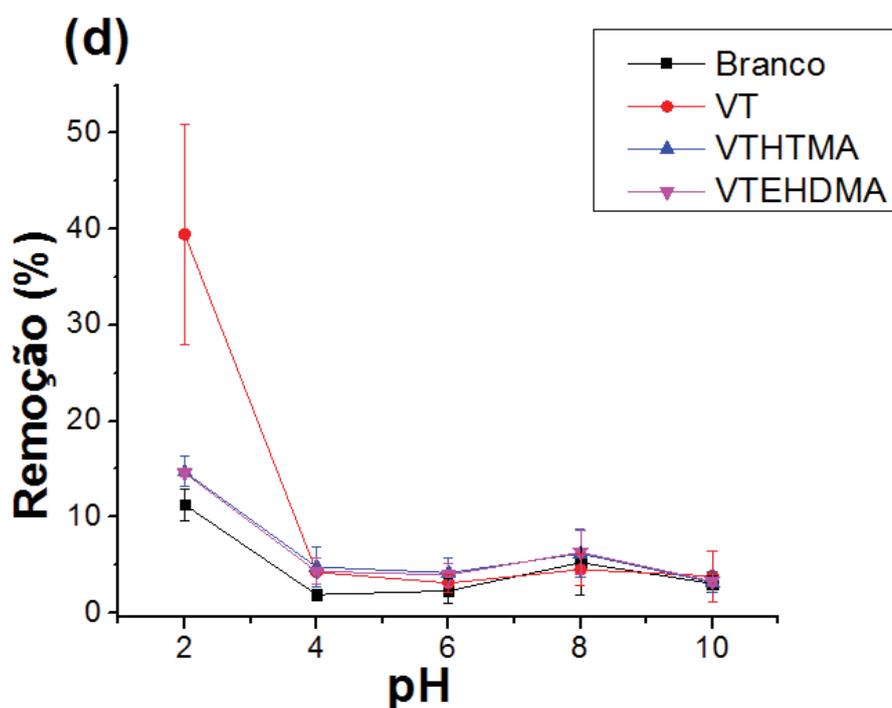
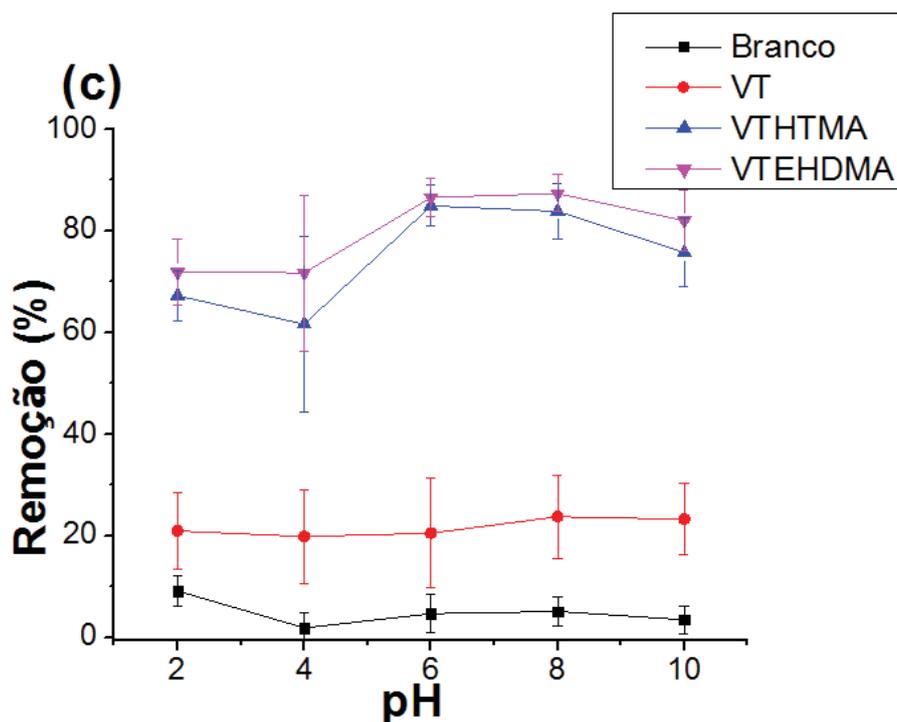
$LOD = 3,3 \times \frac{s}{S}$  e  $LOQ = 10 \times \frac{s}{S}$  (RIBANI et al. 2004). Os valores de LOD estão condizentes com a intensidade dos picos de cada analito para uma mesma concentração, a ATZ apresentando os maiores picos e maior coeficiente angular na equação de reta da curva analítica e os menores valores de LOD e LOQ, ao passo que para a CAF foram observados picos de menores intensidades e curva com menor coeficiente angular, propiciando os maiores valores de LOD e LOQ observados. Os valores de LOD para a ATZ e pra o BFA foram superiores a valores relatados na literatura que também empregaram a técnica de LC-DAD (CAMPÍNS-FALCÓ et al. 2010), os quais foram de, 0,05 e 0,15  $\mu\text{g L}^{-1}$ , respectivamente. Alguns fatores que podem influenciar nesses parâmetros são o tempo de uso da coluna cromatográfica e da lâmpada UV do detector. Os valores de RSD apresentados na Tabela 3 foram calculados para o ponto de menor concentração (20,0  $\mu\text{g L}^{-1}$ ), para o qual o maior valor foi observado para a cafeína de 17,8 %, sendo que em baixas concentrações desvios de até 20 % podem ser aceitos (RIBANI et al. 2004).

#### 5.4 - Ensaio de sorção em batelada

Os ensaios de sorção foram efetuados primeiramente em batelada a fim de verificar a interação dos argilominerais modificados com os CE estudados e averiguar quais as condições, de pH e força iônica, que melhor auxiliariam nessa sorção, o pH foi ajustado com soluções diluídas de HCl e NaOH, e o sal utilizado para modificar a força iônica do meio foi o NaCl. Ambos os parâmetros foram avaliados univariadamente. Na Figura 18 são apresentadas as porcentagens de remoção para cada CE após as duas horas de tempo de contato entre solução e argilominerais em diferentes valores de pH, sendo os resultados obtidos em triplicata. Na Figura 18 foi denominado como branco as amostras onde a solução foi adequada às diferentes condições de pH e força iônica, mas não foi adicionada nenhuma fase sorvente. Essa prova em branco foi feita para garantir que possíveis variações na concentração final dos compostos fossem corretamente atribuídas à sorção nos argilominerais e não a interferências ocasionadas pelas mudanças de condição como, por exemplo, degradação dos CE em valores de pH mais ácidos ou mais básicos.

**Figura 18:** Avaliação da remoção de atrazina (a), bisfenol-A (b), sulfametoxazol (c) e cafeína (d), a  $250 \mu\text{g L}^{-1}$ , em diferentes valores de pH e sem adição de NaCl, massa de sorvente de 25 mg,  $n = 3$ .





Para a ATZ (Figura 18a) foram observados elevados valores de desvio padrão nas amostras contendo VTEHDMA e VTHTMA, entretanto, considerando os valores médios a tendência de remoção em função do pH variou da mesma maneira para a sorção nessas duas fases e na VT *in natura*, assim como na prova em branco. Dessa forma, pode-se inferir que essas variações não estão relacionadas a diferenças no processo de sorção, concluindo-se que não houve alteração de sorção da ATZ nos argilominerais frente à mudança de pH. O mesmo foi observado para o BFA (Figura 18b), de modo mais evidente, não havendo quaisquer diferenças entre os resultados obtidos para cada ponto. Resultados similares a esses são demonstrados em diversos trabalhos na literatura, como é mostrado no artigo de revisão de Bhatnagar e Anastopoulos (2017). De acordo

com esses autores, para argilominerais modificados com sais de alquil-amônio reduções na porcentagem de remoção de BFA só se tornam mais evidentes em pH maiores do que 10, isso porque nessas condições o BFA encontra-se na forma desprotonada, com uma ou duas cargas negativas, aumentando muito a sua solubilidade em água e ocasionando em uma repulsão eletrostática com o íon alquil-amônio.

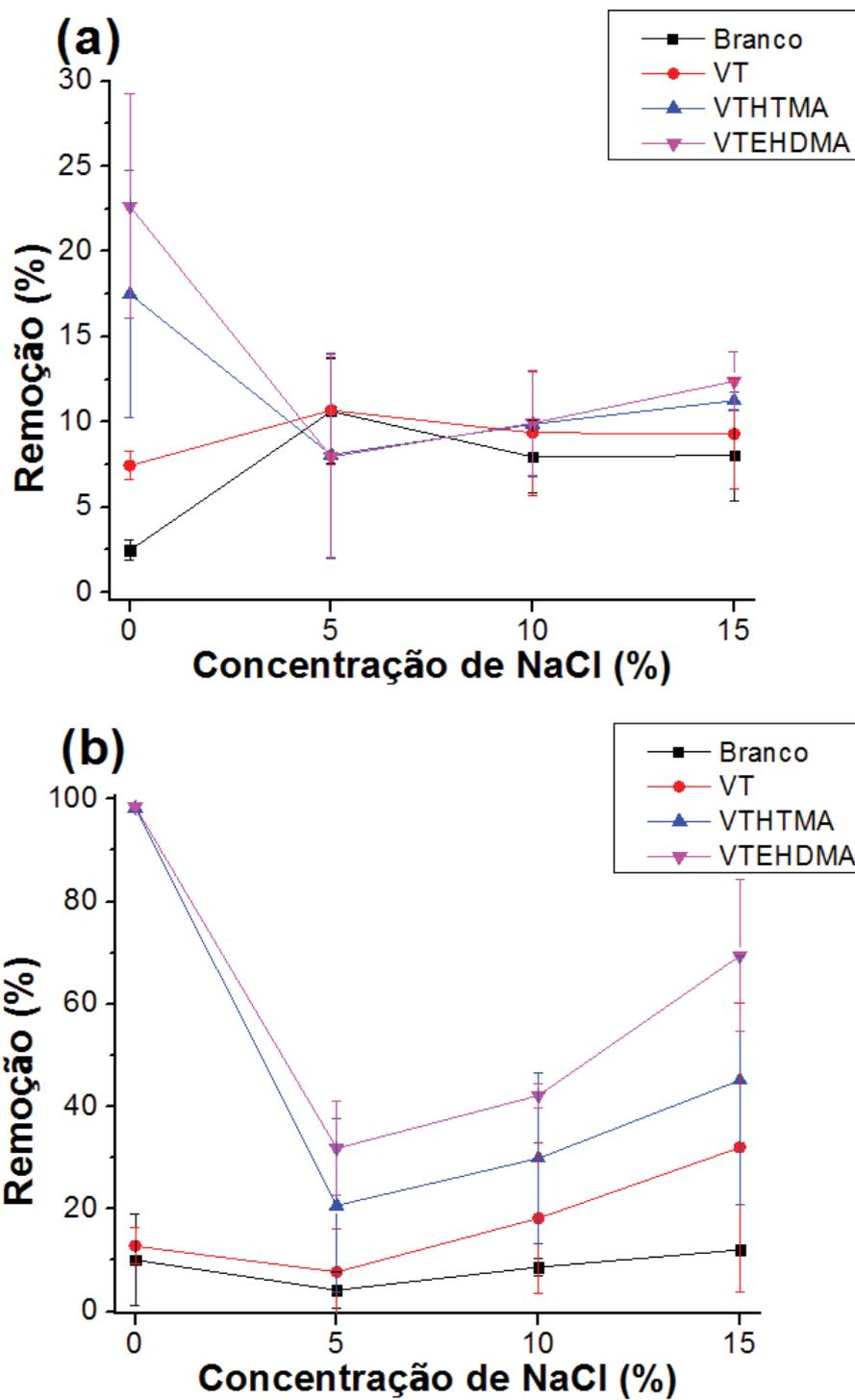
Embora seja uma pequena diferença, a sorção do SMX (Figura 18c) diminuiu em valores de pH inferiores, abaixo de 6,0, efeito esse também observado por Liu et al. (2014). Isso se deve porque, com  $pK_{a2}$  igual a 5,6, nessa faixa de pH a molécula do SMX encontra-se neutra em termos de carga, então a sorção ocorre apenas por interações hidrofóbicas, e como o  $\log K_{ow}$  do SMX é relativamente baixo (0,89) essa interação é menos pronunciada. Acima de pH 6,0 a molécula do SMX adquire carga negativa, então somado às interações hidrofóbicas também ocorre atração eletrostática entre o  $SMX^-$  e a carga positiva dos sais de alquil-amônio.

