

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

DANIELI SAYURI HAKOYAMA

AVALIAÇÃO DA POTENCIALIDADE DE MONTMORILONITAS MODIFICADAS
COM PARTÍCULAS MAGNÉTICAS PARA A EXTRAÇÃO DE TRIAZINAS DE MEIO
AQUOSO

CURITIBA

2022

DANIELI SAYURI HAKOYAMA

AVALIAÇÃO DA POTENCIALIDADE DE MONTMORILONITAS MODIFICADAS
COM PARTÍCULAS MAGNÉTICAS PARA A EXTRAÇÃO DE TRIAZINAS DE MEIO
AQUOSO

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

Orientador: Prof. Dr. Gilberto Abate

CURITIBA

2022

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

Hakoyama, Danieli Sayuri.

Avaliação da potencialidade de montmorilonitas modificadas com
partículas magnéticas para a extração de triazinas de meio aquoso. /
Danieli Sayuri Hakoyama. – Curitiba, 2022.

1 recurso on-line : PDF.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Paraná, Setor de
Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Química.

Orientador: Prof. Dr. Gilberto Abate.

1. Triazinas. 2. Contaminantes emergentes na água. 3. Poluentes. 4.
Pesticidas. I. Abate, Gilberto. II. Universidade Federal do Paraná.
Programa de Pós-Graduação em Química. III. Título.

Bibliotecário: Nilson Carlos Vieira Júnior CRB-9/1797



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

TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação QUÍMICA da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da dissertação de Mestrado de DANIELI SAYURI HAKOYAMA intitulada: **AVALIAÇÃO DA POTENCIALIDADE DE MONTMORILONITAS MODIFICADAS COM PARTÍCULAS MAGNÉTICAS PARA A EXTRAÇÃO DE TRIAZINAS EM MEIO AQUOSO**, sob orientação do Prof. Dr. GILBERTO ABATE, que após terem inquirido a aluna e realizada a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua APROVAÇÃO no rito de defesa.

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

CURITIBA, 30 de Novembro de 2022.

Assinatura Eletrônica

06/12/2022 14:46:32.0

GILBERTO ABATE

Presidente da Banca Examinadora

Assinatura Eletrônica

09/12/2022 19:11:20.0

MARCUS VINICIUS DE LIZ

Avaliador Externo (UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ)

Assinatura Eletrônica

06/12/2022 15:42:36.0

PATRICIO GUILLERMO PERALTA ZAMORA

Avaliador Interno (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

CENTRO POLITÉCNICO - CURITIBA - Paraná - Brasil
CEP 81531-980 - Tel: (41) 3381-3008 - E-mail: opgquim@ufpr.br

Documento assinado eletronicamente de acordo com o disposto na legislação federal Decreto 8539 de 08 de outubro de 2015.

Gerado e autenticado pelo SIGA-UFPR, com a seguinte identificação única: 240241

Para autenticar este documento/assinatura, acesse <https://www.prppg.ufpr.br/siga/visitante/autenticacaoassinaturas.jsp> e insira o código 240241

Dedico este trabalho aos meus pais e
amigos, que me ajudaram durante todo o
processo e cujo apoio foi imprescindível
nesta jornada.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primariamente aos meus pais, em especial à minha mãe Sueli, que sempre esteve presente ao meu lado tanto nos bons quanto nos péssimos momentos, me apoiando e nunca duvidando que algum dia eu chegaria até este momento.

À minha amiga Patrícia, que sempre esteve me acompanhando e me aturando nesses últimos 13 anos da minha vida. Compartilhando fofocas, brigas e principalmente muitas conversas e risadas, que com certeza me mantiveram sã até aqui.

Ao Prof. Dr. Gilberto Abate, querido orientador, por todo o aprendizado, atenção e conselhos durante todos esses anos de graduação e de mestrado. Apesar de ter entrado em um dos piores momentos possíveis para começar uma Pós-Graduação e estarmos todos nos descabelando, sempre esteve disponível para conversar, seja na forma de longas reuniões ou conversas “rápidas” de 1 a 2 horas.

Ao Prof. Dr. Patrício Guillermo Peralta-Zamora, por todas as sugestões e correções no exame de qualificação, pela correção do projeto de mestrado e do relatório anual, além da sua participação na banca de defesa.

À Profa. Dra. Clarice D. B. Amaral pelas correções e sugestões no exame de qualificação e por todo o aprendizado durante as disciplinas de mestrado.

Ao Prof. Dr. Marcus Vinicius de Liz, por ter gentilmente aceitado participar da banca de defesa.

A todos os meus amigos do Laboratório de Química Analítica Ambiental (LQAA): Leticia, Priscila, Fabiane, Luis, Michele e João por todas as conversas, risadas, sugestões e conselhos. Em especial ao Luis, João e Michele pela companhia até tarde da noite, eu não teria chegado tão longe sem vocês.

Ao Dr. Rafael Garrett Dolatto, presença sempre constante no LQAA, por todas as conversas, sugestões e a disponibilidade de auxiliar com qualquer coisa do laboratório.

Aos colegas do Laboratório de Química Ambiental (LABQAM), que sempre se dispuseram a ajudar com o empréstimo de equipamentos e reagentes indispensáveis para o prosseguimento deste trabalho.

À Maria Aparecida do Laboratório de Mineralogia do Solo, localizado no Departamento de Solos e Engenharia Agrícola da UFPR, pela disponibilidade em realizar os experimentos de XRD solicitados.

Ao Prof. Dr. Renato Marques do Laboratório de Biogeoquímica (LAB), também localizado no Departamento de Solos e Engenharia Agrícola da UFPR, pela solicitude na realização das determinações elementares requisitadas.

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

A todos os técnicos do Departamento de Química da UFPR (DQUI-UFPR) pelas sugestões e empréstimos de solventes e reagentes, também indispensáveis para a realização deste trabalho.

Ao Instituto Nacional de Ciências e Tecnologias Analíticas Avançadas (INCTAA), ao Ministério da Ciência, Tecnologia e Inovações (MCTI) e à Financiadora de Estudos e Projetos (FINEP) pelo suporte financeiro. E à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo financiamento parcial do projeto através de bolsa pelo Programa de Excelência Acadêmica (Proex).

E como as esperanças têm esse fado que cumprir, nascer umas das outras,
por isso é que, apesar de tantas decepções, ainda não se acabaram no mundo.

José Saramago

RESUMO

Os contaminantes de preocupação emergente são poluentes usualmente não monitorados e legislados, além de ser onipresentes em matrizes ambientais e possuírem comportamento e impacto ambiental incerto. Podem ser divididos em mais de 20 classes, entre elas os pesticidas. Dentre tais compostos, as triazinas, que são poluentes relativamente estáveis e polares e já foram encontrados em diversas fontes hídricas, são altamente empregados na monocultura agrícola. Em decorrência da concentração em que estão presentes nas matrizes ambientais ($\mu\text{g L}^{-1}$ a ng L^{-1}) e a complexidade das mesmas, sua quantificação depende de etapas de limpeza (*clean-up*) e concentração dos analitos. Dentre as técnicas de SPE disponíveis, a extração em fase sólida magnética permite a separação dos sorventes com o auxílio de um ímã, dispensando a necessidade de etapas demoradas de centrifugação no preparo das amostras. A montmorilonita (MT), um argilomineral de elevada área superficial e presente em sedimentos, solos e material particulado é uma fase sorvente muito apropriada e de baixo custo, e sua modificação com espécies orgânicas para o aumento da sorção de poluentes orgânicos tem sido de elevado interesse. Nesse contexto, no presente trabalho teve-se como objetivo a síntese de montmorilonitas modificadas com polianilina e partículas magnéticas para a extração e quantificação dos pesticidas triazínicos hexazinona (HEX), simazina (SIM), atrazina (AT), ametrina (AM), prometon (PRT), prometrina (PRO) e terbutrina (TER) em matrizes aquosas por LC-DAD. Para tanto, foi empregada uma síntese telescópica de polimerização oxidativa da anilina seguida da formação de magnetita. Os materiais de partida e os modificados foram submetidos a caracterizações diversas para a confirmação da modificação das fases minerais e de suas morfologias, sendo constatada a formação do compósito. Todos os experimentos de sorção foram realizados em bateladas, obtendo-se percentuais de sorção acima de 80% para todos os analitos, com exceção da HEX, com a MT magnética (MMT) e a MT-K10 magnética (MMT-K10) utilizando-se os parâmetros de sorção otimizados. Já na etapa de dessorção, valores de recuperação de até 102%, valores de RSD abaixo de 7% e EF real de até 5,3 vezes foram encontrados para MMT, enquanto a quantificação não foi possível para os outros dois materiais. Com base nos resultados obtidos, pode-se inferir que os materiais aqui investigados apresentaram um desempenho altamente satisfatório no que diz respeito à etapa de sorção de herbicidas triazínicos. Contudo, seria necessária uma avaliação mais detalhada da etapa de dessorção, visando contornar as dificuldades encontradas, além de avaliar a possibilidade de aplicações analíticas para outras classes de compostos.

Palavras-chave: contaminantes de preocupação emergente; triazinas; montmorilonita; extração em fase sólida magnética.

ABSTRACT

Contaminants of emerging concern are pollutants usually unmonitored and not legislated, in addition to being ubiquitous in environmental matrices and possessing uncertain behavior and impact on the environment. They can be divided into more than 20 classes, including pesticides. Among such compounds, the triazines, which are relatively stable and polar pollutants and have already been found in several water sources, are highly used in agricultural monoculture. Due to the concentration in which they are present in environmental matrices ($\mu\text{g L}^{-1}$ to ng L^{-1}) and their complexity, quantification is dependent on clean-up steps and concentration of the analytes. Among the extraction methods available, magnetic solid-phase extraction allows the separation of sorbents with the aid of a magnet, eliminating the need for time consuming centrifugation steps in sample preparation. Montmorillonite (MT), a clay mineral with high surface area present in sediments, soils and particulate matter, is a very attractive low-cost sorbent, and its modification with organic species to increase the sorption of organic pollutants has been of great interest. In this context, the present work aimed to synthesize MT modified with polyaniline and magnetic particles for the extraction of triazine pesticides hexazinone (HEX), simazine (SIM), atrazine (AT), ametryn (AM), prometo (PRT), prometryn (PRO) and terbutryn (TER) in aqueous matrices with LC-PDA. For this purpose, a one-pot synthesis based on the oxidative polymerization of aniline followed by magnetite formation was employed. The starting and modified materials were subjected to different characterizations to confirm the modification of the mineral phases and their morphologies, with the formation of the composite being observed. All sorption experiments were performed in batches, with sorption values above 80% being observed for all analytes, with the exception of HEX, with magnetic MT (MMT) and magnetic MT-K10 (MMT-K10) using the optimized sorption parameters. In the desorption step, recovery values up to 102%, RSD values below 7% and EF values up to 5,3 were found for MMT, while quantification was not possible for the other two materials. Based on the results observed here, one can infer that the investigated materials presented a very satisfactory performance concerning the sorption step of the triazines herbicides. However, a more detailed evaluation of the desorption step would be necessary in order to overcome the drawbacks and to investigate the possibility of analytical applications for other classes of compounds.

Keywords: contaminants of emerging concern; triazines; montmorillonite; magnetic solid-phase extraction.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 -	ETAPAS ENVOLVIDAS NA TÉCNICA DE MSPE.....	23
FIGURA 2 -	ESTRUTURAS DOS ARGILOMINERAIS.....	26
FIGURA 3 -	ESTRUTURAS DOS ISÔMEROS DE TRIAZINAS.....	33
FIGURA 4 -	ESQUEMA DA METODOLOGIA UTILIZADA PARA A SORÇÃO DAS TRIAZINAS PELOS MATERIAIS MAGNÉTICOS.....	42
FIGURA 5 -	ESQUEMA DA METODOLOGIA UTILIZADA PARA A DESSORÇÃO DAS TRIAZINAS PELOS MATERIAIS MAGNÉTICOS.....	43
FIGURA 6 -	REAÇÃO DE POLIMERIZAÇÃO OXIDATIVA DA ANILINA E FORMAÇÃO DE MAGNETITA.....	45
FIGURA 7 -	FOTOGRAFIAS DAS MT DE PARTIDA (A) E (B), DAS MMT (C) E (D), DA MP (E) E DA ATRAÇÃO DA MP POR UM ÍMÃ (F).....	46
FIGURA 8 -	ESPECTROS DE FTIR DAS MT DE PARTIDA, MMT E MMT- K10 E MP (A) E EXPANSÃO DOS ESPECTROS ENTRE 1500 A 400 cm ⁻¹ (B).....	47
FIGURA 9 -	DIFRATOGRAMAS DAS MT DE PARTIDA, MMT E MMT-K10 E MP (A) E EXPANSÃO DOS DIFRATOGRAMAS ENTRE 2 θ = 3,5° A 35° (B).....	49
FIGURA 10 -	ESQUEMA DE FORMAÇÃO DE MATERIAIS INTERCALADOS E ESFOLIADOS.....	51
FIGURA 11 -	MICROGRAFIAS DE SEM DAS MT DE PARTIDA, DA MMT E MMT-K10 E MP COM AMPLIAÇÃO DE 40000X.....	52
FIGURA 12 -	MICROGRAFIAS DE SEM-EDS DAS MT DE PARTIDA, DA MMT E MMT-K10 E MP COM AMPLIAÇÃO DE 6000X.....	54
FIGURA 13 -	MICROGRAFIAS DE TEM DAS MT DE PARTIDA (A) E (B), DA MMT E MMT-K10 (C) E (D) E MP (E) COM AMPLIAÇÃO DE 20000X.....	56
FIGURA 14 -	ESQUEMA DE FORMAÇÃO DAS MT MODIFICADAS	

	MAGNETICAMENTE.....	57
FIGURA 15 -	PERFIL DE SEPARAÇÃO CROMATOGRÁFICA PARA SIM, AT, AM, PRT, PRO E TER (A) E CROMATOGRAMAS DE UMA DAS INJEÇÕES USADAS NA CONSTRUÇÃO DAS CURVAS ANALÍTICAS (B).....	59
FIGURA 16 -	COMPARAÇÃO DOS PICOS DA HEX PARA OS COMPRIMENTOS DE ONDA DE 220 nm E 240 nm.....	61
FIGURA 17 -	GRÁFICOS DAS CURVAS ANALÍTICAS PARA HEX, SIM, AT, AM, PRT, PRO E TER.....	61
FIGURA 18 -	CROMATOGRAMAS DOS EXTRATOS AQUOSOS PÓS SORÇÃO DAS TRIAZINAS PELOS MATERIAIS MAGNÉTICOS NA PRESENÇA DE NaCl 25% (m v ⁻¹) COM O PRT INCLUÍDO.....	64
FIGURA 19 -	CROMATOGRAMAS DOS EXTRATOS AQUOSOS PÓS SORÇÃO DAS TRIAZINAS PELOS MATERIAIS MAGNÉTICOS NA AUSÊNCIA (A) E PRESENÇA (B) DE NaCl APÓS A EXCLUSÃO DO PRT.....	65
FIGURA 20 -	PERCENTUAIS DE SORÇÃO DOS ANALITOS PELOS MATERIAIS MAGNÉTICOS REALIZADOS EM TRIPLICATA.....	66
FIGURA 21 -	PERCENTUAIS DE SORÇÃO DAS TRIAZINAS PELOS MATERIAIS MAGNÉTICOS COM TEMPOS DE CONTATO DE 5,15, 30, 45 E 90 min.....	69
FIGURA 22 -	PERCENTUAIS DE SORÇÃO DAS TRIAZINAS PELOS MATERIAIS MAGNÉTICOS COM MASSAS DE SORVENTE DE 10, 25, 50, 75 E 100 mg.....	71
FIGURA 23 -	PERCENTUAIS DE SORÇÃO DAS TRIAZINAS PELOS MATERIAIS MAGNÉTICOS COM CONCENTRAÇÕES DE NaCl DE 5,0, 10,0, 15,0 E 25,0% (m v ⁻¹).....	73
FIGURA 24 -	PERCENTUAIS DE DESSORÇÃO DAS TRIAZINAS DA MMT COM OS SOLVENTES MeOH, EtOH E ACN.....	75
FIGURA 25 -	ANALITOS APÓS A DESSORÇÃO COM OS SOLVENTES (A) E APÓS SEREM RECONSTITUÍDOS COM A FASE MÓVEL	

	(B).....	76
FIGURA 26 -	EVIDÊNCIA DE SEPARAÇÃO EM DUAS FASES DE UM SISTEMA CONTENDO AS TRIAZINAS EM UMA SOLUÇÃO AQUOSA COM NaCl 25,0% (m v-1) E ACN.....	77
FIGURA 27 -	PERCENTUAIS DE DESSORÇÃO DAS TRIAZINAS DA MMT COM MeOH SEM A VOLATILIZAÇÃO DO SOLVENTE.....	78
FIGURA 28 -	COMPARAÇÃO DOS CROMATOGRAMAS DE DESSORÇÃO DA MMT, MMT-K10, MP E DA SOLUÇÃO PADRÃO (500 µg L ⁻¹).....	79
FIGURA 29 -	EXTRATOS APÓS A ETAPA DE DESSORÇÃO PRONTOS PARA A INJEÇÃO NO LC-DAD.....	80

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 -	PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DE ALGUNS HERBICIDAS TRIAZÍNICOS.....	35
TABELA 2 -	COMPOSIÇÃO ELEMENTAR DAS MT PURAS, DA MMT E MMT-K10 E MP.....	55
TABELA 3 -	PERCENTUAL DE CARBONO E NITROGÊNIO NAS MT DE PARTIDA, MT MAGNÉTICAS E MP.....	58
TABELA 4 -	PARÂMETROS DE DESEMPENHO DE MÉRITO DAS CURVAS ANALÍTICAS.....	63
TABELA 5 -	COMPARAÇÃO DE ALGUMAS ESTRATÉGIAS DE EXTRAÇÃO DE TRIAZINAS.....	81

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

ACN -	Acetonitrila
AM -	Ametrina
AT -	Atrazina
CEC -	Contaminante de preocupação emergente
EF -	Fator de enriquecimento
EtOH -	Etanol
FTIR -	Espectroscopia de absorção na região do infravermelho por transformada de Fourier
HEX -	Hexazinona
LOD -	Limite de detecção
LOQ -	Limite de quantificação
MeOH -	Metanol
MMT -	Montmorilonita modificada magneticamente
MMT-K10 -	Montmorilonita K10 modificada magneticamente
MP -	Compósito de magnetita e polianilina
MSPE -	Extração em fase sólida magnética
MT -	Montmorilonita
MT-K10 -	Montmorilonita K10
PANI -	Polianilina
PRO -	Prometrina
PRT -	Prometon
RSD -	Desvio padrão relativo
SEM -	Microscopia eletrônica de varredura
SEM-EDS -	Microscopia eletrônica de varredura acoplada à espectroscopia de energia dispersiva
SIM -	Simazina
SPE -	Extração em fase sólida
TEM -	Microscopia eletrônica de transmissão
TER -	Terbutrina
XRD -	Difração de raios-X

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	17
2	OBJETIVOS.....	19
2.1	OBJETIVO GERAL.....	19
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	19
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	20
3.1	PROCESSOS DE EXTRAÇÃO, CONCENTRAÇÃO E QUANTIFICAÇÃO.....	20
3.2	EXTRAÇÃO EM FASE SÓLIDA.....	21
3.2.1	Extração em fase sólida magnética.....	23
3.3	ARGILOMINERAIS E A MONTMORILONITA.....	25
3.3.1	Montmorilonitas modificadas magneticamente.....	27
3.3.2	Caracterização de montmorilonitas modificadas.....	29
3.4	CONTAMINANTES DE PREOCUPAÇÃO EMERGENTE E OS PESTICIDAS.....	30
3.4.1	Triazinas.....	33
4	MATERIAIS E MÉTODOS.....	38
4.1	MATERIAIS, REAGENTES E SOLUÇÕES DE TRABALHO.....	38
4.2	EQUIPAMENTOS.....	38
4.3	SÍNTESE DOS MATERIAIS MODIFICADOS MAGNETICAMENTE E SUAS CARACTERIZAÇÕES.....	39
4.4	DETERMINAÇÕES CROMATOGRÁFICAS DOS HERBICIDAS.....	40
4.5	ESTUDOS DE SORÇÃO DAS TRIAZINAS PELOS MATERIAIS MAGNÉTICOS.....	41
4.6	ESTUDOS DE DESSORÇÃO DAS TRIAZINAS PELOS MATERIAIS MAGNÉTICOS.....	43
4.7	AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO DE EXTRAÇÃO PELOS MATERIAIS MAGNÉTICOS.....	44
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	45
5.1	SÍNTESE E CARACTERIZAÇÕES DAS FASES SORVENTES INVESTIGADAS.....	45
5.1.1	Espectroscopia de absorção na região do infravermelho por	

	transformada de Fourier.....	47
5.1.2	Difração de raios-X.....	49
5.1.3	Microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de energia dispersiva.....	52
5.1.4	Microscopia eletrônica de transmissão.....	56
5.1.5	Análise elementar de carbono e nitrogênio.....	58
5.2	CROMATOGRAMAS E CURVAS ANALÍTICAS DAS TRIAZINAS.....	59
5.3	ENSAIOS DE SORÇÃO DAS TRIAZINAS PELOS MATERIAIS MAGNÉTICOS.....	64
5.3.1	A influência da força iônica.....	64
5.3.2	Otimização do tempo de contato com o sorvente.....	68
5.3.3	Otimização da massa de sorvente.....	70
5.3.4	Otimização da força iônica.....	72
5.4	ENSAIOS DE DESSORÇÃO DAS TRIAZINAS PELOS MATERIAIS MAGNÉTICOS.....	74
6	CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	83
	REFERÊNCIAS.....	84

1 INTRODUÇÃO

Aproximadamente 70% da superfície do planeta é coberta por corpos d'água, sendo ela um recurso natural extremamente importante e indispensável para a vida. No entanto, até cerca de 97% desta água não pode ser consumida diretamente devido à sua salinidade. Apesar disso, a fração disponível para o consumo humano vem sofrendo com os impactos do aumento populacional, industrial e urbano. Situações de escassez hídrica têm se agravado, sendo a contaminação de fontes hídricas a causa de até 1,4 milhões de mortes prematuras em 2019. Em países em desenvolvimento, a principal fonte dessa contaminação é o descarte de efluentes industriais e domésticos em fontes de água superficial, sendo que a contaminação por rejeitos hospitalares, efluentes de estações de tratamento de água residual e escoamento agrícola também contribuem para o problema (ÁLVAREZ-RUIZ; PICÓ, 2020; FULLER et al., 2022; SHEHU et al., 2022).

Com a crescente industrialização e consequente modernização da sociedade, cada vez mais diferentes tipos de poluentes passam a adentrar no meio ambiente (BORAH; KUMAR; DEVI, 2020). Muitas dessas substâncias têm um impacto desconhecido sobre os ecossistemas e à saúde humana, sendo classificados como contaminantes de preocupação emergente (CEC, *contaminants of emerging concern*). Diversos compostos como fármacos, pesticidas, hormônios, plastificantes, líquidos iônicos e muitos outros são considerados CEC (GEISSEN et al., 2015).

Considerado um processo intensivo atrelado à agricultura devido à crescente demanda de alimentos, o uso contínuo de pesticidas pode causar uma grande problemática ambiental e também de saúde pública. Estes poluentes em especial podem ser altamente tóxicos, bioacumulam em diversos organismos até chegar ao ser humano e podem facilmente contaminar os corpos hídricos que são utilizados rotineiramente pela população (SALEH; ZOUARI; AL-GHOUTI, 2020; SOUZA et al., 2020).

Por estarem presentes em matrizes ambientais frequentemente complexas e em concentrações extremamente baixas, sua quantificação nos limites exigidos pela legislação brasileira é complicada até para os métodos cromatográficos mais sofisticados. Dessa forma, uma das maneiras de contornar tal problema é a realização de uma etapa prévia de limpeza (*clean-up*) e conduzir uma etapa de

concentração das espécies de interesse por diferentes técnicas e métodos de preparo de amostras (ANDRADE-EIROA et al., 2016).

Dentre as diferentes técnicas disponíveis, a extração em fase sólida destaca-se, em comparação à extração líquido-líquido, como a opção predominante na atualidade (YANG et al., 2019). No entanto, apesar de suas vantagens, tem sido crescente a procura por maneiras de otimizá-la e de sintetizar novos sorventes com melhor afinidade com os compostos de interesse. Nesse cenário, técnicas miniaturizadas como a extração em fase sólida magnética têm chamado a atenção da comunidade científica por sua simplicidade, baixo custo, facilidade de síntese dos materiais e fácil separação da fase sólida após a concentração dos analitos (MARSIN et al., 2020).

Dessa forma, no presente trabalho tem-se como objetivo a síntese de materiais baseados na modificação de argilominerais com polianilina (PANI) e partículas magnéticas para a extração, concentração e quantificação de herbicidas da classe das triazinas em matrizes aquosas pela técnica de extração em fase sólida magnética (MSPE, *magnetic solid-phase extraction*).

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Tem-se como principal finalidade no presente trabalho, sintetizar sorventes com base no emprego de montmorilonitas (MT), PANI e partículas magnéticas para aplicação na extração de herbicidas da classe das triazinas em soluções aquosas pela técnica de MSPE.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Preparar e modificar diferentes MT com PANI e partículas magnéticas;
- Caracterizar o material sintetizado e de partida por técnicas de microscopia eletrônica de varredura (SEM, *scanning electron microscopy*) e espectroscopia de energia dispersiva (SEM-EDS, *energy dispersive X-ray spectroscopy*), microscopia eletrônica de transmissão (TEM, *transmission electron microscopy*), difração de raios-X (XRD, *X-ray diffraction*), espectroscopia de absorção na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR, *Fourier-transform infrared spectroscopy*) e análise elementar.
- Avaliar o desempenho dos materiais modificados quanto à capacidade de sorção de triazinas. Foram investigados os compostos hexazinona (HEX), simazina (SIM), atrazina (AT), ametrina (AM), prometon (PRT), prometrina (PRO) e terbutrina (TER), sendo eles quantificados por cromatografia a líquido acoplado a um detector por arranjo de diodos (LC-DAD);
- Definir os principais parâmetros de desempenho de mérito relacionados à separação das triazinas, como valores de coeficiente de determinação (R^2), limite de detecção (LOD, *limit of detection*) e de quantificação (LOQ, *limit of quantification*) e desvio padrão relativo (RSD, *relative standard deviation*);
- Avaliar a influência de parâmetros no desempenho de extração, como tempo de contato, massa de sorvente e força iônica. Além de determinar o solvente e condições otimizadas de tempo de contato, volume de solvente e número de ciclos para a dessorção dos analitos. Avaliar o desempenho da extração, com base na exatidão e precisão, empregando experimentos de recuperação.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 PROCESSOS DE EXTRAÇÃO, CONCENTRAÇÃO E QUANTIFICAÇÃO

As técnicas mais utilizadas para a quantificação das mais diversas espécies orgânicas de interesse são a cromatografia a gás (GC, *gas chromatography*) e cromatografia a líquido (LC, *liquid chromatography*), especialmente em níveis relativamente baixos de concentração, como em matrizes ambientais. Estando usualmente em conjunto com a técnica de espectrometria de massas (MS, *mass spectrometry*), ou com diferentes sistemas de detecção (MARTÍN-POZO et al., 2019; ÁLVAREZ-RUIZ; PICÓ, 2020). A técnica de GC apresenta vantagem na determinação de compostos voláteis e que possuem estabilidade térmica devido à sua alta resolução e detectabilidade inerentes à técnica. Já a técnica de LC é mais indicada para analitos mais polares e/ou de alta massa molar e termicamente instáveis (COLLINS et al., 1997; BORAH; KUMAR; DEVI, 2020).

Apesar das técnicas de GC e LC serem bastante robustas, bem desenvolvidas e consolidadas, etapas de limpeza (*clean-up*) das amostras e concentração dos analitos em matrizes ambientais, muitas vezes se fazem necessárias. Isso ocorre visto que tais matrizes apresentam alta complexidade e impurezas e/ou interferentes que estão presentes muitas vezes em concentração mais alta que os analitos em níveis de concentração traço ($\mu\text{g L}^{-1}$ a ng L^{-1}) (MONTAGNER; VIDAL; ACAYABA, 2017; PATEL et al., 2019). Além de serem etapas cruciais, em que qualquer erro pode levar a resultados finais duvidosos, também são as mais demoradas em um procedimento analítico podendo contabilizar até aproximadamente 60% do tempo de trabalho (ANDRADE-EIROA et al., 2016). Seja para prevenir interferências no processo de quantificação ou a contaminação da coluna cromatográfica, o desenvolvimento de novas técnicas de preparo de amostras tem atraído a atenção de um grande número de pesquisadores nos últimos anos (JARDIM, 2010; JAGIRANI; SOYLAK, 2020).

Dentre os métodos convencionais utilizados para o preparo de amostras aquosas estão a extração líquido-líquido (LLE, *liquid-liquid extraction*) e a extração em fase sólida (SPE, *solid-phase extraction*), ambas técnicas com características de extração exaustivas. A LLE é fundamentada na transferência, por partição, dos

analitos da solução aquosa denominada fase doadora para um solvente imiscível, a fase aceptora (OLIVEIRA et al., 2008).

No entanto, além da possível formação de emulsões no sistema, a LLE tradicional é uma técnica que pode ser particularmente demorada, que necessita do uso de grandes volumes de solventes muitas vezes tóxicos e também de etapas posteriores de volatilização do solvente de extração. O que gera poluentes e torna a técnica pouco viável em termos de praticidade, segurança e custos associados (PENA-PEREIRA; LAVILLA; BENDICHO, 2009; KANNOUMA et al., 2020).

