

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

LUIS FERNANDO AMORIM BATISTA

SÍNTESE E AVALIAÇÃO DE ESPUMAS DE POLIURETANO COMO MATERIAL
SORVENTE PARA A EXTRAÇÃO EM FASE SÓLIDA DE TRIAZINAS EM MATRIZES
AQUOSAS

CURITIBA

2023



LUIS FERNANDO AMORIM BATISTA

SÍNTESE E AVALIAÇÃO DE ESPUMAS DE POLIURETANO COMO MATERIAL
SORVENTE PARA A EXTRAÇÃO EM FASE SÓLIDA DE TRIAZINAS EM MATRIZES
AQUOSAS

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

Orientador: Prof. Dr. Gilberto Abate

Co-orientadora: Profa. Dra. Sonia Faria Zawadzki

CURITIBA

2023

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

Batista, Luis Fernando Amorim.

Síntese e avaliação de espumas de poliuretano como material sorvente para a extração em fase sólida de triazinas em matrizes aquosas. / Luis Fernando Amorim Batista. – Curitiba, 2023.

1 recurso on-line : PDF.

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

Orientador: Prof. Dr. Gilberto Abate.

Coorientadora: Profª. Dra. Sonia Faria Zawadzki.

1. Química analítica. 2. Poliuretanos. 3. Sorventes. 4. Fármacos. I. Abate, Gilberto. II. Zawadzki, Sonia Faria. III. Universidade Federal do Paraná. Programa de Pós-Graduação em Química Analítica. IV. Título.

Bibliotecário: Nilson Carlos Vieira Junior 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 tese de Doutorado de **LUIS FERNANDO AMORIM BATISTA** intitulada: **Síntese e avaliação de espumas de poliuretano como material sorvente para a extração em fase sólida de triazinas em matrizes aquosas**, sob orientação do Prof. Dr. GILBERTO ABATE, que após terem inquirido o aluno e realizada a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua APROVAÇÃO no rito de defesa.

A outorga do título de doutor 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, 27 de Fevereiro de 2023.

Assinatura Eletrônica
28/02/2023 14:35:41.0
GILBERTO ABATE
Presidente da Banca Examinadora

Assinatura Eletrônica
01/03/2023 09:54:26.0
JORGE CESAR MASINI
Avaliador Externo (UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO)

Assinatura Eletrônica
02/03/2023 14:19:30.0
MARCUS VINICIUS DE LIZ
Avaliador Externo (UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO
PARANÁ)

Assinatura Eletrônica
01/03/2023 09:19:59.0
BRUNO JOSÉ GONÇALVES DA SILVA
Avaliador Interno (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

Assinatura Eletrônica
01/03/2023 08:41:12.0
GLAUCIA PANTANO
Avaliador Interno (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

Dedico este trabalho a todos os que, de alguma forma, deixaram sua marca e me ajudaram na minha trajetória. Principalmente a vocês, tio Zé e tia Irma, que estiveram ao meu lado enquanto puderam. Essa tese é para vocês (*in memoriam*).

AGRADECIMENTOS

Agradeço inicialmente aos meus pais, sem os quais não seria sequer capaz de ingressar no ensino básico, e teria ainda menos chance de entrar na tão sonhada UFPR, seja no nível de graduação, mestrado ou no doutorado.

Aos meus irmãos, principalmente a Isabele, que sempre esteve do meu lado nos momentos em que precisei, apoiando, conversando, dando risadas e aliviando as tensões por meio de brincadeiras, assistindo alguma coisa ou simplesmente jogando conversa fora durante os momentos de folga.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Gilberto Abate, por toda a atenção, dedicação e paciência ao longo de todos esses anos. Alguém que, ao longo deste período, sempre esteve lá para conversar, orientar, aconselhar, brincar e que, certamente, carregarei pelo resto da vida.

À minha co-orientadora, Prof. Dra. Sonia Faria Zawadzki, por toda a atenção, dedicação e paciência para me ensinar em todos os nossos diálogos. Cheguei a esta etapa sem ter o menor conhecimento sobre polímeros e, graças a essa professora fantástica, passei a entender mais sobre o tema.

Ao Prof. Patrício Guillermo Peralta-Zamora pelas sugestões e correções no projeto de doutorado.

Ao Prof. Dênio Emanuel Pires Souto, por todas as sugestões e correções no exame de qualificação.

À Prof. Glaucia Pantano, pelas sugestões e correções feitas durante o exame de qualificação, assim como por ter aceitado participar da banca de defesa.

Aos Prof. Jorge Cesar Masini e Marcus Vinicius de Liz por terem aceitado participar da banca de defesa.

Ao Prof. Bruno José Gonçalves da Silva pelas sugestões e correções no projeto de doutorado, nos relatórios, na banca de qualificação e, por fim, por ter aceitado participar da banca de defesa.

Aos amigos do Laboratório de Química Analítica Ambiental (LQAA), que sempre estiveram junto a mim ao longo desta jornada, sejam os membros atuais ou aqueles que já saíram, com quem tive o imenso prazer de conviver ao longo do período de doutorado: Natascha, Sara, Caroline, Michele, Dani, João, Priscila e Fabiane, que estavam presentes frequentemente no meu dia a dia e facilitaram (e bastante) a experiência no laboratório, fosse através de discussões, brincadeiras, prévias, apresentações e o que mais aparecesse pelo meio do caminho.

Aos amigos do Laboratório de Materiais Poliméricos (LAMAP) pela colaboração, principalmente a Jéssica, por ter auxiliado nas análises de FTIR.

Aos amigos do Laboratório de Química Ambiental (LABQAM), CROME e TECNOTRATER, que sempre se dispuseram a me ajudar com discussões, informações, empréstimos de equipamentos e padrões e, também, pelas conversas e risadas proporcionadas durante o andamento deste trabalho.

Aos amigos de corredor e vizinhos de laboratório, que muito me ajudaram com ideias ou mesmo para descontrair, como o pessoal dos grupos de pesquisa BIOPOL e BIOINORGÂNICA, principalmente o Cassiano e o Everton.

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

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), ao Instituto Nacional de Ciências e Tecnologias Analíticas Avançadas (INCTAA), ao Ministério da Ciência, Tecnologia e Inovação (MCTI) e à Financiadora de Estudos e Projetos (FINEP) pelo apoio financeiro.

*“Tudo o que temos de decidir é o que
fazer com o tempo que nos é dado.”*

(Gandalf em “O Senhor dos Anéis”)