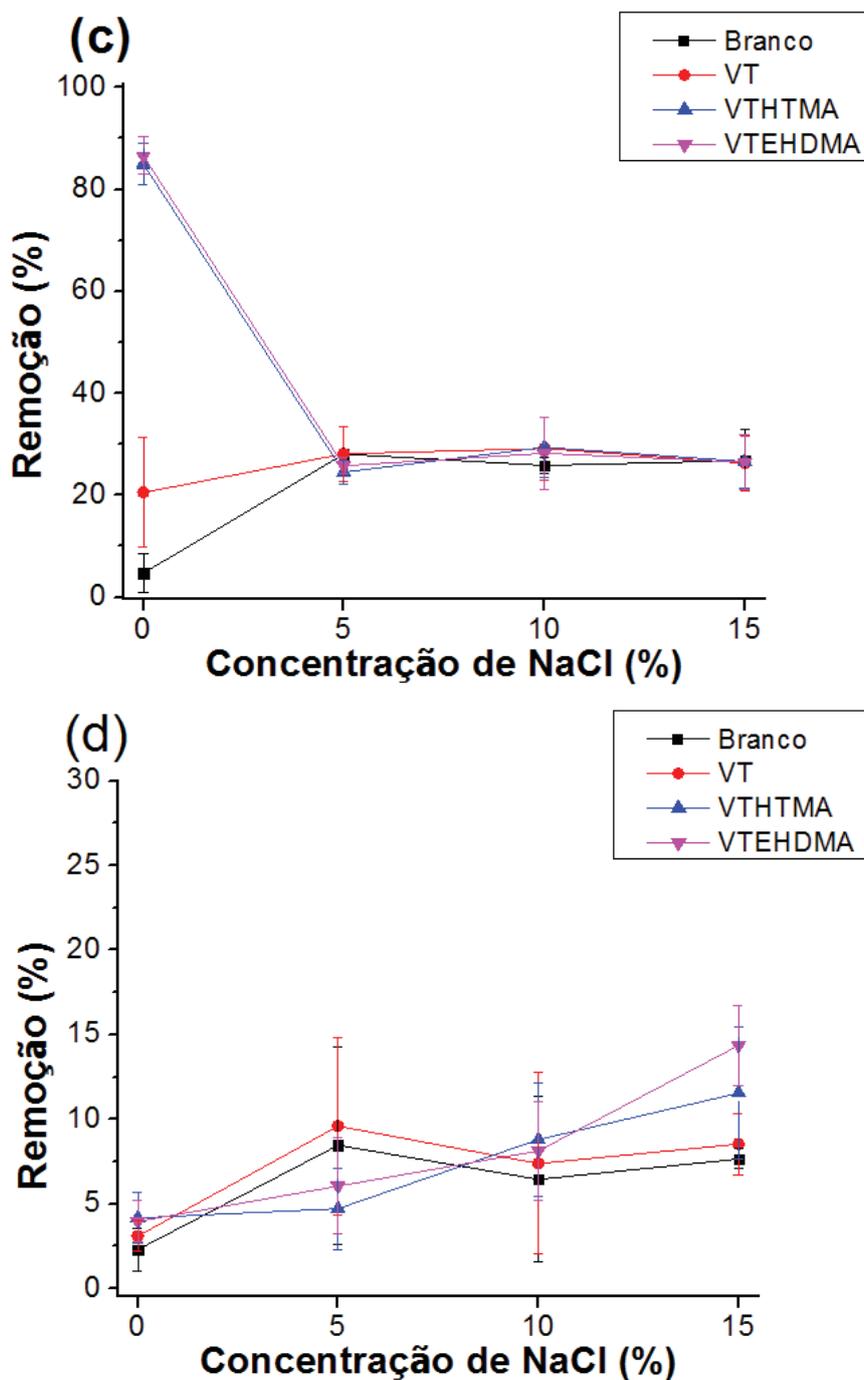
A CAF (Figura 18d) sendo extremamente solúvel em água e com um  $\log K_{ow}$  muito baixo, indica sua maior preferência a permanecer em solução do que interagir hidrofobicamente com a cadeia carbônica dos sais de alquil-amônio, além de que, sendo uma base com  $pK_a$  igual a 10,4, em todas as faixas de pH estudadas a CAF possui carga positiva (MARTÍNEZ-HERNÁNDEZ et al. 2014), e portanto há um efeito de repulsão eletrostática entre a CAF e os sais de alquil-amônio utilizados. Na condição de pH 2,0 também foi observado um aumento na porcentagem de remoção para a prova em branco, como nessa amostra não há a presença de nenhum agente sorvente, pode-se atribuir esse efeito a uma possível degradação da cafeína em meio ácido.

A remoção de CAF em pH 2,0 para a VT foi a mais elevada entre todas as condições pesquisadas, em um meio contendo um ácido inorgânico como o HCl, mesmo em condições diluídas, há um ataque pelo ácido na estrutura do argilomineral, ocasionando em uma dissolução parcial dos aluminossilicatos e uma pequena expansão do espaço interlamelar, esses dois fatores contribuem para um aumento de interações eletrostáticas entre a CAF carregada positivamente e as cargas negativas presentes na estrutura da VT. Esse tipo de tratamento ácido para melhorar a sorção de certos compostos em argilominerais lamelares foi bem descrito na literatura (KOMADEL, 2003). O mesmo efeito não foi observado para os outros CE principalmente por dois motivos, os outros três CE não possuem carga positiva nesse valor de pH e a sorção observada para eles em outras condições se deve principalmente por interações hidrofóbicas, que não ocorrem com a VT *in natura*. Por esse motivo o valor de pH igual a 6,0 foi escolhido para se trabalhar nos ensaios de sorção e dessorção, excluindo a cafeína desses ensaios devido ao seu baixo índice de remoção.

Na Figura 19 são apresentados os resultados de porcentagem de remoção para os quatro CE em pH 6,0 e variando as quantidades de NaCl adicionado, visando investigar o efeito da força iônica no processo de sorção. Os resultados foram obtidos em triplicata.

**Figura 19:** Avaliação da remoção para atrazina (a), bisfenol-A (b), sulfametoxazol (c) e cafeína (d), a  $250 \mu\text{g L}^{-1}$ , em diferentes concentrações de NaCl e pH igual a 6,0, massa de sorvente de 25 mg,  $n = 3$ .





De acordo com os resultados apresentados, ATZ (Figura 19a), BFA (Figura 19b) e SMX (Figura 19c) houve uma grande diminuição nas taxas de remoção desses compostos para VTEHDMA e VHTMA quando se adiciona NaCl ao meio. Como a sorção desses compostos está ligada diretamente à presença dos sais de alquil-amônio na estrutura das VT modificadas, essa diminuição ocorre principalmente porque, devido a sua elevada presença no meio, os íons  $\text{Na}^+$  são capazes de deslocar, e conseqüentemente substituir, os íons alquil-amônio utilizados na modificação. Essa suposição é corroborada pelo fato de que nas soluções contendo NaCl em diferentes quantidades foi observada a formação de espuma durante o processo de agitação. Por ser um surfactante, possuindo uma carga positiva e uma cauda orgânica longa e de baixa polaridade, a presença de íons alquil-amônio em meio aquoso pode levar à disposição de micelas com água e ar, formando

tal espuma. Esse efeito não foi observado nas amostras a cujas soluções não foi adicionado o NaCl, sugerindo que os sais de alquil-amônio ficam fortemente retidos na VT, embora sejam deslocados da VT com o aumento da força iônica.

Contudo, para o BFA observou-se um aumento na porcentagem de remoção para as maiores concentrações de NaCl quando comparado às amostras com apenas 5 %. Esse efeito é observado tanto para a VT *in natura* quanto para as modificadas, e até em menor grau para a amostra em branco. Provavelmente isso se deve a um efeito de *salting-out*, em que as maiores forças iônicas causam uma redução na solubilidade desse composto, fazendo com que o BFA tenha uma tendência de migrar da solução, seja facilitando a sorção nos materiais ou até mesmo por precipitação (BHATNAGAR e ANASTOPOULOS 2017).