Dessa forma, com o objetivo de contornar tais problemas, além de melhorar a seletividade, sensibilidade, detectabilidade e aumentar o potencial de automação dos métodos, foram sendo desenvolvidas formas miniaturizadas com redução drástica do volume de solventes extratores (SAJID; ALHOOSHANI, 2018). Algumas das metodologias baseadas nessa premissa são a microextração em gota suspensa (SDME, *single-drop microextraction*), a microextração em fase líquida com fibras ocas (HF-LPME, *hollow fiber liquid-phase microextraction*), a microextração líquido-líquido dispersiva (DLLME, *dispersive liquid-liquid microextraction*), entre outras (DOLATTO et al., 2016; SAJID; ALHOOSHANI, 2018; KOKOSA, 2019; KHAN et al., 2020).

3.2 EXTRAÇÃO EM FASE SÓLIDA

Outra técnica clássica de extração altamente explorada na atualidade é a SPE. Em comparação à LLE, a SPE distingue-se devido à sua eficiência no processo de separação dos analitos, sendo necessário o emprego de um menor volume de solvente na etapa de eluição para a recuperação dos analitos. Além disso, a SPE permite a obtenção de altos fatores de enriquecimento (EF, *enrichment factor*) e maior facilidade de automação (PŁOTKA-WASYLKA et al., 2015; KHEZELI; DANESHFAR, 2017; YANG et al., 2019). Processos baseados em sorção em fase sólida também são comumente utilizados para uma diversidade de aplicações, como a remoção e o armazenamento de poluentes de matrizes ambientais, dessalinização de amostras de proteínas e açúcares, derivatização, concentração de pigmentos e transferência de analitos de um determinado solvente para outro mais adequado (ANDRADE-EIROA et al., 2016).

A trajetória da SPE teve início a cerca de sete décadas atrás com Braus; Middleton; Walton (1951) na forma de filtros de carvão ativo, visando a recuperação e posterior identificação de compostos orgânicos em amostras de água superficial. Já em 1978, os primeiros cartuchos Sep Pak C₁₈ foram comercialmente disponibilizados e utilizados por Subden; Brown; Noble (1978) para o *clean-up* de amostras de vinho e mosto. Atualmente a SPE é considerada a alternativa mais popular para a determinação de uma imensidão de compostos orgânicos de amostras ambientais e alimentícias (LUCCI et al., 2012; ANDRADE-EIROA et al., 2016).

Analogamente à LLE, a SPE baseia-se na partição dos solutos entre duas fases imiscíveis, neste caso a matriz líquida e a fase sólida (sorvente), em que os analitos são retidos e concentrados no sorvente contido em um tubo, cartucho ou disco. A fase extratora pode ser composta por sílica granulada quimicamente ligada ou recoberta com compostos hidrofóbicos, celulose, carvão ativo, resinas ou espumas de poliuretano (KHEZELI; DANESHFAR, 2017). Já a fase líquida, normalmente aquosa e contendo os analitos, pode ser passada pela coluna apenas com a força da gravidade, com a aplicação de pressão através de uma seringa, linha de ar ou nitrogênio, com o uso de vácuo ou centrífuga (PŁOTKA-WASYLKA et al., 2016).

De maneira geral, o procedimento consiste em quatro passos: *i*) condicionamento do sorvente com um solvente adequado que ative seus grupos funcionais e elimine eventuais interferentes presentes na fase sólida; *ii*) percolação da amostra, em que os analitos e certos componentes da matriz ficam retidos no material; *iii*) *clean-up* dos interferentes com um solvente apropriado para removê-los, mas que não leve consigo os analitos; *iv*) eluição dos compostos de interesse com um solvente que não remova os interferentes restantes que apresentem alta afinidade pelo sorvente (CAMEL, 2003; LUCCI et al., 2012).

Assim como no caso da LLE, a tendência atual é a miniaturização da técnica de SPE para uma diminuição drástica no consumo de solventes e otimização da mesma. Entre alguns dos processos miniaturizados baseados na SPE estão a microextração em fase sólida (SPME, *solid-phase microextraction*), a extração sortiva com barra de agitação (SBSE, *stir-bar sorptive extraction*), a extração em fase sólida dispersiva (d-SPE, *dispersive solid-phase extraction*), a microextração em fase sólida dispersiva (d-μ-SPE, *dispersive micro solid-phase extraction*) e a

extração em fase sólida magnética (MSPE, *magnetic solid-phase extraction*) (SPIETELUN et al., 2013; PŁOTKA-WASYLKA et al., 2015; KHEZELI; DANESHFAR, 2017).

3.2.1 Extração em fase sólida magnética

O uso de materiais magnéticos em métodos de separação para amostras biológicas e ambientais data dos anos 1990 (IBRAHIM et al., 2015). Utilizada pela primeira vez para fins analíticos por Šafaříková; Šafařík (1999), a MSPE tem atraído a atenção de pesquisadores como alternativa para o preparo de amostras devido à sua simplicidade, não sendo necessárias etapas de centrifugação ou filtração para a separação do sorvente (MARSIN et al., 2020). Além disso, o processo é, em geral, amigável ao meio ambiente, rápido, apresenta altos fatores de enriquecimento e eficiência e o consumo de solventes é mínimo (IBRAHIM et al., 2015).

A técnica é baseada na separação de analitos de uma matriz complexa com o uso de partículas magnéticas ou de materiais híbridos magnéticos como sorventes, seguida da separação do sorvente com ímãs e a eluição dos analitos com um solvente adequado (TEKKELI; DURMUS, 2019; ALI et al., 2021), como apresentado na FIGURA 1.

FIGURA 1 – ETAPAS ENVOLVIDAS NA TÉCNICA DE MSPE



FONTE: Adaptado de Płotka-Wasyłka et al. (2015).

Devido a propriedades como superparamagnetismo, fácil síntese e baixa toxicidade, a magnetita (Fe_3O_4) tem atraído atenção considerável como fase sorvente magnética, sendo necessário que as partículas sejam quimicamente estáveis, tenham tamanhos uniformes e dispersem bem em meio líquido (JANG; LIM, 2010). Dentre as técnicas de síntese desse material estão a coprecipitação, síntese eletroquímica, síntese assistida por micro-ondas e ultrassom, microemulsão, entre outras (YAZDANI; SEDDIGH, 2016), fazendo o uso de diferentes materiais sorventes alternativos, sendo alguns trabalhos recentes reportados a seguir.

Fu et al. (2019) modificaram nanotubos de carbono, previamente funcionalizados com grupos amino, com partículas magnéticas e diferentes isocianatos para a extração e quantificação de sulfonamidas em amostras de leite. Uma massa de 40 mg dos sorventes modificados com isocianato de 4-metilfenil, que apresentaram melhor capacidade de sorção, foi utilizada, sendo os analitos eluídos com acetonitrila e quantificados por LC acoplado à espectrometria de massas. O valor de fator de enriquecimento (EF), após otimização, ficou em cerca de 30 vezes, com valores de limite de detecção (LOD, *limit of detection*) e de quantificação (LOQ, *limit of quantification*) entre 2 e 10 ng L^{-1} e 10 e 30 ng L^{-1} , respectivamente. Os coeficientes de determinação (R^2) relatados foram maiores que 0,998 com faixa linear de 0,5 a 100 $\mu\text{g L}^{-1}$. Já os valores de recuperação ficaram entre 81,3 e 108,9% com desvio padrão relativo (RSD, *relative standard deviation*) de 0,9 a 6,9%.

Marsin et al. (2020) utilizaram carvão ativado, obtido a partir de fibras de óleo de palma, e modificado com magnetita e polipirrol para a determinação da presença de endosulfan e dieldrin em amostras de água. Foi utilizado 10 mg do sorvente na extração, sendo os analitos dessorvidos com hexano e quantificados por GC acoplado a um detector por captura de elétrons. Após otimização, os valores de EF ficaram entre 41 e 45 vezes, com R^2 maior que 0,991, faixa linear de 25 a 1000 ng L^{-1} e LOD e LOQ de 7,3 a 8,6 ng L^{-1} e 22 a 25 ng L^{-1} , respectivamente. Os percentuais de recuperação variaram entre 98,6 e 103,5% com RSD menor que 5%.

Nasiri; Ahmadzadeh; Amari (2020) sintetizaram um sorvente a base de óxido de grafeno magnético recoberto com álcool polivinílico para a extração de pesticidas organofosforados de amostras de suco de maçã e águas naturais. Foi utilizada uma massa de 15 mg dos sorventes e a quantificação dos analitos foi feita por GC acoplado à espectrometria de massas. O valor de EF, após otimização, chegou até 148 vezes, apresentando valores de LOD e de LOQ, entre 20 e 70 pg mL^{-1} e 70 e

270 $\mu\text{g mL}^{-1}$, respectivamente. Os valores de R^2 relatados foram todos maiores que 0,990 com faixa linear de 0,07 a 500 $\mu\text{g mL}^{-1}$. Enquanto os valores de recuperação ficaram entre 94,5 e 107,1% com RSD de 2,6 a 6,5%.

Elencovan et al. (2022) prepararam partículas de magnetita modificadas superficialmente com um solvente eutético profundo a base de silicone surfactante e ácido dodecanóico, para serem empregados na extração de pesticidas organofosforados de amostras de vegetais. Uma massa de 25 mg do sorvente foi utilizada na sorção e os analitos foram quantificados por GC acoplado à espectrometria de massas. Nas condições otimizadas, a faixa linear utilizada foi de 0,1 a 200 $\mu\text{g L}^{-1}$ com valores de R^2 superiores a 0,997. Foram obtidos valores de LOD e de LOQ, entre 0,03 e 0,1 $\mu\text{g L}^{-1}$ e 0,09 e 0,5 $\mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente. Já os valores de recuperação ficaram entre 80 e 119% com RSD de 0,6 a 14,4%.

Apesar de todas as vantagens apresentadas, as partículas magnéticas puras adquirem um momento dipolar na presença de um campo magnético externo. Essas interações causam aglomeração das partículas e dificultam sua dispersão em solução. Dessa forma, uma das alternativas para evitar a formação de agregados e aumentar a interação com os analitos, é a funcionalização da superfície do material com compostos orgânicos ou inorgânicos como sílica, polímeros, líquidos iônicos, derivados de carbono e proteínas. Além disso, a síntese de materiais híbridos confere à técnica de MSPE a possibilidade de sorção e remediação de uma gama extensa de contaminantes ambientais (TEKKELI; DURMUS, 2019; ALI et al., 2021).

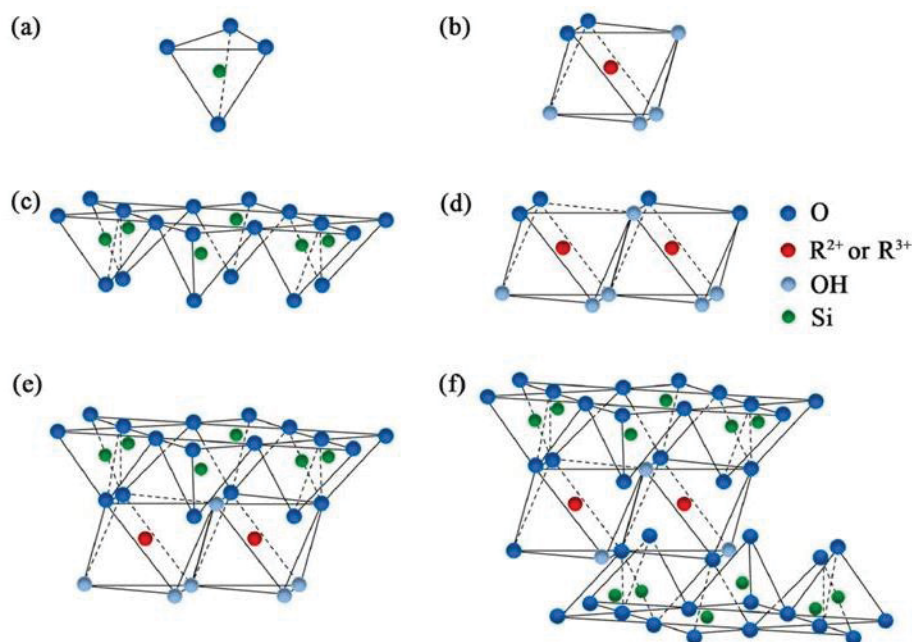
Entre tais compostos, a sílica (SiO_2) é a mais utilizada e consolidada por ser quimicamente estável e facilmente modificada (YAZDANPANA; NOJAVAN, 2019; NASIRI; AHMADZADEH; AMIRI, 2020). Além disso, dentre os materiais minerais que também apresentam baixo custo, fácil acessibilidade e disponibilidade, além de baixo impacto ambiental e permitem uma grande variedade de modificações em suas superfícies, os argilominerais assumem uma posição de destaque (ZHU et al., 2016).

3.3 ARGILOMINERAIS E A MONTMORILONITA

As argilas são a fração do solo formada por partículas de uma mistura de argilominerais e cristais de quartzo, carbonatos, óxidos metálicos, entre outros minerais com diâmetro menor que 2 μm (ARIF et al., 2021). Por sua vez, os

argilominerais são aluminossilicatos hidratados, sendo um grupo de filossilicatos, minerais caracterizados pela sua estrutura em camadas compostas por folhas poliméricas de SiO_4 tetraédrica sobrepostas a folhas de alumina octaédrica (BIBI et al., 2016), como apresentado na FIGURA 2.

FIGURA 2 – ESTRUTURAS DOS ARGILOMINERAIS



FONTE: Adaptado de LI et al. (2021).

LEGENDA: a) SiO_4 tetraédrica; b) Al octaédrica; c) Folha tetraédrica; d) Folha octaédrica; e) Estrutura 1:1; f) Estrutura 2:1 (R^{2+} : Mg^{2+} ; R^{3+} : Al^{3+} , Fe^{3+}).

Em seu estado natural, a estrutura de tais minerais pode ser classificada em 1:1, em que uma folha octaédrica sobrepõe-se a uma folha tetraédrica, ou 2:1, em que uma folha octaédrica encontra-se entre duas folhas tetraédricas. Os átomos de silício (Si) e alumínio (Al) nos centros dos tetraedros e octaedros, além de cátions interlamelares podem sofrer substituição por outros cátions, sendo minerais com uma grande capacidade de troca catiônica, além de também possuírem uma elevada área superficial (SRINIVASAN, 2011; LI et al., 2021).

A montmorilonita (MT) é um argilomineral dioctaédrico de estrutura 2:1 e composição $[(\text{Na}, \text{Ca})_{0,33}(\text{Al}, \text{Mg})_2(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}]$ contendo água e uma pequena quantidade de metais alcalinos ou alcalino terrosos nos espaços interlamelares (JAYRAJSINH et al., 2017; YAN; ZHANG, 2021). Presente em sedimentos e material particulado suspenso, os solos ou sedimentos que contenham tal mineral são geralmente bons sorventes devido à presença de sítios ativos em sua superfície e

aos sítios de troca catiônica (SAEEDI et al., 2013). Por isso, é considerada uma fase mineral essencial em solos e sedimentos, sorvendo poluentes e controlando a disponibilidade de nutrientes no ambiente. Já no cenário industrial, pode ser utilizada na indústria têxtil, produção de medicamentos e cosméticos, remoção de impurezas do petróleo e também no tratamento de efluentes (SCHULZE, 2005; HALDAR, 2020).

A MT também pode passar por tratamento de ativação ácida para uso industrial e catalítico. O tratamento com ácidos visa dissolver as impurezas do argilomineral, substituir cátions intercalados por cátion hidrônio e dissolver cátions das folhas octaédricas próximas à superfície e nas bordas. Morfologicamente, as bordas das camadas octaédricas desorientam-se, enquanto o centro dos cristais e sua distância interplanar são preservados (COELHO; SANTOS, 2007). A MT-K10 é um exemplo de MT ativada disponível comercialmente no Brasil.

A alta capacidade de troca catiônica da MT é resultado das substituições isomórficas dos cátions das folhas tetraédricas e octaédricas por cátions de menor valência, gerando uma superfície carregada negativamente capaz de interagir com cátions interlamelares. Além disso, a carga dessas superfícies pode ser controlada pelo pH, sendo o ponto de carga zero, o pH em que as cargas positivas e negativas na superfície estão equilibradas. Dessa forma, é um dos argilominerais mais utilizados como sorvente de baixo custo (ARIF et al., 2021).

Os argilominerais, tanto em suas formas naturais quanto modificadas, têm atraído a atenção de pesquisadores para o desenvolvimento de métodos alternativos de remediação e preservação de solos e corpos hídricos. Encontrados como componentes majoritários das frações minerais em solos, sedimentos ou partículas suspensas em águas de todos os continentes, tais materiais são facilmente acessíveis e de baixo custo, sendo que a modificação dos argilominerais empregando estruturas ou espécies inorgânicas e principalmente orgânicas tem sido de grande interesse (ABATE; MASINI, 2005a; ABATE; MASINI, 2005b; NAGHIZADEH et al., 2017; BATISTA et al., 2021; MUKHOPADHYAY et al., 2021).

3.3.1 Montmorilonitas modificadas magneticamente

No cenário apresentado, a combinação de partículas magnéticas com outros materiais sorventes, como os argilominerais, vem se mostrando como um método

simples de separar fases sorventes das soluções aquosas pela técnica de MSPE. Evitando assim, etapas de separação por vezes ineficientes ou que exigem reagentes adicionais, como floculantes, que geram mais resíduos e deixam o processo pouco ambientalmente amigável (ZHU et al., 2022). Dessa forma, a procura por novas fases sorventes baseadas em MT magnéticas tem se mostrado promissora, o que pode ser constatado pelos trabalhos apresentados a seguir.

Liu et al. (2011) sintetizaram um novo material sorvente baseado em microcápsulas porosas de polisulfona contendo MT e nanopartículas magnéticas para a extração de clorofenóis de amostras de águas naturais. Foi utilizada uma massa de 80 mg do material sorvente e a quantificação dos analitos foi realizada por LC-DAD. A faixa linear trabalhada foi de 1,01 a 104,5 ng mL⁻¹, com valores de R^2 superiores a 0,998 e EF de até 251 vezes. Os valores de LOD e de LOQ apresentados ficaram entre 0,17 e 0,22 ng mL⁻¹ e 1,07 e 1,52 ng mL⁻¹, respectivamente. Já os valores de recuperação variaram entre 84,4 e 115% com valores de RSD menores que 7%.

Salehinia et al. (2016) prepararam uma nova fase sorvente a base de C₁₆-sílica (hexadecilsilano) incorporada a MT magnética para a extração de bisfenol A de amostras de água naturais. O compósito de MT magnético foi sintetizado por coprecipitação de Fe (III) e Fe (II) a quente, sendo a C₁₆-sílica posteriormente incorporada pelo processo sol-gel. Foi utilizado 50 mg de fase sorvente na extração do analito e a quantificação feita por LC-DAD. Após a otimização, a faixa linear utilizada foi de 0,5 a 200 µg L⁻¹ apresentando valor de R^2 de 0,9984. Os valores de LOD e de LOQ observados foram de 0,15 µg L⁻¹ e 0,35 µg L⁻¹, respectivamente. Enquanto os valores de recuperação para as diferentes amostras aquosas ficaram entre 95,3 e 98,2% com valores de RSD de 2,7 a 3,8%.

Peng et al. (2020) sintetizaram um material sorvente a base de MT e partículas magnéticas por método hidrotermal em meio alcalino para o *clean-up* de amostras de lodo de esgoto para a quantificação de bisfenóis. Uma massa de 50 mg foi utilizada na limpeza das amostras e os bisfenóis quantificados por LC-DAD. A partir do método otimizado, a faixa linear utilizada foi de 50 a 1000 ng g⁻¹ com valores de R^2 superiores a 0,999. Os valores de LOD e de LOQ apresentados foram de 5,1 a 8,6 ng g⁻¹ e 16,9 a 24,6 ng g⁻¹, respectivamente. Os valores de recuperação para os diferentes bisfenóis ficaram entre 84,3 e 98,2% com valores de RSD de 2,9 a 6,8%.

Neste contexto, a polianilina (PANI), um polímero condutor contendo nitrogênio, tem sido incorporada na síntese de argilominerais modificados para a remoção de poluentes de soluções aquosas. Sua síntese é simples, o monômero de anilina possui baixo custo e a grande quantidade de grupos funcionais amina e imina contribuem para o aumento da capacidade de sorção de compostos aniônicos pelos materiais (MU et al., 2016; LYU et al., 2022). Partículas de PANI isoladas formam agregados em água, diminuindo sua eficiência como sorvente, já seus compósitos com argilominerais exigem o uso de centrifugação e filtração para sua separação das soluções (CHEN et al., 2013). Dessa maneira, a combinação das propriedades dos argilominerais juntamente com a anilina sob a ótica da MSPE mostra-se uma interessante alternativa em relação à técnica de SPE.

3.3.2 Caracterização de montmorilonitas modificadas

Com o objetivo de avaliar a ocorrência e grau de modificação do material de partida após a síntese da MT modificada, a análise da estrutura desses materiais pode ser realizada a partir de uma gama de caracterizações físico-químicas. Baseada na interferência construtiva de raios-X incididos em um material cristalino e então difratados, a técnica de XRD é um instrumento poderoso para a identificação e caracterização de materiais (ALDERTON, 2021). Índícios de intercalação e/ou esfoliação da MT podem ser observados a partir do espaço interlamelar em análises de XRD, sendo também possível observar a presença de outros compostos cristalinos. Com a análise dos difratogramas dos materiais e utilizando-se a Lei de Bragg, pode-se calcular o espaço interlamelar da MT, sendo a modificação dessa propriedade um indício da incorporação e preenchimento desses espaços pelos compostos usados na sua modificação (MU et al., 2016; PENG et al., 2020).

Levando-se em consideração o tamanho apresentado por partículas de argilominerais, na faixa de nm a μm , o uso de microscópios eletrônicos na sua investigação é crucial. Utilizando-se a técnica de SEM, é possível observar as partículas dos argilominerais com alta magnificação, sua morfologia, topografia e texturas. Análises de SEM também podem ser acopladas a espectrômetros de raios-X, como o EDS, para a obtenção de mapas de composição química dos materiais. Já a partir da técnica de TEM, podem ser observadas a morfologia e estrutura

lamelar dos argilominerais, assim como seu arranjo e defeitos cristalinos (KOGURE, 2013).

Análises de FTIR possibilitam a obtenção de informações relativas a ligações químicas, estrutura molecular e interações entre os componentes de compósitos a base de argilominerais. Além de ser possível observar bandas características dos compostos presentes no material modificado, a síntese do compósito desejado também pode ser constatada pela diferença de intensidade da banda correspondente à água interlamelar. Já que a diminuição dessa intensidade é um indício da substituição da água pelos compostos utilizados na modificação do material (BEE et al., 2018; RAMEGANI et al., 2019).

Quando a modificação do argilomineral é feita com compostos orgânicos, a análise elementar de carbono e nitrogênio pode indicar a quantidade do agente modificador incorporado pelo material de partida e confirmar sua modificação (OLEWNIK et al., 2012; BEE et al., 2017). Entre outras técnicas de caracterização que também são usualmente utilizadas para a investigação da estrutura de materiais a base de MT, mas que não foram explorados no presente trabalho, pode-se destacar as análises termogravimétricas, determinação da área superficial e distribuição de poros (MU et al., 2016; PENG et al., 2020).

3.4 CONTAMINANTES DE PREOCUPAÇÃO EMERGENTE E OS PESTICIDAS

A ascensão de uma sociedade industrializada teve como consequência a entrada de uma gama de poluentes químicos em todas as esferas ambientais, seja no solo, água, atmosfera ou biosfera de todo o globo (BORAH; KUMAR; DEVI, 2020). Nesse âmbito, os CEC vêm ganhando destaque desde décadas passadas por estarem em grande parte associados a um estilo de vida moderno e já terem sido encontrados nas mais diversas matrizes ambientais.

Os CEC são todas as substâncias tanto de origem antrópica (efluentes domésticos, industriais, hospitalares ou do setor agropecuário) quanto natural (toxinas produzidas por plantas ou algas) (MONTAGNER; VIDAL; ACAYABA, 2017) que não são normalmente monitoradas, mas tem o potencial de causar efeitos adversos para o meio ambiente e para os seres humanos. Eles podem ter origem pontual, como plantas de tratamento de efluentes urbanos e industriais, ou difusa, como pela produção agropecuária. Além disso, não estão incluídos em programas

de monitoramento de rotina, pois os tratamentos convencionais de efluentes não são eficazes para sua remoção. Dessa forma, seus comportamentos, destinos e impactos são incertos (GEISSEN et al., 2015).

Já são mais de 700 compostos catalogados como CEC (NORMAN, 2020) e divididos em mais de 20 classes dependendo de sua origem (GEISSEN et al., 2015). Alguns exemplos de classes de CEC são fármacos, produtos de higiene pessoal, hormônios, alquilfenóis, drogas, pesticidas, microplásticos, retardantes de chamas, entre outros (MONTAGNER; VIDAL; ACAYABA, 2017). Dentre as diferentes espécies supracitadas, os pesticidas em especial fazem parte de uma classe de poluentes ambientais mais perigosos devido a sua mobilidade, estabilidade e polaridade, estando presentes em fontes hídricas e entrando em contato com os seres humanos mais do que qualquer outro contaminante (NASIRI; AHMADZADEH; AMIRI, 2020).

Os pesticidas em geral, são compostos de caráter orgânico e são alvos prioritários de estudos de técnicas e métodos analíticos devido ao seu emprego quase inevitável na monocultura agrícola (YANG et al., 2015). O grande aumento populacional a partir dos anos 1900 gerou uma considerável pressão sobre os setores agrícolas, fazendo com que a agricultura moderna dependa do uso de pesticidas para alcançar uma produtividade economicamente lucrativa (SALEH; ZOUARI; AL-GHOUTI, 2020).

Os pesticidas são misturas de compostos que tem como objetivo prevenir, destruir, repelir ou mitigar organismos responsáveis que podem prejudicar a produtividade agrícola. De acordo com a espécie alvo esses compostos podem ser classificados como herbicidas (ervas daninhas), inseticidas (insetos), fungicidas (fungos), entre outros. Também podem ser classificados de acordo com sua estrutura química, tais como carbamatos, pesticidas organoclorados, organofosforados, organonitrogenados, piretróides e outros (IBRAHIM et al., 2015; PROSSER et al., 2016).

Tais substâncias não afetam apenas os organismos alvo, até mais de 10% do produto pode ser perdido podendo se espalhar por todo ambiente por processos de pulverização, escoamento superficial ou por lixiviação (SCHULZ, 2004). Uma vez nos ecossistemas, os pesticidas se mostram persistentes, bioacumulam nos organismos e podem causar problemas como câncer, infertilidade, malformação e mutações no DNA dos seres humanos (CALDAS et al., 2011; SOUZA et al., 2020).

Apesar de permitir uma alta produtividade agrícola, a aplicação de pesticidas tem resultado na contaminação tanto do alimento produzido quanto da água e do solo. Sendo que todas as etapas da utilização de pesticidas, desde a sua produção, aplicação, lavagem dos equipamentos usados na aplicação e lavagem dos alimentos produzidos contribuem para a contaminação de fontes hídricas (SALEH; ZOUARI; AL-GHOUTI, 2020; EL-NAHHAL; EL-NAHHAL, 2021).

No Brasil, em 2018 foram encontrados na água de um em cada quatro municípios do país pelo menos um de 27 pesticidas, sendo que até cinco desses podem ser considerados prováveis carcinogênicos em humanos. Já no Paraná, o segundo estado com maior produção de grãos no Brasil, entre 2014 e 2017 foi observada a contaminação da água potável de 127 municípios por 11 pesticidas potencialmente carcinogênicos (PANIS et al., 2022). Dessa maneira, cada vez mais se procura investir em métodos de tratamento e remediação de pesticidas em água, ou ainda na sua substituição por modalidades agrícolas como proteção integrada e agricultura orgânica (STEINGRÍMSDÓTTIR; PETERSEN; FANTKE, 2018).

De uso na agricultura, os herbicidas representam cerca de 50% do total de pesticidas empregados, sendo a classe mais utilizada em nível global. Por apresentarem alta solubilidade em meio aquoso, baixas taxas de mineralização e valores de coeficiente de partição octanol-água ($\log K_{OW}$) relativamente baixos, os herbicidas atingem facilmente corpos hídricos como rios, lagos e águas subterrâneas por permeação (REZENDE; PERALTA-ZAMORA; ABATE, 2011; AMADORI et al., 2016; BRILLAS, 2021). Quando em contato com fontes hídricas, tais compostos afetam toda uma cadeia alimentar, já que são dificilmente biodegradáveis e podem ser diretamente consumidos ou acumular em plantas e animais (SOUZA et al., 2020).

Em virtude das características dos herbicidas, além do emprego exacerbado na monocultura agrícola, diversos pesquisadores têm relatado a sua presença em águas superficiais, subterrâneas e mesmo em água potável, em especial herbicidas com características mais polares. Machado et al. (2016) constataram a presença de atrazina em água potável e águas superficiais do Brasil com concentrações na faixa de 2,0 a 6,0 ng L⁻¹ e de até 15 ng L⁻¹, respectivamente. Glinski et al. (2018) detectaram metolaclo-ro em concentrações entre 0,09 e 10,5 µg L⁻¹ em águas superficiais de uma área impactada pela agricultura na Georgia, Estados Unidos. Carazo-Rojas et al. (2018) relataram a presença de diuron na concentração de 22,8

$\mu\text{g L}^{-1}$, um dos pesticidas encontrado em maiores concentrações em águas superficiais na região de La Mula, Costa Rica.

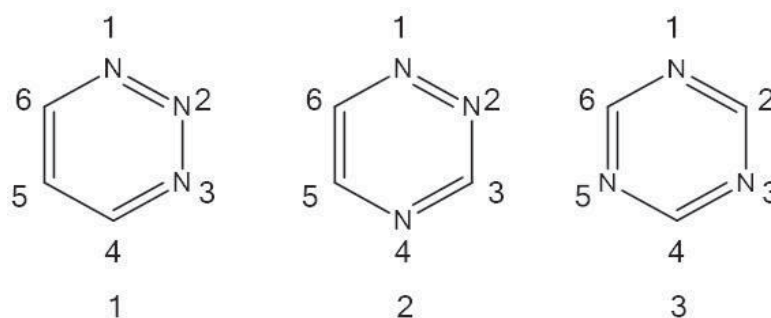
Dentre os estudos relacionados à avaliação da presença de diferentes classes de herbicidas em águas superficiais e subterrâneas, é de particular importância a classe dos herbicidas triazínicos, em especial devido às suas características físico-químicas, toxicidade e tempo de meia vida (ZHANG et al., 2021).