RESUMO

Os contaminantes de preocupação emergente (CEC – do inglês *Contaminants of Emerging Concern*) correspondem a um grupo de compostos, como fármacos, hormônios e pesticidas, comumente encontrados no meio ambiente em concentrações que variam de ng L^{-1} a $\mu\text{g L}^{-1}$ e, em sua maioria, não são monitorados por agências reguladoras. Neste sentido, diversas técnicas de extração podem ser empregadas visando concentrar estes compostos, possibilitando suas quantificações nos equipamentos atuais. Entre estas técnicas, a extração em fase sólida (SPE) é amplamente empregada por sua performance nos processos de extração e purificação de diversos compostos. Entretanto, os dispositivos comerciais de SPE apresentam custos relativamente elevados e, nesse sentido, a síntese de fases sorventes alternativas tem sido estimulada na comunidade científica, como os poliuretanos (PU), que são uma classe de polímeros empregada em diversos setores da sociedade. Neste trabalho, dois conjuntos de PU foram sintetizados visando a sorção e extração de desisopropil-atrazina, desetil-atrazina, simazina, atrazina e ametrina (DIA, DEA, SIM, ATZ e AMT, respectivamente) presentes inicialmente em soluções aquosas, sendo que SIM e ATZ já são monitorados pela legislação vigente, com concentrações máximas permitidas de $2,0 \mu\text{g L}^{-1}$ de acordo com a resolução 357/2005 do Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA) (BRASIL, 2005). Para a quantificação destes compostos, foi empregada a Cromatografia a Líquido acoplada a um Detector com Arranjo de Diodos (LC-DAD). Após a síntese do PU e avaliação prévia dos materiais mais promissores para a sorção das triazinas, estes materiais foram caracterizados e o estudo de sorção foi inicialmente conduzido por procedimentos em batelada, demonstrando um desempenho satisfatório na remoção das cinco triazinas, superior a 60% em todos os casos, após a avaliação de cada um dos parâmetros relevantes no processo de triagem. Em virtude dos resultados obtidos, foi também produzido um conjunto de PU em *ependorfes* de 2,0 mL, sendo posteriormente transferidos para seringas e empregados como fases extratoras de SPE sob a configuração de cartucho. Nessa etapa, foram constatados resultados favoráveis para a sorção das triazinas, bem como para a etapa de dessorção. Após a avaliação dos parâmetros mais apropriados para as etapas de extração, como volume e vazão de amostra e de metanol (MeOH), foram obtidos limites de quantificação (LOQ) inferiores a $1,0 \mu\text{g L}^{-1}$ para as cinco triazinas, e valores de desvio padrão relativo (RSD) inferiores a 22 %, aceitáveis para este nível de concentração de acordo com o Ministério de Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA) (BRASIL, 2011). Para comprovar a adequabilidade do protocolo desenvolvido, este foi aplicado em amostras de água provenientes de rios e lagos, com recuperações entre 81 e 109,3 % para os padrões estabelecidos de SIM, ATZ e AMT e verificado efeito de matriz nas determinações de DIA e DEA. Com base nos resultados obtidos, pode-se inferir que os materiais produzidos neste trabalho foram adequados para efetuar a extração de um conjunto de triazinas de amostras aquosas, bem como possibilitar a determinação de SIM, ATZ e AMT em concentrações menores que as permitidas pela resolução anteriormente mencionada.

Palavras-chave: herbicidas; triazinas; poliuretano; espuma; Extração em Fase Sólida.

ABSTRACT

Contaminants of Emerging Concern (CEC) correspond to a group of compounds, such as drugs, hormones and pesticides, commonly found in the environment in concentrations ranging from ng L^{-1} to $\mu\text{g L}^{-1}$ and, for the most part, they are not monitored by regulatory agencies. In this sense, several extraction techniques can be used to concentrate these compounds, allowing their quantification in current equipment. Among these techniques, Solid Phase Extraction (SPE) is widely used for its performance in the extraction and purification processes of several compounds. However, commercial SPE devices have relatively high costs, and, in this sense, the synthesis of alternative sorbents has been encouraged in the scientific community, like the polyurethanes (PU), which are a class of polymers used in various sectors of society. In this work, two sets of PU were synthesized aiming the sorption and extraction of deisopropyl-atrazine, deethyl-atrazine, simazine, atrazine and ametryn (DIA, DEA, SIM ATZ and AMT, respectively) initially present in aqueous solutions, and SIM and ATZ are already monitored by current legislation, with maximum permitted concentrations of $2.0 \mu\text{g L}^{-1}$ in accordance with Resolution 357/2005 of the National Council for the Environment (CONAMA) (BRASIL, 2005). For the quantification of these compounds, Liquid Chromatography coupled to a Diode Array Detector (LC-DAD) was employed. After the PU synthesis and previous evaluation of the most promising materials for the sorption of the triazines, these materials were characterized and the sorption study was initially conducted by batch procedures, demonstrating a satisfactory performance in the removal of the five triazines, greater than 60% in all cases after the evaluation of each of the relevant parameters in the screening process. Due to the results obtained, a set of PU was also produced in 2.0 mL eppendorfs, which were transferred to syringes and used as extracting phases of SPE on a cartridge set. At this stage, favorable results were observed for the sorption of triazines, as well as for the desorption stage. After evaluated the most appropriate parameters for the extraction steps, such as volume and flow rate of sample and methanol (MeOH), limits of quantification (LOQ) lower than $1.0 \mu\text{g L}^{-1}$ were obtained for the five triazines, and values of relative standard deviation (RSD) lower than 22%, acceptable for this level of concentration according to the Ministry of Agriculture, Livestock and Food Supply (MAPA) (BRASIL, 2011). To prove the suitability of the developed protocol, it was applied to water samples from rivers and lakes, with recoveries between 81 and 109.3% for the established standards of SIM, ATZ and AMT and it was verified matrix effects in the determinations of DIA and DEA. Based on the results obtained, it can be inferred that the materials produced in this work were suitable for extracting a set of triazines from aqueous samples, as well as enabling the determination of SIM, ATZ and AMT in concentrations lower than those allowed by the previously mentioned resolution.

Keywords: herbicides; triazines; poliurethane; foam; extraction; Solid Phase Extraction.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1. ESTRUTURAS DOS ISÔMEROS DE TRIAZINAS, SENDO 1,2,3-TRIAZINA (A), 1,2,4-TRIAZINA (B) E 1,3,5-TRIAZINA (C).	26
FIGURA 2. ESQUEMA REPRESENTATIVO DA SÍNTESE DE TRIAZINAS TRISUBSTITUÍDAS A PARTIR DO CLORETO CIANÚRICO.....	27
FIGURA 3. ESQUEMA REPRESENTANDO O PROCEDIMENTO DA EXTRAÇÃO EM FASE SÓLIDA DISPERSIVA.....	31
FIGURA 4. ESQUEMA DE FUNCIONAMENTO DE CARTUCHO DE SPE.	33
FIGURA 5. ALGUNS TIPOS DE POLÍMEROS FORMADOS POR MONÔMEROS HIPOTÉTICOS, REPRESENTADOS POR OCTÓGONOS VERMELHOS E PENTÁGONOS AZUIS. (A) HOMOPOLÍMERO E COPOLÍMEROS DOS TIPOS (B) ALTERNADO, (C) ALEATÓRIO, (D) EM BLOCO, (E) RAMIFICADO E (F) RETICULADO OU <i>CROSS-LINKED</i>	36
FIGURA 6. REAÇÃO DE SÍNTESE DE UM POLIURETANO.....	37
FIGURA 7. REPRESENTAÇÃO DA REAÇÃO ENTRE UMA AMINA E FOSGÊNIO, UTILIZADA PARA A PRODUÇÃO DE ISOCIANATO.	38
FIGURA 8. REAÇÕES ENVOLVIDAS NA SÍNTESE DE MDI.	39
FIGURA 9. ESQUEMA DE SÍNTESE DE OLIGÔMERO DE PEG A PARTIR DO ÓXIDO DE ETILENO.....	40
FIGURA 10. ESTRUTURAS DOS PRECURSORES UTILIZADOS PARA A SÍNTESE DOS PU.....	45
FIGURA 11. IMAGEM DO PONTO PADRÃO EMPREGADO PARA A OBTENÇÃO DAS MEDIDAS DE DIÂMETRO DAS CAVIDADES DOS PU. AMPLIAÇÃO DE 40X.	50
FIGURA 12. MONTAGEM DO SISTEMA DE SPE EMPREGANDO OS PU COMO FASE SORVENTE.	55
FIGURA 13. PONTOS DE COLETA DAS AMOSTRAS UTILIZADAS NO DESENVOLVIMENTO DESTE TRABALHO. (A) = PP; (B) = PSL E (C) = PB.....	59
FIGURA 14. PERFIL DAS CORRIDAS CROMATOGRÁFICAS OBTIDO A PARTIR DAS CONDIÇÕES ANTERIORMENTE ESTABELECIDAS.	61
FIGURA 15. CURVAS ANALÍTICAS OBTIDAS PARA DIA (A), DEA (B), SIM (C), ATZ (D) E AMT (E), UTILIZANDO CONCENTRAÇÕES DE 50,0; 75,0; 100,0; 200,0; 250,0 E 500,0 $\mu\text{g L}^{-1}$; $N = 3$	63