A CAF (Figura 19d) não apresentou sorção significativa em nenhum dos materiais modificados quando comparado à VT, com apenas um pequeno aumento nessa sorção observado para a maior concentração de NaCl.

Com base nesses resultados, pode-se inferir que a melhor condição para a sorção de ATZ, BFA e SMX é em pH igual a 6,0 e sem adição de NaCl. A CAF só apresentou sorção significativa em condições mais extremas, pH igual a 2,0 e 15 % de NaCl, que para os outros CE tal condição apresenta porcentagens de remoção muito inferiores àquelas consideradas ideais. Por isso prosseguiu-se o trabalho com a condição que melhor se adequava à maioria dos CE estudados. A Tabela 4 traz um resumo das porcentagens de remoção obtidas nessa situação.

**Tabela 4:** Porcentagens de remoção dos quatro CE em pH 6,0 e sem adição de NaCl.

Sorvente	ATZ	BFA	SMX	CAF
VT	7,4 ± 0,8	12 ± 3	20 ± 10	3,1 ± 0,9
VTEHDMA	18 ± 4	98,3 ± 0,7	85 ± 4	4 ± 1
VTHTMA	22 ± 6	98,5 ± 0,5	86 ± 4	4 ± 1

No trabalho de Park et al. (2014), o argilomineral montmorilonita modificado com brometo de didodecildimetilamônio proporcionou uma taxa de remoção de ATZ de 50 %. Styszko et al. (2015), utilizando argilominerais modificados com o polímero orgânico poliácridamida verificaram porcentagens de remoção entre 40-80 % para o BFA. Lu et al. (2014) realizaram a modificação de montmorilonita com diferentes sais de alquilamônio, tendo sido obtidas taxas de remoção entre 60-90 % para o SMX. Essa elevada sorção de CE pelas fases minerais modificadas organicamente, bem como nos outros trabalhos apresentados na literatura para argilominerais modificados, sugere que a modificação proposta apresenta uma boa potencialidade como fase sorvente para alguns dos compostos investigados. Além disso, ainda não foram relatados trabalhos na literatura com esse tipo de aplicação analítica para argilominerais modificados com sais de alquil-amônio.

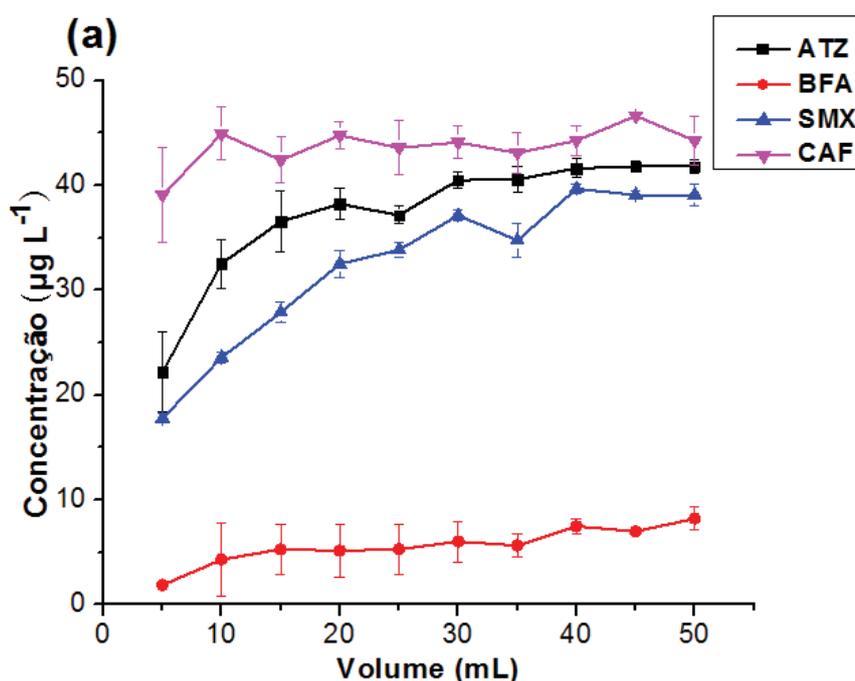
## 5.5 - Ensaios em coluna

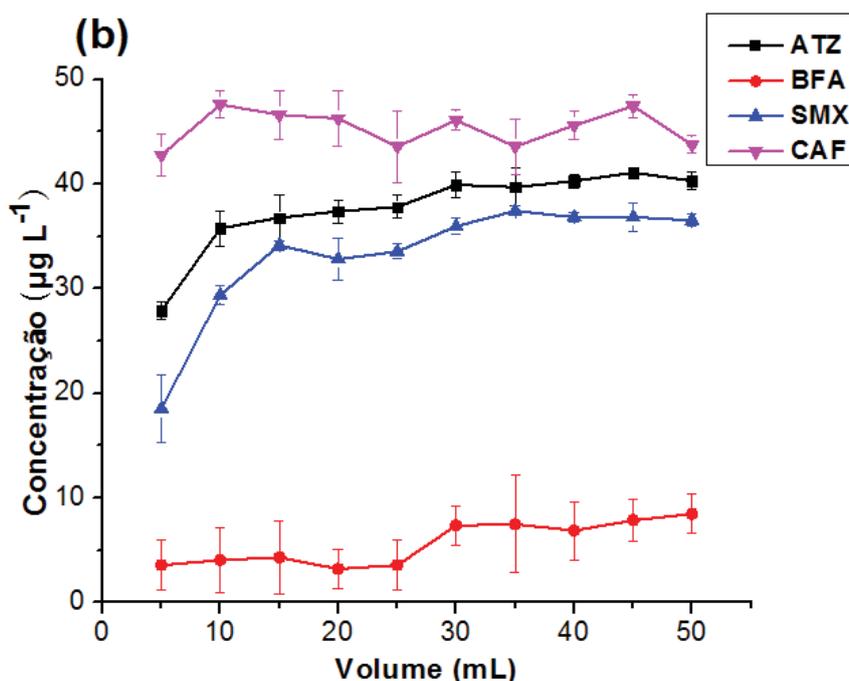
Ensaios de sorção em batelada proporcionam informações valiosas quanto à interação entre os CE e as fases sorventes, entretanto, esses resultados não se traduzem completamente para ensaios em coluna pelos seguintes motivos: Uma coluna por onde passa um fluxo não atinge um equilíbrio fixo, a cada instante de tempo a solução se renova e a quantidade de compostos sorvidos muda. Dessa forma, o equilíbrio é dinâmico, tendo fluxos com padrões irregulares, dependendo de como foi feito o empacotamento da coluna e controle desse fluxo podendo ser mais ou menos rigoroso (SAMARGHANDI et al. 2014).

### 5.5.1 – Curvas de *breakthrough*

Uma forma de avaliar como é o comportamento de sorção de um dado composto em uma coluna em função do tempo é através da construção de uma curva de *breakthrough*, na qual é feita a comparação das concentrações de entrada e de saída da coluna, em frações coletadas a certos intervalos de tempo. Na Figura 20 são apresentadas as curvas obtidas, sendo as determinações efetuadas em triplicata. Como a remoção dos CE na sorção em batelada foi muito inferior para a VT do que para VTHTMA e VTEHDMA, as curvas mostradas na Figura 20 foram feitas apenas para esses dois últimos sorventes. Cabe informar que a vazão foi mantida constante em  $5,0 \pm 0,5$  mL  $\text{min}^{-1}$ , ao longo de todos os experimentos em coluna.

**Figura 20:** Curvas de *breakthrough* para os quatro CE em VTHTMA(a) e VTEHDMA(b), com concentração inicial igual a  $50,0$   $\mu\text{g L}^{-1}$ , massa de sorvente de  $100,0$  mg, vazão de  $5,0$  mL  $\text{min}^{-1}$ .





A concentração dos CE foi estipulada em  $50,0 \mu\text{g L}^{-1}$  porque essa é uma concentração fácil de ser determinada pela técnica LC-DAD, exibindo picos visivelmente identificáveis, e não é uma concentração tão alta que rapidamente saturaria as fases sorventes. Como é possível observar na Figura 20 o comportamento das curvas de cada um dos CE foi semelhante tanto para VTHTMA (Figura 20a) quanto para VTEHDMA (Figura 20b), com pequenas diferenças como um aumento mais acentuado na concentração de SMX nas primeiras frações para VTEHDMA e uma menor concentração de ATZ nos dois primeiros pontos da curva para VTHTMA.

A CAF, para ambas as fases sorventes, logo na primeira fração coletada sua concentração de saída já era próxima da máxima observada para toda a curva, alcançando aproximadamente 92 % da concentração inicial. Uma baixa sorção já era esperada com base nos resultados obtidos em batelada (Figura 18d), mesmo assim em  $50,0 \text{ mL}$  de solução percolada a concentração na saída de CAF não se igualou à de entrada. Provavelmente isso pode ser em decorrência de o volume utilizado ser maior do que em batelada e com a concentração da solução menor,  $50,0 \mu\text{g L}^{-1}$  em contraste aos  $250,0 \mu\text{g L}^{-1}$  utilizados no experimento em batelada, e também a quantidade de sorvente nesse caso foi quatro vezes maior, tendo sido inseridos  $100,0 \text{ mg}$  dos materiais nas colunas.

Tanto a ATZ quanto o SMX na primeira fração estavam com aproximadamente 50 % da concentração inicial, atingindo seus patamares máximos, respectivamente, em  $20,0$  e  $30,0 \text{ mL}$  para VTHTMA e em  $10,0$  e  $15,0 \text{ mL}$  para VTEHDMA. Esse aumento rápido na quantidade desses compostos saindo da coluna demonstra uma resistência à difusão dos compostos ao meio sólido (CABRERA-LAFURTE et al. 2015) após o ponto de *breakthrough*, que não é visto nesses gráficos por ter ocorrido antes do primeiro ponto determinado. Segundo Cabrera-Lafaurte et al. (2015) essa resistência ocorre pela dificuldade que os compostos apresentam para interagir com a superfície do

solvente em um curto espaço de tempo. Essa limitação pode ser minimizada utilizando vazões menores, contudo, deve-se levar em consideração que o objetivo desse trabalho é verificar a possibilidade de utilização dos materiais de VT modificada em técnica de SPE, e vazões muito reduzidas implicariam em uma baixa frequência analítica para preparo de amostras. Assim como a CAF, os patamares para a ATZ e para o SMX não atingiram o mesmo valor da concentração inicial.