3.4.1 Triazinas

Dentre os herbicidas, as triazinas são largamente empregadas no Brasil no combate de ervas daninhas tanto em situações de pré-emergência quanto de pós-emergência, pois interferem no processo de fotossíntese e interrompem o desenvolvimento dessas plantas (DICK et al., 2010; ANVISA, 2020). Elas são utilizadas principalmente nas regiões sul, sudeste e centro-oeste em especial para as culturas de milho, sorgo, cana-de-açúcar e soja (MORAES, 2019; ANVISA, 2020).

As triazinas são compostos formados por anéis heterocíclicos de seis membros análogos ao benzeno com três carbonos substituídos por nitrogênios. Podem ser identificados três isômeros de triazinas dependendo da posição dos nitrogênios no anel, sendo eles: 1,2,3-triazina, 1,2,4-triazina e 1,3,5-triazina (SINGLA LUXAMI; PAUL, 2015), apresentados na FIGURA 3. Dentre essas, as 1,3,5-triazinas, ou s-triazinas devido à sua simetria, são as mais comuns e utilizadas também como anticorrosivos, explosivos e nas indústrias farmacêutica, têxtil e de plástico (BLOTNY, 2006; CHAUHAN et al., 2021).

FIGURA 3 – ESTRUTURAS DOS ISÔMEROS DE TRIAZINAS



FONTE: Adaptado de Singla; Luxami; Paul (2015).

LEGENDA: 1) 1,2,3-triazina, 2) 1,2,4- triazina e 3) 1,3,5- triazina.

A atrazina (AT), quinto agrotóxico mais comercializado no Brasil segundo o IBAMA (2019), assim como a ametrina (AM), prometrina (PRO) e simazina (SIM) foram classificadas como sendo de classe III, medianamente tóxicas até 2019 (ANVISA, 2020), sendo que a Resolução CONAMA nº 357 de 2005 estabelece limites de concentração na água para consumo humano apenas para a AT e a SIM, ambos de $2 \mu\text{g L}^{-1}$.

Outras triazinas como o prometon (PRT) e a terbutrina (TER) não possuem registro ativo no Brasil atualmente. Já a hexazinona (HEX), uma triazinona (triazinas com substituições de grupos carbonílicos) (CESSNA, 2008), também era considerada de classe III pelo IBAMA (2019). A partir da publicação da Resolução da diretoria colegiada nº 294 de 2019 da ANVISA, a classificação toxicológica passou a ser realizada apenas para produtos e não para princípios ativos isolados.

Sendo que, a exposição crônica a triazinas como a atrazina já se mostrou causadora de problemas cardiovasculares, degeneração de músculos e da retina, além de ser um disruptor endócrino e possivelmente carcinogênico para humanos (SALEH; ZOUARI; AL-GHOUTI, 2020; PANIS et al., 2022). Enquanto a prometrina pode causar uma gama de efeitos adversos e organismos não alvo, como disfunção mitocondrial, estresse oxidativo e inflamação (PAN et al., 2023). São apresentadas algumas propriedades físico-químicas das triazinas exploradas no presente trabalho na TABELA 1.

TABELA 1 – PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DE ALGUNS HERBICIDAS TRIAZÍNICOS

Composto	Estrutura	Massa Molar (g mol ⁻¹)	Solubilidade em H ₂ O (mg L ⁻¹ , 20 °C)	log K _{ow}	pK _a
Hexazinona (HEX) ¹		252,3	33000	1,17	2,2
Simazina (SIM) ²		201,5	5,0	2,1	1,62
Atrazina (AT) ²		215,5	33	2,5	1,71
Ametrina (AM) ²		227,0	200	2,6	4,1
Prometon (PRT) ³		225,3	720	2,69	4,33
Prometrina (PRO) ²		241,0	33	3,1	4,1
Terbutrina (TER) ⁴		241,4	25	3,7	1,9

FONTE: ¹Adaptado de Takeshita et al. (2020); ²Adaptado de Silva; Razaboni; Abate (2014);
³Adaptado de Capel; Spexet; Larson (1999); ⁴Adaptado de Pitarch-Andrés et al. (2017)

No Brasil, entre 2012 e 2016, a AT configurou-se como um dos 11 princípios ativos mais utilizados em monoculturas, principalmente de milho. Juntamente com a cana-de-açúcar e a soja, tais culturas corresponderam a até 82% do volume de pesticidas em 2015 (PIGNATI et al., 2017). Como um dos maiores consumidores de pesticidas do mundo, a população brasileira fica severamente exposta à contaminação seja pelo seu uso direto ou pela contaminação de matrizes ambientais. É estimado que a cada ano, 70000 casos de intoxicações agudas e crônicas são causados por pesticidas no Brasil, sendo que para cada caso reportado, outros 50 não são registrados (PANIS et al., 2022).

Gomes et al. (2022) mostraram que entre 2014 e 2018, nos 1928 municípios brasileiros monitorados quanto à presença de simazina, em 81,45% das amostras foi detectado o herbicida em fontes de água potável. Dentre elas, duas apresentaram concentrações acima daquela permitida pela legislação brasileira, sendo elas de Lagoa Vermelha (RS) de $2,19 \mu\text{g L}^{-1}$ e São José do Rio Pardo (SP) de $50 \mu\text{g L}^{-1}$. Já Panis et al. identificaram que em 127 municípios do Paraná, foi encontrado em média $0,16 \mu\text{g L}^{-1}$ de atrazina em suas fontes de água potável, com valores variando entre 0 e $2,5 \mu\text{g L}^{-1}$.

Considerando que as triazinas caracterizam-se como bases fracas, sua forma protonada prevalece quando o pH do meio é menor que o pK_a do composto. Dessa forma, é esperado que a sorção de tais herbicidas por argilominerais de carga permanente negativa, como a MT, ocorra majoritariamente em sua forma protonada em valores de pH mais baixos, em que a troca catiônica é o mecanismo de interação dominante. Quando o pH do meio aumenta, ligações de hidrogênio e a atração hidrofóbica tornam-se interações mais proeminentes na sorção das triazinas (MCBRIDE, 1994).

Isso ocorre, pois a carga negativa da MT não se encontra uniformemente dispersa na superfície do argilomineral, estando na verdade concentrada em oxigênios basais próximos a sítios de substituição isomórfica. Tais oxigênios com carga parcial negativa são considerados hidrofílicos, podendo interagir com o dipolo de moléculas de água e também com as triazinas por meio de ligações de hidrogênio ou interações eletrostáticas. Já os oxigênios mais distantes têm sua valência satisfeita e são considerados hidrofóbicos, interagindo com as triazinas por meio de interações de van der Waals (LAIRD; KOSKINEN, 2008). Tais interações permitem que a MT tenha um grande potencial como fase sorvente de triazinas para

emprego analítico (ABATE; MASINI, 2005a; ABATE; MASINI, 2005b), podendo ser utilizada como fase extratora para MSPE.

Os mesmos tipos de interação também fazem com que as triazinas sejam retidas em solos por processos de sorção, principalmente quando os seus grupos funcionais possuem boa afinidade pelos sítios ativos de determinado solo. Usualmente de 50 a 80% da quantidade do herbicida aplicado acaba sorvido, no entanto, chuvas torrenciais e alagamentos podem resultar em maiores perdas das triazinas para águas superficiais e subterrâneas (KOSKINEN; BANKS, 2008; LAIRD; KOSKINEN, 2008).

Com base no contexto apresentado, o monitoramento da presença de herbicidas em matrizes aquosas mostra-se imprescindível. Desse modo, fica constatada a importância do desenvolvimento de novas fases sorventes para a extração e concentração de microcontaminantes de meio aquoso. Além disso, a investigação da interação de tais materiais com analitos de características mais polares, como os herbicidas, constitui um desafio no âmbito da química analítica, o que justifica a execução do presente estudo.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 MATERIAIS, REAGENTES E SOLUÇÕES DE TRABALHO

Os padrões de herbicidas HEX, SIM, AM, PRT, PRO e TER foram da marca Sigma-Aldrich com pureza superior a 99,0%, sendo a AT da marca Chem Service e pureza de 98,9%. Já os solventes utilizados para o preparo das soluções e corridas cromatográficas, como acetonitrila (ACN), metanol (MeOH) e etanol (EtOH), foram de grau HPLC fornecidos pela Merck, Carlo Erba e J.T. Baker. As soluções de trabalho por sua vez foram preparadas utilizando água com resistividade superior a 18 MΩ cm, denominada como água ultrapura, obtida conforme descrito na seção 4.2.

Foram empregadas duas fases sorventes de MT no estudo, uma delas cedida pelo Prof. Vander Freitas Melo do Laboratório de Mineralogia de Solos, localizado no Departamento de Solos e Engenharia Agrícola da Universidade Federal do Paraná (UFPR). A outra MT utilizada foi a montmorilonita K10 (MT-K10) em pó da marca Sigma-Aldrich, com área superficial de 270 m² g⁻¹.

Para a síntese dos materiais magnéticos foram utilizados ácido clorídrico (HCl) 36,5-38,0% fornecido pela J.T. Baker, hidróxido de amônio (NH₄OH) 28-30% da empresa CRQ Química, anilina fornecida pela Quimibras Indústrias Químicas S/A e sulfato de ferro (III) Fe₂(SO₄)₃ da Riedel-de Haën, além de cloreto de sódio (NaCl) 99,5% da Alphatec nos ensaios de sorção.

Todas as vidrarias utilizadas nos experimentos foram lavadas com detergente neutro Extran 1,5% (v v⁻¹) e posteriormente enxaguadas com água de torneira, água obtida por osmose reversa e água ultrapura por cinco vezes. O material foi então seco em estufa e devidamente protegido de poeira.

Antes da injeção no sistema cromatográfico, as soluções de trabalho foram filtradas em membranas descartáveis (PTFE) da marca Millipore de 13 mm de diâmetro e 0,45 µm de porosidade.

4.2 EQUIPAMENTOS

A quantificação dos herbicidas foi realizada utilizando um sistema cromatográfico a líquido da marca Waters, disponível no Departamento de Química

da UFPR (DQUI-UFPR), equipado com uma bomba quaternária de duplo pistão recíproco (Waters 600E), degaseificador (In Line Degasser AF), controlador de temperatura (Module II), amostrador automático (Waters 717 Plus) e detector por arranjo de diodos (DAD), modelo Waters 2998. A aquisição dos dados foi feita através do software Empower2.

A água utilizada para o preparo de soluções e da fase móvel, bem como para a lavagem final das vidrarias foi obtida através de um equipamento de osmose reversa da marca Quimis, modelo Q842-210, sendo purificada utilizando um equipamento da marca Millipore, modelo Simplicity UV a fim de se obter água ultrapura (resistividade superior a $18 \text{ M}\Omega \text{ cm}$ a 25°C).

A pesagem das triazinas para o preparo dos padrões foi realizada com o auxílio de uma balança de cinco casas da marca METTLER TOLEDO, modelo XS205DU disponível no LABQAM. Já as pesagens de outros reagentes e materiais foram realizadas com uma balança de quatro casas da marca BEL Engineering, modelo MG214Ai.

Equipamentos e materiais auxiliares como micropipetas, vidrarias, estufa (marca Odontobrás, modelo MOD-EL-1.3), mesa agitadora orbital (marca CIENTEC, modelo CT-145), agitador magnético, medidor de pH (marca HANNA, modelo PH 21), dessecador e banho de ultrassom (marca 7lab, modelo SSBu -3,8 L) presentes no Grupo de Química Ambiental da UFPR (GQA-UFPR) também foram utilizados.

4.3 SÍNTESE DOS MATERIAIS MODIFICADOS MAGNETICAMENTE E SUAS CARACTERIZAÇÕES

Primeiramente, as fases MT de partida a serem usadas foram submetidas à moagem com um almofariz e pistilo de porcelana até formarem um pó bem fino. Em seguida, de acordo com o método adaptado de Mu et al. (2016), 0,250 g de cada um dos materiais (separadamente) foi misturado a 0,250 mL de anilina e 25,0 mL de água ultrapura, sendo o pH da mistura ajustado para 4,0 com uma solução de HCl $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ e essa suspensão mantida sob ultrassom por 30 minutos. Em sequência, foram adicionados 1,315 g de $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ à mistura e a mesma foi mantida em agitação por 20 horas.

Após este período, 5,0 mL de uma solução de NH_4OH 14% (v v^{-1}) foram adicionados gota a gota ao sistema no decorrer de 1 hora, com a mistura ainda sob

agitação. O sólido escuro resultante foi lavado com água ultrapura e filtrado à vácuo com auxílio de um kitasato, funil de büchner e papel de filtro qualitativo da marca Qualy, sendo esse lavado três vezes com água ultrapura e seco por 24 horas em uma estufa a 120 °C e então guardado em um dessecador.

O mesmo procedimento foi também realizado sem a adição dos argilominerais para a produção das partículas magnéticas.

Na caracterização dos materiais de partida e modificados, as imagens de SEM e SEM-EDS foram obtidas a partir de um microscópio eletrônico de varredura da marca TESCAN, modelo VEGA3 LMU, já as imagens de TEM foram obtidas por um microscópio eletrônico de transmissão da marca JEOL, modelo JEM 1200EX-II, ambos disponíveis no Centro de Microscopia Eletrônica (CME) da UFPR.

Para as análises de XRD, foi empregado um difratômetro da marca PANalytical, modelo X'Pert³ Powder localizado no Departamento de Solos e Engenharia Agrícola da UFPR. A faixa de escaneamento foi de $2\theta = 3$ a 65° a 40kV e corrente de 40 mA. O difratômetro é equipado de um detector Xcelerator Scientific, com filtro de níquel e é utilizada radiação $\text{CuK}\alpha$ de 0,15418 nm.

Os espectros na região do infravermelho foram obtidos a partir de um espectrômetro da marca Vertex, modelo 70 disponível no DQUI-UFPR. O escaneamento foi realizado entre 400 e 4000 cm^{-1} com intervalos de 2 cm^{-1} , sendo as amostras preparadas na forma de pastilhas finas de KBr.

As análises de carbono e nitrogênio foram realizadas com o auxílio de um analisador elementar da marca ELEMENTAR e modelo Vario EL III localizado no Departamento de Solos e Engenharia Agrícola da UFPR.

4.4 DETERMINAÇÕES CROMATOGRÁFICAS DOS HERBICIDAS

Foram inicialmente preparadas soluções estoque dos padrões de HEX, AT, AM, PRT e PRO em concentração de 1000 mg L^{-1} e SIM e TER em concentração de 100 mg L^{-1} em metanol grau HPLC, e após o preparo foram mantidas a -18°C . A partir dessas soluções foi preparada uma solução aquosa intermediária mista em concentração de $5,0\text{ mg L}^{-1}$ para o preparo das soluções de trabalho. Foram então feitos alguns experimentos para determinar as condições de separação cromatográfica, utilizando uma solução contendo HEX, SIM, AT, AM, PRT, PRO e TER na concentração de $500\text{ }\mu\text{g L}^{-1}$.

Adaptada de Silva; Razaboni; Abate (2014) e baseada em uma série de testes preliminares, a condição ideal para a separação cromatográfica das triazinas propostas foi de ACN e H₂O (60:40 v v⁻¹), com vazão de 1,0 mL min⁻¹ no modo de eluição isocrática e corridas de 15 minutos.

Finalmente, para a construção das curvas analíticas foram empregadas as soluções de trabalho com os analitos nas concentrações de 50,0, 75,0, 100, 200, 300 e 500 µg L⁻¹, sendo feita a injeção de 20 µL no cromatógrafo, empregando *vials* de 2,0 mL com o amostrador automático.

Cada concentração das curvas analíticas foi preparada em triplicata, sendo então determinados os principais parâmetros de desempenho de método de cada curva, como LOD, LOQ, R^2 , sensibilidade e valores de RSD.

A coluna cromatográfica empregada foi de fase octadecilsilano (C₁₈) da marca Phenomenex com dimensões de 4,6 x 250 mm e diâmetro médio de partícula de 4 µm, acoplada à uma pré-coluna da mesma fase C₁₈. As áreas de pico cromatográficas foram determinadas empregando o comprimento de onda (λ) de 240 nm para HEX e 220 nm para os demais analitos.

4.5 ESTUDOS DE SORÇÃO DAS TRIAZINAS PELOS MATERIAIS MAGNÉTICOS

A fim de verificar o potencial de sorção dos materiais sintetizados, foram realizados experimentos preliminares com soluções mistas dos herbicidas na concentração de 500 µg L⁻¹ e na presença e ausência de NaCl 25,0% (m v⁻¹), concentração que permitiu a não recristalização do sal nas soluções após seu armazenamento. Para isso, foram adicionados a tubos de vidro 25 mg de cada material magnético e 5,00 mL de solução aquosa contendo os seis analitos, sendo o sistema deixado sob agitação horizontal a 120 rotações por minuto (rpm) por 1 hora. O sorvente foi então separado magneticamente com o auxílio de um ímã, a fase sobrenadante foi filtrada com o auxílio de uma seringa hipodérmica com uma membrana de PTFE de 13 mm de diâmetro, com 0,45 µm de porosidade e armazenada a 4 °C por no máximo uma semana para a determinação cromatográfica (seção 4.4).

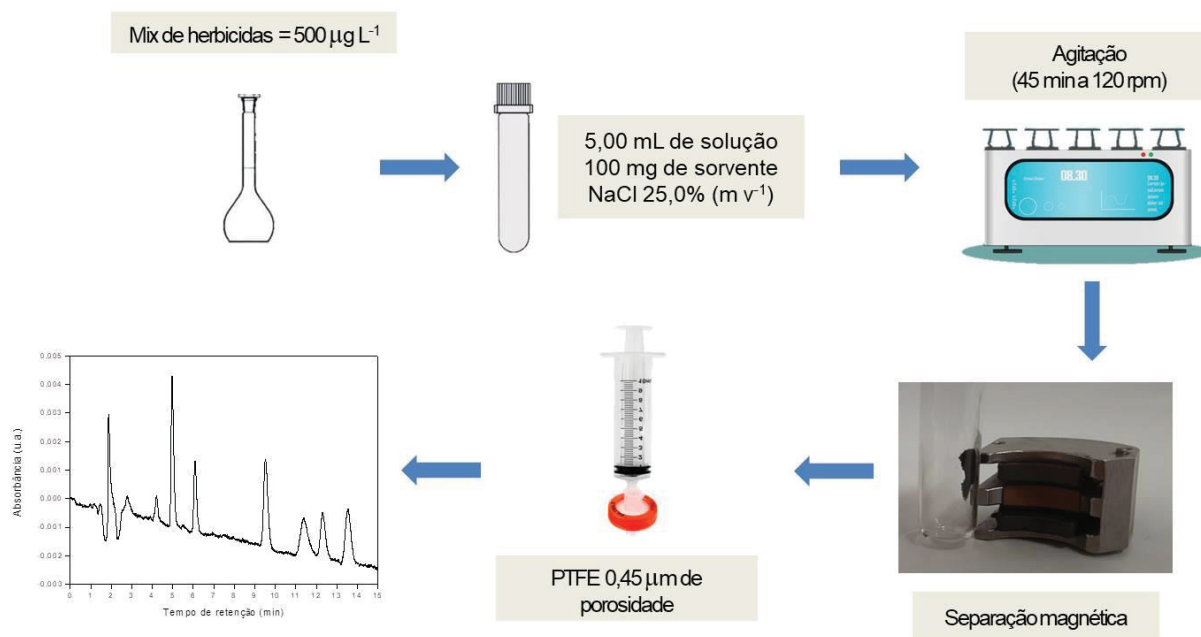
Depois de verificada a potencialidade de sorção das fases de MT magnéticas na presença ou ausência de NaCl, foram realizados experimentos em triplicata para a otimização do processo de sorção. O primeiro parâmetro a ser

otimizado foi o tempo de contato dos sorventes com os analitos, com o objetivo de possivelmente reduzir o tempo dos experimentos. Para isso, foram analisados os tempos de 5, 15, 30, 45 e 90 min de contato, com os outros parâmetros análogos aos testes preliminares.

Com o melhor tempo de contato definido, foi então otimizada a massa de sorvente ideal para sorção, sendo testadas massas de 10,0, 25,0, 50,0, 75,0 e 100,0 mg dos materiais. Finalmente, o último parâmetro explorado foi da força iônica do meio, sendo consideradas as concentrações de NaCl (m v^{-1}) de 5,0, 10,0, 15,0 e 25,0%.

Após a otimização dos parâmetros de sorção, o método de sorção constituiu-se de 5,00 mL de uma solução contendo as triazinas em uma concentração de $500 \mu\text{g L}^{-1}$ na presença de NaCl 25,0% (m v^{-1}), colocada em contato com uma massa de 100 mg das fases sorventes por 45 min sob agitação horizontal a 120 rpm. Sendo a solução posteriormente separada da fase sorvente e filtrada assim como descrito nos experimentos preliminares e apresentado na FIGURA 4.

FIGURA 4 – ESQUEMA DA METODOLOGIA UTILIZADA PARA A SORÇÃO DAS TRIAZINAS PELOS MATERIAIS MAGNÉTICOS

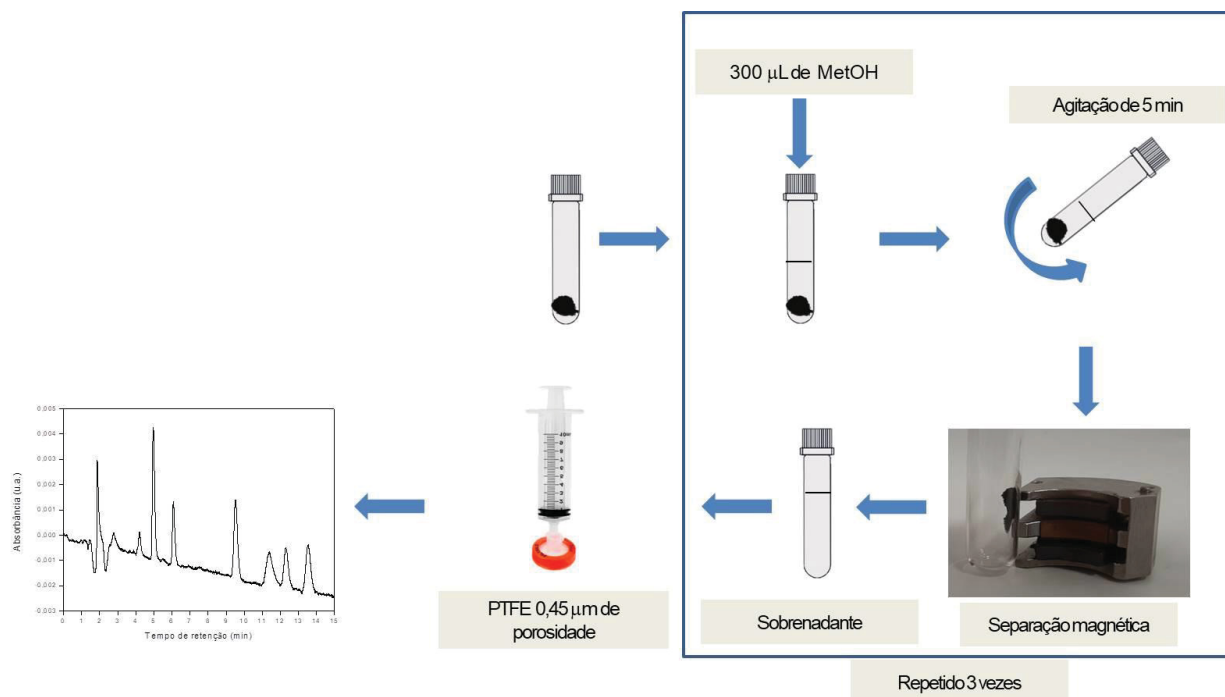


FONTE: A autora (2022).

4.6 ESTUDOS DE DESSORÇÃO DAS TRIAZINAS PELOS MATERIAIS MAGNÉTICOS

Com todos os parâmetros de sorção dos herbicidas já otimizados, seguiu-se com a definição do solvente e parâmetros ideais para a dessorção dos mesmos. Foram testados MeOH, EtOH e ACN como solventes de dessorção, em volumes de 300 e 500 μL , tempos de agitação de 1 e 5 min e volatilização do solvente seguido de reconstituição com a fase móvel ou não. Como representado na FIGURA 5 e adaptado de Rezende et al. (2013), no método otimizado foram adicionados 300 μL de MeOH ao material magnético que foi separado da fase aquosa após a etapa de sorção, remanescente no interior do tubo após a retirada da fase aquosa (FIGURA 4). Os tubos foram agitados por 5 min e novamente o sorvente foi separado magneticamente e o sobrenadante reservado. Todo o processo foi repetido por três vezes e as fases orgânicas reunidas ao final. Sendo então filtradas com membranas de PTFE, mantidas a 4 °C e os analitos quantificados como apresentado na seção 4.4, assim como os extratos aquosos obtidos após a etapa de sorção.

FIGURA 5 – ESQUEMA DA METODOLOGIA UTILIZADA PARA A DESSORÇÃO DAS TRIAZINAS PELOS MATERIAIS MAGNÉTICOS



FONTE: A autora (2022).

4.7 AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO DE EXTRAÇÃO PELOS MATERIAIS MAGNÉTICOS

Os parâmetros otimizados da etapa de sorção foram definidos como sendo 45 min de tempo de contato da solução com a fase sorvente, 100 mg do material sorvente e uma concentração de NaCl 25,0% (m v⁻¹). Já para os parâmetros de dessorção foi estabelecida a utilização de 3 ciclos de dessorção com 300 µL de MeOH e agitação por 5 min. Com tais condições otimizadas, a partir de um ensaio em triplicata frente a um padrão de triazinas com concentração de 500 µg L⁻¹, mesma concentração utilizada na extração, foram calculados os valores de EF (teórico e reais), percentual de recuperação e a precisão do método de extração proposto.

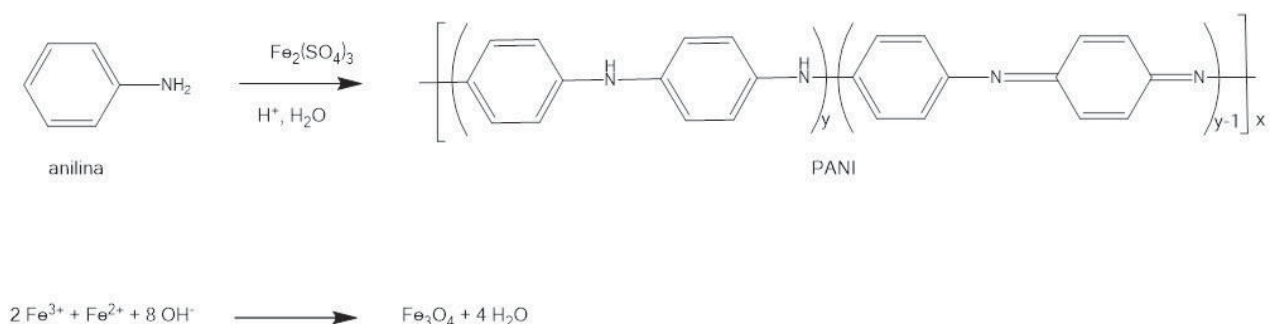
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÕES DAS FASES SORVENTES INVESTIGADAS

Assim como descrito na seção 4.3, a síntese dos materiais magnéticos propostos baseia-se em um método denominado como *one-pot*, ou uma síntese telescópica, de intercalação e polimerização de polianilina combinada a coprecipitação de magnetita nas MT (MU et al., 2016). As sínteses telescópicas, são aquelas que utilizam apenas um recipiente para todas as etapas reacionais, um método importante de minimização de resíduos e implementação de princípios da Química Verde (ANDRADE; MATTOS, 2021).

No método apresentado, o Fe(III) atua como o agente oxidante para a polimerização oxidativa da polianilina, e também como a única fonte de ferro para a síntese de Fe₃O₄ a partir da formação de Fe(II) *in situ* (MU; WANG, 2015; MU et al., 2016). Yasuda; Shimidzu (1993) já investigaram o uso de FeCl₃ como agente oxidante brando e apropriado para o preparo de polianilina apesar do baixo potencial padrão de redução de 0,771 V, quando comparado a outros oxidantes comumente utilizados como o persulfato (1,94 V). Após a polimerização, a adição de OH⁻ na presença de Fe(III) e Fe(II) possibilita a precipitação de magnetita. No presente trabalho foi utilizado Fe₂(SO₄)₃ como fonte de Fe(III), como representado na FIGURA 6.