FIGURA 16. CROMATOGRAMA OBTIDO PARA SOLUÇÃO PADRÃO MIX DE TRIAZINAS COM CONCENTRAÇÃO IGUAL A 50,0 $\mu\text{g L}^{-1}$	65
FIGURA 17. CONCENTRAÇÕES DAS TRIAZINAS DETERMINADAS NOS PERÍODOS DE 0, 1, 5, 10, 20 E 30 DIAS; $N = 3$	66
FIGURA 18. REAÇÃO DE FORMAÇÃO DE UM PU A PARTIR DE PRÉ-POLÍMERO ENVOLVENDO A PRESENÇA DE UM DIOL.	67
FIGURA 19. EXEMPLO DE ESPUMA DE PU PREPARADA EM COPO PLÁSTICO DESCARTÁVEL.	69
FIGURA 20. SORÇÃO DAS TRIAZINAS NOS PU SELECIONADOS.....	75
FIGURA 21. TERMOGRAMAS OBTIDOS PARA OS POLÍMEROS P4 (A), P8-1 (B), P6-2 (C) E P8-2 (D).	78
FIGURA 22. AMPLIAÇÃO DA REGIÃO DOS TERMOGRAMAS COMPREENDIDA ENTRE -40 °C E 0 °C.	78
FIGURA 23 - ESPECTROS DE FTIR-ATR OBTIDOS PARA AS ESPUMAS DE PU SINTETIZADAS NESTE TRABALHO.	80
FIGURA 24 - AMPLIAÇÃO DA REGIÃO COMPREENDIDA ENTRE 1800 E 1000 cm^{-1} DOS ESPECTROS DE FTIR-ATR.....	82
FIGURA 25. IMAGENS DE MICROSCOPIA ÓPTICA DOS POLÍMEROS P4 (A e B), P8-1 (C e D), P6-2 (E e F) E P8-2 (G e H), OBTIDAS ANTES E DEPOIS DO CONTATO COM ÁGUA.....	84
FIGURA 26. EXEMPLO DE DETERMINAÇÃO DE MEDIDA DO DIÂMETRO DE CAVIDADE DE PU. NESTE EXEMPLO, FOI UTILIZADO O P8-2 ANTES DA ADIÇÃO DE ÁGUA.	85
FIGURA 27. IMAGENS DE MICROSCOPIA ÓPTICA OBTIDAS ANTES E DEPOIS DO CONTATO COM MeOH DOS POLÍMEROS P4 (A e B), P8-1 (C e D), P6-2 (E e F) E P8-2 (G e H).	87
FIGURA 28. REAÇÕES ENVOLVIDAS NA SÍNTESE DE PU.	89
FIGURA 29. PERFIS CROMATOGRÁFICOS DOS EXTRATOS (Ext) E EXTRATOS FORTIFICADOS (Ext. Fort.) COM AS TRIAZINAS PARA P4 (A), P8-1 (B), P6-2 (C) E P8-2 (D).	91
FIGURA 30. AVALIAÇÃO DOS TEMPOS DE CONTATO DOS ANALITOS COM OS POLÍMEROS P4 (A), P8-1 (B), P6-2 (C) E P8-2 (D).	95
FIGURA 31. pH DO MEIO ANTES E APÓS O CONTATO DOS PU COM A ÁGUA.	97

FIGURA 32. SORÇÃO DAS TRIAZINAS EMPREGANDO VALORES DE pH IGUAIS A 2,00 (A), 4,00 (B), 6,00 (C) E 9,00 (D).	98
FIGURA 33. SORÇÃO DAS TRIAZINAS NA AUSÊNCIA DE NaCl (A) E EMPREGANDO CONCENTRAÇÕES DE NaCl IGUAIS A 1,00 (B); 5,00 (C); 15,0 (D) E 25,0% (m v ⁻¹) (E).	100
FIGURA 34. ESQUEMA REPRESENTANDO O FENÔMENO DE <i>SALTING OUT</i> E SUA INFLUÊNCIA NA SORÇÃO DE ANALITOS ORGÂNICOS.	101
FIGURA 35. SORÇÃO DAS TRIAZINAS EMPREGANDO DIFERENTES MASSAS DE P4 (A), P8-1 (B), P6-2 (C) E P8-2 (D).	103
FIGURA 36. CURVAS DE SORÇÃO DE DIA (A), DEA (B), SIM (C), ATZ (D) E AMT (E) PARA CADA PU.	106
FIGURA 37. PERCENTUAL DE SORÇÃO RELATIVO DE DIA (A), DEA (B), SIM (C), ATZ (D) E AMT (E) APÓS SEIS USOS DAS ESPUMAS DE PU.	109
FIGURA 38. ASPECTOS EXTERNO E INTERNO DE UMA ESPUMA DE PU.	111
FIGURA 39. ASPECTO INICIAL DA COLUNA DE P4 EMPREGADA PARA O EXPERIMENTO DE INCHAMENTO.	112
FIGURA 40. INCHAMENTO DE P4 APÓS CONTATO COM ÁGUA POR 2 (A), 5 (B) e 15 (C) MINUTOS.	113
FIGURA 41. EXPERIMENTO DE DESINCHAMENTO DE P4 APÓS 60 MINUTOS.	114
FIGURA 42. SORÇÃO DE DIA, DEA, SIM, ATZ E AMT NA AUSÊNCIA E EM PRESENÇA DE NaCl 25,0 % (m v ⁻¹) POR P4 (A), P8-1 (B). P6-2 (C) E P8-2 (D).	115
FIGURA 43. AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DA VAZÃO NA SORÇÃO DAS TRIAZINAS POR P4 (A), P8-1 (B), P6-2 (C) E P8-2 (D).	116
FIGURA 44. AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DO VOLUME DE AMOSTRA NA SORÇÃO DAS TRIAZINAS NO SISTEMA DE SPE POR P4 (A), P8-1 (B), P6-2 (C) E P8-2 (D).	118
FIGURA 45. MASSA DAS TRIAZINAS SORVIDA NAS FASES P4 (A), P8-1 (B), P6-2 (C) E P8-2 (D).	119
FIGURA 46. AVALIAÇÃO DA VAZÃO DE MeOH PARA A ETAPA DE DESSORÇÃO DAS TRIAZINAS PARA P4 (A), P8-1 (B), P6-2 (C) E P8-2 (D).	124
FIGURA 47. AVALIAÇÃO DO VOLUME DE MeOH EMPREGADO NA ETAPA DE DESSORÇÃO DAS TRIAZINAS SORVIDAS NAS COLUNAS CONTENDO P4 (A), P8-1 (B), P6-2 (C) E P8-2 (D).	125