Entre os quatro CE o composto que teve maior taxa de sorção foi o BFA, resultado condizente com aquele obtido no processo em batelada. Mesmo após a percolação de todo o volume de solução a concentração de saída do BFA não ultrapassou os  $10,0 \mu\text{g L}^{-1}$ , nem sequer atingindo seu ponto de *breakthrough*, sendo que os valores de concentração dos primeiros pontos são estimados por não ultrapassarem o LOQ, indicando que ainda poderia ser sorvida uma maior quantidade de BFA na VTHTMA e VTEHDMA. Volumes maiores de solução não foram investigados, pois em amostras reais de águas o valor estudado de  $50,0 \mu\text{g L}^{-1}$  já seria muito elevado.

Verificados os comportamentos de sorção em coluna para os quatro CE, foi constatado que o desempenho de remoção da CAF pelas fases sorventes seria inadequado, e por esse motivo esse analito não foi avaliado nos experimentos posteriores de dessorção e recuperação.

### 5.5.2 – Extração dos analitos

Tendo sido verificada a retenção dos analitos estudados nas fases sorventes, o próximo passo seria extraí-los com elevada eficiência, tentando se recuperar o CE que ficou sorvido, e utilizando a menor quantidade de solvente possível visando obter maiores fatores de enriquecimento. Para isso a escolha do solvente a ser utilizado é de extrema importância.

O metanol (MeOH) é o solvente empregado mais comum, mesmo para analitos de diferentes naturezas químicas como fármacos, hormônios ou compostos fluorados (VALDÉS et al. 2014; RONAN e MCHUGH 2013). A acetonitrila (ACN) também tem sido empregada na extração de compostos como fármacos e produtos de higiene e cuidados pessoais (TANOUE et al. 2014). Solventes orgânicos menos polares, como diclorometano, hexano e acetato de etila (AcEt) são usados sozinhos ou em misturas quando os analitos que se deseja extrair são mais hidrofóbicos, como bifenilas policloradas, alguns pesticidas, clorobenzenos e retardantes de chama (ZHANG et al. 2015b). Com base em informações da literatura e experiências passadas no grupo de pesquisa, os solventes escolhidos para serem avaliados como extratores foram o MeOH, a ACN, a acetona (Act) e o AcEt.

O MeOH, a ACN e a Act são solventes orgânicos de maior polaridade, com  $\log K_{ow}$  iguais a -0,77, -0,34 e -0,24, respectivamente. O AcEt é um solvente menos polar e de baixa solubilidade em água, comparado aos outros três solventes, com  $\log K_{ow}$  de 0,73 (SANGSTER, 1989).

A concentração da solução de CE utilizada nos ensaios de recuperação foi de  $5,00 \mu\text{g L}^{-1}$ , um valor inferior ao LOQ para o BFA e o SMX, e próximo do LOQ para a ATZ, fazendo com que apenas se os analitos fossem realmente concentrados seria possível observar seus picos nos

cromatogramas. Como o fluxo utilizado na coluna durante o processo de sorção foi ascendente, as extrações com solvente foram realizadas de maneira descendente. Como a concentração dos CE utilizada foi menor do que nas curvas de *breakthrough*, há uma menor saturação dos sítios de sorção dos materiais, havendo um maior acúmulo dos analitos sorvidos na entrada da coluna, portanto, esse fluxo inverso facilitaria a extração dos CE.

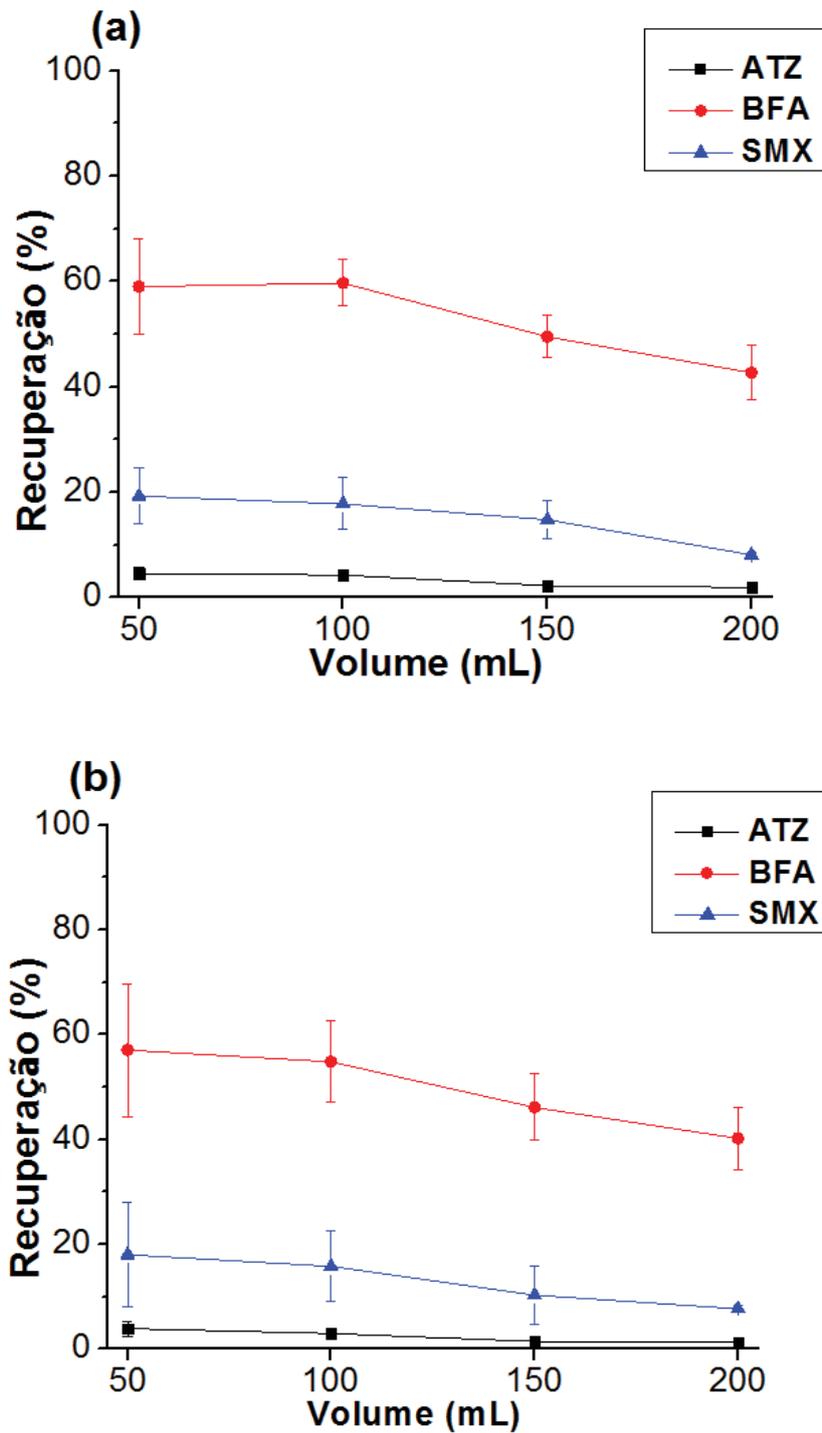
As duas variáveis investigadas foram o volume de solução utilizado na sorção, sendo eles 50,0, 100,0, 150,0 e 200,0 mL, com ACN como solvente extrator, e posteriormente qual o solvente que possui maior capacidade de remoção, entre os quatro mencionados anteriormente.

Com base em ensaios preliminares não exibidos neste documento, foi constatado que apenas três frações de 250,0  $\mu\text{L}$  dos solventes não seriam o suficiente para extrair todo o analito que havia sido sorvido, visto que mesmo na terceira fração ainda havia elevadas concentrações dos CE, mas menores do que na segunda fração, então um total de cinco frações de 250,0  $\mu\text{L}$  foram utilizadas para a dessorção dos CE, totalizando 1250  $\mu\text{L}$  para a extração. Ainda, um volume de 500  $\mu\text{L}$  foi utilizado para limpeza da seringa e filtros, com o intuito de garantir que tudo que foi extraído da coluna chegasse ao *vial* de 2 mL no qual a solução foi recolhida.