FIGURA 6 – REAÇÃO DE POLIMERIZAÇÃO OXIDATIVA DA ANILINA E FORMAÇÃO DE MAGNETITA



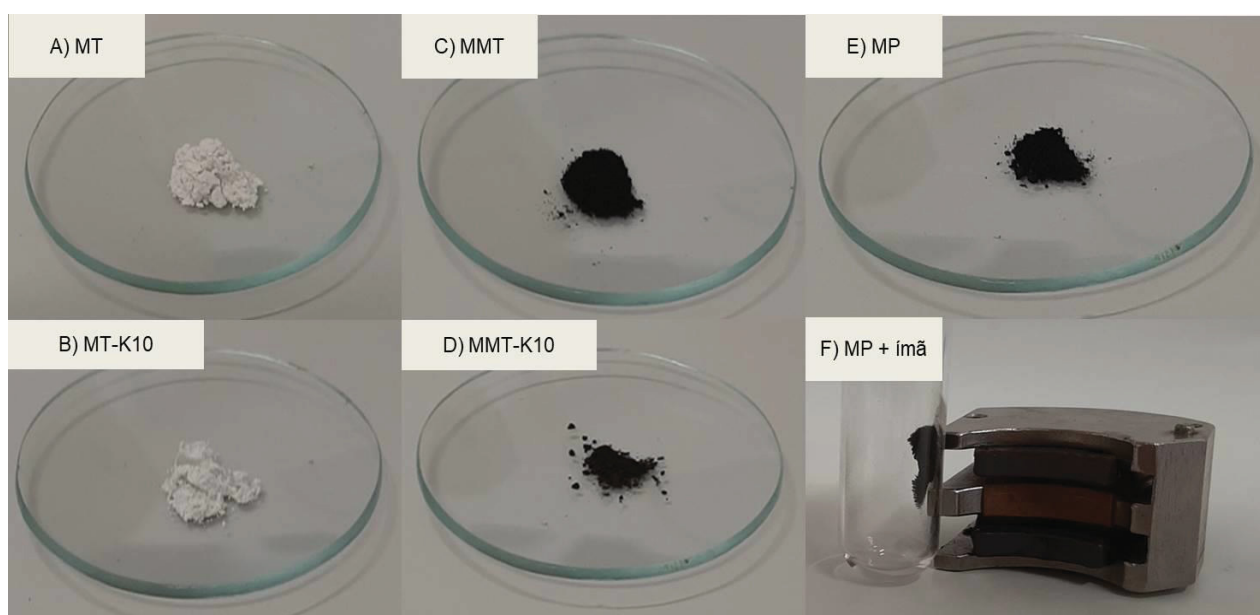
FONTE: Adaptado de Yasuda; Shimidzu (1993); Yazdani; Seddigh (2016).

O método utilizado possibilita a modificação orgânica do material de partida, aumentando sua organofilicidade, juntamente com sua modificação magnética,

aproveitando um dos produtos da primeira modificação e sem a necessidade da realização de sínteses separadas.

Como pode ser observado na FIGURA 7, o material final apresentou uma coloração escura característica e pôde ser facilmente separado de soluções aquosas com o auxílio de um ímã. A MT magnética foi denominada de MMT, a MT-K10 modificada recebeu a denominação de MMT-K10 e o compósito PANI/Fe₃O₄ foi nomeado de MP.

FIGURA 7 – FOTOGRAFIAS DAS MT DE PARTIDA (A) E (B), DAS MMT (C) E (D), DA MP (E) E DA ATRAÇÃO DA MP POR UM ÍMÃ (F)



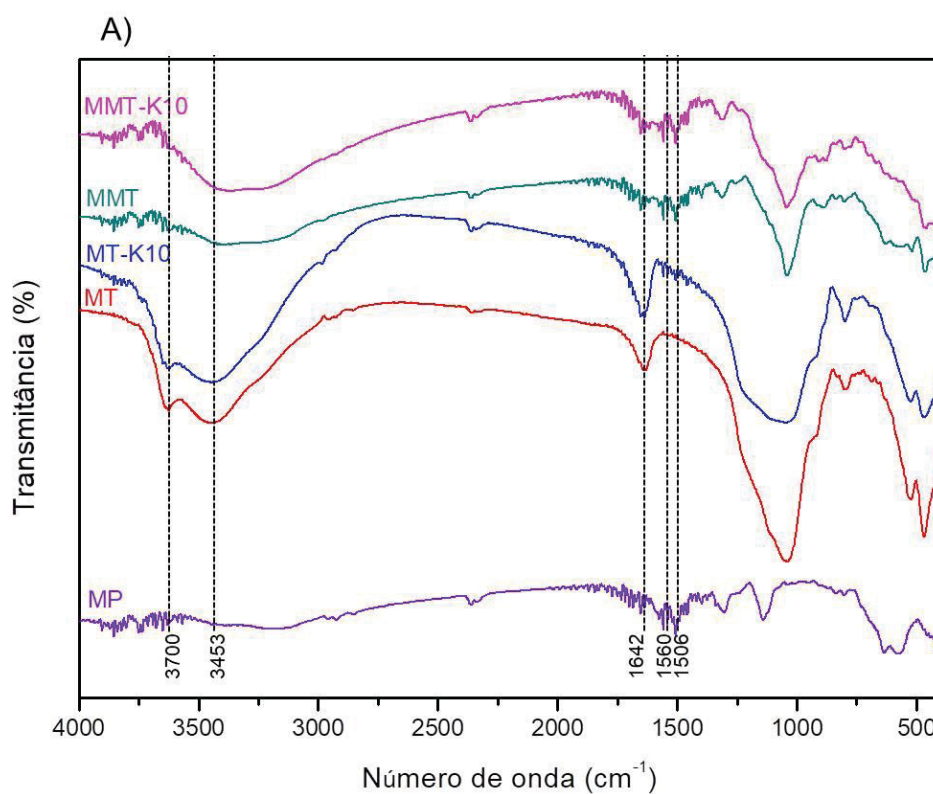
FONTE: A autora (2021).

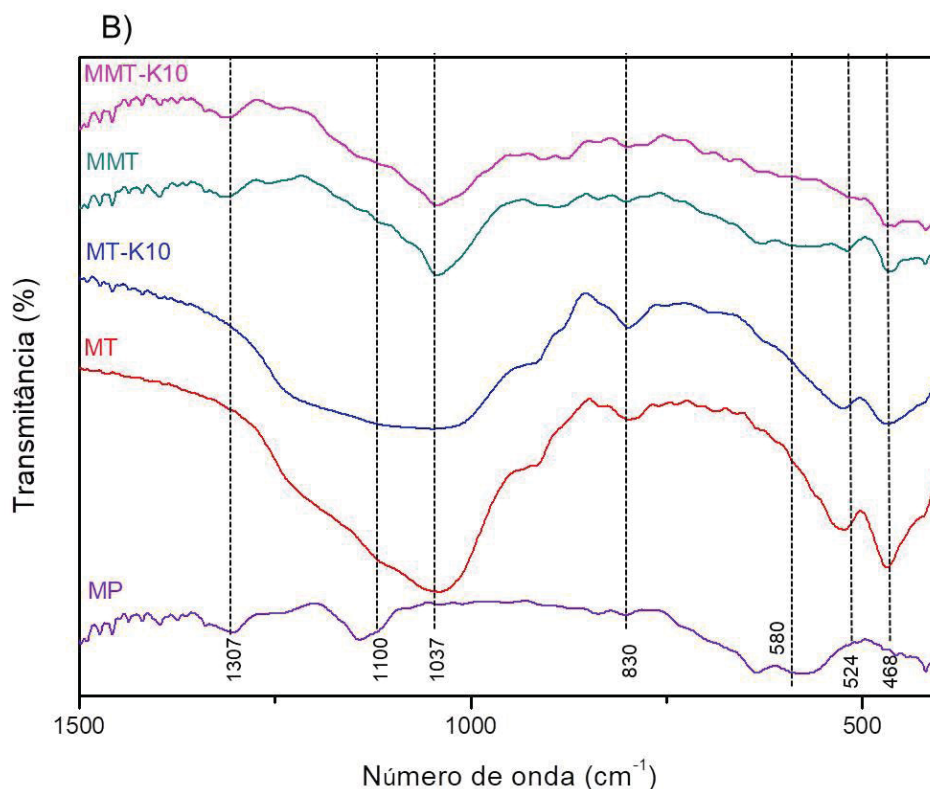
Depois da secagem dos materiais magnéticos em estufa, eles foram novamente macerados com o auxílio de almofariz e pistilo até a formação de um pó fino. Tal procedimento foi realizado visando a aumento da área superficial dos materiais e também sua homogeneização. Após tal tratamento, os sorventes modificados foram então caracterizados e empregados nas etapas de sorção e dessorção.

5.1.1 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho por transformada de Fourier

A partir das análises por FTIR tanto dos materiais de partida quanto dos sintetizados, foram obtidos os espectros apresentados na FIGURA 8.

FIGURA 8 – ESPECTROS DE FTIR DAS MT DE PARTIDA, MMT E MMT-K10 E MP (A) E EXPANSÃO DOS ESPECTROS ENTRE 1500 A 400 cm^{-1} (B)





FONTE: A autora (2022).

Como demonstrado na FIGURA 8, podem ser observadas bandas largas entre 3200 e 3700 cm^{-1} correspondentes ao estiramento -OH de hidroxilas em todos os materiais. As bandas em 3453 cm^{-1} e em 1642 cm^{-1} estão associadas às vibrações de estiramento e dobramento de água interlamelar, enquanto a banda próxima de 3700 cm^{-1} corresponde ao estiramento de grupos -OH estruturais (MADEJOVÁ; KOMADEL, 2001; BEKRI-ABBES; SRASRA, 2015). A diminuição da intensidade das bandas referentes à água nos espectros dos materiais magnéticos pode ser resultado da secagem em estufa seguida do armazenamento em dessecador, ao contrário dos materiais de partida que não foram previamente secos.

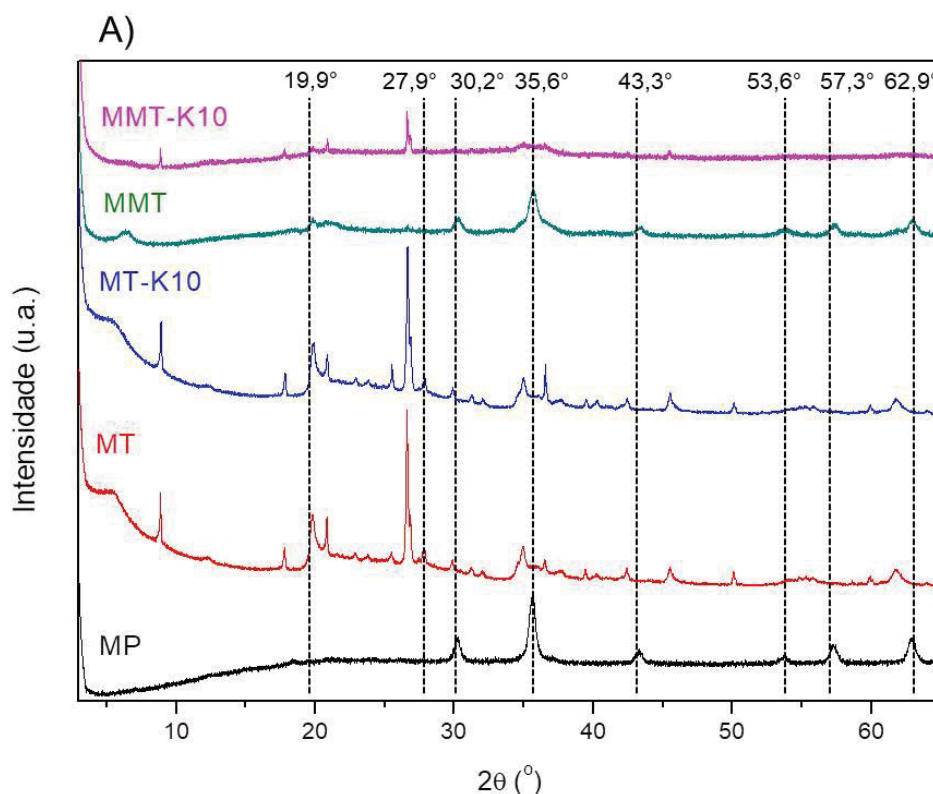
A banda em 1037 cm^{-1} presente na MT, MT-K10, MMT e MMT-K10 é resultado do estiramento Si-O-Si nas folhas tetraédricas das MT, com um ombro próximo a 1100 cm^{-1} associado à substituição do silício pelo Al^{3+} . Já as bandas próximas de 524 cm^{-1} e 468 cm^{-1} correspondem ao dobramento Si-O-Al e Si-O-Si , respectivamente (MADEJOVÁ; KOMADEL, 2001; PECINI; AVENA, 2021). Tais bandas são condizentes com a literatura e características de MT.

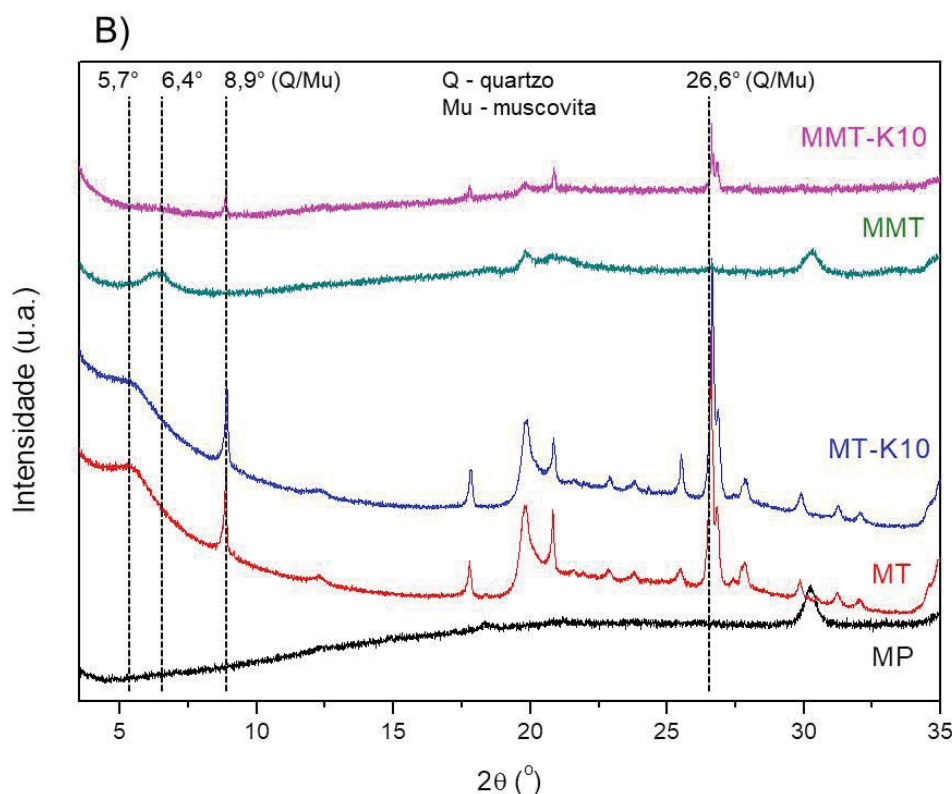
Nos espectros das amostras de MMT, MMT-K10 e MP as bandas em 1560 cm^{-1} e 1506 cm^{-1} devem-se ao estiramento C=N do anel quinóide e estiramento C=C do anel benzenóide da PANI. A banda em 1307 cm^{-1} corresponde ao estiramento C-N de aminas secundárias, enquanto a banda em 830 cm^{-1} está relacionada à vibração de dobramento C-H fora do plano em anéis aromáticos 1,4-, confirmando a formação de PANI nos materiais. Já a banda em 580 cm^{-1} pode ser atribuída ao estiramento Fe-O e à presença de Fe_3O_4 nas amostras (KUMAR; JAIN, 2014; MU; WANG, 2015; PECINI; AVENA, 2021). Esses espectros obtidos sugerem que a síntese proposta com os materiais a base de MT, PANI e Fe_3O_4 foi bem sucedida.

5.1.2 Difração de raios-X

Com a finalidade de observar as possíveis mudanças estruturais nas fases de MT de partida em relação às modificadas, foram obtidos os difratogramas dos materiais de partida e dos sintetizados, apresentados na FIGURA 9.

FIGURA 9 – DIFRATOGRAMAS DAS MT DE PARTIDA, MMT E MMT-K10 E MP (A) E EXPANSÃO DOS DIFRATOGRAMAS ENTRE $2\theta = 3,5^\circ$ A 35° (B)





FONTE: A autora (2022).

A partir dos difratogramas das MT puras, podem ser observados os picos característicos do argilomineral em 5,7° (001), 19,9° (02-11) e 27,9° (004) (PHOTHITONTIMONGKOL et al., 2009; PECINI; AVENA, 2021), com a presença de picos intensos em 8,9° e 26,6° que podem ser atribuídos à presença de muscovita e quartzo associados à MT (PINTO; OLIVEIRA; RIBEIRO, 2008; ALASTAIR et al., 2018).

Baseando-se na Lei de Bragg, representada na equação 1, pode-se calcular o espaço interlamelar d (plano 001) dos materiais. sendo $n = 1$, por se caracterizarem como observações em primeira ordem; $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$, correspondente ao comprimento de onda de raio-X utilizado na difração; e $\sin \theta$ é o seno do ângulo de incidência desse feixe de raio-X.

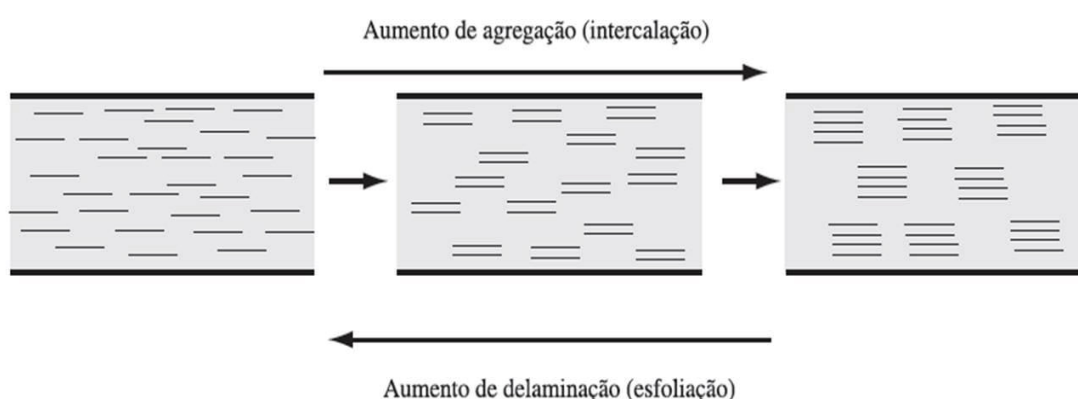
$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin \theta \quad (1)$$

Dessa forma, o espaço interlamelar das MT foi determinado como sendo de 15,5 Å entre a folha tetraédrica inferior de uma das camadas 2:1 até a próxima folha tetraédrica inferior da camada seguinte (LASZLO, 1987). Tal valor mostrou-se condizente com a literatura (SHICHI; TAKAGI, 2000; PINTO; OLIVEIRA; RIBEIRO,

2008) e é um indicativo de que cálcio ou magnésio é o cátion interlamelar presente (OUESLATI et al., 2009).

No difratograma das MP, podem ser atribuídos os picos característicos de magnetita em $30,2^\circ$ (220), $35,6^\circ$ (311), $43,3^\circ$ (400), $53,6^\circ$ (422), $57,3^\circ$ (511) e $62,9^\circ$ (440) (MU et al., 2016; PECINI; AVENA, 2021). Tais picos também estão presentes no difratograma da MMT, indicando a incorporação da PANI e Fe_3O_4 no material de partida. O desaparecimento de picos característicos da MT pode ser associado à perda da estrutura cristalina do material, sendo que a diminuição do espaço interlamelar para $13,8 \text{ \AA}$ e a baixa intensidade deste pico pode ser atribuída à intercalação e esfoliação da MT, como apresentado na FIGURA 10 (PRAUS; TURICOVÁ; VALÁŠKOVÁ, 2008; MU et al., 2016). Em que, quanto maior o grau de esfoliação, as lamelas da MT encontram-se mais dispersas e formam plaquetas de menor espessura.

FIGURA 10 – ESQUEMA DE FORMAÇÃO DE MATERIAIS INTERCALADOS E ESFOLIADOS



FONTE: Adaptado de Praus; Turicová; Valášková (2008).

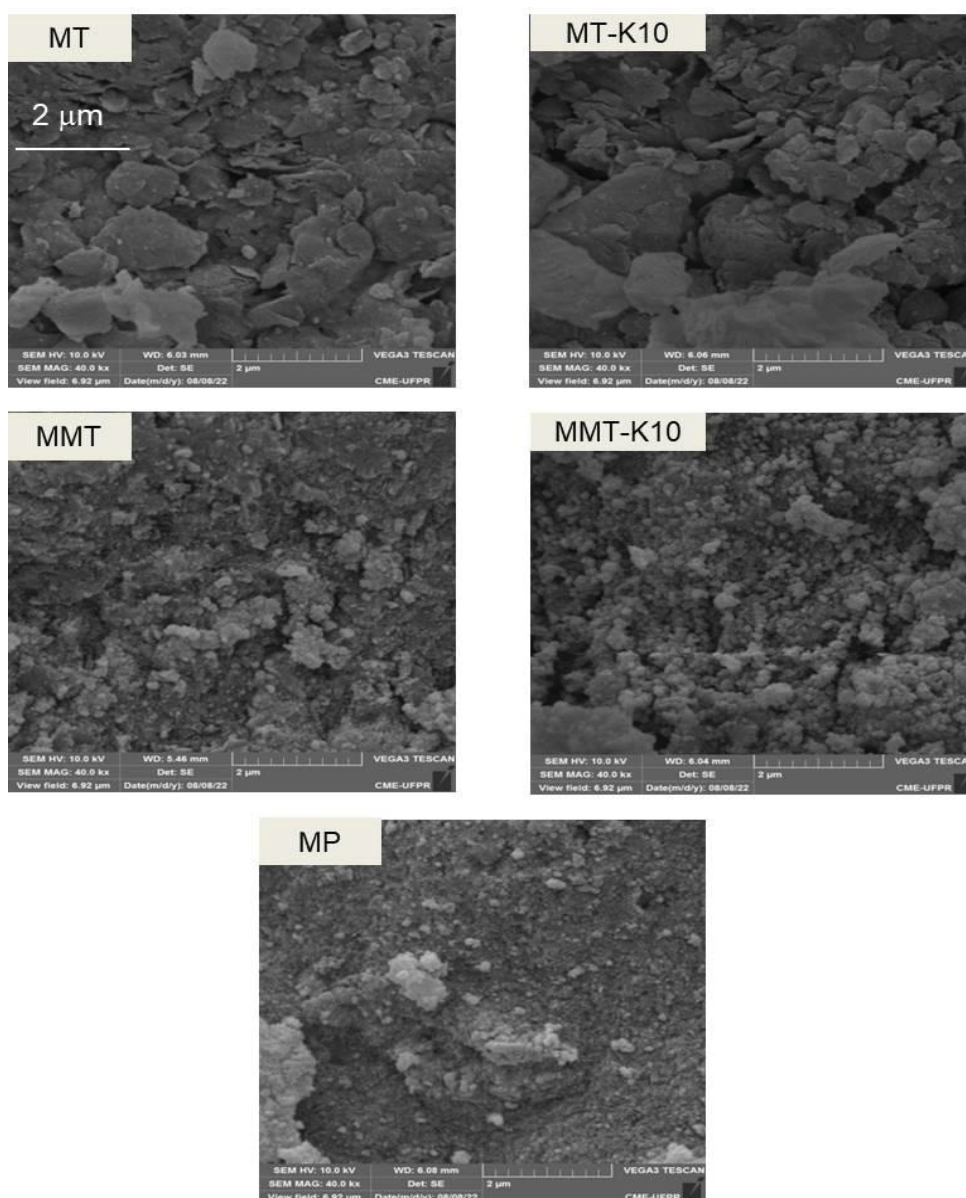
O difratograma da MMT-K10 também apresentou a diminuição e perda dos picos associados ao material de partida, sendo que o pico referente ao plano 001 em $5,7^\circ$ ou $6,4^\circ$ não é mais observável, indicando uma esfoliação quase total do material modificado. No entanto, a baixa intensidade, como do pico em $35,6^\circ$, e ausência de picos característicos de Fe_3O_4 na MMT-K10 aponta uma baixa formação de magnetita no material. Já não são observados picos característicos de PANI nos materiais magnéticos devido ao caráter amorfo do polímero (MU et al., 2016)

formado sem o controle da temperatura da síntese, em que temperaturas mais baixas aumentam o grau de cristalinidade da PANI formada (LYU et al., 2022).

5.1.3 Microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de energia dispersiva

Com a exploração das modificações químicas e estruturais dos argilominerais, pode-se observar o impacto dessas mudanças na morfologia dos materiais sintetizados a partir das imagens de SEM da FIGURA 11.

FIGURA 11 – MICROGRAFIAS DE SEM DAS MT DE PARTIDA, DA MMT E MMT-K10 E MP COM AMPLIAÇÃO DE 40000X



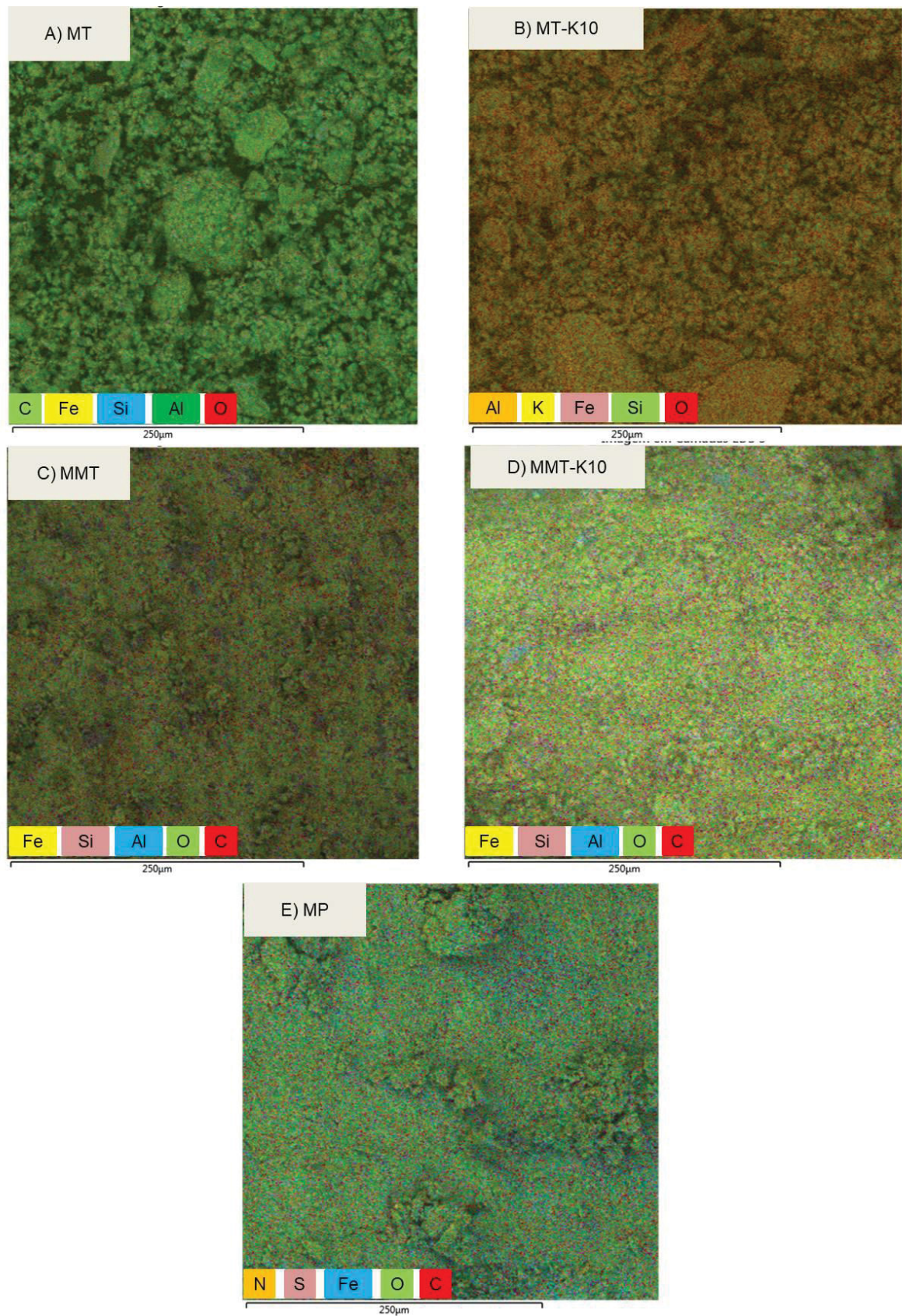
FONTE: A autora (2022).

As micrografias das fases MT puras apresentaram partículas de morfologia de superfície lisa e em forma de flocos, evidenciando sua estrutura lamelar. Em comparação, a MMT e MMT-K10 evidenciaram uma morfologia bastante densa com a deposição de partículas de PANI/Fe₃O₄ em sua superfície. Pode ser observado na FIGURA 11D que a superfície da MMT-K10 apresentou uma maior densidade do polímero, que pode estar relacionada à maior esfoliação do material em comparação com a MMT, cuja superfície mais inalterada é indício de maior intercalação (LEE; CHOI, 2007).

Em relação às MP puras, FIGURA 11E, as partículas mostram-se aglomeradas, já que tanto a PANI quanto o Fe₃O₄ possuem a tendência de formar agregados (CHEN et al., 2013). Além disso, a formação dessas mesmas partículas pode ser observada nas micrografias da MMT e MMT-K10.

Além das imagens de SEM, os materiais de partida e os modificados também foram submetidos à análise por SEM-EDS para a verificação de sua composição elementar de maneira semi-quantitativa, cujas imagens estão apresentadas na FIGURA 12.

FIGURA 12 – MICROGRAFIAS DE SEM-EDS DAS MT DE PARTIDA, DA MMT E MMT-K10 E MP COM AMPLIAÇÃO DE 6000X



FONTE: A autora (2022).

As análises por SEM-EDS foram todas realizadas por varredura da área mostrada nas micrografias, sendo então geradas as imagens em que cada cor corresponde, em uma micrografia específica, a um elemento diferente. A composição química das cinco amostras está especificada na TABELA 2, sendo expressa na forma de porcentagem em massa dos elementos encontrados em quantidade significativa.