FIGURA 48. AVALIAÇÃO DOS PERCENTUAIS DE SORÇÃO DOS PU FRENTE AO NÚMERO DE USOS COMO FASES SORVENTES DE SPE PARA A EXTRAÇÃO DE DIA (A), DEA (B), SIM (C), ATZ (D) E AMT (E).....	127
FIGURA 49. PERFIS CROMATOGRÁFICOS DO EXTRATO DE P4 (Ext. P4), E DO EXTRATO DE P4 FORTIFICADO COM A SOLUÇÃO PADRÃO (Ext. Fort. P4 0,50 $\mu\text{g L}^{-1}$).	129
FIGURA 50. CURVAS ANALÍTICAS OBTIDAS APÓS A EXTRAÇÃO DE DIA (A), DEA (B), SIM (C), ATZ (D) E AMT (E).....	130
FIGURA 51. PERFIS CROMATOGRÁFICOS DAS AMOSTRAS EMPREGADAS NESTE TRABALHO.	133
FIGURA 52. PERFIS CROMATOGRÁFICOS DA AMOSTRA PP FILTRADA (PP), DO PADRÃO DE 2,0 $\mu\text{g L}^{-1}$, E DA FASE AQUOSA RESULTANTE DO PROCEDIMENTO DE EXTRAÇÃO SEM (PP Ext.) E COM FORTIFICAÇÃO (PP Ext. + Fort.).	134
FIGURA 53. AMPLIAÇÃO DA REGIÃO CORRESPONDENTE À FAIXA DE TEMPO DE CORRIDA COMPREENDIDA ENTRE 2,4 E 4,2 MINUTOS DO CROMATOGRAMA DO EXTRATO FORTIFICADO DE PP.	135
FIGURA 54. PERFIS CROMATOGRÁFICOS DA AMOSTRA PP FILTRADA (PSL), DO PADRÃO DE 2,0 $\mu\text{g L}^{-1}$, E DA FASE AQUOSA RESULTANTE DO PROCEDIMENTO DE EXTRAÇÃO SEM (PSL Ext.) E COM FORTIFICAÇÃO (PSL Ext. + Fort.).	136
FIGURA 55. AMPLIAÇÃO DA REGIÃO CORRESPONDENTE À FAIXA DE TEMPO DE CORRIDA COMPREENDIDA ENTRE 3,0 E 4,0 MINUTOS DO CROMATOGRAMA DO EXTRATO FORTIFICADO DE PSL.	137
FIGURA 56. PERFIS CROMATOGRÁFICOS DA AMOSTRA PP FILTRADA (PB), DO PADRÃO DE 2,0 $\mu\text{g L}^{-1}$, E DA FASE AQUOSA RESULTANTE DO PROCEDIMENTO DE EXTRAÇÃO SEM (PB Ext.) E COM FORTIFICAÇÃO (PB Ext. + Fort.).	138
FIGURA 57. AMPLIAÇÃO DA REGIÃO CORRESPONDENTE À FAIXA DE TEMPO DE CORRIDA COMPREENDIDA ENTRE 3,0 E 4,2 MINUTOS DO CROMATOGRAMA DO EXTRATO FORTIFICADO DE PB.....	139

LISTA DE QUADROS

QUADRO 1. PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DE ALGUMAS TRIAZINAS.	28
QUADRO 2. EXEMPLOS DE FASES SÓLIDAS DISPONÍVEIS COMERCIALMENTE..	32
QUADRO 3. GRUPOS ESTRUTURAIS PRESENTES NOS MATERIAIS SINTETIZADOS NESTE TRABALHO.....	90
QUADRO 4. RESULTADOS RECENTES DE PUBLICAÇÕES ENCONTRADAS NA LITERATURA CIENTÍFICA SOBRE SISTEMAS DIRECIONADOS PARA A EXTRAÇÃO DE TRIAZINAS POR EXTRAÇÃO EM FASE SÓLIDA.	145
QUADRO 5. VALORES E PREÇOS DOS PRECURSORES E MATERIAIS UTILIZADOS NAS SÍNTESES DOS PU EMPREGADOS NESTE TRABALHO.	146

LISTA DE TABELAS

TABELA 1. CONDIÇÕES EMPREGADAS NA ETAPA DE SÍNTESE DOS PU.	48
TABELA 2. PLANEJAMENTO FATORIAL EMPREGADO PARA A SÍNTESE DOS PU.	48
TABELA 3. INFORMAÇÕES SOBRE AS AMOSTRAS COLETADAS PARA A EXECUÇÃO DESTE TRABALHO.	59
TABELA 4. PARÂMETROS DE MÉRITO DAS CURVAS ANALÍTICAS OBTIDAS.	64
TABELA 5. SORÇÃO DAS TRIAZINAS (%) QUANDO EM CONTATO COM OS PX-1 SINTETIZADOS NO PLANEJAMENTO FATORIAL.....	70
TABELA 6. SORÇÃO DAS TRIAZINAS (%) QUANDO EM CONTATO COM OS PX-2 SINTETIZADOS NO PLANEJAMENTO FATORIAL.....	72
TABELA 7. EFEITOS DE PRIMEIRA ORDEM OBSERVADOS PARA AS VARIÁVEIS ESTUDADAS NO PLANEJAMENTO FATORIAL 2 ⁴ EMPREGADO NESTE ESTUDO..	73
TABELA 8. EFEITOS DE SEGUNDA ORDEM OBSERVADOS PARA AS VARIÁVEIS ESTUDADAS NO PLANEJAMENTO FATORIAL 2 ⁴ EMPREGADO NESTE ESTUDO..	73
TABELA 9. MEDIDAS OBTIDAS PARA AS CAVIDADES DOS PU APÓS A ADIÇÃO DE ÁGUA AOS MATERIAIS.	85
TABELA 10. MEDIDAS OBTIDAS PARA AS CAVIDADES DOS PU APÓS A ADIÇÃO DE MeOH AOS MATERIAIS.....	88
TABELA 11. PERCENTUAIS DE RECUPERAÇÃO E RSD OBTIDOS APÓS FORTIFICAÇÃO DOS EXTRATOS DE PU COM DIA, DEA, SIM, ATZ E AMT.	92
TABELA 12. PARÂMETROS OBTIDOS A PARTIR DAS CURVAS DE SORÇÃO LINEARIZADAS OBTIDAS DE ACORDO COM OS MODELOS DE LANGMUIR E FREUNDLICH.....	107
TABELA 13. FATORES DE ENRIQUECIMENTO REAIS OBTIDOS APÓS A EXTRAÇÃO E DESSORÇÃO DOS ANALITOS DOS PU.	121
TABELA 14. PARÂMETROS DAS CURVAS ANALÍTICAS OBTIDAS APÓS O PROCEDIMENTO DE EXTRAÇÃO DE DIA.	131
TABELA 15. PARÂMETROS DAS CURVAS ANALÍTICAS OBTIDAS APÓS O PROCEDIMENTO DE EXTRAÇÃO DE DEA.	131
TABELA 16. PARÂMETROS DAS CURVAS ANALÍTICAS OBTIDAS APÓS O PROCEDIMENTO DE EXTRAÇÃO DE SIM.	131

TABELA 17. PARÂMETROS DAS CURVAS ANALÍTICAS OBTIDAS APÓS O PROCEDIMENTO DE EXTRAÇÃO DE ATZ.....	131
TABELA 18. PARÂMETROS DAS CURVAS ANALÍTICAS OBTIDAS APÓS O PROCEDIMENTO DE EXTRAÇÃO DE AMT.	132
TABELA 19. PARÂMETROS DE MÉDIA E RSD OBTIDOS PARA OS EXPERIMENTOS DE RECUPERAÇÃO PARA A AMOSTRA PP. CONCENTRAÇÃO INICIAL DOS ANALITOS DE 1,0; 2,0 E 3,0 $\mu\text{g L}^{-1}$. $N = 3$	141
TABELA 20. PARÂMETROS DE MÉDIA E RSD OBTIDOS PARA OS EXPERIMENTOS DE RECUPERAÇÃO PARA A AMOSTRA PSL. CONCENTRAÇÃO INICIAL DOS ANALITOS DE 1,0; 2,0 E 3,0 $\mu\text{g L}^{-1}$. $N = 3$	142
TABELA 21. PARÂMETROS DE MÉDIA E RSD OBTIDOS PARA OS EXPERIMENTOS DE RECUPERAÇÃO PARA A AMOSTRA PB. CONCENTRAÇÃO INICIAL DOS ANALITOS DE 1,0; 2,0 E 3,0 $\mu\text{g L}^{-1}$. $N = 3$	143