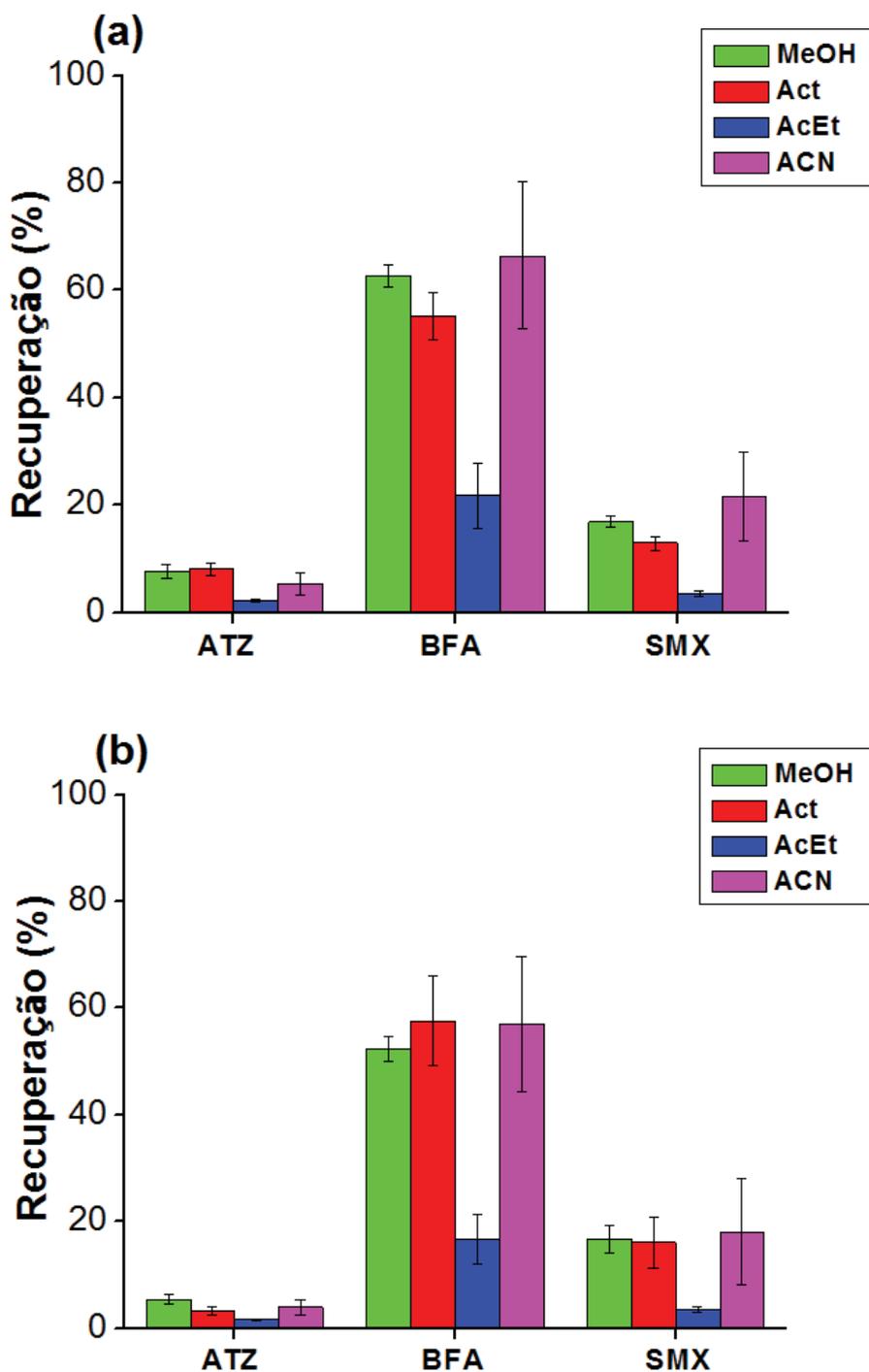
Esses *vials* contendo os extratos foram levados à um concentrador de amostras, no qual os solventes foram secos sob vácuo a uma temperatura de 60 °C, sendo 40 minutos tempo suficiente para secagem por completo. Junto às amostras também foi seca uma amostra padrão, preparada em MeOH, com concentração dos CE de 50  $\mu\text{g}\text{L}^{-1}$ , a fim de verificar se esse processo não levava a eventuais perdas dos analitos por volatilização. Esse experimento foi realizado em triplicata e constatou-se de que não haviam perdas significativas por volatilização, resultado esse concordante com os baixos valores de pressão de vapor dos três CE (Tabela 1).

Após as amostras secas serem reconstituídas em 250,0  $\mu\text{L}$  de uma mistura H<sub>2</sub>O:ACN, 85:15, a concentração dos CE foi determinada por LC-DAD, foram gerados os gráficos de porcentagem de recuperação, em triplicata, que estão apresentados nas Figuras 21 e 22.

**Figura 21:** Recuperação para ATZ, BFA e SMX em VTHTMA(a) e VTEHDMA(b), em função do volume de solução. Massa de sorvente de 100 mg, vazão de 5,0 mL min<sup>-1</sup>, volume de acetonitrila de 0,125 mL .



**Figura 22:** Recuperação para ATZ, BFA e SMX em VTHTMA(a) e VTEHDMA(b). Efeito do solvente de extração. Massa de sorvente de 100 mg, vazão de 5,0 mL min<sup>-1</sup>, volume de solvente de 0,125 mL .



De acordo com as Figuras 21a e 21b, as maiores recuperações para os três CE em ambas as fases sorventes foram obtidas para o menor volume, 50,0 mL, de solução, sendo esses valores de aproximadamente 60 % para BFA, 20 % para SMX e 5 % para ATZ. Apesar disso, estimativas de desvio padrão relativamente elevadas foram observadas, o que sugere que os resultados não foram significativamente diferentes para os diferentes volumes avaliados. Cabe ressaltar que esses valores são referentes à quantidade em massa de CE que passou pela coluna e, portanto, não foram consideradas nos cálculos as perdas referentes ao analito que não foi sorvido e ao analito

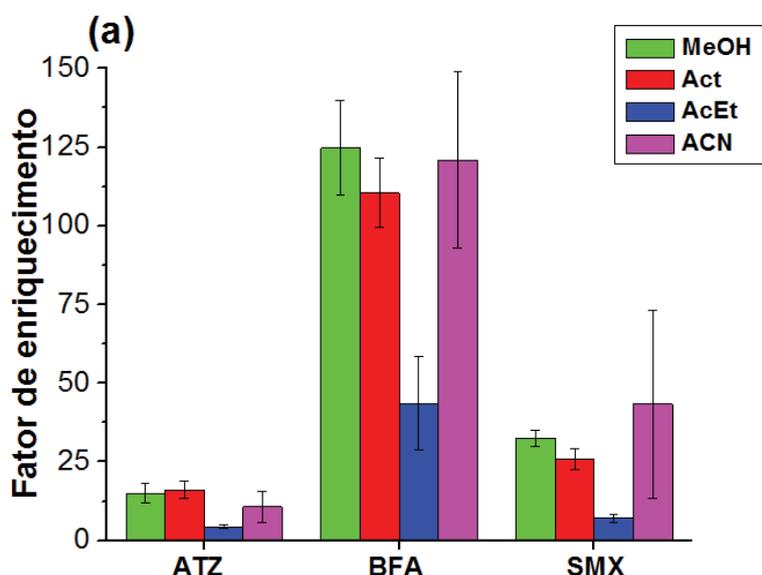
que não foi extraído pelo solvente. A utilização de volumes maiores de solução levou a menores recuperações para todos os CE nas duas fases sorventes, isso se deve provavelmente à autodessorção dos analitos pela própria solução aquosa.

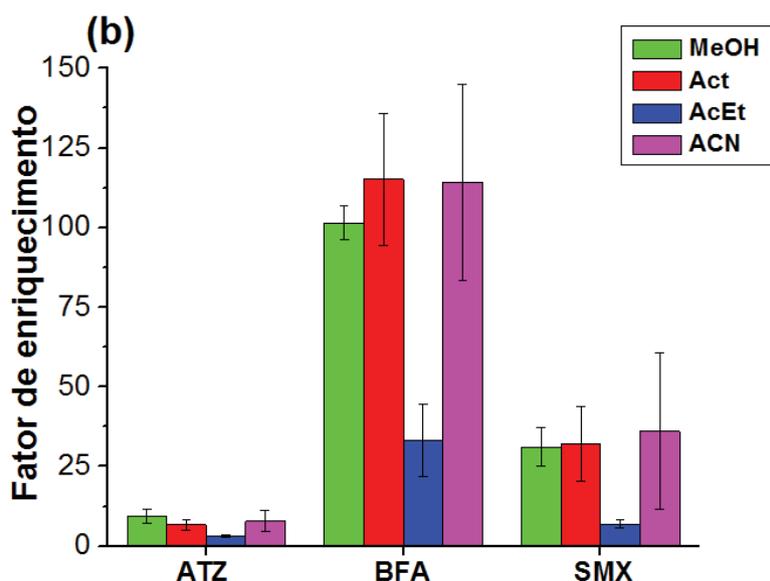
A utilização dos diferentes solventes para a extração (Figura 22) mostrou que entre os três solventes mais polares, MeOH, Act e ACN houve pouca diferença, apenas para o AcEt foram obtidas recuperações muito inferiores aos outros três, para todos os CE, tanto em VTHTMA (Figura 22a) quanto em VTEHDMA (Figura 22b). Como mencionado anteriormente, a interação entre os CE e as fases sorventes ocorre basicamente por interações hidrofóbicas e atrações eletrostáticas. Dessa forma o AcEt, sendo menos polar, não tem força suficiente para quebrar essas interações tão bem quanto os outros solventes, que não interagem com os CE apenas por interações hidrofóbicas, mas também por ligações de hidrogênio (ANDRADE-EIROA et al. 2016a).

De maneira geral, considerando-se os desvios, o MeOH e a ACN proporcionaram valores de recuperação bastante próximos para todos os CE, contudo a ACN apresentou os maiores desvios entre os quatro solventes utilizados. A Act apresentou comportamento inferior ao MeOH em alguns casos exceto para ATZ em VTHTMA e SMX em VTEHDMA, onde o comportamento foi igual, e um pouco superior para BFA em VTEHDMA. Portanto, por ter as melhores taxas de recuperação e apresentar os menores desvios, fato que é importante para a repetitividade de um método analítico, o MeOH foi considerado o melhor solvente para extração, entre os quatro avaliados.

Embora os valores de recuperação para a ATZ e para o SMX tenham sido relativamente baixos quando comparados com outras fases sorventes descritas na literatura (ANDRADE-EIROA et al. 2016b), outro dado importante a ser considerado é o fator de enriquecimento dos analitos, ou seja, em quantas vezes as suas concentrações foram aumentadas nesse processo de SPE. Na Figura 23 são apresentados os fatores de enriquecimento.

**Figura 23:** Fatores de enriquecimento para os três CE em VTHTMA(a) e VTEHDMA(b) com os diferentes solventes.





Os fatores de enriquecimento demonstram um comportamento similar ao das porcentagens de recuperação. Para o MeOH, que foi eleito o solvente mais satisfatório na extração, os fatores de enriquecimento para a ATZ, o BFA e o SMX foram de aproximadamente 15, 125 e 32 vezes para VTHTMA (Figura 23a) e 10, 100 e 30 vezes para VTEHDMA (Figura 23b) respectivamente. Em valores numéricos, as concentrações finais, considerando a inicial como sendo de  $5,0 \mu\text{g L}^{-1}$ , são mostradas na Tabela 5.

**Tabela 5:** Concentrações finais das soluções, após sorção em coluna com 100 mg de cada fase sorvente, extração com 0,125 mL de MeOH, secagem e reconstituição em 250  $\mu\text{L}$  de solvente  $\text{H}_2\text{O}:\text{ACN}$  85:15 (v/v).

Fase Sorvente	ATZ ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	BFA ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	SMX ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )
VTHTMA	$53 \pm 11$	$523 \pm 27$	$166 \pm 30$
VTEHDMA	$75 \pm 15$	$637 \pm 38$	$168 \pm 12$

Apesar da baixa retenção de ATZ pelas VT modificadas e consequente baixa recuperação da mesma na extração com solvente, um fator de enriquecimento de 15 vezes seria o suficiente para reduzir o LOQ desse CE para cerca de  $0,2 \mu\text{g L}^{-1}$  teoricamente, esse valor sendo dez vezes inferior ao limite máximo permitido para ATZ em águas para consumo humano, que é de  $2 \mu\text{g L}^{-1}$ , determinado pela Portaria nº 2.914 do Ministério da Saúde.