TABELA 2 – COMPOSIÇÃO ELEMENTAR DAS MT PURAS, DAS MT MAGNÉTICAS E DA MP

Elemento	MT (% $\pm$ s)	MT-K10 (% $\pm$ s)	MMT (% $\pm$ s)	MMT-K10 (% $\pm$ s)	MP (% $\pm$ s)
O	46,6 $\pm$ 0,1	48,3 $\pm$ 0,1	27,4 $\pm$ 0,1	29,6 $\pm$ 0,1	19,2 $\pm$ 0,1
Si	25,8 $\pm$ 0,1	32,8 $\pm$ 0,1	4,8 ^a	7,2 ^a	- ^b
C	15,7 $\pm$ 0,2	5,9 $\pm$ 0,2	17,1 $\pm$ 0,1	14,9 $\pm$ 0,2	14,4 $\pm$ 0,1
Al	6,4 ^a	7,1 ^a	1,8 ^a	1,6 ^a	0,3 ^a
Fe	2,7 $\pm$ 0,1	2,8 $\pm$ 0,1	46,9 $\pm$ 0,1	43,6 $\pm$ 0,1	63,7 $\pm$ 0,1
Mg	0,9 ^a	0,8 ^a	0,5 ^a	- ^b	- ^b
Ca	0,2 ^a	0,2 ^a	0,5 ^a	- ^b	- ^b

FONTE: A autora (2021).

LEGENDA: s = estimativa de desvio padrão; ^a = valores de s não observados; ^b = elemento não detectado.

As MT puras apresentaram a maior parte de sua composição de O, Si, Al e Fe, pois se tratam de aluminossilicatos e o Fe pode substituir o Si e Al nas folhas tetraédricas e octaédricas, respectivamente (KAUSOR et al., 2022). Já seus espaços interlamelares podem estar preenchidos de cátions de metais alcalinos ou alcalinos terrosos. Também foram encontrados elementos como Cu, Ti, Mn e Co em concentrações traço, que podem ser decorrentes de impurezas ou contra-íons presentes, pois os materiais não foram previamente purificados. O percentual de C nas MT puras pode estar associado à cola de carbono utilizada para prender o pó dos argilominerais nos suportes para a análise. Sendo que o valor expressivo de 15,7% de C presente na amostra de MT pode ser decorrente de uma possível contaminação, já que o mesmo não é observado nas análises elementares a serem discutidas na seção 5.1.5.

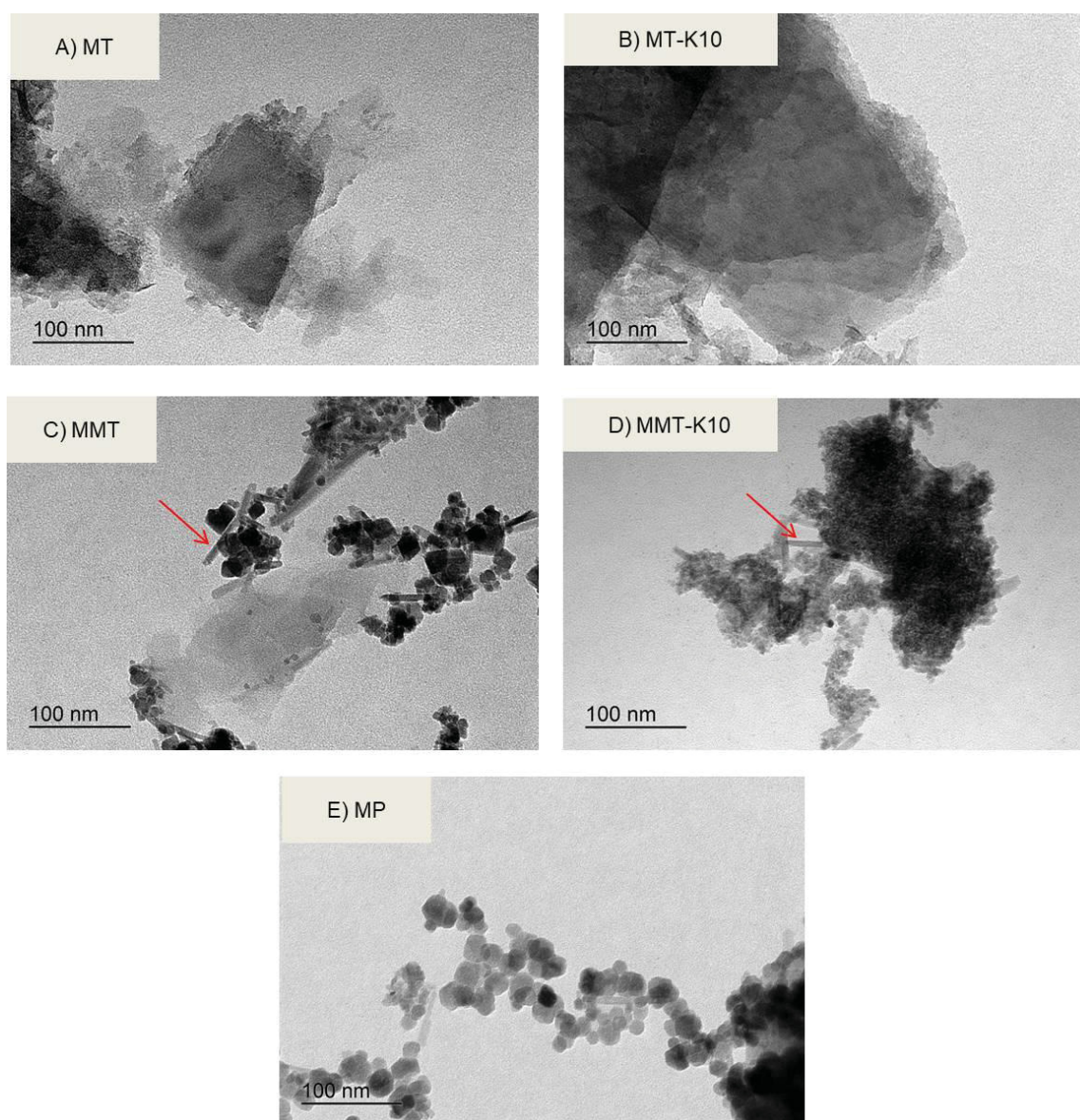
As micrografias da MMT e MMT-K10 indicam que sua superfície está majoritariamente recoberta por C, O e Fe, condizente com a formação de PANI/Fe₃O₄ no material esfoliado. Sendo que o Si torna-se menos expressivo, pois a técnica possibilita apenas a análise superficial dos materiais atingindo uma profundidade entre 3 a 5 μ m (HUES; LOVEJOY, 2008). Também pode ser observado um aumento significativo da concentração de Fe, em relação às MT

precursoras, coerente com a literatura (TOKARČÍKOVÁ et al., 2021), confirmando a modificação dos materiais magneticamente.

5.1.4 Microscopia eletrônica de transmissão

Verificadas as mudanças químicas e superficiais das MT modificadas, suas alterações em escalas ainda menores foram também exploradas a partir das micrografias obtidas pela análise de TEM, apresentadas na FIGURA 13.

FIGURA 13 – MICROGRAFIAS DE TEM DAS MT DE PARTIDA (A) E (B), DA MMT E MMT-K10 (C) E (D) E MP (E) COM AMPLIAÇÃO DE 20000X



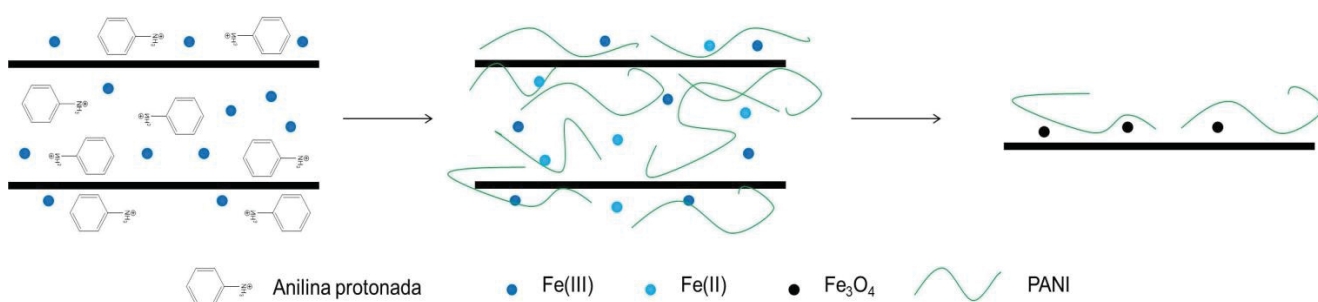
FONTE: A autora (2022).

As imagens obtidas da MT e MT-K10 apresentaram partículas com uma morfologia flocular organizada pela sobreposição de lamelas e dispostas na forma de agregados, condizente com os resultados das análises de SEM. A dispersão destes aglomerados de partículas na forma de folhas finas (indicadas por uma seta vermelha) foi um indicativo da esfoliação do material na formação das MT modificadas, que pode ser observada nas FIGURAS 13C e 13D (SHI et al., 2022). Além disso, as áreas mais escuras nas micrografias representam uma maior sobreposição do material, como pode ser observado nos materiais de partida, ou ainda elementos de maior massa molar, como o ferro nos materiais modificados.

Já a MP está disposta na forma de agregados de partículas amorfas, sendo que tais partículas também estão presentes nas micrografias da MMT e MMT-K10, indicando a formação do compósito.

A partir dos resultados obtidos nas caracterizações dos materiais, pode-se inferir que os compósitos foram formados inicialmente com a intercalação da anilina protonada e do Fe(III) pela troca com os cátions interlamelares hidratados. Em seguida, haveria a formação de ligações de hidrogênio entre a anilina e os grupos –OH das MT e finalmente a polimerização da PANI e coprecipitação do Fe_3O_4 com a adição de base. Dessa forma, a PANI estaria recobrindo a superfície dos materiais a partir de ligações de hidrogênio e interações eletrostáticas, que também manteriam o Fe_3O_4 ligado à PANI. O meio aquoso é preferível neste tipo de síntese, pois ele facilitaria a intercalação da anilina protonada formada em meio ácido na superfície negativamente carregada da MT, além de proporcionar uma melhor dispersão da MT intercalado com Fe(III) pela sua hidratação (GUPTA et al., 2014; MU et al., 2016). Um esquema da formação das MT modificadas pode ser observado na FIGURA 14.

FIGURA 14 – ESQUEMA DE FORMAÇÃO DAS MT MODIFICADAS MAGNETICAMENTE



FONTE: Adaptado de Gupta et al. (2014); Mu et al. (2016).

5.1.5 Análise elementar de carbono e nitrogênio

Com a finalidade de se obter resultados quantitativos em relação à quantidade de C e N incorporados pelas MT de partida após a síntese, foram realizadas análises de carbono e nitrogênio pelo método de combustão com um analisador elementar. Os resultados obtidos a partir de cerca de 25 a 30 mg de amostra estão apresentados na TABELA 3.

TABELA 3 – PERCENTUAL DE CARBONO E NITROGÊNIO NAS MT DE PARTIDA, MT MAGNÉTICAS E MP

Elemento	MT (% $\pm$ s)	MT-K10 (% $\pm$ s)	MMT (% $\pm$ s)	MMT-K10 (% $\pm$ s)	MP (% $\pm$ s)
N	0,067 $\pm$ 0,002	0,090 $\pm$ 0,015	1,306 $\pm$ 0,019	0,810 $\pm$ 0,001	2,221 $\pm$ 0,037
C	0,166 $\pm$ 0,100	0,102 $\pm$ 0,005	4,480 $\pm$ 0,214	4,052 $\pm$ 0,090	9,332 $\pm$ 0,049

FONTE: A autora (2022).

LEGENDA: s = estimativa de desvio padrão.

A partir dos valores de C e N obtidos, pode-se observar que há um aumento expressivo do percentual de ambos os elementos nas MT magnéticas em comparação com os materiais de partida. Sendo que os maiores valores são apresentados pela MP, já que a mesma é composta apenas de PANI e magnetita, sem a presença de MT. Tais percentuais corroboram os resultados observados nas demais técnicas de caracterização, sendo mais um indício de modificação do material, já que há a incorporação de C e N não presentes nas MT puras (OLEWNIK et al., 2012; BEE et al., 2017).

Além disso, o percentual de C encontrado na MT, comparável com o valor da MT-K10 neste caso, é um indicativo de que o valor encontrado de percentual de C pelo SEM-EDS seja resultado de alguma contaminação da amostra naquela análise em específico.

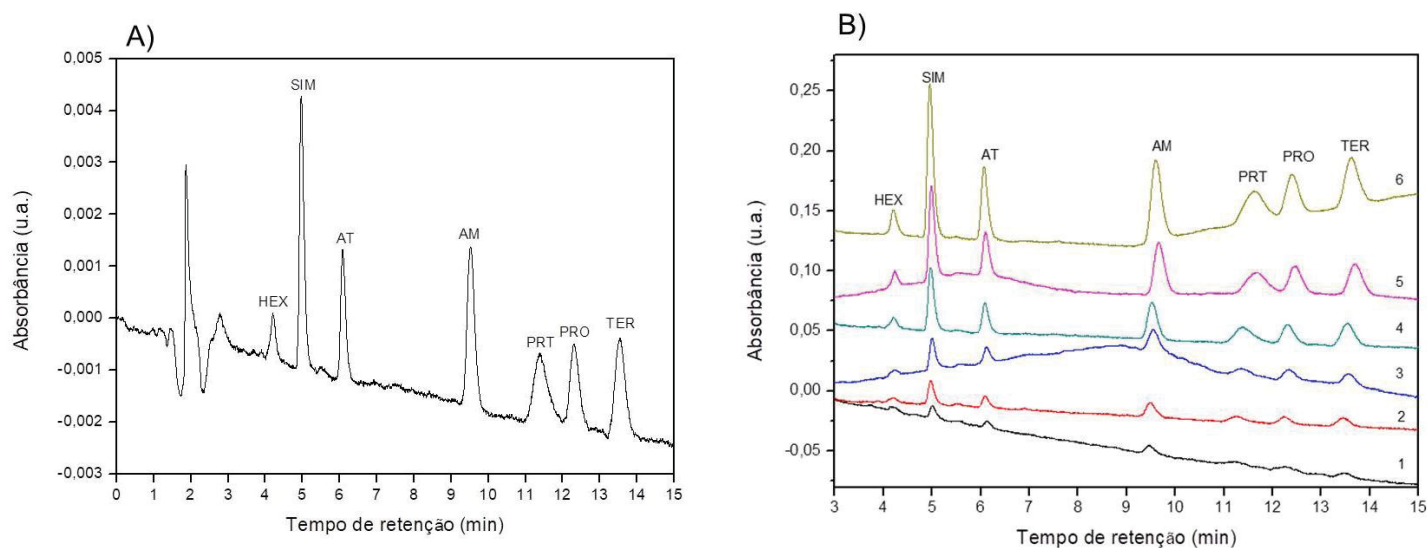
De modo geral, os resultados obtidos pelas diferentes técnicas de caracterização indicaram que a modificação das partículas de MT com o Fe_3O_4 foi bem sucedida, o que também foi reforçado pelas características magnéticas que foram observadas.

5.2 CROMATOGRAMAS E CURVAS ANALÍTICAS DAS TRIAZINAS

Outros trabalhos voltados para a determinação de herbicidas da classe das triazinas, ou dos seus produtos de degradação já foram conduzidos no GQA-UFPR (REZENDE et al., 2013; AMADORI et al., 2013; SILVA; RAZABONI; ABATE, 2014). Foi usado como base principal, o artigo de Silva; Razaboni; Abate (2014), em virtude da maior similaridade dos analitos empregados.

A partir das condições experimentais descritas na seção 4.4, foi inicialmente obtido o perfil cromatográfico de separação dos herbicidas HEX, SIM, AT, AM, PRT, PRO e TER apresentado na FIGURA 15 A) e os cromatogramas utilizados na construção das curvas analíticas na FIGURA 15 B).

FIGURA 15 – PERFIL DE SEPARAÇÃO CROMATOGRÁFICA PARA SIM, AT, AM, PRT, PRO E TER (A) E CROMATOGRAMAS DE UMA DAS INJEÇÕES USADAS NA CONSTRUÇÃO DAS CURVAS ANALÍTICAS (B)



FONTE: A autora (2021).

LEGENDA: Eluição isocrática com ACN:água (60:40 v v⁻¹) e vazão de 1,0 mL min⁻¹; λ = 220 nm; volume de injeção = 20 µL; A) concentração dos analitos = 200 µg L⁻¹; B) 1, 2, 3, 4, 5 e 6, correspondem a 50,0, 75,0, 100, 200, 300 e 500 µg L⁻¹ respectivamente; n = 3.

Cabe salientar que o tempo de corrida cromatográfica total foi satisfatório, próximo de 15 min para a separação de sete compostos, e que não foi avaliada a estratégia de eluição por gradiente de concentração, pois no modo isocrático a qualidade dos cromatogramas é usualmente mais adequada, além de não ser necessário um tempo adicional para a estabilização da linha de base. A

concentração dos analitos foi relativamente elevada nessa fase ($200 \mu\text{g L}^{-1}$), pois o intuito era apenas avaliar as condições de separação.

A resolução da coluna (R_S), ou a sua habilidade de separar dois analitos consecutivos, foi calculada com base na equação 2 de acordo com Collins; Braga; Bonato (1997).

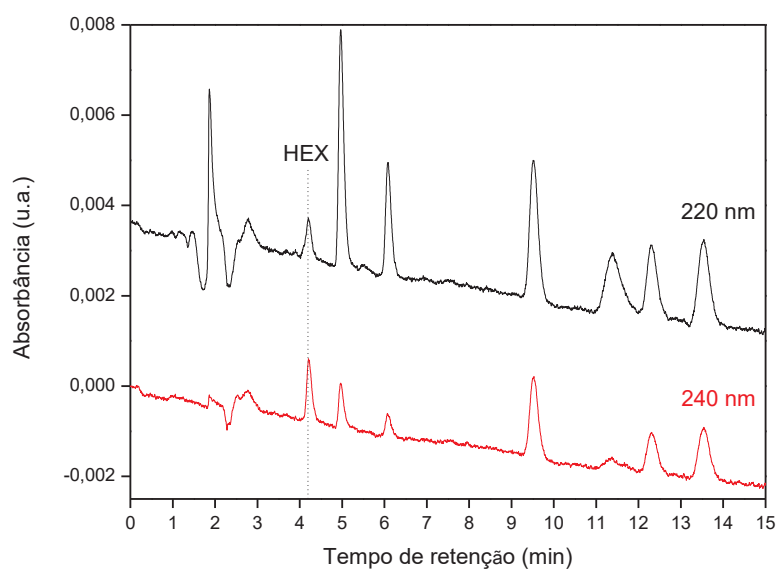
$$R_S = \frac{2[(t_R)_B - (t_R)_A]}{W_B + W_A} \quad (2)$$

Onde t_R é o tempo de retenção em minutos, W é a largura da base do pico em minutos e A e B são os sucessivos picos a serem considerados.

A ordem de eluição das triazinas foi HEX ($t_R = 4,40$ min), SIM ($t_R = 5,20$ min), AT ($t_R = 6,37$ min), AM ($t_R = 9,59$ min), PRT ($t_R = 10,99$ min), PRO ($t_R = 12,40$ min) e TER ($t_R = 13,64$ min). Todas as resoluções foram satisfatórias e ficaram iguais ou acima de 1,5, o que está de acordo com o valor preconizado na literatura (Skoog et al., 2012), com o menor valor sendo de 1,5 entre PRT e PRO, o que pode ser constatado pela separação total dos picos no cromatograma apresentado. Já a ordem de eluição seguiu o aumento do caráter apolar dos herbicidas que é acompanhado pelo aumento do valor de $\log K_{ow}$ mostrado na TABELA 1 da seção 3.4.1, pois os compostos mais apolares ficam retidos por mais tempo na fase estacionária apolar de C_{18} o que é condizente com corridas cromatográficas da literatura feitas em condições semelhantes (PORTUGAL; PINTO; NOGUEIRA, 2008; REZENDE et al., 2013; SILVA; RAZABONI; ABATE, 2014; TAKESHITA et al., 2020). Já a inversão na ordem de eluição do PRT e AM em relação à encontrada por Portugal; Pinto; Nogueira (2008) pode ter ocorrido devido à proximidade dos valores de $\log K_{ow}$ dos compostos.

No entanto, com o objetivo de aumentar a área de integração para a HEX e consequentemente os parâmetros de desempenho de mérito relacionados à construção da curva analítica para tal analito, o comprimento de onda de 240 nm foi utilizado na sua integração. Tal comprimento foi relatado na literatura por Takeshita et al. (2020) e demonstrou picos mais intensos e de base mais estreita para a HEX quando comparados ao comprimento de 220 nm, como indicado na FIGURA 16.

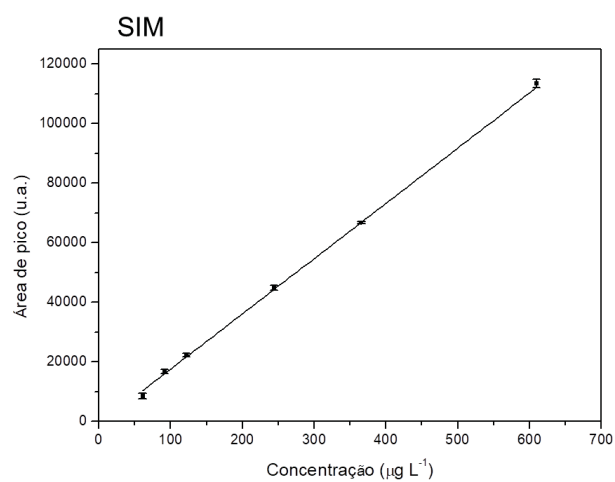
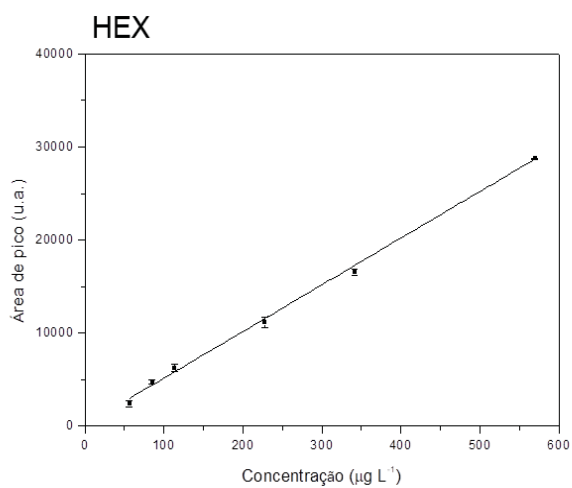
FIGURA 16 – COMPARAÇÃO DOS PICOS DA HEX PARA OS COMPRIMENTOS DE ONDA DE 220 nm E 240 nm

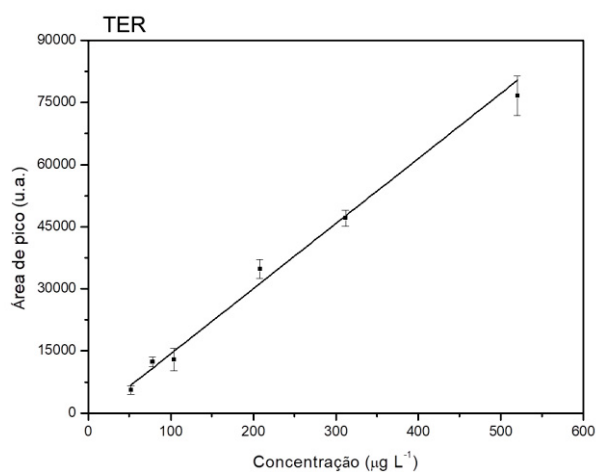
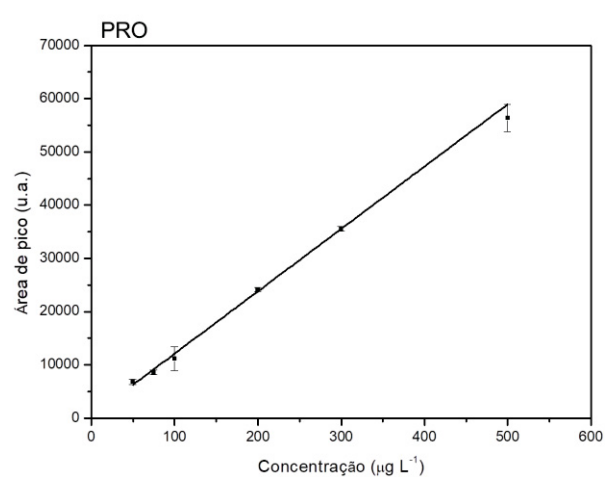
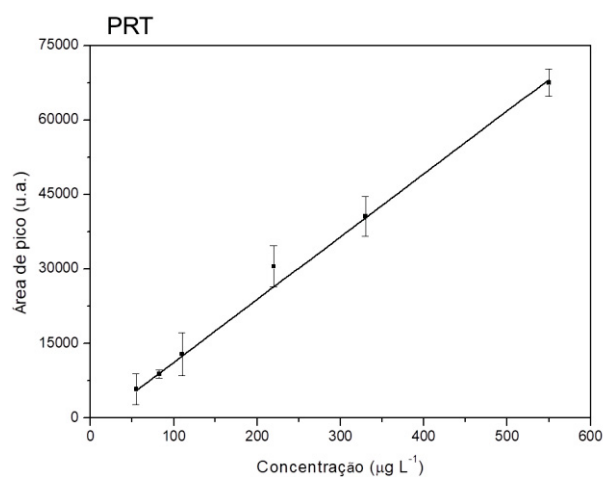
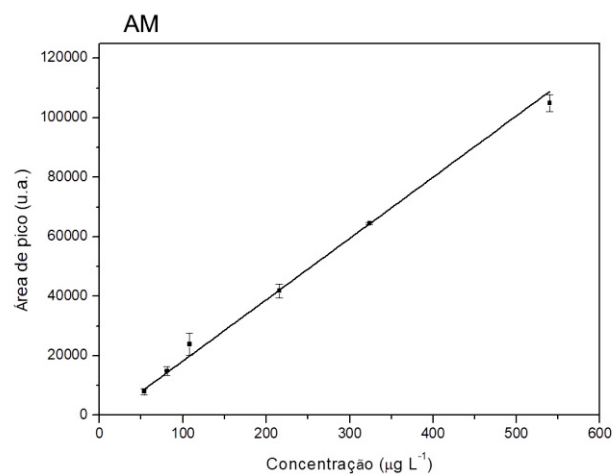
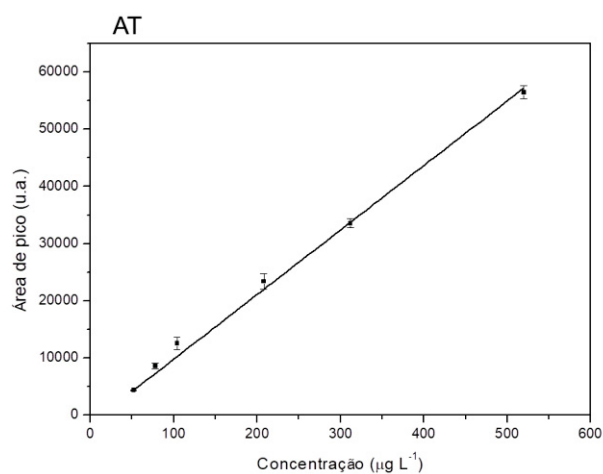


FONTE: A autora (2021).

De posse das condições cromatográficas, foram feitas as injeções a fim de se obter as curvas analíticas apresentadas na FIGURA 17.

FIGURA 17 – GRÁFICOS DAS CURVAS ANALÍTICAS PARA HEX, SIM, AT, AM, PRT, PRO E TER





FONTE: A autora (2021).

LEGENDA: Eluição isocrática com ACN:água (60:40 v v⁻¹) e vazão de 1,0 mL min⁻¹; λ = 220 nm e 240 nm; volume de injeção = 20 μL ; concentrações = 50,0, 75,0, 100, 200, 300 e 500 $\mu\text{g L}^{-1}$; n = 3.

Seguindo-se as mesmas condições citadas anteriormente, foram então construídas as curvas analíticas para os sete herbicidas com seis pontos cada,

utilizando-se soluções em triplicata de cada concentração e todas as injeções realizadas no mesmo dia.

Pode-se observar que as curvas obtidas apresentam aspecto linear, o que pode ser confirmado pelos valores de R^2 maiores que 0,99, exceto para a TER que foi maior que 0,98, conforme pode ser verificado na TABELA 4. Os maiores valores de RSD concentraram-se nos pontos correspondentes às menores concentrações das curvas, sendo que o valor máximo encontrado foi de 33,5% para o PRT. No entanto, para esse analito, em uma das corridas o pico referente à concentração de $50,0 \mu\text{g L}^{-1}$ não pôde ser observado. Dessa forma, apesar da variação na área de pico ter sido maior para essa concentração, o valor de RSD não foi calculado.

TABELA 4 – PARÂMETROS DE DESEMPENHO DE MÉRITO DAS CURVAS ANALÍTICAS

Composto	Equação da reta	R^2	LOD ($\mu\text{g L}^{-1}$)	LOQ ($\mu\text{g L}^{-1}$)	RSD máximo (%)
HEX	$A = 136,33C_{\text{HEX}} + 50,14$	0,9992	13,2	40,0	15,0 ^a
SIM	$A = 185,53C_{\text{SIM}} - 967,47$	0,9991	9,6	29,2	10,7 ^a
AT	$A = 112,77C_{\text{AT}} - 1445,77$	0,9955	4,0	12,3	8,7 ^b
AM	$A = 206,05C_{\text{AM}} - 2364,01$	0,9988	15,8	47,7	15,2 ^b
PRT	$A = 126,54C_{\text{PRT}} - 1445,07$	0,9972	26,0	78,8	33,5 ^b
PRO	$A = 117,14C_{\text{PRO}} + 407,42$	0,9980	11,8	35,7	20,4 ^b
TER	$A = 157,26C_{\text{TER}} - 1396,97$	0,9864	21,2	64,1	20,6 ^b

FONTE: A autora (2021).