LISTA DE ABREVIATURAS OU SIGLAS

ACET	- Acetona
ACN	- Acetonitrila
AMT	- Ametrina
ATZ	- Atrazina
CEC	- Contaminantes de Preocupação Emergente (<i>Contaminants of Emerging Concern</i>)
DEA	- Desetil-atrazina
DEG	- Dietileno glicol
DIA	- Desisopropil-atrazina
DSC	- Calorimetria Diferencial Exploratória (<i>Differential Scanning Calorimetry</i>)
EF	- Fator de Enriquecimento (<i>Enrichment Factor</i>)
EF _R	- Fator de Enriquecimento Real (<i>Real Enrichment Factor</i>)
EF _T	- Fator de Enriquecimento Teórico (<i>Theoretical Enrichment Factor</i>)
EtOH	- Etanol
FTIR-ATR	- Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (<i>Fourier Transform Infrared Spectroscopy</i>) no modo de Reflectância Total Atenuada (<i>Attenuated Total Reflectance</i>)
GLY	- Glicerina/glicerol
LC-DAD	- Cromatografia a Líquido acoplada a Detector de Arranjo de Diodos (<i>Liquid Chromatography coupled to Diode Array Detector</i>)
LOD	- Limite de detecção (<i>Limit of Detection</i>)
LOQ	- Limite de quantificação (<i>Limit of Quantification</i>)
MDI	- Metileno difenil diisocianato
MeOH	- Metanol
MIP	- Polímeros de impressão molecular
PEG 400	- Polietilenoglicol com massa molar $\sim 400 \text{ g mol}^{-1}$
PU	- Poliuretano
rpm	- Rotações por minuto
RSD	- Desvio padrão relativo (<i>Relative Standard Deviation</i>)
SIM	- Simazina
SPE	- Extração em Fase Sólida (<i>Solid Phase Extraction</i>)
T _g	- Temperatura de transição vítrea (<i>Glass Transition Temperature</i>)

LISTA DE SÍMBOLOS

® - Marca registrada

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	22
2 REVISÃO DE LITERATURA.....	24
2.1 HERBICIDAS E TRIAZINAS.....	24
2.2 PREPARO DE AMOSTRAS	30
2.3 POLÍMEROS E POLIURETANOS	35
3 OBJETIVOS	44
3.1 OBJETIVO GERAL.....	44
3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	44
4 MATERIAIS E MÉTODOS	45
4.1 AMOSTRAS, REAGENTES E EQUIPAMENTOS	45
4.2 MÉTODO CROMATOGRÁFICO PARA QUANTIFICAÇÃO DAS TRIAZINAS E ESTABILIDADE DAS SOLUÇÕES AQUOSAS.....	47
4.3 SÍNTESE DOS POLIURETANOS.....	47
4.4 ESTUDO PRÉVIO DE SORÇÃO DE TRIAZINAS PELOS POLIURETANOS	49
4.5 CARACTERIZAÇÕES DOS POLIURETANOS.....	49
4.6 ESTUDO DE INTERFERÊNCIA DA MATRIZ.....	51
4.7 AVALIAÇÃO DO TEMPO DE CONTATO.....	51
4.8 AVALIAÇÃO DE PH.....	52
4.9 AVALIAÇÃO DE EFEITO IÔNICO	52
4.10 AVALIAÇÃO DA RELAÇÃO ENTRE MASSA DE SORVENTE E VOLUME DE SOLUÇÃO PADRÃO.....	53
4.11 CURVAS DE SORÇÃO DOS ANALITOS EM POLIURETANOS	53
4.12 REAPROVEITAMENTO DAS ESPUMAS EM SISTEMAS EM BATELADA	53
4.13 SÍNTESE E PREPARO DOS PU PARA EXTRAÇÃO EM FASE SÓLIDA.....	54
4.14 PREPARO DO SISTEMA DE SPE	54
4.15 TEMPO DE INCHAMENTO E REGENERAÇÃO DAS COLUNAS	55
4.16 ESTUDO DE SORÇÃO DAS TRIAZINAS POR SPE	56
4.17 AVALIAÇÃO PRÉVIA DO SOLVENTE EMPREGADO NA ETAPA DE DESSORÇÃO	56
4.18 ESTUDO DE DESSORÇÃO DAS TRIAZINAS POR SPE	57
4.19 REAPROVEITAMENTO DAS FASES SÓLIDAS	57

4.20 ELABORAÇÃO DAS CURVAS ANALÍTICAS E DETERMINAÇÃO DO FATOR DE ENRIQUECIMENTO APÓS O PROCESSO DE EXTRAÇÃO	58
4.21 APLICAÇÃO DO PROTOCOLO EM AMOSTRAS DE ÁGUAS NATURAIS	58
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	61
5.1 CROMATOGRAMAS E CURVAS DE CALIBRAÇÃO DAS TRIAZINAS	61
5.2 ESTABILIDADE DAS SOLUÇÕES DE TRIAZINAS	65
5.3 ESCOLHA DE PRECURSORES E OBSERVAÇÕES SOBRE A SÍNTESE DE POLIURETANO	67
5.4 SORÇÃO DE TRIAZINAS EM POLIURETANO	69
5.5 CARACTERIZAÇÃO POR CALORIMETRIA DIFERENCIAL EXPLORATÓRIA.....	77
5.6 CARACTERIZAÇÃO POR ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER NO MODO DE REFLECTÂNCIA TOTAL ATENUADA.....	79
5.7 CARACTERIZAÇÃO POR MICROSCOPIA ÓPTICA	83
5.8 ESTRUTURAS PROPOSTAS DOS POLIURETANOS	88
5.9 ESTUDO DE INTERFERÊNCIA DOS EXTRATOS DE POLIURETANO.....	90
5.10 ESPUMAS DE POLIURETANO BASEADA EM PLANEJAMENTO FATORIAL	93
5.11 AVALIAÇÃO DO TEMPO DE CONTATO.....	94
5.12 AVALIAÇÃO DE PH.....	96
5.13 AVALIAÇÃO DO EFEITO IÔNICO.....	99
5.14 AVALIAÇÃO DA RELAÇÃO ENTRE MASSA DE SORVENTE E VOLUME DE AMOSTRA.....	103
5.15 CURVAS DE SORÇÃO DOS ANALITOS NOS PU	104
5.16 REUSO DOS MATERIAIS EM SISTEMA EM BATELADA.....	108
5.17 SISTEMA DE EXTRAÇÃO EM FASE SÓLIDA	110
5.18 INCHAMENTO E DESINCHAMENTO DAS FASES SÓLIDAS.....	111
5.19 CONSIDERAÇÕES SOBRE O SISTEMA EM COLUNA EM RELAÇÃO AO SISTEMA EM BATELADA.....	114
5.20 AVALIAÇÃO DE VAZÃO DE SOLUÇÃO AQUOSA COM MIX DE TRIAZINAS	115
5.21 AVALIAÇÃO DO VOLUME DE SOLUÇÃO AQUOSA COM MIX DE TRIAZINAS	117
5.22 ESCOLHA DE SOLVENTE PARA A DESSORÇÃO DAS TRIAZINAS DOS POLIURETANOS	120
5.23 CONSIDERAÇÕES INICIAIS SOBRE O PROCESSO DE DESSORÇÃO	122

5.24 AVALIAÇÃO DA VAZÃO DE SOLVENTE.....	123
5.25 AVALIAÇÃO DO VOLUME DE SOLVENTE	125
5.26 REUTILIZAÇÃO DAS FASES SÓLIDAS	126
5.27 CONSTRUÇÃO DE CURVAS ANALÍTICAS APÓS A EXTRAÇÃO.....	128
5.28 APLICAÇÃO DO PROTOCOLO EM AMOSTRAS DE ÁGUAS NATURAIS, EXPERIMENTOS DE FORTIFICAÇÃO E COMPARAÇÃO COM A LITERATURA.....	133
5.29 CUSTO DE PRODUÇÃO DOS PU.....	146
6 CONSIDERAÇÕES FINAIS E CONCLUSÕES.....	148
7 REFERÊNCIAS	150

1 INTRODUÇÃO

Os contaminantes de preocupação emergente (CEC – do inglês *contaminants of emerging concern*) correspondem a uma ampla variedade de compostos, subdivididos em várias classes, como hormônios, retardantes de chamas e fármacos, que não são usualmente monitorados por agência regulamentadoras, estando presentes em todos os compartimentos ambientais (USGS, 2019). No caso de águas, estes compostos se encontram em concentrações que comumente variam de ng L^{-1} a $\mu\text{g L}^{-1}$. Entre os CEC, também podem ser mencionados os pesticidas, que contemplam também os herbicidas, com um papel importante no que diz respeito ao controle de ervas daninhas nas culturas agrícolas, dentre os quais as triazinas se destacam mundialmente devido ao seu uso extensivo.