Embora o BFA e o SMX ainda não tenham limites máximos estabelecidos na legislação brasileira, seus LOQ teóricos podem ser ainda menores do que para a ATZ, de até  $0,06 \mu\text{g L}^{-1}$  para o BFA e  $0,25 \mu\text{g L}^{-1}$  para o SMX. Apesar disso, experimentos em concentrações inferiores precisariam ser investigados de modo a mostrar a viabilidade de empregar os sorventes avaliados em relação aos três analitos. Adicionalmente, experimentos empregando amostras reais de águas superficiais e subterrâneas precisariam ser realizados, bem como a avaliação de recuperação para

essas amostras.

A tabela 6 traz um comparativo dos valores de LOQ obtidos, antes e após a concentração das amostras, bem como valores obtidos na literatura para a técnica de análise de LC-DAD.

**Tabela 6:** Comparação dos valores de LOQ para os analitos, pré e pós concentração e valores da literatura.

Analito	Não concentrado ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	Concentrado por SPE ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	Literatura ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )
Atrazina	2,87	0,2	0,17 (Cappelini et al. 2011)
Bisfenol-A	7,43	0,06	0,07 (Rozaini et al. 2017)
Sulfametoxazol	8,24	0,25	0,1 (Vosough e Esfahani 2013)

Os valores obtidos de LOQ para os três analitos foram comparáveis aos obtidos em outros trabalhos da literatura que utilizaram a LC-DAD para quantificação dos mesmos. A atrazina teve valor semelhante ao trabalho de Cappelini et al. (2011) que utilizou cartucho de SPE C18 disponível comercialmente. O BFA obteve valor de LOQ semelhante ao trabalho de Rozaini et al. (2017), que fizeram uso de cartuchos de SPE com polímero de impressão molecular. Para a SMX, o valor de LOQ da literatura é menor, no trabalho de Vosough e Esfahani (2013) foram utilizados cartuchos comercialmente disponíveis de poliestireno-divinilbenzeno, que têm um custo comparável aos cartuchos de C18.

## 6 – Considerações finais e conclusões

Pelos resultados obtidos nas caracterizações como bandas de vibração entre C e H nos espectros de infravermelho, que não estavam presentes na VT *in natura*, as porcentagens de carbono orgânico mais elevadas no material modificado e as diferenças estruturais observadas por microscopia eletrônica, é possível afirmar que o processo de modificação da VT foi bem sucedido, com ambos os sais de alquil-amônio tendo sido sorvidos pelo argilomineral. Ainda pelas imagens de TEM, foi verificada uma expansão da camada interlamelar da VT, o que sugere que os sais foram sorvidos nos espaços interlamelares, e não apenas na superfície do material.

As evidências dessa modificação também puderam ser avaliadas pelos diferentes comportamentos de sorção dos CE frente à VT e aos materiais modificados VTHTMA e VTEHDMA, nos quais o BFA apresentou a maior sorção, devido à sua elevada hidrofobicidade, seguido do SMX, que além de interações hidrofóbicas é atraído eletrostaticamente pelos cátions de alquil-amônio. A ATZ apresentou baixa interação com ambos os materiais enquanto que para a CAF quase não houve interação tanto com a VT quanto com a VTHTMA e a VTEHDMA, exceto em condições

extremas de pH e força iônica.

Esses dados já são bastante discutidos na literatura, em trabalhos similares. Não foram encontradas referências sobre a dessorção desses CE de argilominerais modificados com sais de alquil-amônio e sua aplicação em uma técnica de preparo de amostra como a SPE. Em relação a isso tanto a VTHTMA quanto a VTEHDMA se mostraram eficientes na concentração do BFA e, em menor grau, do SMX. Para a ATZ, mesmo os resultados obtidos para a recuperação e fator de concentração não terem sido favoráveis, um método de determinação para esse composto utilizando estes materiais como concentradores seria o suficiente para atender aos requisitos da legislação para limites máximos em águas de consumo humano, no caso da ATZ, cujo valor é legislado.

Tendo isso em vista, como proposta de continuidade desse trabalho, poderia ser desenvolvida uma metodologia analítica de concentração de ATZ, BFA e SMX em água, junto com o estabelecimento de todos os parâmetros de mérito envolvidos, e a sua utilização na análise de águas originárias de rios, lagos, águas subterrâneas, ou mesmo residenciais.

## REFERÊNCIAS

- ABATE, G.; MASINI, J.C.; **Adsorption of Atrazine, Hydroxyatrazine, Deethylatrazine, and Deisopropylatrazine onto Fe(III) Polyhydroxy Cations Intercalated Vermiculite and Montmorillonite**; Journal of Agricultural Food Chemistry, v. 53, p. 1612-1619, 2005a.
- ABATE, G.; MASINI, J.C.; **Sorption of atrazine, propazine, deethylatrazine, deisopropylatrazine, and hydroxyatrazine onto organovermiculite**; Journal of Brazilian Chemical Society, v. 16, p. 936-943, 2005b.
- AHMAD, W.; AL-SIBAALI, A.A.; BASHAMMAKH, A.S.; ALWAEL, H.; EL-SHAHAWI, M.S.; **Recent advances in dispersive liquid-liquid microextraction for pesticide analysis**; Trends in Analytical Chemistry, v. 72, p. 181-182, 2015.
- AHMED, M.B.; ZHOU, J.L.; NGO, H.H.; GUO, W.; **Adsorptive removal of antibiotics from water and wastewater: Progress and challenges**; Science of the Total Environment, v. 532, p. 112-126, 2015.
- ANDRADE-EIROA, A.; CANLE, M.; LEROY-CANCELLIERI, V.; CERDÀ, V.; **Solid phase extraction of organic compounds: A critical review (Part I)**; Trends in Analytical Chemistry, v. 80, p. 641-654, 2016.
- ANTHEMIDIS, A.N.; GIAKISIKLI, G.; XIDIA, S.; MIRÓ, M.; **On-line sorptive preconcentration platform incorporating a readily exchangeable Oasis HLB extraction micro-cartridge for trace cadmium and lead determination by flow injection-flame atomic absorption spectrometry**; Microchemical Journal, v. 98, p. 66-71, 2011.
- BARCHANSKA, H.; BARAWNOSKA, I., **Procedures for Analysis of Atrazine and Simazine in Environmental Matrices**, Reviews of Environmental Contamination and Toxicology, v. 200, p. 53-84, 2009.
- BARCHANSKA, H.; RUSEK, M.; SZATKOWSKA, A., **New procedures for simultaneous determination of mesotrione and atrazine in water and soil. Comparison of the degradation processes of mesotrione and atrazine**, Environmental Monitoring and Assessment, v. 184, p. 321-334, 2012.
- BARCHANSKA, H.; SAJDAK, M.; SZCZYPKA, K.; SWIENIEK, A.; TWOREK, M.; KUREK, M., **Atrazine, triketone herbicides, and their degradation products in sediment, soil and surface water samples in Poland**, Environmental Science and Pollution Research, v. 24, p. 644-658, 2017.
- BHATNAGAR, A.; ANASTOPOULOS, I.; **Adsorptive removal of bisphenol A (BPA) from aqueous solution: A review**; Chemosphere, v. 168, p. 885-902, 2017.
- BIZKARGUENAGA, E.; ROS, O.; IPARRAGUIRRE, A.; NAVARRO, P.; VALLEJO, A.; USOBIAGA, A.; ZULOAGA, O.; **Solid-phase extraction combined with large volume injection-programmable temperature porization-gas chromatography-mass spectrometry for the multiresidue determination of priority and emerging organic pollutants in wastewater**; Journal of Chromatography A, v. 1247, p. 104-117, 2012.
- BLETSSOU, A.A.; JEON, J.; HOLLENDER, J.; ARCHONTAKI, E.; THOMAIDIS, N.S.; **Targeted and non-targeted liquid chromatography-mass spectrometric workflows for identification of transformation products of emerging pollutants in the aquatic environment**; Trends in Analytical Chemistry, v. 66, p. 32-44, 2015.
- CABRERA-LAFAURTE, W.A.; ROMÁN, F.R.; HÉRNANDEZ-MALDONADO, A.J.; **Single and multi-component adsorption of salicylic acid, clofibrac acid, carbamazepine and caffeine from water onto transition metal modified and partially calcined inorganic-organic pillared clay fixed beds**; Journal of Hazardous Materials, v. 282, p. 174-182, 2015.
- CAMPÍNS-FALCÓ, P.; VERDÚ-ANDRÉS, J.; SEVILLANO-CABEZA, A.; HERRAÉZ-HERNANDES, R.; MOLINS-LEGUA, C.; MOLINER-MARTINEZ, Y.; **In-tube solid-phase microextraction coupled by in valve mode to capillary LC-DAD: Improving detectability to multiresidue organic pollutant analysis in several whole waters**; Journal of Chromatography A, v.

1217, p. 2695-2702, 2010.