LEGENDA: Faixa de trabalho utilizada: $50,0$ - $500 \mu\text{g L}^{-1}$; a e b correspondem às concentrações de $50,0$ e $75,0 \mu\text{g L}^{-1}$, A = área de pico; C = concentração ($\mu\text{g L}^{-1}$).

Os valores de LOD e LOQ foram calculados de acordo com a ANVISA (2016) a partir das expressões 3 e 4. Em que s é a estimativa do desvio padrão do das amostras em branco (em triplicata) e S é o coeficiente angular da curva.

$$\text{LOD} = \frac{3,3 \cdot s}{S} \quad (3) \quad \text{LOQ} = \frac{10 \cdot s}{S} \quad (4)$$

De modo geral, os valores de LOD e LOQ observados foram satisfatórios, embora para os herbicidas PRT e TER foram constatados valores de LOQ relativamente altos e acima do primeiro ponto da curva, o que poderia ser explicado pela menor intensidade dos picos desses analitos. Já quanto à sensibilidade da calibração, a maior sensibilidade observada foi para AM e a menor para AT, que apresentou valor bem menor quando comparado aos outros compostos.

Com base nas curvas analíticas obtidas, foram iniciados os estudos de sorção dos herbicidas triazínicos nas fases sorventes previamente caracterizadas.

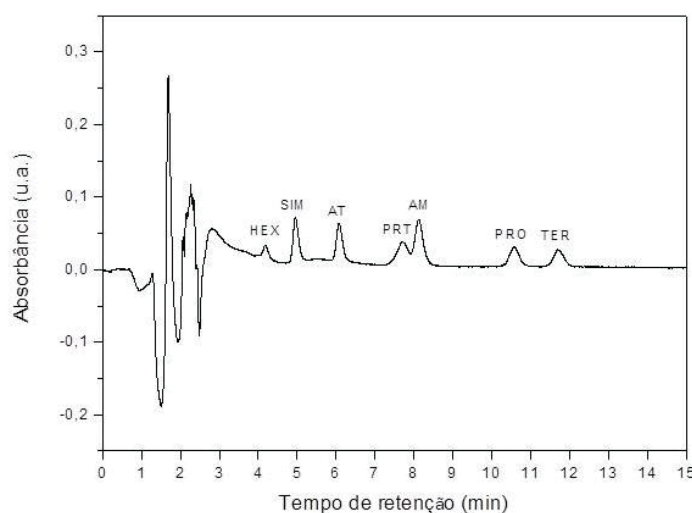
5.3 ENSAIOS DE SORÇÃO DAS TRIAZINAS PELOS MATERIAIS MAGNÉTICOS

5.3.1 A influência da força iônica

Inicialmente, foram realizados testes de sorção, com parâmetros fixos, apenas para verificar o potencial dos materiais sintetizados como sorventes para os herbicidas triazínicos. Tais experimentos foram feitos em triplicata e logo em seguida, foi testada a possibilidade da adição de NaCl levando-se em consideração a possibilidade de ocorrer o efeito de *salting out*.

No entanto, constatou-se que na presença de NaCl 25% (m v⁻¹) foram observados picos referentes ao volume morto muito intensos quando comparados aos analitos, chegando-se ao ponto de muitas vezes não ser possível identificar os picos dos mesmos, o que pode ser observado na FIGURA 18. Além disso, os analitos entre AM e TER apresentaram tempos de retenção cerca de 1 min menores quando comparados às corridas sem NaCl, fazendo com que PRT e AM passassem a coeluir.

FIGURA 18 – CROMATOGRAMAS DOS EXTRATOS AQUOSOS PÓS SORÇÃO DAS TRIAZINAS PELOS MATERIAIS MAGNÉTICOS NA PRESENÇA DE NaCl 25,0% COM O PRT INCLUÍDO



FONTE: A autora (2021).

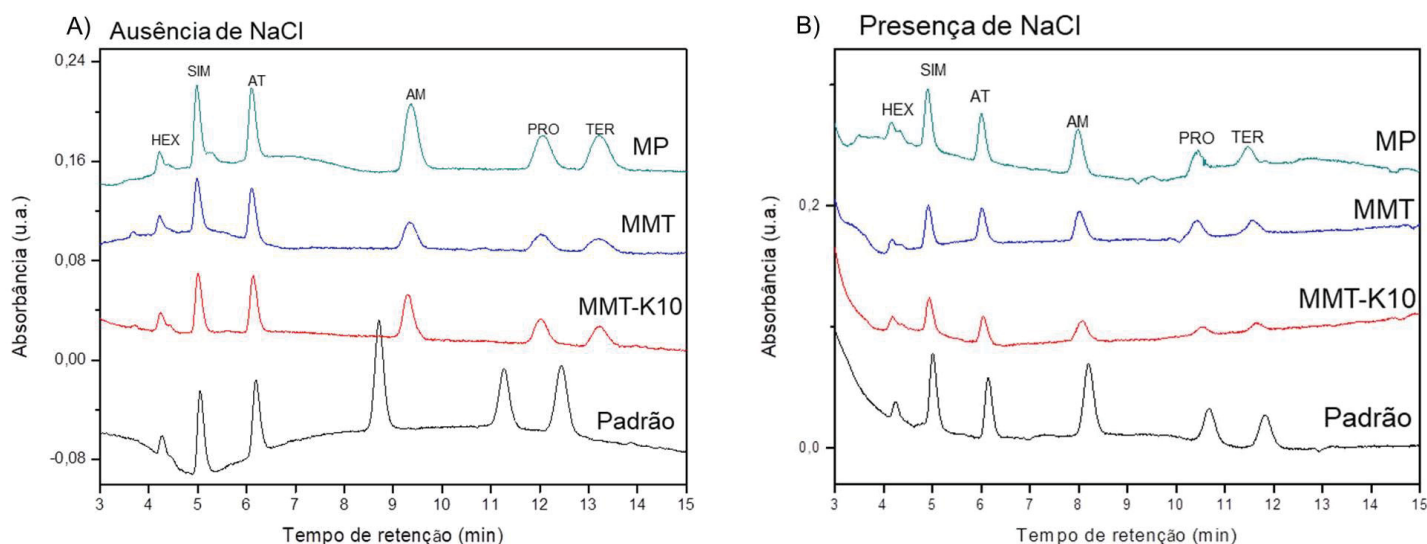
LEGENDA: Eluição isocrática com ACN:água (60:40 v v⁻¹) e vazão de 1,0 mL min⁻¹; $\lambda = 220$ nm; volume de injeção = 20 μ L; concentração dos analitos = 500 μ g L⁻¹.

Em colunas de sílica ligada à fase C_{18} , podem restar grupos silanóis residuais ácidos disponíveis para interagir com os analitos em uma corrida cromatográfica. Dessa forma, bases fracas, como as triazinas, podem interagir com esses grupos silanóis e ficar mais tempo retidas na fase estacionária. Com a adição de NaCl às soluções contendo as triazinas, os íons de Na^+ podem estar interagindo eletrostaticamente com os silanóis ácidos no lugar dos herbicidas, fazendo com que fiquem menos tempo retidos na coluna (MÉNDEZ et al., 2003).

Dessa maneira, os cromatogramas apresentados para a determinação da área de pico dos analitos tiveram seus eixos ajustados e os primeiros 3 minutos de cada corrida cortados, permitindo assim que os picos pudessem ser facilmente integrados. Além disso, o PRT foi desconsiderado na continuidade dos estudos posteriores devido à coeluição com a AM, que possui uso mais relevante no Brasil.

Os cromatogramas da fase aquosa após a realização da sorção, além de um padrão contendo as triazinas na concentração de $500 \mu g L^{-1}$, como critério de comparação, estão dispostos na FIGURA 19.

FIGURA 19 – CROMATOGRAMAS DOS EXTRATOS AQUOSOS PÓS SORÇÃO DAS TRIAZINAS PELOS MATERIAIS MAGNÉTICOS NA AUSÊNCIA (A) E PRESENÇA (B) DE NaCl APÓS A EXCLUSÃO DO PRT



FONTE: A autora (2021).

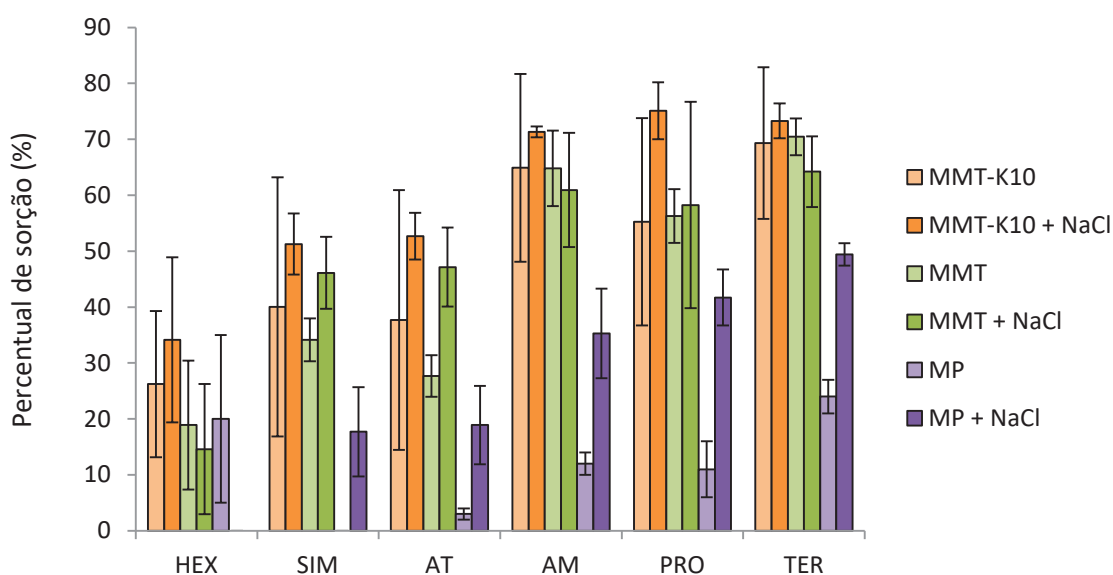
LEGENDA: Eluição isocrática com ACN:água ($60:40 v v^{-1}$) e vazão de $1,0 mL min^{-1}$; $\lambda = 220 nm$; volume de injeção = $20 \mu L$; concentração dos analitos = $500 \mu g L^{-1}$.

A partir dos cromatogramas apresentados, pode-se observar que na ausência de NaCl os picos da AM até TER estão com tempos de retenção cerca de

1 a 2 minutos mais baixos para a solução padrão, o que acabou não se repetindo nos cromatogramas com os sorventes, podendo ter ocorrido devido a uma variação momentânea na pressão do equipamento e consequentemente da vazão da fase móvel. Nas duas Figuras para MMT e MMT-K10, foi verificada uma considerável diminuição de área de pico para a maior parte dos compostos em relação à solução padrão, o que indica a interação das triazinas com as fases sorventes sua retirada da fase aquosa. Como a intensidade dos picos está relacionada à concentração dos analitos na fase analisada, uma diminuição da intensidade implica em uma menor concentração do analito, já que o mesmo encontra-se sorvido pelas MT.

A partir das triplicatas e comparação das áreas de pico dos analitos das corridas com e sem os sorventes, foram então obtidos os percentuais de sorção apresentados na FIGURA 20.

FIGURA 20 – PERCENTUAIS DE SORÇÃO DOS ANALITOS PELOS MATERIAIS MAGNÉTICOS REALIZADOS EM TRIPLICATA



FONTE: A autora (2021).

LEGENDA: Massa das fases sorventes = 25 mg; volume de solução = 5,00 mL; tempo de contato = 60 min; concentração dos analitos = 500 $\mu\text{g L}^{-1}$; solução de NaCl 25,0% (m v^{-1}).

Os valores de sorção para a MMT-K10 foram os maiores, aproximadamente entre 35 e 75% da concentração inicial dos herbicidas, seguidos da MMT e os menores valores foram da MP. Essa sorção significativa na presença da MMT-K10 seria esperada, visto que em trabalhos anteriores do Grupo de Pesquisa, essa fase sorvente demonstrou uma interação bastante relevante com triazinas (ZARPON et

al., 2006; REZENDE et al., 2013; BOHONE et al., 2020). Alguns estudos da literatura também demonstraram sorção significativa de triazinas por outras montmorilonitas (GARDI; NIR; MISHAEL, 2015; SHATTAR; ZAKARIA; FOO, 2017), embora tais aplicações tenham sido voltadas para uso como sorventes em estudos ambientais.

É esperado que as triazinas interajam com os grupos OH^- das MT a partir de interações eletrostáticas e ligações de hidrogênio. Além disso, os analitos também seriam sorvidos pela PANI recobrindo as fases de MT, que além das interações já citadas, também seria susceptível a interações do tipo $\pi-\pi$ com os anéis aromáticos das triazinas (MU et al., 2016).

As soluções contendo NaCl apresentaram valores de sorção mais elevados quando comparados aos valores obtidos para as soluções na ausência do sal, com exceção de alguns analitos na MMT em que o desvio padrão foi considerável (valor máximo de 18% para a PRO nesse sorvente). Isso é indicativo da ocorrência do efeito *salting out*, como é relatado em alguns trabalhos da literatura para estudos de extração de diferentes analitos empregando estratégias analíticas baseadas em SPE (BOHONE et al., 2020; NIU et al., 2020), especialmente para os compostos mais polares. Foi perceptível que os analitos com menor polaridade (AM, PRO e TER) foram sorvidos de forma mais significativa em comparação aos demais, tanto na presença como na ausência de NaCl, não sendo observada uma diferença significativa na sorção com a adição de NaCl.

O efeito de *salting out* estaria então diminuindo a solubilidade das triazinas em água e aumentando a sorção das mesmas pelos sorventes. Isso ocorre, pois os ânions do sal aumentam o efeito hidrofóbico do soluto, permitindo com que sejam formados agregados, de modo a deixarem a solução aquosa com a consequente tendência de migração para a fase sólida (HYDE et al., 2017).

No geral, os valores de desvio padrão para os compostos foram aceitáveis, embora para a hexazinona foram bastante significativos, pois como pode ser observado pelos cromatogramas da FIGURA 19, os picos apresentaram forte influência da linha de base. Os desvios correspondentes à MMT-K10 também foram relativamente elevados, pois uma das replicatas apresentou valores de área do pico bem abaixo das demais. No entanto, tais desvios não foram observados nas etapas de otimização da sorção.

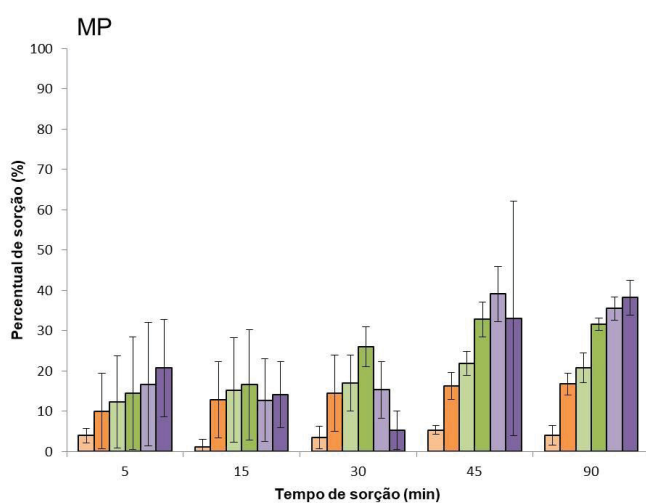
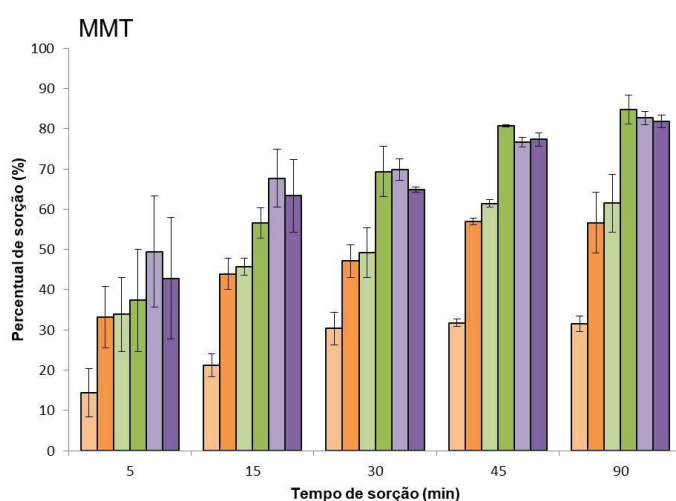
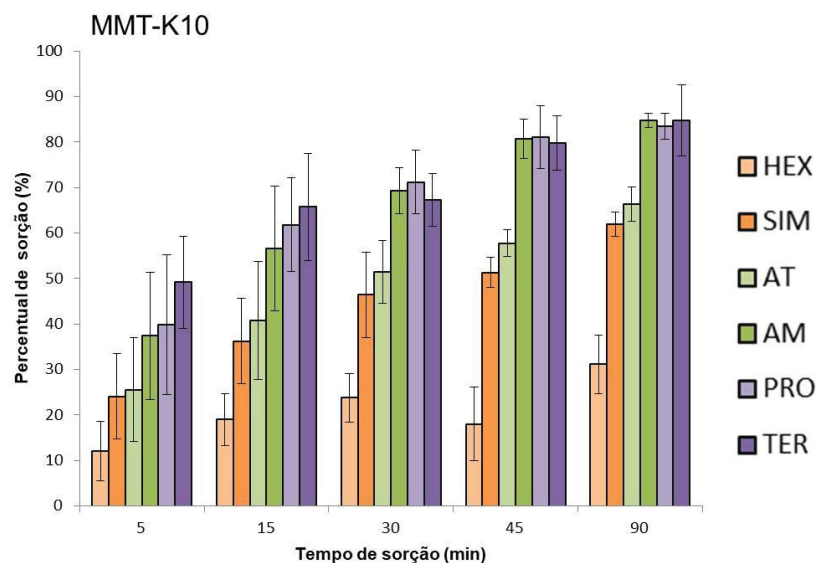
Já no caso da MP, alguns valores não estão representados na FIGURA 20, pois as áreas dos picos obtidas foram maiores que na solução apenas com os padrões. Isso pode ter ocorrido, já que tais analitos nos experimentos preliminares praticamente não apresentaram sorção pela MP, o que novamente sugere que a MT ou MTK-10 teve um papel fundamental no processo sortivo das triazinas na composição com as partículas magnéticas.

Levando-se em consideração os resultados obtidos, é indicativo que a MMT e MMT-K10 apresentaram um desempenho bastante satisfatório, e que o uso de NaCl contribuiu com um aumento significativo do potencial de sorção dos materiais magnéticos sintetizados pelos herbicidas da classe das triazinas. Sendo assim, foram então realizados os testes de otimização do processo de sorção.

5.3.2 Otimização do tempo de contato com o sorvente

Inicialmente os experimentos foram conduzidos sob o tempo de contato de 60 minutos. Com o objetivo de potencialmente diminuir o tempo total do processo de extração, o primeiro parâmetro avaliado foi o tempo de contato dos analitos com os sorventes. Os tempos estudados foram de 5, 15, 30, 45 e 90 min, sendo os gráficos da porcentagem de sorção dos analitos apresentados na FIGURA 21.

FIGURA 21 – PERCENTUAIS DE SORÇÃO DAS TRIAZINAS PELOS MATERIAIS MAGNÉTICOS COM TEMPOS DE CONTATO DE 5, 15, 30, 45 E 90 min



FONTE: A autora (2022).

LEGENDA: Massa das fases sorventes = 25 mg; volume de solução = 5,00 mL; concentração dos analitos = 500 $\mu\text{g L}^{-1}$; solução de NaCl 25,0% (m v^{-1}); $n = 3$.

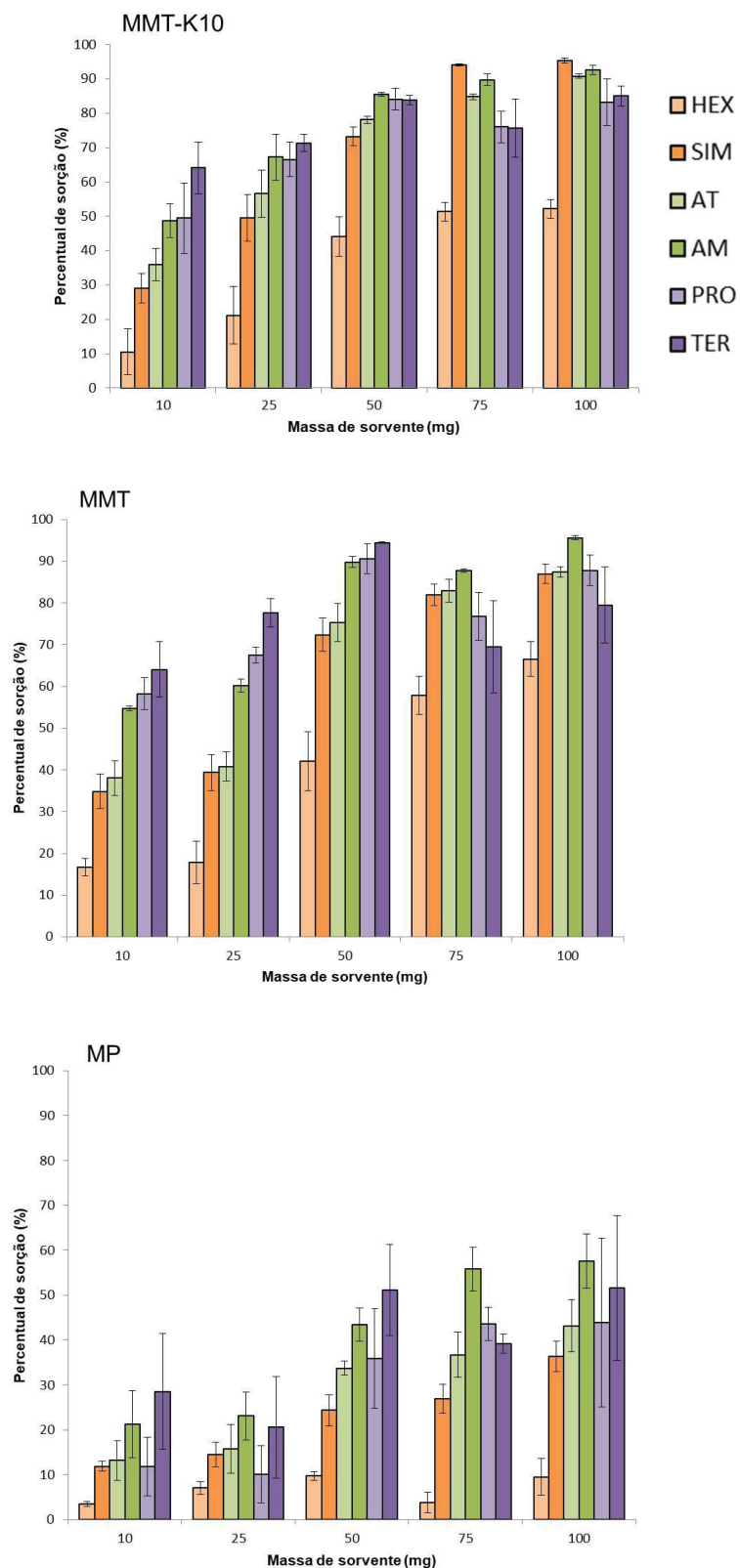
Com base na Figura 21, cabe salientar que foi observada a mesma tendência conforme comentado anteriormente, ou seja, os analitos com menores valores de polaridade foram sorvidos em maiores quantidades, provavelmente em virtude do efeito do NaCl auxiliar na repulsão das moléculas de tais compostos do meio aquoso. Em relação às fases sorventes de MT, os menores valores de sorção foram observados para a HEX de 32% com a MMT e 18% com a MMT-K10 para 45 min. Considerando-se as interações envolvidas no processo de sorção, a baixa extração da MP para todos os analitos, não passando dos 60%, já era esperada.

No geral, quanto maior o tempo de contato com o sorvente maior foi a extração dos analitos, já que as triazinas teriam tempo suficiente para entrar em equilíbrio com os sorventes. O tempo de 90 min apresentou os melhores resultados de sorção, no entanto, esse ganho demonstrado não foi considerado suficiente para justificar o aumento do tempo de sorção para 90 min. Como a aparente situação de equilíbrio foi atingida em minutos, pode-se sugerir que as triazinas estão sendo sorvidas na forma de moléculas neutras por ligações de hidrogênio e forças de van der Waals (BARRIUSO et al., 1994; ZARPON et al., 2006; BOHONE et al., 2020). A partir dos gráficos obtidos, o tempo de sorção escolhido como ideal para a continuidade do estudo foi de 45 min, proporcionando a sorção de até 79% para a AM com a MMT e de até 81% para a AM e PRO com a MMT-K10. De modo geral, pode-se considerar que os percentuais de sorção obtidos para os analitos, com exceção da hexazinona, foram bastante atrativos e sugerem a possibilidade de aplicação das duas fases contendo o argilomineral como promissores materiais para o emprego por SPE dispersiva.

5.3.3 Otimização da massa de sorvente

Com o tempo de contato definido em 45 min, o próximo passo foi a otimização da massa de sorvente utilizada, sendo testados 10, 25, 50, 75 e 100 mg das fases sorventes. Os gráficos referentes ao percentual de sorção das triazinas estão apresentados na FIGURA 22.

FIGURA 22 – PERCENTUAIS DE SORÇÃO DAS TRIAZINAS PELOS MATERIAIS MAGNÉTICOS COM MASSAS DE SORVENTE DE 10, 25, 50, 75 E 100 mg



FONTE: A autora (2022).

LEGENDA: Tempo de contato = 45 min; volume de solução = 5,00 mL; concentração dos analitos = $500 \mu\text{g L}^{-1}$; solução de NaCl 25,0% (m v^{-1}); $n = 3$.

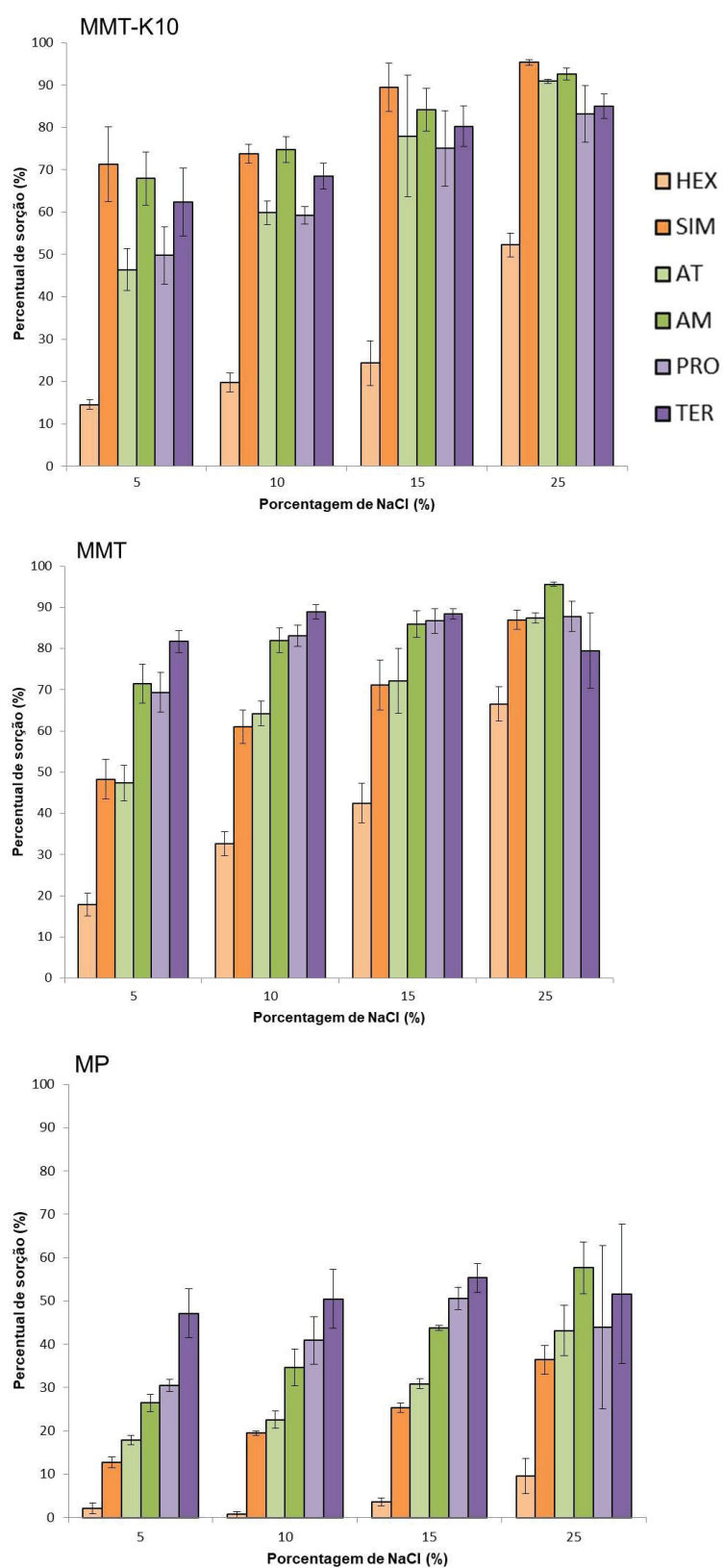
De acordo com o estudo da influência da massa dos sorventes (FIGURA 22), com base no emprego da maior massa de fase sorvente (100 mg), valores de até 96% de sorção foram obtidos para AM com a MMT e de até 95% para SIM com a MMT-K10. Cabe destacar que foi obtido o valor de 67% de sorção para a hexazinona, usando a MMT, o que denota um significativo ganho em relação ao estudo anterior (FIGURA 21), mesmo para esse composto de maior polaridade ($\log K_{OW}$ 1,17). Novamente, a MP foi usada como parâmetro de comparação, não apresentando sorções maiores que 60% para nenhum dos analitos.