Entretanto, visto suas baixas concentrações, o monitoramento dos CEC pode ser uma tarefa um tanto árdua. Visando contornar este problema, podem ser empregadas técnicas de extração, como a Extração em Fase Sólida (SPE – do inglês *Solid Phase Extraction*), que pode ser utilizado, por exemplo, para eliminar interferentes e promover um aumento da concentração dos compostos a serem determinados (ALI et al., 2023). Porém, o custo elevado das fases de SPE disponíveis comercialmente estimulam o desenvolvimento de pesquisas sobre novas fases que possam ser utilizadas e, entre os materiais desenvolvidos neste âmbito, os polímeros são considerados materiais promissores.

Os polímeros correspondem a um conjunto de macromoléculas formados a partir de unidades menores, podendo apresentar diferentes propriedades dependendo de sua composição e processamento (MORIBE et al., 2012). Entre estes materiais, os poliuretanos (PU) merecem destaque visto sua ampla utilização nos mais diversos setores da sociedade, seja na forma de adesivos, espumas, borrachas ou outras. Estes compostos são formados, essencialmente, a partir da reação entre um poliálcool e um isocianato, podendo apresentar em sua formulação outros componentes que, em conjunto, farão com que o PU sintetizado apresente uma ou mais propriedades desejadas (VILAR, 1999).

Sendo assim, considerando que há poucos estudos na literatura referentes ao uso de PU no âmbito da química analítica para a extração de herbicidas da classe das triazinas, nesse trabalho teve-se como objetivo sintetizar um conjunto de PU para utilização como fases sólidas, visando o emprego para a extração dos herbicidas simazina (SIM), ametrina (AMT) e atrazina (ATZ), além de dois subprodutos da degradação de ATZ, desetil-atrazina e desisopropil-atrazina (DEA e DIA, respectivamente). Para tal, foi avaliado de maneira preliminar o processo de sorção destas triazinas pelos PU sintetizados, e os materiais que

apresentaram melhor desempenho neste quesito, tiveram seus parâmetros de sorção avaliados em sistema de batelada.

Posteriormente, os PU que apresentaram melhor desempenho na sorção dos analitos tiveram seus processos de síntese adaptados e, em seguida, empregados como fase sólida em colunas de SPE. Após a determinação dos melhores parâmetros de extração, o protocolo desenvolvido foi empregado em amostras de águas naturais, provenientes de lagos e rios da cidade de Curitiba/PR e de sua região metropolitana. Para a quantificação dos analitos, bem como a separação dos mesmos, foi utilizada a técnica de cromatografia a líquido acoplada a um detector de arranjo de diodos (LC-DAD).

2 REVISÃO DE LITERATURA

2.1 HERBICIDAS E TRIAZINAS

A água é o recurso natural presente mais importante no meio ambiente, sendo essencial para as formas de vida conhecidas, além de fundamental na produção de bens de consumo e produtos agrícolas (BASSOI e GUAZZELLI, 2004; WESTALL e BRACK, 2018). Seu consumo aumentou consideravelmente ao longo do tempo, tendo em vista suas aplicações e o crescimento populacional, sendo muito empregada nos diversos ramos da sociedade, com fins industriais, agrícolas e pessoais.

Entretanto, a qualidade deste recurso e sua biota vem sendo comprometida, levando em conta o lançamento de uma ampla variedade de compostos no meio ambiente por conta da atividade antropogênica (RIZZUTO et al., 2021). Um exemplo relatado na literatura sobre a influência da atividade humana em águas é o Rio Danúbio, o segundo maior rio da Europa, cujo curso passa por dez países antes de desaguar no Mar Negro, sendo afetado por atividades urbanas, industriais, agrícolas e pesqueiras diretamente ou por meio de seus afluentes. O controle de sua poluição é, portanto, indispensável para proteção e uso sustentável da água do rio, visto que esta sua bacia se encontra presente em 19 países da Europa e pode ser influenciada por fatores como mudanças no sedimento, fluxo de nutrientes e relações entre o rio e sua bacia (HABERSACK et al., 2016; RUSINA et al., 2019; BELHÁČOVÁ-MINAŘÍKOVÁ et al., 2020).

Um exemplo nacional é o Rio Iguaçu, o maior rio do estado do Paraná, localizado na região sul do país, considerado o segundo rio mais poluído do Brasil devido às intensas atividades antrópicas (RUBIO-VARGAS et al., 2021). Este rio possui grande relevância ecológica e econômica, pois apresenta em seu ecossistema cerca de 70 % dos peixes do estado e é explorado para obtenção de energia hidrelétrica (GOLIN et al., 2022). Entretanto, diversos trabalhos relatam alterações nos organismos presentes na bacia do Rio Iguaçu devido a exposições a contaminantes de origem orgânica e inorgânica (SOUZA-BASTOS et al., 2017; YAMAMOTO et al., 2017; YAMAMOTO et al., 2018; BÖGER et al., 2021; GEMUSSE et al., 2021; RUBIO-VARGAS et al., 2021; GOLIN et al., 2022), de maneira que a intensidade das atividades antrópicas não mantém uma exploração sustentável e a preservação desta bacia.

Em virtude da importância da água, bem como sua relevância para as formas de vida da Terra, há diversos projetos que buscam sua preservação, como a *China's South-to-North*

Water Diversion Project (China) (LI et al., 2021a), *Key Biodiversity Areas* (Myanmar), *International Union for Conservation of Nature* (Suíça) (SHRESTHA et al., 2021) e *Water Safety Plans* propostos pela Organização Mundial da Saúde (OMS) (SCHMIEGE et al., 2020).

Frente ao desenvolvimento da sociedade, uma variedade de compostos (orgânicos e inorgânicos) vêm tornando a composição dos resíduos mais complexa, causando maior preocupação sobre a qualidade da água (MARTÍN-POZO et al., 2018; EGEA-CORBACHO et al., 2019). Além dos poluentes tradicionais monitorados por agências reguladoras, uma nova classe de contaminantes, em sua maioria não regulamentados, conhecidos como CEC, vêm causando preocupação ambiental (ZHAO et al., 2021).

Os CEC correspondem a uma ampla gama de compostos, naturais ou sintéticos, que são produzidos a partir de diversas fontes, possuem diferentes propriedades químicas e se encontram presentes em todos os compartimentos ambientais, e, em águas, em concentrações que costumam variar de ng L^{-1} a $\mu\text{g L}^{-1}$. Além disso, estes compostos não são em sua maioria legislados ou removidos pelos tratamentos convencionais de água, de forma que podem afetar também a saúde humana. Deste modo, além das exposições dos organismos e ecossistemas aquáticos a estas substâncias, podem influenciar na biosfera aquática e ocasionar problemas envolvendo saúde pública, aumento de resistência de bactérias e toxicidade (ESTRADA-ARRIAGA et al., 2016; GOGOI et al., 2018; MARTÍN-POZO et al., 2018; ZHAO et al., 2021; MARSON et al., 2022; SANTOS et al., 2022).