- CAMPONE, L.; PICCINELLI, A.L.; CELANO, R.; PAGANO, I.; RUSSO, M.; **Rapid and automated on-line solid phase extraction HPLC-MS/MS with peak focusing for the determination of ochratoxin A in wine samples**; Food Chemistry, v. 244, p. 128-135, 2018.
- CAPPELINI, L.T.D.; CORDEIRO, D.; BRONDI, S.H.G.; PRIETO, K.R.; VIEIRA, E.M.; **Development of methodology for determination of pesticides residue in water by SPE/HPLC/DAD**; Environmental Technology, v. 33, n. 20, p. 2299-2304, 2012.
- CLARKE, J.D., **Cetyltrimethyl Ammonium Bromide (CTAB) DNA Miniprep for Plant DNA Isolation**; Cold Spring Harbor Laboratory Press, v. 4, n. 3, p. 1-2, 2009.
- CONCHA-GRAÑA, E.; TURNES-CAROUS, M.I.; MUNIATEGUI-LORENZO, S.; LÓPEZ-MAHÍA, P.; FERNÁNDEZ-FERNÁNDEZ, E.; PRADA-RODRÍGUEZ, D.; **Troubleshooting in the trace analysis of organochlorine pesticides in water samples**; Chromatographia, v. 554, p. 501-506, 2001.
- DEBLONDE, T.; COSSU-LEGUILLE, C.; HARTEMANN, P.; **Emerging pollutants in wastewater: A review of the literature**; International Journal of Hygiene and Environmental Health, v. 214, p. 442-448, 2011.
- DE GERÓNIMO, E.; APARICIO, V.C.; BÁRBARO, S.; PORTOCARRERO, R.; JAIME, S.; COSTA, J.L.; **Presence of pesticides in surface water from four sub-basins in Argentine**; Chemosphere, v. 107, p. 423-431, 2014.
- DE PAIVA, L.B.; MORALES, A.R.; DÍAZ, F.R.V., **Organoclays: Properties, preparations and applications**; Applied Clay Science, v. 42, p. 8-24, 2008.
- DERUYCK, B.; NGUYEN, T.K.H.; PRAVEENKUMAR, R.; MUYLAERT, K., **Low doses of the quaternary ammonium salt Cetyltrimethylammonium bromide can be used as a pesticide to control grazers in microalgal cultures**, Algal Research, v. 41, p. 101570, 2019.
- DIXON, J.B.; SCHULZE, D.G.; SOIL SCIENCE SOCIETY OF AMERICA; **Soil Mineralogy with Environmental Applications**; SSSA Book Series 7, 2002.
- DÖKMECI, A.H.; SEZER, K; DÖKMECI, I.; ÍBAR, H., **Determination of selected acidic pharmaceuticals and caffeine in Ergene Basin, in Turkey**, Global NEST Journal, v. 15, n. 4, p. 431-439, 2013.
- EL-NAHHAL, Y.; UNDABEYTIA, T.; POLUBESOVA, T.; MISHAEL, Y.G.; NIR, S.; RUBIN, B.; **Organo-clay Formations of Pesticides: Reduced Leaching and Photodegradation** Applied Clay Science, v. 18, p. 309-326, 2001.
- ERGER, C.; SCHMIDT, T.C.; **Disk-based solid-phase extraction analysis of organic substances in water**; Trends in Analytical Chemistry, v. 61, p. 74-82, 2014.
- FAROON, O.M.; KEITH, L.S.; SMITH-SIMON, C.; DE ROSA, C.T.; **Polychlorinated biphenyls : human health aspects**; Concise International Chemical Assessment Document, p. 55, 2003.
- FERREIRA, A.P.; **Caffeine as an environmental indicator for assessing urban aquatic ecosystems**; Cadernos de Saúde Pública, v. 21, n. 6, p. 1884-1892, 2005.
- GEISSEN, V.; MOL, H.; KLUMPP, E.; UMLAUF, G.; NADAL, M.; VAN DER PLOEG, M.; VAN DE ZEE, S.E.A.T.M.; RITSEMA, C.J.; **Emerging pollutants in the environment: A challenge for water resource management**; International Soil and Water Conservation Research, v. 3, p. 57-65, 2015.
- GONZÁLES-PRADAS, E.; SOCÍAS-VICIANA, M.; SAIFI, M.; UREÑA-AMATE, M.D.; FLORES-CÉSPEDES, F.; FERNÁNDEZ-PÉREZ, M.; VILLAFRANCA-SÁNCHEZ, M.; **Adsorption of Atrazine from Aqueous Solution on Heat Treated Kerolites**; Chemosphere, v. 51, p. 85-93, 2003.
- HERRERO-LATORRE, C.; BARCIELA-GARCÍA, J.; GARCÍA-MARTÍN, S.; PENA-CRECENTE,

- R.M.; OTAROLA-JIMENEZ, J.; **Magnetic solid-phase extraction using carbon nanotubes as sorbents: A review**; *Analytica Chimica Acta*, v. 892, p. 10-26, 2015.
- HU, E.; HU, Y.; CHENG, H.; **Performance of a novel microwave-based treatment technology for atrazine removal and destruction: Sorbent reusability and chemical stability, and effect of water matrices**; *Journal of Hazardous Materials*, v. 299, p. 444-452, 2015.
- IDE, A.H.; OSAWA, R.A.; MARCANTE, L.O.; PEREIRA, J.C.; AZEVEDO, J.C.R., **Occurrence of Pharmaceutical Products, Female Sex Hormones and Caffeine in a Subtropical Region in Brazil**. *CLEAN - Soil, Air, Water*, v. 45, 2017.
- JI, S.; ZHANG, F.; LUO, X.; YANG, B.; JIN, G.; YAN, J.; LIANG, X.; **Synthesis of molecularly imprinted polymer sorbents and application for the determination of aminoglycosides antibiotics in honey**; *Journal of Chromatography A*, v. 1313, p. 113-118, 2013.
- KERR, P.F.; **Formation and Occurrence of Clay Minerals**; *Clays and Clay Technology, Bulletin* 169, 1955.
- KOMADEL, P.; **Chemically modified smectites**; *Clay Minerals*, v. 38, p. 127-138, 2003.
- KONSTANTINOU, I.K.; ALBANIS, T.A.; PETRAKIS, D.E.; POMONIS, P.J.; **Removal of herbicides from aqueous solutions by adsorption on Al-pillared clays, Fe-Al pillared clays and mesoporous alumina aluminium phosphates**; *Water Research*, v. 34, n. 12, p. 3123-3136, 1999.
- LIU, S.; WU, P.; CHEN, M.; YU, L.; KANG, C.; ZHU, N.; DANG, Z.; **Amphoteric modified vermiculites as adsorbents for enhancing removal of organic pollutants: Bisphenol-A and tetrabromobisphenol-A**; *Environmental Pollution*, v. 228, p. 277-286, 2017.
- LU, C.; WANG, M.; MU, J.; HAN, D.; BAI, Y.; ZHANG, H.; **Simultaneous determination of eighteen steroid hormones in antler velvet by gas chromatography-tandem mass spectrometry**; *Food Chemistry*, v. 141, p. 1796-1806, 2013.
- LU, L.; GAO, M.; GU, Z.; YANG, S.; LIU, Y.; **A comparative study and evaluation of sulfamethoxazole adsorption onto organo-montmorillonites**; *Journal of Environmental Sciences*, v. 26, p. 2535-2545, 2014.
- LUNA, F.J.; SCHUCHARDT, U.; **Argilas pilarizadas - Uma introdução**; *Química Nova*, v. 22, n. 1, p. 104-109, 1999.
- MADEJOVÁ, J.; SEKÉRAKOVÁ, L.; BIZOVSKÁ, V.; SLANÝ, M.; JANKOVIĆ, L.; **Near-infrared spectroscopy as an effective tool for monitoring the conformation of alkylammonium surfactants in montmorillonite interlayers**; *Vibrational Spectroscopy*, v. 84, p. 44-52, 2016.
- MARTÍNEZ-HERNÁNDEZ, V.; MEFFE, R.; HERRERA, S.; ARRANZ, E.; DE BUSTAMANTE, I.; **Sorption/desorption of non-hydrophobic and ionisable pharmaceutical and personal care products from reclaimed water onto/from a natural sediment**; *Science of the Total Environment*, v. 472, p. 273-281, 2014.
- MUNOZ, G.; DUY, S.V.; ROY-LACHAPPELLE, A.; HUSK, B.; SAUVÉ, S.; **Analysis of individual and total microcystins in surface water by on-line preconcentration and desalting coupled to liquid chromatography tandem mass spectrometry**; *Journal of Chromatography A*, v. 1516, p. 9-20, 2017.
- NATIONAL ANALYTICAL CORP.; **SPE Cartridge**. Disponível em: <[www.nationalanalyticalcorp.com/polybond-c8-ne-spe-cartridge-1576387.html](http://www.nationalanalyticalcorp.com/polybond-c8-ne-spe-cartridge-1576387.html)> Acesso em: Outubro de 2015
- NELSON, D.W.; SOMMERS, L.E., Chapter 29: Total Carbon, Organic Carbon, and Organic Matter. **Methods of Soil Analysis – Part 2**; ASA-SSSA, p. 677, 1982.
- NORMAN Network; **Emerging Substances**; Disponível em: <<https://www.norman-network.net/?q=node/19>> Acesso em: Outubro de 2015
- OEHLMANN, J.; OETKEN, M.; SCHULTE-OEHLMANN, U.; **A critical evaluation of the**