Isso sugere que para a concentração utilizada, uma massa de 100 mg de sorvente foi suficiente para a sorção das triazinas propostas. A confirmação poderia ser feita com a realização de mais uma triplicata com uma massa maior de sorvente e verificando-se o aumento ou não da sorção. No entanto, uma massa maior de material acarretaria em um gasto considerável de sorvente para um possível aumento não significativo de sorção. Além disso, considerando-se a utilização de 5,00 mL de solução de triazinas, um maior volume de fase sorvente poderia ocasionar uma aderência das fases nas laterais do tubo, dificultando o contato com a solução e a difusão dos analitos para o sorvente. A partir dos gráficos de sorção, pode-se inferir que a massa de sorvente de 100 mg foi aquela que proporcionou a maior extração dos analitos, sendo adotada para as próximas etapas.

5.3.4 Otimização da força iônica

Como já foi estabelecido na seção 5.2.1, a força iônica tem um papel relevante na sorção das triazinas pelos materiais magnéticos. Sendo assim, com o intuito de verificar a influência da concentração de NaCl, além de sua simples presença ou ausência, foram também avaliadas as concentrações de 5,0, 10,0 e 15,0% de NaCl ($m \cdot v^{-1}$) no estudo, visando um possível uso de menores concentrações de NaCl. Os resultados destes experimentos estão apresentados na FIGURA 23.

FIGURA 23 – PERCENTUAIS DE SORÇÃO DAS TRIAZINAS PELOS MATERIAIS MAGNÉTICOS COM CONCENTRAÇÕES DE NaCl DE 5,0, 10,0, 15,0 E 25,0% (m v⁻¹)



FONTE: A autora (2022).

LEGENDA: Massa dos argilominerais = 100 mg; tempo de contato = 45 min; volume de solução = 5,00 mL; concentração dos analitos = 500 µg L⁻¹; $n = 3$.

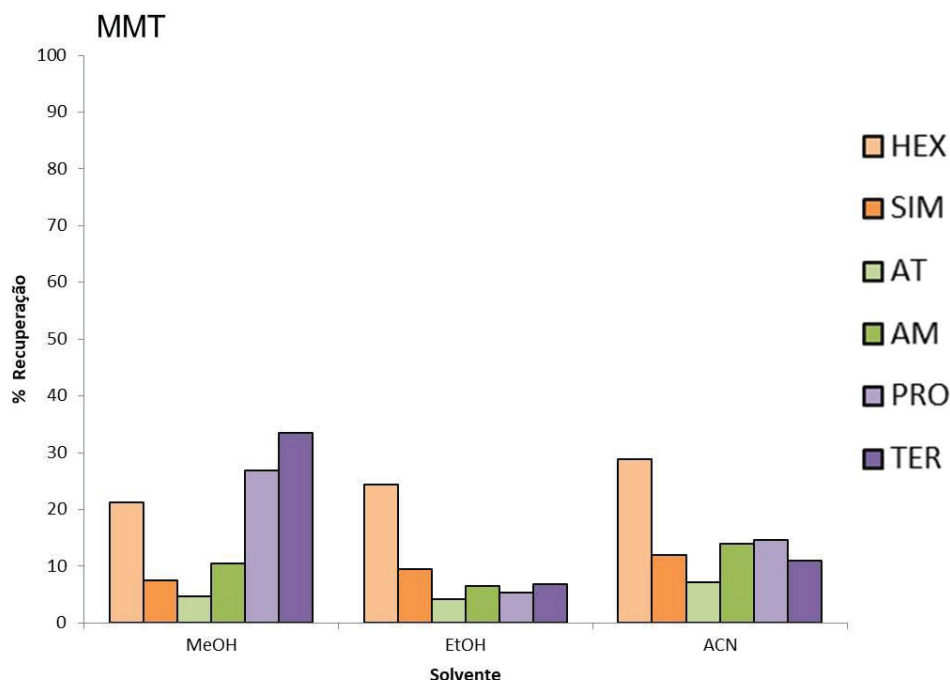
Com o aumento gradual da força iônica do meio, foi constatado um aumento na sorção principalmente das triazinas mais polares, como a HEX passando de 15% para 52% com a MMT-K10 e de 18 a 67% com a MMT. No entanto, também pôde ser observado que a sorção da TER caiu levemente de 88% para 80% entre as concentrações de 15% e 25% com a MMT. Tal diminuição pode ter ocorrido devido à competição entre os íons Na^+ em excesso na solução e o analito pelos sítios de sorção do material (BATISTA et al., 2021), ou entre as próprias triazinas mais polares que acabaram sendo mais sorvidas. Dessa forma, a concentração de NaCl 25,0% (m v^{-1}) foi definida como a ideal para a continuidade dos experimentos.

Os resultados de sorção da MP indicaram que o compósito PANI/ Fe_3O_4 por si só tem a capacidade de sorver os herbicidas triazínicos, principalmente os mais apolares devido às interações com a PANI. Entretanto, fica evidente o papel crucial da MT nos processos de sorção com a sua ampla área superficial e consequentemente abundância de sítios para interação, em especial para as triazinas mais polares e que possuem menos afinidade com a PANI.

5.4 ENSAIOS DE DESSORÇÃO DAS TRIAZINAS PELOS MATERIAIS MAGNÉTICOS

Com os parâmetros da etapa de sorção otimizados, em seguida foram realizados experimentos iniciais para a escolha do melhor solvente de dessorção para as triazinas. Inicialmente foram realizados experimentos preliminares com 500 μL de MeOH, EtOH e ACN como solventes, sendo os mesmos volatilizados e o extrato reconstituído com 1,00 mL de ACN: H_2O (60:40 v v^{-1}), a mesma proporção de solvente da fase móvel. Como até o momento as MT apresentaram características bastante similares em relação à sorção das triazinas, os experimentos iniciais foram realizados apenas com a MMT. Os resultados obtidos podem ser observados na FIGURA 24.

FIGURA 24 – PERCENTUAIS DE RECUPERAÇÃO DAS TRIAZINAS DA MMT COM OS SOLVENTES MeOH, EtOH E ACN

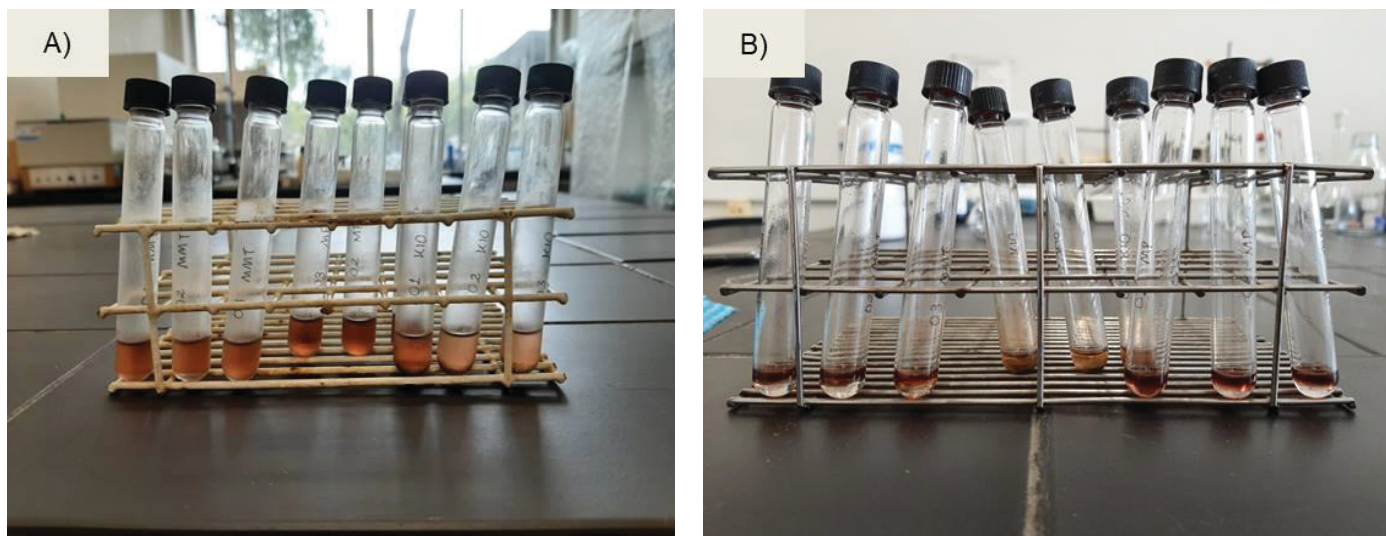


FONTE: A autora (2022).

LEGENDA: Volume de solvente de dessorção = 500 μ L; tempo de agitação = 1 min; número de ciclos de dessorção = 3.

A partir do gráfico de percentual de recuperação dos analitos após a etapa de dessorção mostrado na FIGURA 24, pode-se constatar que o melhor solvente de dessorção foi o MeOH, com recuperações de até 34% para a TER. Os valores de recuperação foram calculados em relação às massas dos analitos sorvidos pelos materiais. Poderia ser sugerido que os valores de dessorção foram baixos devido a interações irreversíveis das triazinas com as MT no espaço de tempo dos experimentos (ABATE; MASINI, 2005a; ZARPON et al., 2006). Além disso, foi verificado que ao se reconstituir os analitos com ACN:H₂O após a volatilização dos solventes de dessorção, foi formada uma mistura com duas fases distintas com uma cor avermelhada, como apresentado na FIGURA 25.

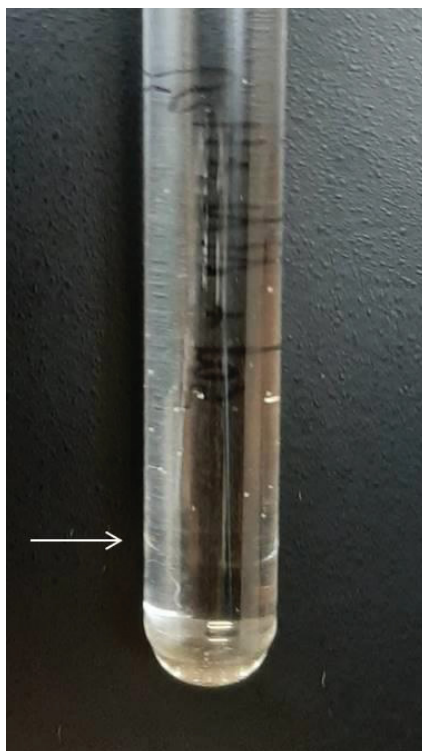
FIGURA 25 – ANALITOS APÓS A DESSORÇÃO COM OS SOLVENTES (A) E APÓS SEREM RECONSTITUÍDOS COM A FASE MÓVEL (B)



FONTE: A autora (2022).

Os resultados mostrados na FIGURA 24 foram obtidos a partir da injeção da fase aquosa (mais densa) formada após a reconstituição dos analitos. A formação das duas fases, que pode ser observada na FIGURA 25, foi inicialmente atribuída à possível presença de anilina que não reagiu nas soluções, principalmente devido à cor acastanhada e aspecto oleoso da fase superior. Entretanto, testes feitos com a mistura da solução aquosa contendo as triazinas e sal com ACN, já é possível observar a formação de um sistema bifásico em decorrência do efeito de *salting out*, como apresentado na FIGURA 26. Dessa forma, pode-se sugerir que o baixo percentual de dessorção pode ter ocorrido devido à partição das triazinas entre a fase aquosa e a fase orgânica formada.

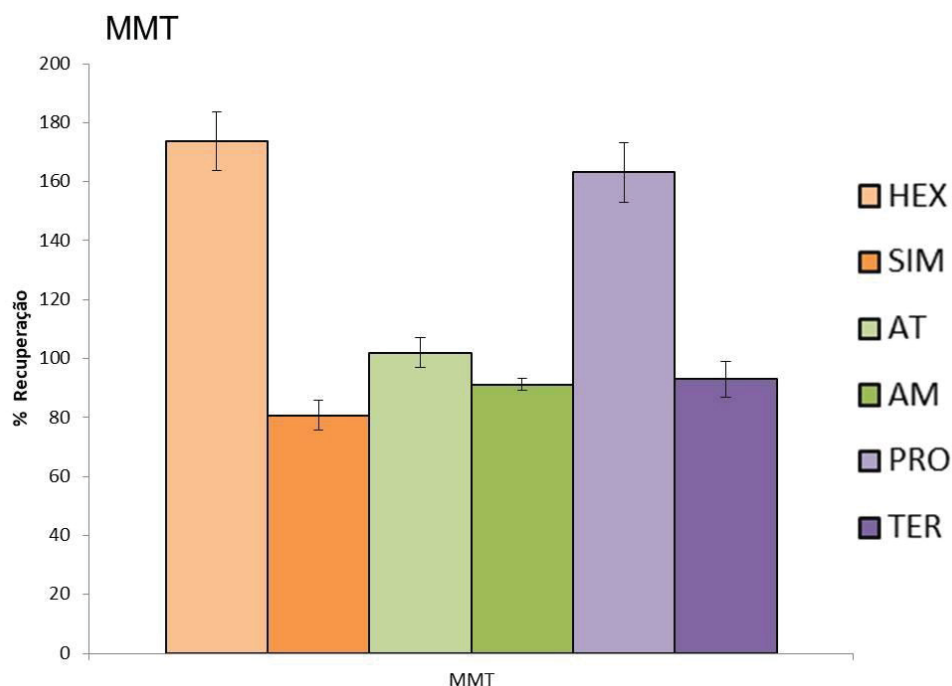
FIGURA 26 – EVIDÊNCIA DE SEPARAÇÃO EM DUAS FASES DE UM SISTEMA CONTENDO AS TRIAZINAS EM UMA SOLUÇÃO AQUOSA COM NaCl 25,0% (m v⁻¹) E ACN



FONTE: A autora (2022).

Para tentar contornar o problema, a etapa de volatilização foi abandonada, sendo injetado o solvente de dessorção contendo os analitos após a filtração com uma membrana de PTFE. O solvente escolhido foi o MeOH, com um volume de 300 μL , 5 min de agitação e três ciclos de dessorção. Os resultados de recuperação para tais experimentos realizados em triplicata estão dispostos na FIGURA 27.

FIGURA 27 – PERCENTUAIS DE DESSORÇÃO DAS TRIAZINAS DA MMT COM MeOH SEM A VOLATILIZAÇÃO DO SOLVENTE

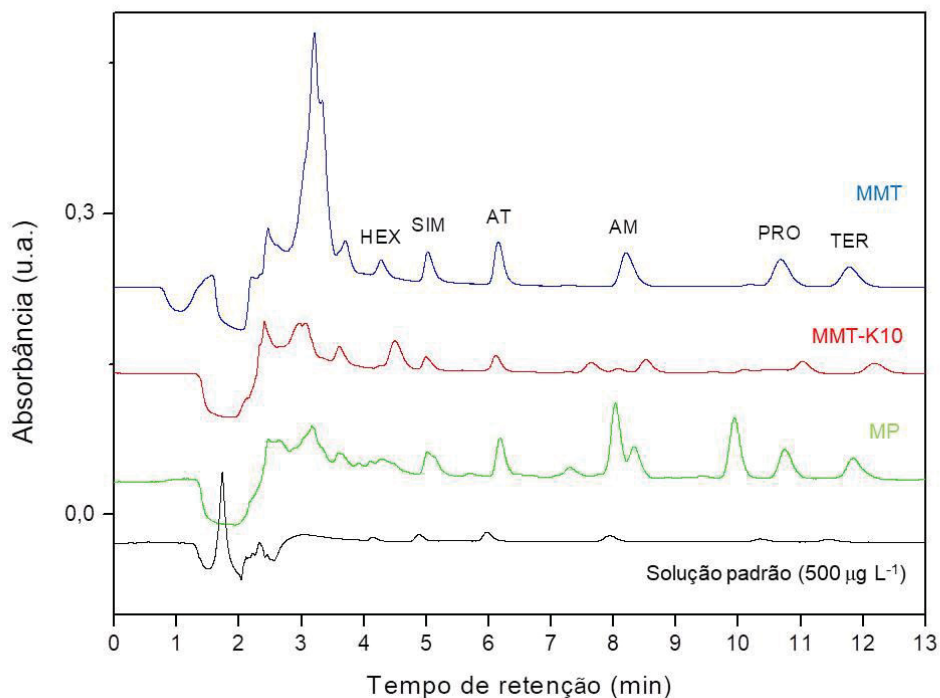


FONTE: A autora (2022).

LEGENDA: Volume de solvente de dessorção = 300 μ L; tempo de agitação = 5 min; número de ciclos de dessorção = 3.

Usando a MMT como sorvente, foram encontrados percentuais de recuperação bastante satisfatórios, entre 81% e 102% para SIM e AT, respectivamente, com exceção para a HEX e PRO que apresentaram resultados superiores a 100%. Já os valores de RSD obtidos ficaram entre 1,8% para AM e 6,9% para TER, com valor de EF teórico de 5,5 vezes e EF real de 4,2 vezes para a AM até 5,3 vezes para a AT, desconsiderando-se os valores considerados anômalos para HEX e PRO. Foi possível calcular os percentuais de recuperação apenas para a MMT, pois os cromatogramas da MMT-K10 e MP apresentaram uma gama de picos desconhecidos e coeluições, dificultando a atribuição dos picos referentes às triazinas, como pode ser observado na FIGURA 28.

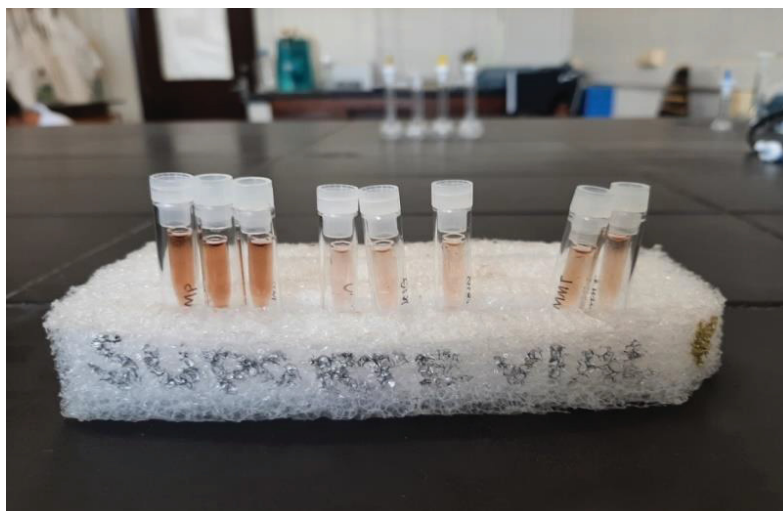
FIGURA 28 – COMPARAÇÃO DOS CROMATOGRAMAS DE DESSORÇÃO DA MMT, MMT-K10, MP E DA SOLUÇÃO PADRÃO ($500 \mu\text{g L}^{-1}$)



FONTE: A autora (2022).

Isso pode ter ocorrido devido à presença de anilina que não reagiu ou subprodutos da reação de polimerização nas soluções injetadas no LC, o que foi evidenciado pela coloração das soluções presentes nos *vials* mostrados na FIGURA 29.

FIGURA 29 – EXTRATOS APÓS A ETAPA DE DESSORÇÃO PRONTOS PARA A INJEÇÃO NO LC-DAD



FONTE: A autora (2022).

Já a possibilidade de integração dos picos das triazinas sem a presença de interferentes, apesar dos *vials* da MMT também apresentarem coloração acastanhada, pode estar atrelada ao menor ataque do solvente utilizado ao material magnético. Em comparação à MMT-K10 quase totalmente esfoliada e à MP, a intercalação da PANI/Fe₃O₄ na MMT pode ter protegido o compósito e fazendo com que menos interferentes fossem arrastados na etapa de dessorção.

Em suma, considerando os percentuais máximos de sorção e de recuperação de cada uma das triazinas em meio aquoso na presença de NaCl 25,0% (m v⁻¹), pode-se inferir que os valores foram razoáveis em comparação com outras fases sorventes por diferentes estratégias de extração, conforme pode ser observado na TABELA 5.

TABELA 5 – COMPARAÇÃO DE ALGUMAS ESTRATÉGIAS DE EXTRAÇÃO DE TRIAZINAS

Analitos	Sorvente / Técnica	Matriz	Tempo de sorção (min)	Massa de sorvente (mg)	Sorção (%)	Recuperação (%)	Fonte
SIM, AT e AM	MT tratada com KCl / d-SPE	Solução padrão	30	50	56-87	- ^a	RESENDE, PERALTA-ZAMORA e ABATE (2011)
SIM, AT e AM	Cartucho Oasis HBL (50 mg, 3 mL) / SPE	Solução padrão	- ^a	60	- ^a	107-111	KUNENE e MAHLAMBI (2019)
SIM, AT, AM e PRO	Compósito de nanotubos de carbono de paredes múltiplas@Fe ₃ O ₄ @resina de impressão molecular / MSPE	Amostras de águas naturais	10	50	- ^a	89-98	ZHOU et al. (2018)
AT e PRO	Compósito de carvão ativado-OFX 0309 magnético / MSPE	Amostras de leite e arroz	4	15	- ^a	81-109	Mohd et al. (2019)
SIM, AT e PRO	Disco de Teflon preenchido com C ₁₈ / RDSE (extração em fase sólida com disco rotatório)	Solução padrão	60	25	- ^a	83-112	VELASCO et al. (2021)
AT e AM	Compósito de Tris(4-aminofenil)amina-2, 4, 6-triformil floroglucinol@óxido de grafeno magnético / MSPE	Amostras de frutas e vegetais	9	12	- ^a	73-101	Li et al. (2022)
HEX, SIM, AT, AM, PRO e TER	MMT / MSPE	Solução padrão	45	100	67-96	81-102	A autora (2022)

LEGENDA: Só foram considerados os valores de sorção e recuperação para os mesmos analitos utilizados pela autora; a = valores não mencionados.

Considerando-se que o método de extração proposto neste trabalho não depende de fases comerciais, que podem ser custosas, ou de reagentes e sínteses pouco ambientalmente amigáveis, os resultados de recuperação obtidos foram bastante satisfatórios. Comparado a outros métodos dispersivos, também não é necessária uma etapa de filtração para a separação das fases sorventes, já em

relação aos outros trabalhos de MSPE citados, a síntese do material proposto é relativamente fácil. Além disso, recuperações próximas a 80% foram observadas até mesmo para os analitos mais polares utilizados.

Apesar disso, a etapa de dessorção e sua otimização ainda permanecem um desafio para algumas das fases, com base na aparente sensibilidade dos materiais sintetizados frente aos solventes orgânicos.

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

A síntese de materiais magnéticos utilizando-se diferentes fases sorventes de MT a partir da polimerização oxidativa de PANI empregando-se $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ como agente oxidante com posterior coprecipitação na presença de base foi bem sucedida. As caracterizações por XDR, SEM, SEM-EDS, TEM, análise elementar e FTIR, confirmaram a síntese do compósito e sua estrutura química e morfológica, com a MMT apresentando tanto a intercalação quanto a esfoliação do material, enquanto a MMT-K10 mostrou-se majoritariamente esfoliada.

De modo geral, os resultados obtidos para as diferentes triazinas, sugerem a possibilidade de utilização das fases sorventes pela técnica de MSPE, em decorrência dos atrativos percentuais de sorção observados em meio de NaCl. Todos os herbicidas triazínicos foram sorvidos acima de 80% com exceção da HEX, que foi o analito mais polar utilizado, porém ainda assim apresentou um percentual de sorção de 67%, configurando um resultado bastante favorável. As interações mais relevantes entre os sorventes e as triazinas provavelmente são de ligações de hidrogênio e interações fracas de van der Waals.

Já a etapa de dessorção ainda precisa ser mais bem investigada, já que inúmeros interferentes são arrastados dos sorventes pelos solventes orgânicos utilizados, sendo que a MMT-K10 e a MP demonstraram ser mais susceptíveis a tais ataques devido à exposição das partículas de PANI/ Fe_3O_4 em suas superfícies. Apesar disso, para a MMT foi possível obter recuperações de até 102% para a AT e valores de EF de até 5,3 vezes para a o mesmo herbicida.

No entanto, valores considerados anômalos foram encontrados para HEX e PRO, indicando a necessidade da realização de mais replicatas para confirmar tais resultados. Também poderiam ser posteriormente realizados experimentos utilizando um planejamento fatorial para verificar se os diferentes parâmetros influenciam ens nos outros.

Caso o obstáculo da dessorção seja superado, a potencialidade de sorção dos materiais poderia ser avaliada para outros CEC, como fármacos ou hormônios. Além disso, poderiam ser realizados testes de reutilização dos sorventes, já que eles são facilmente separáveis do meio aquoso com o auxílio de ímãs. Isso permitiria o desenvolvimento de métodos analíticos de baixo custo e com sorventes de síntese simples para a quantificação de diferentes CEC em matrizes aquosas.

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 and 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 the Brazilian Chemical Society**, v. 16, p. 936-943, 2005b.

ALASTAIR, M.; ANDREW, H.; PASCALINE, P.; MARK, E.; PETE, W. Alkali activation behaviour of um-calcined montmorillonite and illite clay minerals. **Applied Clay Science**, v. 166, p. 250-261, 2018.

ALDERTON, D. X-Ray Diffraction (XRD). In: **Encyclopedia of Geology (Second Edition)**. Elsevier, 2021. p. 520-531.

ALI, N.; RIEAD, M. H.; BILAL, M.; YANG, Y.; KHAN, A.; ALI, F.; KARIM, S.; ZHOU, C.; WENJIE, Y.; SHER, F.; IQBAL, H. M. N. Adsorptive remediation of environmental pollutants using magnetic hybrid materials as platform adsorbents. **Chemosphere**, v. 284, 131279, 2021.

ÁLVAREZ-RUIZ, R.; PICÓ, Y. Analysis of emerging and related pollutants in aquatic biota. **Trends in Environmental Analytical Chemistry**, v. 25, e00082, 2020.

AMADORI, M. F.; CORDEIRO, G. A.; REBOUÇAS, C. C.; PERALTA-ZAMORA, P. G.; GRASSI, M. T.; ABATE, G. Extraction Method for the Determination of Atrazine, Deethylatrazine, and Deisopropylatrazine in Agricultural Soil Using Factorial Design. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 24, p. 483-491, 2013.

AMADORI, M. F.; RODRIGUES, M. B.; REBOUÇAS, C. C.; PERALTA-ZAMORA, P. G.; GRASSI, M. T.; ABATE, G. Behavior of Atrazine and Its Degradation Products Deethylatrazine and Deisopropylatrazine in Oxisol Samples. **Water, Air and Soil Pollution**, v. 227, p. 1-13, 2016.

ANDRADE, V. S. C. de.; MATTOS, M. C. S. de. A abordagem telescópica como ferramenta da química verde. **Química Nova**, v. 44, p. 912-918, 2021.

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.

ANVISA. **Consulta Pública nº 129, de 12 de fevereiro de 2016**. Diário Oficial da União, 2016.

ANVISA. **Monografias de agrotóxicos**. Disponível em: <<https://www.gov.br/anvisa/pt->

br/setorregulado/regularizacao/agrotoxicos/monografias>.
Fevereiro/2021.

Acesso em:

ANVISA. **Resolução da diretoria colegiada nº 294, de 29 de julho de 2019**. Diário Oficial da União, 2019.

ARIF, M.; LIU, G.; YOUSAF, B.; AHMED, R.; IRSHAD, S.; ASHRAF, A.; ZIA-UR-REHMAN, M.; RASHID, M. S. Synthesis, characteristics and mechanistic insight into the clays and clay minerals-biochar surface interactions for contaminants removal – A review. **Journal of Cleaner Production**, v. 310, 127548, 2021.

BARRIUSO, E.; LAIRD, D A.; KOSKINEN, W. C.; DOWDY, R. H. Atrazine desorption from smectites. **Soil Science of America Journal**, v. 58, p. 1632-1638, 1994.

BATISTA, L. F. A.; MIRA, P. S. de.; PRESBITERIS, R. J. B. De.; GRASSI, M. T.; SALATA, R. C.; MELO, V. F.; ABATE, G. Vermiculite modified with alkylammonium salts: characterization and sorption of ibuprofen and paracetamol. **Chemical Papers**, v. 75, p. 4199-4216, 2021.

BEE, S.; ABDULLAH, M. A A.; BEE, S.; SIN, L. T.; RAHMAT, A. R. Polymer nanocomposites based on silylated-montmorillonite: A review. **Progress in Polymer Science**, v. 85, p. 57-82, 2018.

BEE, S.; ABDULLAH, M. A A.; MAMAT, M.; BEE, S.; SIN, L. T.; HUI, D.; RAHMAT, A. R. Characterization of silylated modified clay nanoparticles and its functionality in PMMA. **Composites Part B: Engineering**, v. 110, p. 83-95, 2017.

BEKRI-ABBES, I; SRASRA, E. Green synthesis of polyaniline/clay/iron ternary nanocomposite by the one step solid state intercalation method. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 40, p. 543-549, 2015.

BIBI, I.; ICENHOWER, J.; NIAZI, N. K.; NAZ, T.; SHAHID, M.; BASHIR, S. Clay Minerals: Structure, Chemistry, and Significance in Contaminated Environments and Geological CO₂ Sequestration. In: **Environmental Materials and Waste**. Elsevier, 2016. p. 543-567.

BLOTNY, G. Recent applications of 2,4,6-trichloro-1,3,5-triazine and its derivatives in organic synthesis. **Tetrahedron**, v. 62, p. 9507-9522, 2006.

BOHONE, J. B.; WEBER, C.; SILVA, B. J. G. da.; MARTINS, E. C.; AMARAL, B. do.; GRASSI, M. T.; ZAMORA, P. G. P.; ABATE, G. Potentiality of Epoxy-Montmorillonite Composite for Stir-Bar Sorptive Extraction for Determination of Atrazine. **Brazilian Archives of Biology and Technology**, v. 63, e20190125, 2020.

BORAH, P.; KUMAR, M.; DEVI, P. **Abatement of Environmental Pollutants: Trends and strategies**. Netherlands: Elsevier, 2020. p. 67-79.