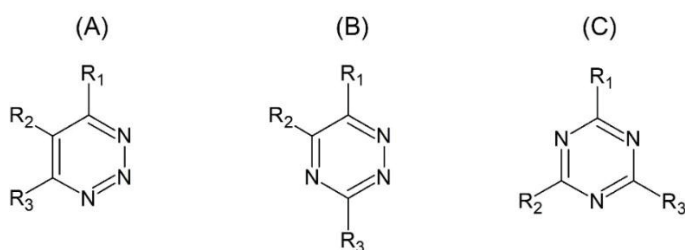
Como mencionado anteriormente, diversas classes de compostos são classificados como CEC. Entre eles, podem ser mencionados como exemplos os produtos de higiene e cuidados pessoais, hormônios, fármacos, produtos de desinfecção, protetores solares e filtros UV, adesivos e aditivos industriais, plastificantes, surfactantes, nanomateriais, microplásticos, drogas ilícitas, ftalatos, desreguladores endócrinos e pesticidas (KASONGA et al., 2021; ZHAO et al., 2021; MARSON et al., 2022)

No grupo dos CEC, a classe dos pesticidas ocupa posição de destaque, devido ao seu extensivo uso na agricultura, permitindo um aumento na produção de alimentos através da prevenção e combate aos males que podem afetar as culturas agrícolas (CHAWLA et al., 2018; TEODORO et al., 2019). Entretanto, seu uso impróprio, excessivo e descontrolado provoca contaminações do meio ambiente e aos produtos da atividade agrícola, principalmente pela lixiviação destes contaminantes (RODRIGUEZ-NARVAEZ et al., 2017; CHAWLA et al., 2018; FIJALKOWSKI, 2019; FIROUZSALARI et al., 2019).

Dentro da classe dos pesticidas, podem ser incluídos diversos compostos com diferentes finalidades, com destaque para os inseticidas (para combater insetos), fungicidas (destinados aos fungos) e os herbicidas, que correspondem a cerca de 80% dos pesticidas empregados e são comumente empregados para a eliminação de ervas daninhas (OJEMAYE et al., 2020; RAJMOHAN et al., 2020). Os herbicidas podem causar danos à biota em suas próprias formas ativas ou na forma de seus produtos de degradação, que podem ou não ser sorvidos no solo, o que limita mais a lista de pesticidas globalmente aceitáveis (NAIDU et al., 2016). Tais compostos podem ser lixiviados dependendo de suas solubilidades em água e polaridades, afetando, assim, ecossistemas com maior magnitude que outros poluentes menos susceptíveis à processos de lixiviação (PROSSER et al., 2016; SANDÍN-ESPAÑA et al., 2016; YAVARI et al., 2016).

Dentro dos herbicidas, uma classe que merece grande destaque é a das triazinas. Estes compostos foram sintetizados inicialmente em 1793, sendo obtido pioneiramente o ácido cianúrico a partir da pirólise do ácido úrico (VON ANGERER, 2002). As triazinas possuem três formas isoméricas distintas, e estão representadas na FIGURA 1.

FIGURA 1. ESTRUTURAS DOS ISÔMEROS DE TRIAZINAS, SENDO 1,2,3-TRIAZINA (A), 1,2,4-TRIAZINA (B) E 1,3,5-TRIAZINA (C).



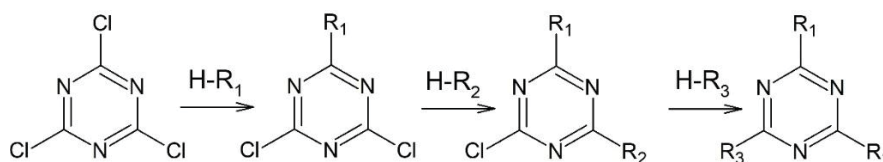
FONTE: O autor (2023).

Estes compostos possuem diversas aplicações devido suas atividades biológica e farmacológica, além de seus usos na indústria têxtil, borrachas e plásticos (RAO et al., 2016). As triazinas são caracterizadas pela presença de um anel aromático heterocíclico em sua estrutura, denominado anel triazínico, com a substituição de três átomos de carbono por átomos de nitrogênio, sendo que suas formas isoméricas mais simples (R_1 , R_2 e $R_3 = H$) possuem a fórmula molecular $C_3H_3N_3$ (MARÍN-OCAMPO et al., 2019). Entretanto, levando-se em conta os herbicidas utilizados como analitos no presente trabalho, uma maior atenção será dada às 1,3,5-triazinas.

As 1,3,5-triazinas (também conhecidas como “s-triazinas”, por conta do seu anel simétrico) correspondem a uma classe de compostos considerados promissores e com ampla

aplicabilidade como *síntons* levando em conta, por exemplo suas propriedades de atuar como complexantes e estabelecer interações aromáticas e eletrostáticas (PANCHAL et al., 2021). A maior parte destes compostos pode ser sintetizada a partir do cloreto cianúrico, devido ao seu baixo custo e material de partida conveniente em razão da relativamente fácil substituição dos $-Cl$ ligados ao anel triazínico por outros nucleófilos como N-, O-, P- ou S- (SHAHARI e DOLZHENKO, 2022). Um exemplo da síntese pode ser observado na FIGURA 2, que representa a reação sucessiva do cloreto cianúrico com compostos representados genericamente como $H-R_1$, $H-R_2$ e $H-R_3$, com a finalidade de formar s-triazinas trissubstituídas.

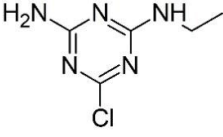
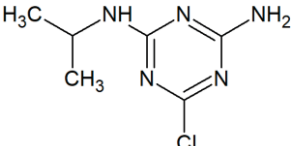
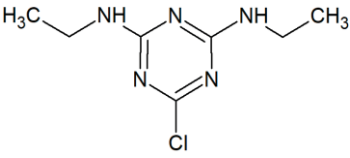
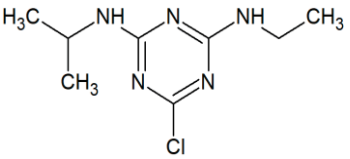
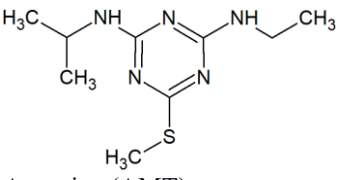
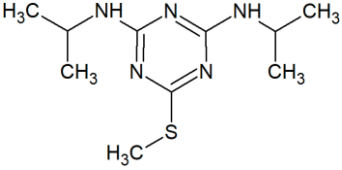
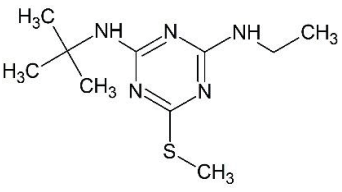
FIGURA 2. ESQUEMA REPRESENTATIVO DA SÍNTESE DE TRIAZINAS TRISSUBSTITUÍDAS A PARTIR DO CLORETO CIANÚRICO.



FONTE: adaptado de Shahari e Dolzhenko (2022).

Sendo assim, diversas triazinas podem ser produzidas a partir deste processo, e alguns destes compostos são representados no QUADRO 1.

QUADRO 1. PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DE ALGUMAS TRIAZINAS.