- environmental risk assessment for plasticizers in the freshwater environment in Europe, with special emphasis on bisphenol A and endocrine disruption;** Environmental Research, v. 108, p. 140-149, 2008.
- PARK, Y.; SUN, Z.; AYOKO, G.A.; FROST, R.L.; **Removal of herbicides from aqueous solutions by modified forms of montmorillonite;** Journal of Colloid and Interface Science, v. 415, p. 127-132, 2014.
- PÉREZ, R.A.; ALBERO, R.; FÉRRIZ, M.; TADEO, J.L.; **Analysis of macrolide antibiotics in water by magnetic solid-phase extraction and liquid chromatography-tandem mass spectrometry;** Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis, v. 146, p. 79-85, 2017.
- PEYSSON, W.; VULLIET, E.; **Determination of 136 pharmaceuticals and hormones in sewage sludge using quick, easy, cheap, effective, rugged and safe extraction followed by analysis with liquid chromatography–time- of-flight-mass spectrometry;** Journal of Chromatography A, v. 1290, p. 46-61, 2013.
- PHENOMENEX; **SPE Products.** Disponível em:  
<[www.phenomenex.com/Products/SPDetail/Strata](http://www.phenomenex.com/Products/SPDetail/Strata)> Acesso em: Setembro de 2017
- PICHON, V.; CHARPAK, M.; HENNION, M.C.; **Multiresidue analysis of pesticides using new laminar extraction disks and liquid chromatography and application to the French priority list;** Journal of Chromatography A, v. 795, p. 83-92, 1998.
- PINTADO-HERRERA, M.G.; GONZÁLEZ-MAZO, E.; LARA-MARTÍN, P.A.; **Atmospheric pressure gas chromatography – time-of-flight-mass spectrometry (APGC – ToF-MS) for the determination of regulated and emerging contaminants in aqueous samples after stir bar sorptive extraction (SBSE);** Analytica Chimica Acta, v. 851, p. 1-13, 2014.
- REZENDE, E.I.P.; PERALTA-ZAMORA, P.G.; JARDIM, W.F.; VIDAL, C.; ABATE, G.; **Sorption and concentration of the herbicides atrazine, simazine and ametryne on montmorillonite;** Analytical Letters, v. 46, p. 439-451, 2013.
- RIBANI, M.; BOTTOLI, C.B.G.; COLLINS, C.H.; JARDIM, I.C.S.F.; MELO, L.F.C.; **Validação em métodos cromatográficos e eletroforéticos;** Quimica Nova, v. 27, n. 5, p. 771-780, 2004.
- RAMAN, K.V.V.; JACKSON, M.L.; **Vermiculite surface morphology;** Clays and Clay Minerals, v. 19, p. 423-430, 1963.
- RICO-YUSTE, A.; WALRAVENS, J.; URRACA, J.L.; ABOU-HANY, R.A.G.; DESCALZO, A.B.; ORELLANA, G.; RYCHLIK, M.; DE SAEGER, S.; MORENO-BONDI, M.C.; **Analysis of alternariol and alternariol monomethyl ether in foodstuffs by molecularly imprinted solid phase extraction and ultra-high-performance liquid chromatography tandem mass spectrometry;** Food Chemistry, v. 243, p. 357-364, 2018.
- RITZ, M.; ZDRÁLKOVÁ, J.; VALÁSKOVÁ, M.; **Vibrational spectroscopy of acid treated vermiculites;** Vibrational Spectroscopy, v. 70, p. 63-69, 2014.
- RONAN, J.M.; MCHUGH, B.; **A sensitive liquid chromatography/tandem mass spectrometry method for the determination of natural and synthetic steroid estrogens in seawater and marine biota, with a focus on proposed Water Framework Directive Environmental Quality Standards;** Rapid Communications in Mass Spectrometry, v. 27, p. 738-746, 2013.
- ROZAINI, M.N.H.; YAHAYA, N.; SAAD, B.; KAMARUZAMAN, S.; HANAPI, N.S.M., **Rapid ultrasound assisted emulsification micro-solid phase extraction based on molecularly imprinted polymer for HPLC-DAD determination of bisphenol A in aqueous matrices;** Talanta, v. 171, p. 242-249, 2017.
- SABIK, H.; JEANNOT, R.; RONDEAU, B. **Multiresidue methods using solid-phase extraction techniques for monitoring priority pesticides, including triazines and degradation products, in ground and surface waters, a review.** Journal of Chromatography A, v. 885, p. 217-236, 2000.
- SAMARGHANDI, M.R.; HADI, M.; MCKAY, G.; **Breakthrough curve analysis for fixed-bed adsorption of azo-dyes using novel pine cone-derived active carbon;** Adsorption

Science & Technology, v. 32, n. 10, p. 791-806, 2014.

SANGSTER, J., **Octanol-water partition coefficients of simple organic compounds**; Journal of Physical Chemistry, v. 18, n. 3, p. 1111-1227, 1989.

SASS, J.B.; COLANGELO, A.; **European union bans atrazine, while the United States negotiates continued use**; International Journal Occupational and Environmental Health, v. 12, p. 260-267, 2006.

SLOBODNIK, J.; **NORMAN Association; Collection, exchange and interpretation of data on emerging substances - Towards a harmonised approach for collection and interpretation of data on emerging substances in support of European environmental policies**; Position paper, pp. 3: NORMAN, 2011.

SPOSITO, G.; **The Chemistry of Soils**; New York, Oxford – OXFORD UNIVERSITY PRESS, 1989.

STANTONS, B.; ZHU, L.; ATWOOD, C.H.; **Experiments in general chemistry**; Brooks/Cole Cengage Learning 2<sup>nd</sup> Edition, 2010.

STYSZKO K.; NOSEK, K.; MOTAK, M.; BESTER, K.; **Preliminary selection of clay minerals for the removal of pharmaceuticals, bisphenol A and triclosan in acidic and neutral aqueous solutions**; Comptes Rendus Chimie, v. 18, p. 1134-1142, 2015.

TANOUE, R.; NOMIYAMA, K.; NAKAMURA, H.; HAYASHI, T.; KIM, J.; ISOBE, T.; SHINOHARA, R.; TANABE, S.; **Simultaneous determination of polar pharmaceuticals and personal care products in biological organs and tissues**; Journal of Chromatography A, v. 1355, p. 193-205, 2014.

TANG, X.; LOU, C.; WANG, S.; LU, Y.; LIU, M.; HASHMI, M.Z.; LIANG, X.; LI, Z.; LIAO, Y.; QIN, W.; FAN, F.; XU, J. BROOKES, P.C.; **Effects of long-term manure applications on the occurrence of antibiotics and antibiotic resistance genes (ARGs) in paddy soils: Evidence from four field experiments in south of China**; Soil Biology & Biochemistry, v. 90, p. 179-187, 2015.

TERNES, T.; BONERZ, M.; SCHMIDT, T., **Determination of neutral pharmaceuticals in wastewater and rivers by liquid chromatography–electrospray tandem mass spectrometry**, Journal of Chromatography A, v. 938, p.175-185, 2001.

TIAN, W.; KONG, X.; JIANG, M.; LEI, X.; DUAN, X.; **Hierarchical layered double epitaxially grown on vermiculite for Cr(VI) removal**; Materials Letters, v. 175, p. 110-113, 2016.

TIJANI, J.O.; FATOBA, O.O.; BABAJIDE, O.O.; PETRIK, L.F.; **Pharmaceuticals, endocrine disruptors, personal care products, nanomaterials and perfluorinated pollutants: a review**; Environmental Chemistry Letters, v. 14, p. 27-49, 2016.

THIEBAULT, T.; GUÉGAN, R.; BOUSSAFIR, M.; **Adsorption mechanisms of emerging micro-pollutants with a clay mineral: Case of tramadol and doxepine pharmaceutical products**; Journal of Colloid and Interface Science, v. 453, p. 1-8, 2015.

TORRENTS, A.; JAYASUNDERA, S.; **The Sorption of Nonionic Pesticides Onto Clays and the Influence of Natural Organic Carbon**; Chemosphere, v. 35, p. 1549-1565, 1997.

VALDÉS, M.E.; AMÉ, M.V.; BISTONI, M.A.; WUNDERLIN, D.A.; **Occurrence and bioaccumulation of pharmaceuticals in a fish species inhabiting the Suqía river basin (Córdoba, Argentina)**; Science of the Total Environment, v. 472, p. 389-396, 2014.

VALSECCHI, S.; POLESELLO, S.; MAZZONI, M.; RUSCONI, M.; PETROVIC, M.; **On-line sample extraction and purification for the LC – MS determination of emerging contaminants in environmental samples**; Trends in Environmental Analytical Chemistry, v. 8, p. 27-37, 2015.

VELDE, B.; **Introduction to clay minerals**; Chapman & Hall, 1992.

VERLICCHI, P.; GALLETI, A.; PETROVIC, M.; BARCELÓ, D.; **Hospital effluents as a source of emerging pollutants: An overview of micropollutants and sustainable treatment options**; Journal of Hydrology, v. 389, p. 416-428, 2010.

- VIDAL, C.B.; DOS SANTOS, A.B.; DO NASCIMENTO, R.F.; BANDOSZ, T.J.; **Reactive adsorption of pharmaceuticals on tin oxide pillared montmorillonite: Effect of visible light exposure**; Chemical Engineering Journal, v. 259, p. 865-875, 2015.
- VOSOUGH, M.; ESFAHANI, H.M.; **Fast HPLC-DAD quantification procedure for selected sulfonamids, metronidazole and chloramphenicol in wastewaters using second-order calibration based on MCR-ALS**; Talanta, v. 113, p. 68-75, 2013.
- WANG, Z.M.; OOGA, H.; HIROTSU, T.; WANG, W.L.; WU, Q.Y.; HU, H.Y.; **Matrix-enhanced adsorption removal of trace BPA by controlling the interlayer hydrophobic environment of montmorillonite**; Applied Clay Science, v. 104, p. 81-87, 2015.
- WATERS; **Oasis line**. Disponível em: <[www.waters.com/waters/en\\_US/Waters-Oasis-Sample-Extraction-SPE-Products](http://www.waters.com/waters/en_US/Waters-Oasis-Sample-Extraction-SPE-Products)> Acesso em: Setembro de 2017
- WILKINSON, J.; HOODA, P.S.; BARKER, J.; BARTON, S.; SWINDEN, J.; **Occurrence, fate and transformation of emerging contaminants in water: An overarching review of the field**; Environmental Pollution, v. 231, p. 954-970, 2017.
- WU, N.; WU, L.; LIAO, L.; LV, G.; **Organic intercalation of structure modified vermiculite**; Journal of Colloid and Interface Science, v. 457, p. 264-271, 2015.
- YANG, X.; ZHANG, H.; LIU, Y.; WANG, J.; ZHANG, Y.C.; DONG, A.J.; ZHAO, H.T.; SUN, C.H.; CUI, J.; **Multiresidue method for determination of 88 pesticides in berry fruits using solid-phase extraction and gas chromatography–mass spectrometry: Determination of 88 pesticides in berries using SPE and GC–MS**; Food Chemistry, v. 127, p. 855-854, 2011.
- YOON, S.H.; KIM, M.-S.; KIM, S.H.; PARK, H.M.; PYO, H.; LEE, Y.M.; LEE, K.-T.; HONG, J.; **Effective application of freezing lipid precipitation and SCX- SPE for determination of pyrrolizidine alkaloids in high lipid foodstuffs by LC-ESI-MS/MS**; Journal of Chromatography B, v. 992, p. 56-66, 2015.
- ZHANG, C.; CUI, F.; ZENG, G.; JIANG, M.; YANG, Z.; Yu, Z.; ZHU, M.; SHEN, L.; **Quaternary ammonium compounds (QACs): A review on occurrence, fate and toxicity in the environment**, Science of the Total Environment, v. 518, n. 519, p. 352-362, 2015a.
- ZHANG, H. BAYEN, S.; KELLY, B.C.; **Co-extraction and simultaneous determination of multi-class hydrophobic organic contaminants in marine sediments and biota using GC-EI-MS/MS and LC-EI-MS/MS**; Talanta, v. 143, p. 7-18, 2015b.
- ZHOU, C.H.; ZHAO, L.Z.; WANG, A.Q.; CHEN, T.H.; HE, H.P.; **Current fundamental and applied research into clay minerals in China**; Applied Clay Sciences, v. 119, p. 3-7, 2016.