BRAUS, H.; MIDDLETON, F. M.; WALTON, G. Organic chemical compounds in raw and filtered surface waters. **Analytical Chemistry**, v. 23, n. 8, p. 1160-1164, 1951.

BRILLAS, E. Recent development of electrochemical advanced oxidation of herbicides. A review on its application to wastewater treatment and soil remediation. **Journal of Cleaner Production**, v. 290, 125841, 2021.

CALDAS, S. S.; GONÇALVES, F. F.; PRIMEL, E. G.; PRESTES, O. D.; MARTINS, M. L.; ZANELLA, R. Principais técnicas de preparo de amostra para a determinação de resíduos de agrotóxicos em água por cromatografia líquida com detecção por arranjo de diodos e por espectrometria de massas. **Química Nova**, v. 34, n. 9, p. 1604-1617, 2011.

CAMEL, V. Solid phase extraction of trace elements. **Spectrochimica Acta Part B**, v. 58, p. 1177-1233, 2003.

CAPEL, P. D.; SPEXET, A. H.; LARSON, S. J. Occurrence and Behavior of the Herbicide Prometon in the Hydrologic System. **Environmental Science & Technology**, v. 33, p. 674-680, 1999.

CARAZO-ROJAS, E.; PÉREZ-ROJAS, G.; PÉREZ-VILLANUEVA, M.; CHINCHILLA-SOTO, C.; CHIN-PAMPILLO, J. S.; AGUILAR-MORA, P.; ALPÍZAR-MARÍN, M.; MASÍS-MORA, M.; RODRÍGUEZ-RODRÍGUEZ, C. E.; VRYZAS, Z. Pesticide monitoring and ecotoxicological risk assessment in surface water bodies and sediments of a tropical agro-ecosystem. **Environmental Pollution**, v. 241, p. 800-809, 2018.

CESSNA, A. J. Nonbiological Degradation of Triazine Herbicides: Photolysis and Hydrolysis. In: **The Triazine Herbicides**. Elsevier, 2008, p. 329-353.

CHAUHAN, D. S.; QURAISHI, M. A.; WAN NIK, W. B.; SRIVASTAVA, V. Triazines as a potential class of corrosion inhibitors: Present scenario, challenges and future perspectives. **Journal of Molecular Liquids**, v. 321, 114747, 2021.

CHEN, J.; HONG, X.; ZHAO, Y.; XIA, Y.; LI, D.; ZHANG, Q. Preparation of flake-like polyaniline/montmorillonite nanocomposites and their application for removal of Cr(VI) ions in aqueous solution. **Journal of Materials Science**, v. 48, p. 7708-7717, 2013.

COELHO, A. C. V.; SANTOS, P. de. S.; SANTOS, H. de. S. Argilas especiais: argilas quimicamente modificadas – uma revisão. **Química Nova**, v. 30, p. 1282-1294, 2007.

COLLINS, C. H.; BRAGA, G. L.; BONATO, P. S. **Introdução a métodos cromatográficos**. 7. Ed. Campinas: Editora da UNICAMP, 1997.

CONAMA. **Resolução nº 357, de 17 de março de 2005**. Diário Oficial da União, 2005.

DICK, D. P.; MARTINAZZO, R.; KNICKER, H.; ALMEIDA, P. S. G. Matéria orgânica em quatro tipos de solos brasileiros: Composição química e sorção de atrazina. **Química Nova**, v. 33, p. 14-19, 2010.

DOLATTO, R. G.; MESSERSCHMIDT, I.; PEREIRA, B. F.; MARTINAZZO, R.; ABATE, G. Preconcentration of polar phenolic compounds from water samples and soil extract by liquid-phase microextraction and determination via liquid chromatography with ultraviolet detection. **Talanta**, v. 148, p. 292-300, 2016.

ELENCOVAN, V.; YAHAYA, N.; RAOOV, M.; ZAIN, N. N. M. Exploring a novel silicone surfactant-based deep eutectic solvent functionalized magnetic iron particles for the extraction of organophosphorus pesticides in vegetable samples. **Food Chemistry**, v. 396, 133670, 2022.

EL-NAHHAL, I; EL-NAHHAL, Y. Pesticide residues in drinking water, their potential risk to human health and removal options. **Journal of Environmental Management**, v. 299, 113611, 2021.

FU, L.; ZHOU, H.; MIAO, E.; LU, S.; JING, S.; HU, Y.; WEI, L.; ZHAN, J.; WU, M. Functionalization of amino terminated carbon nanotubes with isocyanates for magnetic solid phase extraction of sulfonamides from milk and their subsequent determination by liquid chromatography-high resolution mass spectrometry. **Food Chemistry**, v. 289, p. 701-707, 2019.

FULLER, R.; LANDRIGAN, P.J.; BALAKRISHNAN, K.; BATHAN, G.; BOSE-O'REILLY, S.; BRAVER, M.; CARAVANOS, J.; CHILES, T.; COHEN, A.; CORRA, L.; CROPPER, M.; FERRARO, G.; HANNA, J.; HANRAHAN, D.; HU, H.; HUNTER, D.; JANATA, G.; KUPKA, R.; LANPHEAR, B.; LICHTVELD, M.; MARTIN, K.; MUSTAPHA, A.; SANCHEZ-TRIANA, E.; SANDILYA, K.; SCHAEFLI, L.; SHAW, J.; SEDDON, J.; SUK, W.; TÉLLEZ-ROJO, M. M.; YAN, C. Pollution and health: a progress update. **Lancet Planet Health**, v. 6, p. 535-547, 2022.

GARDI, I.; NIR, S.; MISHAEL, Y. G.; Filtration of triazine herbicides by polymer-clay sorbents: Coupling an experimental mechanistic approach with empirical modeling. **Water Research**, v. 70, p. 64-73, 2015.

GEISSEN, V.; MOL, H.; KLUMPP, E.; UMLAUF, G.; NADAL, M.; PLOEG, M. van der.; ZEE, S. E. A. T. M. van de.; RITSEMA, C. J. Emerging pollutants in the environment: A challenge for water resource management. **International Soil and Water Conservation Research**, v. 3, n. 1, p. 57-65, 2015.

GLINSKI, D. A.; PURUCKER, S. T.; VAN METER, R. J.; BLACK, M. C.; HENDERSON, W. M. Analysis of pesticides in surfasse water, stemflow, and throughfall in an agricultural area in South Georgia, USA. **Chemosphere**, v. 209, p. 496-507, 2018.

GOMES, F. B. R.; ASSUNÇÃO, T. de. O. G. de.; DIAS, Á. C. L.; CASTRO, S. R.; BRANDT, E. M. F.; PEREIRA, R. de. O. Assessment of exposure to simazine through drinking waters in Brazil. **Environmental Advances**, v. 11, 100336, 2023.

GUPTA, B.; RAKESH, A.; MELVIN, A. A.; PANDEY, A. C.; PRAKASH, R. In-situ synthesis of polyaniline coated montmorillonite (Mt) clay using Fe⁺³ intercalated Mt as oxidizing agent. **Applied Clay Science**, v. 95, p. 50-54, 2014.

HALDAR, S. K. Basic mineralogy. In: **Introduction to Mineralogy and Petrology** (Second Edition). Elsevier, 2020, p. 109-143.

HUES, S. M.; LOVEJOY, L. Ultratrace Impurity Analysis of Wafer Surfaces. In: **Handbook of Silicon Wafer Cleaning Technology (Second Edition)**. Norwich: William Andrew Inc., 2008. p. 619-657.

HYDE, AL M.; ZULTANSKI, S. L.; WALDMAN, J. H.; ZHONG, Y.; SHEVLIN, M.; PENG, F. General principles and strategies for salting-out informed by the Hofmeister series. **Organic Process Research & Development**, v. 21, p. 1355-1370, 2017.

IBAMA. **Relatórios de comercialização de agrotóxicos**. Disponível em: <<https://www.ibama.gov.br/agrotoxicos/relatorios-de-comercializacao-de-agrotoxicos#>>. Acesso em: Março/2021.

IBRAHIM, W. A. W.; NODEH, H. R.; ABOUL-ENEIN, H. Y.; SANAGI, M. M. Magnetic solid-phase extraction based on modified ferum oxides for enrichment, preconcentration, and isolation of pesticides and selected pollutants. **Critical Reviews in Analytical Chemistry**, v. 45, p. 270-287, 2015.

JANG, J. H.; LIM, H. B. Characterization and analytical application of surface modified magnetic nanoparticles. **Microchemical Journal**, v. 94, p. 148-158, 2010.

JAGIRANI, M. S.; SOYLAK, M. A review: Recent advances in solid phase microextraction of toxic pollutants using nanotechnology scenario. **Microchemical Journal**, v. 159, 105436, 2020.

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

JAYRAJSINH, S.; SHANKAR, G.; AGRAWAL, Y. K.; BAKRE, L. Montmorillonite nanoclay as a multifaceted drug-delivery carrier: A review. **Journal of Drug Delivery Science and Technology**, v. 39, p. 200-209, 2017.

KANNOUMA, R. E.; HAMMAD, M. A.; KAMAL, A. H.; MANSOUR, F. R. Miniaturization of Liquid- Liquid extraction; the barriers and the enablers. **Microchemical Journal**, v. 182, 107863, 2020.

KAUSOR, M. A.; GUPTA, S. S.; BHATTACHARYYA, K. G.; CHAKRABORTTY, D. Montmorillonite and modified montmorillonite as adsorbents for removal of water soluble organic dyes: A review on current status of the art. **Inorganic Chemistry Communications**, v. 143, 109686, 2022.

KHAN, W. A.; ARAIN, M. B.; YAMINI, Y.; SHAH, N.; KAZI, T. G.; PEDERSEN-BJERGAARD, S.; TAJIK, M. Hollow fiber-based liquid phase microextraction followed by analytical instrumental techniques for quantitative analysis of heavy metal ions and pharmaceuticals. **Journal of Pharmaceutical Analysis**, v. 10, p. 109-122, 2020.

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

KOGURE, T. Electron Microscopy. In: **Developments in Clay Science (Volume 5)**. Elsevier, 2013, p. 275-317.

KOKOSA, J. M. Selecting an extraction solvent for a greener liquid phase microextraction (LPME) mode-based analytical method. **Trends in Analytical Chemistry**, v. 118, p. 238-247, 2019.

KOSKINEN, W. C., BANKS, P. A. Soil Movement and Persistence of Triazine Herbicides. In: LEBARON, H. M.; MCFARLAND, J. E.; BURNSIDE, O. C. (Ed.). **The triazine herbicides: 50 years revolutionizing agriculture**. 1 Ed. Elsevier, 2008. p. 355-385.

KUMAR, S.; JAIN, S. One-step synthesis of superparamagnetic Fe₃O₄@PANI nanocomposites. **Journal of Chemistry**, v. 2014, 837682, 2014.

KUNENE, P. N.; MAHLAMBI, P. N. Development and application of SPE-LC-PDA method for the determination of triazines in water and liquid sludge samples. **Journal of Environmental Management**, v. 249, 109415, 2019.

LAIRD, D. A.; KOSKINEN, W. C. Triazine Soil Interactions. In: LEBARON, H. M.; MCFARLAND, J. E.; BURNSIDE, O. C. (Ed.). **The triazine herbicides: 50 years revolutionizing agriculture**. 1 Ed. Elsevier, 2008. p. 275-299.

LASZLO, P. Chemical reactions on clays. **Science**, v. 235, p. 1473-1477, 1987.

LEE, H. M.; CHOI, H. J. Synthesis and characterization of polyaniline-Na⁺-montmorillonite nanocomposite by microemulsion polymerization. **Molecular Crystals and Liquid Crystals**, v. 463, p. 221/[503]-225[507], 2007

LI, S.; MU, B.; WANG, X.; WANG, A. Recent researches on natural pigments stabilized by clay minerals: A review. **Dyes and Pigments**, v. 190, 109322, 2021.

LI, Y.; XU, X.; GUO, H.; BIAN, Y.; LI, J.; ZHANG, F. Magnetic graphene oxide-based covalent organic frameworks as novel adsorbent for extraction and separation of triazine herbicides from fruit and vegetable samples. **Analytica Chimica Acta**, v. 1219, 339984, 2022.

LIU, X.; YIN, J.; ZHU, L.; ZHAO, G.; ZHANG, H. Evaluation of a magnetic polysulfone microcapsule containing organic modified montmorillonite as a novel solid-phase extraction sorbent with chlorophenols as model compounds. **Talanta**, v. 85, p. 2451-2457, 2011.

LUCCI, P.; PACETTI, D.; NÚÑEZ, O.; FREGA, N. G. **Chromatography – The Most Versatile Method of Chemical Analysis**. Londres: InTech, p. 127-164, 2012.

LYU, W.; YU, M.; LI, J.; FENG, J.; YAN, W. Adsorption of anionic acid red G dye on polyaniline nanofibers synthesized by FeCl_3 oxidant: Unravelling the role of synthetic conditions. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 647, 129203, 2022.

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

MADEJOVÁ, J.; KOMADEL, P. Baseline studies of the clay minerals society source clays: Infrared methods. **Clays and Clay Minerals**, v. 49, p. 410-432, 2001.

MARSIN, F.M.; IBRAHIM, W. A. W.; NODEH, H. R.; SANAGI, M. M. New magnetic oil palm fiber activated carbon-reinforced polypyrrole solid phase extraction combined with gas chromatography-electron capture detection for determination of organochlorine pesticides in water samples. **Journal of Chromatography A**, v. 1612, 460638, 2020.

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

MCBRIDE, M. B. **Environmental chemistry of soils**. 1. Ed. New York: Oxford University Press, 1994.

MÉNDEZ, A.; BOSCH, E.; ROSÉS M.; NEUE, U. D. Comparison of the acidity of residual silanol groups in several liquid chromatography columns. **Journal of Chromatography A**, v. 986, p. 33-44, 2003.

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

MONTAGNER, C. C.; VIDAL, C.; ACAYABA, R. D. Contaminantes emergentes em matrizes aquáticas do Brasil: Cenário atual e aspectos analíticos, ecotoxicológicos e regulatórios. **Química Nova**, v. 40, n. 9, p. 1094-1110, 2017.

MORAES, R. F. de. **Agrotóxicos no Brasil: Padrões de uso, política da regulação e prevenção da captura regulatória**. Ipea, 2019.

MU, B.; TANG, J.; ZHANG, L.; WANG, A. Preparation, characterization and application on dye adsorption of a well-defined two-dimensional superparamagnetic clay/polyaniline/ Fe_3O_4 nanocomposite. **Applied Clay Science**, v. 132-133, p. 7-16, 2016.

MU, B.; WANG, A. One-pot fabrication of multifunctional superparamagnetic attapulgite/Fe₃O₄/polyaniline nanocomposites served as an adsorbent and catalyst support. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 3, p. 281-289, 2015.

MUKHOPADHYAY, R.; SARKAR, B.; PALANSOORIYA, K. N.; DAR, J. Y.; BOLAN, N. S.; PARIKH, S. J.; SONNE, C.; OK, Y. S. Natural and engineered clays and clay minerals for the removal of poly- and perfluoroalkyl substances from water: State-of-the-art and future perspectives. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 297, 102537, 2021.

NAGHIZADEH, M.; TAHER, M. A.; ABADI, L. Z.; MOGHADDAM, F. H. Synthesis, characterization and theoretical investigation of magnetite nanoclay modified as a new nanocomposite for simultaneous preconcentration of lead and nickel prior to ETAAS determination. **Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management**, v. 7, p. 46-56, 2017.

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

NASIRI, M.; AHMADZADEH, H.; AMIRI, A. Organophosphorus pesticides extraction with polyvinyl alcohol coated magnetic graphene oxide particles and analysis by gas chromatography-mass spectrometry: Application to apple juice and environmental water. **Talanta**, v. 15, 122078, 2021.

NIU, M.; LI, Z.; ZHANG, S.; HE, W.; LI, J.; LU, R.; GAO, H.; ZENG, A.; ZHOU, W. Hybridization of Metal-Organic Frameworks with attapulgite for magnetic solid phase extraction and determination of benzoylurea insecticides in environmental water samples. **Microchemical Journal**, v. 159, 105392, 2020.

NORMAN. Disponível em: <<https://www.norman-network.net/>>. Acesso em: Maio/2020.

OLEWNIK, E.; GARMAN, K.; PIECHOTA, G.; CZERWIŃSKI, W. Thermal properties of nanocomposites based on polyethylene and n-heptaquinolinum modified montmorillonite. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 110, p. 479-484, 2012.

OLIVEIRA, A. R. M. de.; MAGALHÃES, I. R. dos S.; SANTANA, F. J. M. de.; BONATO, P. S. Microextração em fase líquida (LPME): Fundamentos da técnica e aplicações na análise de fármacos em fluidos biológicos. **Química Nova**, v. 31, n. 3, p. 637-644, 2008.

OUESLATI, W.; RHAÏEM, H. B.; LANSON, B.; AMARA, A. B. H. Selectivity of Na-montmorillonite in relation with the concentration of bivalente cation (Cu²⁺, Ca²⁺, Ni²⁺) by quantitative analysis of XRD patterns. **Applied Clay Science**, v. 43, p. 224-227, 2009.

PAN, X.; XU, L.; HE, Z.; WAN, Y. Occurrence, fate, seasonal variations, and exposure assessment of twelve triazine herbicides and eight related derivatives in

source, treated, and tap water of Wuhan, Central China. **Chemosphere**, 138158, 2023.

PANIS, C.; KAWASSAKI, A. C. B.; CRESTANI, A. P. J.; PASCOTTO, C. R.; BORTOLOTTI, D. S.; VICENTINI, G. E.; LUCIO, L. C.; FERREIRA, M. O.; PRATES, R. T. C.; VIEIRA, V. K.; GABOARDI, S. C.; CANDIOTTO, L. Z. P. Evidence on human exposure to pesticides and the occurrence of health hazards in the Brazilian population: A systematic review. **Frontiers in Public Health**, v. 9, 787438, 2022.

PATEL, M.; KUMAR, R.; KISHOR, K.; MLSNA, T.; PITTMAN JR., C. U.; MOHAN, D. Pharmaceuticals of emerging concern in aquatic systems: chemistry, occurrence, effects, and removal methods. **Chemical Reviews**, v. 119, p. 3510-3673, 2019.

PENA-PEREIRA, F.; LAVILLA, I.; BENDICHO, C. Miniaturized preconcentration methods based on liquid-liquid extraction and their application in inorganic ultratrace analysis and speciation: A review. **Spectrochimica Acta Part B**, v. 64, p. 1-15, 2009.

PECINI, E.; AVENA, M. Clay-magnetite co-aggregates for efficient magnetic removal of organic and inorganic pollutants. **Minerals**, v. 11, 927, 2021.

PENG, G.; LU, Y.; YOU, W.; YIN, Z.; LI, Y.; GAO, Y. Analysis of five bisphenol compounds in sewage sludge by dispersive solid-phase extraction with magnetic montmorillonite. **Microchemical Journal**, v. 157, 105040, 2020.

PHOTHITONTIMONGKOL, T.; SIEBERS, N.; SUKPIROM, N.; UNOB, F. Preparation and characterization of novel organo-clay minerals for Hg(II) ions adsorption from aqueous solution. **Applied Clay Science**, v. 43, p. 343-349, 2009.

PIGNATI, W. A.; LIMA, F. A. N. de. S. e.; LARA, S. S. de.; CORREA, M. L. M.; BARBOSA, J. R.; LEÃO, L. H. da. C.; PIGNATTI, M. G. Distribuição espacial do uso de agrotóxicos no Brasil: uma ferramenta para a Vigilância em Saúde. **Ciência & Saúde Coletiva**, v. 22, p. 3281-3293, 2017.

PINTO, A. C.; OLIVEIRA, C. H. de.; RIBEIRO, N. M. Efeito de micro-ondas na estrutura cristalina e na atividade catalítica de argilas. **Química Nova**, v. 31, p. 562-568, 2008.

PITARCH-ANDRÉS, S.; ROCA-GENOVÉS, P.; PERIS-VICENTE, J.; ESTEVE-ROMERO, J. Determination of diuron, terbuthylazine, and terbutryn in wastewater and soil by micellar liquid chromatography. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 409, p. 2037-2049, 2017.

PŁOTKA-WASYLKA, J.; SZCZEPAŃSKA, N.; GUARDIA, M. de. la.; NAMIEŚNIK, J. Miniaturized solid-phase extraction techniques. **Trends in Analytical Chemistry**, v. 73, p. 19-38, 2015.

PŁOTKA-WASYLKA, J.; SZCZEPAŃSKA, N.; GUARDIA, M. de. la.; NAMIEŚNIK, J. Modern trends in solid phase extraction: New sorbent media. **Trends in Analytical Chemistry**, v. 77, p. 23-43, 2016.

PORTUGAL, F. C. M.; PINTO, M. L.; NOGUEIRA, J. M. F. Optimization of Polyurethane Foams for Enhanced Stir Bar Sorptive Extraction of Triazinic Herbicides in Water Matrices. **Talanta**, v. 77, p. 765-773, 2008.

PRAUS, P.; TURICOVÁ, M.; VALÁŠKOVÁ, M. Study of silver adsorption on montmorillonite. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 19, p. 549-556, 2008.

PROSSER, R. S.; ANDERSON, J. C.; HANSON, M. L.; SOLOMON, K. R.; SIBLEY, P. K. Indirect effects of herbicides on biota in terrestrial edge-of-field habitats: A critical review of the literature. **Agriculture, Ecosystems and Environment**, v. 232, p. 59-72, 2016.

RAMEDANI, A.; YAZDANPANAH, A.; ABRISHAMKAR, A.; NASROLLAHI, M.; MILAN, P. B.; MOGHADAM, Z. S.; CHAUHAN, N. P. S.; SEFAT, F.; MOZAFARI, M. Advanced characterization tools for PANI and PANI-clay nanocomposites. In: **Fundamentals and Emerging Applications of Polyaniline**. Elsevier, 2019. p. 203-226.

REZENDE, E. I. P. de.; PERALTA-ZAMORA, P. G.; ABATE, G. Estudo de sorção de herbicidas pelos argilominerais vermiculita e montmorilonita. **Química Nova**, v. 34, n. 1, p. 21-27, 2011.

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

SAEEDI, M.; LI, L. Y.; KARBASSI, A. R.; ZANJANI, A. J. Sorbed metals fractionation and risk assessment of release in river sediment and particulate matter. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 185, p. 1737-1754, 2013.

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

SAJID, M.; ALHOOSHANI, K. Dispersive liquid-liquid microextraction based binary extraction techniques for chromatographic analysis: A review. **Trends in Analytical Chemistry**, v. 108, p. 167-182, 2018.

SALEH, I. A.; ZOUARI, N.; AL-GHOUTI, M. A. Removal of pesticides from water and wastewater: Chemical, physical and biological treatment approaches. **Environmental Technology & Innovation**, v. 19, 101026, 2020.

SALEHINIA, S.; GHOREISHI, S. M.; MAYA, F.; CERDÀ, V. Hydrophobic magnetic montmorillonite composite material for the efficient adsorption and microextraction of bisphenol A from water samples. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 4, p. 4062-4071, 2016.

SCHULZ, R. Field Studies on Exposure, Effects, and Risk Mitigation of Aquatic Nonpoint-Source Insecticide Pollution: A Review. **Journal of Environmental Quality**, v. 33, p. 419-448, 2004.

SCHULZE, D. G. CLAY MINERALS. In: **Encyclopedia of Soils in the Environment**. Elsevier, 2005, p. 246-254.

SHATTAR, S. F. A.; ZAKARIA, N. A.; FOO, K. Y.; Utilization of montmorillonite as a refining solution for the treatment of ametryn, a second generation of pesticide. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 5, p. 3235-3242, 2017.

SHEHU, Z.; NYAKAIRU, G. W. A.; TEBANDEKE, E.; ODUME, O. N. Overview of African water resources contamination by contaminants of emerging concern. **Science of The Total Environment**, v. 852, 158303, 2022.

SHI, S.; LAN, X.; FENG, J.; NI, Y.; ZHU, M.; SUN, J.; WANG, J. Hydrogel loading 2D montmorillonite exfoliated by anti-inflammatory *Lycium barbarum* L. polysaccharides for advanced wound dressing. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 209, p. 50-58, 2022.

SHICHI, T.; TAKAGI, K. Clay minerals as photochemical reaction fields. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, v.1, p. 113-130, 2000.

SILVA, R. T.; RAZABONI, B. F. S.; ABATE, G. Estudo para a determinação de herbicidas da classe das triazinas por extração no ponto nuvem (CPE). **Scientia Chromatographica**, v. 6, n. 3, p. 175-185, 2014.

SINGLA, P.; LUXAMI, V.; PAUL, K. Triazine as a promising scaffold for its versatile biological behavior. **European Journal of Medicinal Chemistry**, v. 102, p. 39-57, 2015.

SKOOG, D.; WEST, D.; HOLLER, J.; CROUCH, S. **Fundamentos de Química Analítica**. 8. Ed. São Paulo: Cengage Learning, 2012.

SOUZA, R. M. de.; SEIBERT, D.; QUESADA, H. B.; JESUS BASSETTI, F. de.; FAGUNDES-KLEN, M. R.; BERGAMASCO, R. Occurrence, impacts and general aspects of pesticides in surface water: A review. **Process Safety and Environmental Protection**, v.135, p. 22-37, 2020.

SPIETELUN, A.; MARCINKOWSKI, Ł.; GUARDIA, M. de. la.; NAMIEŚNIK, J. Recent developments and future trends in solid phase microextraction techniques towards green analytical chemistry. **Journal of Chromatography A**, v. 1321, p. 1-13. 2013.

SRINIVASAN, R. Advances in Application of Natural Clay and Its Composites in Removal of Biological, Organic, and Inorganic Contaminants from Drinking Water. **Advances in Materials Science and Engineering**, v. 2011, 872531, 2011.

STEINGRÍMSDÓTTIR, M. M.; PETERSEN, A.; FANTKE, P. A screening framework for pesticide substitution in agriculture. **Journal of Cleaner Production**, v. 192, p. 306-315, 2018.

SUBDEN, R. E.; BROWN, R. G.; NOBLE, A. C. Determination of histamines in wines and musts by reverse-phase high-performance liquid chromatography. **Journal of Chromatography**, v. 166, p. 310-312, 1978.

TAKESHITA, V.; MENDES, K. F.; PIMPINATO, R. F.; TORNISIELO, V. L.; Adsorption Isotherms of Diuron and Hexazinone in Drinking Water Using Four Agro-Industrial Residues. **Planta Daninha**, v. 38, e020216260, 2020.

TEKKELI, Ş. E. K.; DURMUS, Z. Magnetic solid phase extraction applications combined with analytical methods for determination of drugs in different matrices review. **Journal of the Chilean Chemical Society**, v. 64, n.2, p. 4448-4458, 2019.

TOKARČÍKOVÁ, M.; BARDOŇOVÁ, L.; SEIDLEROVÁ, J.; DROBÍKOVÁ, K.; MOTYKA, O. Magnetically modified montmorillonite – characterisation, sorption properties and stability. **Materials Today: Proceedings**, v. 37, p. 48-52, 2021.

VELASCO, E.; RÍOS-ACEVEDO, J. J.; SARRIA-VILLA, R.; ROSERO-MOREANO, M. Green method to determine triazine pesticides in water using Rotating Disk Sorptive Extraction (RDSE). **Heliyon**, v. 7, e07878, 2021.

YAN, H.; ZHANG, Z. Effect and mechanism of cation species on the gel properties of montmorillonite. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, V. 611, 125824, 2021.

YANG, M.; XI, X.; WU, X.; LU, R.; ZHOU, W.; ZHANG, S.; GAO, H. Vortex-assisted magnetic β -cyclodextrin/attapulgitite-linked ionic liquid dispersive liquid-liquid microextraction coupled with high-performance liquid chromatography for the fast determination of four fungicides in water samples. **Journal of Chromatography A**, v. 1381, p. 37-47, 2015.

YANG, X.; YIN, Y.; ZONG, Y.; WAN, T.; LIAO, X. Magnetic nanocomposite as sorbent for magnetic solid phase extraction coupled with high performance liquid chromatography for determination of polycyclic aromatic hydrocarbons. **Microchemical Journal**, v. 145, p. 26–34, 2019.

YASUDA, A.; SHIMIDZU, T. Chemical and electrochemical analyses of polyaniline prepared with FeCl_3 . **Synthetic Metals**, v. 61, p. 239-245, 1993.

YAZDANI, F.; SEDDIGH, M. Magnetite nanoparticles synthesized by co-precipitation method: The effects of various iron anions on specifications. **Materials Chemistry and Physics**, v. 184, p. 318-323, 2016.

YAZDANPANA, M.; NOJAVAN, S. Polydopamine-assisted attachment of β -cyclodextrin onto iron oxide/silica core-shell nanoparticles for magnetic dispersive solid phase extraction of aromatic molecules from environmental water samples. **Journal of Chromatography A**, v. 1601, p. 9-20, 2019.

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

ZHANG, B.; LI, C.; ZHANG, Y.; YUAN, M.; WANG, J.; ZHU, J.; JI, J.; MA, Y. Improved photocatalyst: Elimination of triazine herbicides by novel phosphorus and boron co-doping graphite carbon nitride. **Science of The Total Environment**, v. 757, 143810, 2021.

ZHOU, T.; DING, J.; HE, Z.; LI, J.; LIANG, Z.; LI, C.; LI, Y.; CHEN, Y.; DING, L. Preparation of magnetic superhydrophilic molecularly imprinted composite resin based on multi-walled carbon nanotubes to detect triazines in environmental water. **Chemical Engineering Journal**, v. 334, p. 2293-2302, 2018.

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

ZHU, L.; ZHU, D.; SHENG, Y.; XU, J.; HARBOTTLE, D.; ZHANG, H. Polydopamine-coated magnetic montmorillonite immobilized with potassium copper hexacyanoferrate for selective removal of Cs^+ and its facile recovery. **Applied Clay Science**, v. 216, 106367, 2022.