Composto	Massa molar (g mol ⁻¹)	Solubilidade em H ₂ O a 25 °C (mg L ⁻¹)	log <i>K</i> _{ow}	p <i>K</i> _a
 Desisopropil-atrazina (DIA)	173,5	670	1,1	1,58
 Desetil-atrazina (DEA)	187,5	3200	1,5	1,65
 Simazina (SIM)	201,5	5,0	2,1	1,62
 Atrazina (ATZ)	215,5	33	2,5	1,71
 Ametrina (AMT)	227,0	200	2,6	4,1
 Prometrina	241,0	33	3,1	4,1
 Terbutrina	241,4	25	3,7	1,9

FONTE: adaptado de Silva et al. (2014), Pitarch-Andrés (2017) e Takeshita et al. (2020).

As propriedades mostradas no QUADRO 1 são de grande importância para a previsão do comportamento destas substâncias em diversas matrizes, levando em conta as propriedades

físico-químicas distintas desses compostos. A solubilidade em água, o coeficiente de partição octanol-água em escala logarítmica ($\log K_{ow}$) e os valores de pK_a auxiliam na compreensão das características destes compostos quanto ao seu caráter hidrofílico ou hidrofóbico e suas interações em determinados ambientes. Os valores de pK_a relatados no QUADRO 1 dizem respeito à protonação do nitrogênio triazínico presente entre os dois carbonos ligados aos agrupamentos amino (SANTOS e MASINI, 2015).

Além das propriedades anteriormente mencionadas, outros fatores são essenciais para compreender as interações dos contaminantes com o meio ambiente, como as propriedades físico-químicas dos contaminantes, propriedades da matriz, lixiviação, biodisponibilidade e bioacumulação nos diversos compartimentos ambientais e organismos, visto as diferentes interações que podem haver entre os compostos e as próprias matrizes, como por exemplo as de caráter hidrofóbico e eletrostático (LIANG et al., 2002; BADEA et al., 2013; RUSINA et al., 2019; BELHÁČOVÁ-MINAŘÍKOVÁ et al., 2020; BRÄUNIG et al., 2021).

As triazinas têm sido usadas extensivamente em diversas culturas, podendo ser citados como exemplos seus usos nas culturas de abacaxi, uva, damasco e ameixa (ELMORE e LANGE, 2008; GOMES et al., 2023). Entre as triazinas, a ATZ ocupa posição de destaque visto ser um herbicida empregado em vários países devido à sua ação eficaz no controle de ervas daninhas, sendo empregado no Brasil desde 1958 e um dos mais comercializados no país no período de 2009-2019 (MATIAS et al., 2021a). Seu uso é bastante intensivo nas culturas de milho no país, visando o controle de plantas monocotiledôneas e dicotiledôneas indesejadas em períodos pré e pós-emergente (PERUZZO et al., 2020). No ano de 2021, segundo Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis (IBAMA), foram comercializadas cerca de 37,3 toneladas de ATZ no Brasil, sendo o quinto agrotóxico mais vendido no país (IBAMA, 2021).

Sobre os efeitos sobre o ser humano, a ATZ possui toxicidade crônica sobre os sistemas endócrino e reprodutor; além disso, a ingestão deste composto por longos períodos em concentrações acima de $2 \mu\text{g L}^{-1}$ pode ocasionar problemas respiratórios e reprodutores. Adicionalmente, a exposição aguda a esta substância pode causar irritação na pele, falta de ar e espasmos musculares (DIAS et al., 2018). A SIM não possui até o momento comprovação acerca de ação mutagênica ou carcinogênica e não apresenta toxicidade aparente, embora estudos sugiram efeitos deste herbicida sobre o organismo humano no que diz respeito, por exemplo ao ganho de peso, anemia e problemas tireoidais (GOMES et al., 2023).

Tanto a ATZ quando a SIM são triazinas legisladas pela resolução 357/2005 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) (BRASIL, 2005), não sendo permitidas

concentrações superiores a $2 \mu\text{g L}^{-1}$ de ATZ para águas doces das classes 1 e 3, e a mesma concentração para SIM em águas de classe 1. Nos Estados Unidos, a Agência de Proteção Ambiental (USEPA – do inglês *United States Environmental Protection Agency*) prevê valores máximos de $3 \mu\text{g L}^{-1}$ de ATZ e $4 \mu\text{g L}^{-1}$ de SIM para águas voltadas para consumo humano (USEPA, 2009). Na União Europeia, a concentração de pesticidas limite é de $0,1 \mu\text{g L}^{-1}$, e a ATZ foi banida em 2004 devido ao seu uso excessivo, que acarretou em sua presença ubíqua em concentrações superiores à estabelecida para pesticidas, bem como devido a sua toxicidade (DOLAN et al., 2013; OLIVEIRA et al., 2023; WANG et al., 2023)

Desta forma, diversos estudos vêm sendo desenvolvidos, visando quantificar os pesticidas, com o objetivo de conhecer seus níveis em diversas matrizes e seus efeitos em diversas formas de organismos, sendo empregadas, na maioria destes estudos, técnicas cromatográficas nas etapas de separação e quantificação destes compostos (MANOUSHI et al., 2022a; URSELER et al., 2022; LI et al., 2023; LUO et al., 2023; ZHAO et al., 2023).

Em termos ambientais, é necessário compreender ainda as formas de distribuição espacial de agrotóxicos nos compartimentos ambientais (PIGNATI et al., 2017), e promover a degradação ou remoção dos mesmos, a fim de minimizar ou eliminar seus efeitos adversos. Para tal, diversas estratégias analíticas vêm sendo exploradas, com o intuito de concentrar tais compostos e proceder a quantificação, mesmo que em concentrações relativamente baixas. Neste âmbito, diversas técnicas de extração vêm sendo desenvolvidas.

2.2 PREPARO DE AMOSTRAS

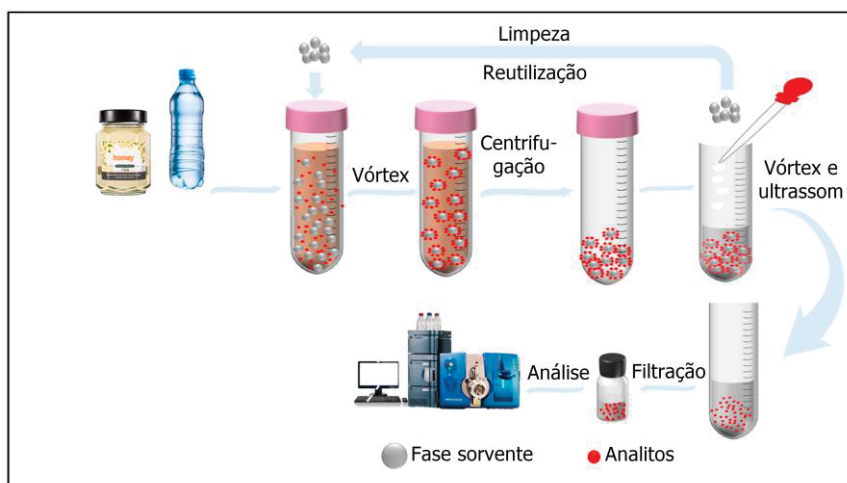
A etapa de preparo de amostras tem um papel de suma importância em qualquer protocolo analítico, objetivando a redução da complexidade da amostra original e o aumento de concentração dos analitos (JALILI et al., 2020), sendo esta última necessária para que os equipamentos disponíveis atualmente possam quantificar estes compostos de forma confiável.

Entre estas técnicas, a Extração Líquido-Líquido e a SPE já são consolidadas na literatura, além de variações miniaturizadas destas técnicas como a Microextração em Fase Sólida, a Extração Sortiva em Barra de Agitação, a Extração em Fase Sólida Dispersiva e a Extração em Fase Sólida Magnética, bem como estratégias envolvendo fases líquidas, como a Microextração em Fase Líquida e a Extração em Ponto Nuvem (BOHONE et al., 2020; HANSEN et al., 2020; PAN et al., 2020; ALVAREZ-MARTIN e KAVICH, 2021; CONRADY et al., 2021; KAZAKOVA et al., 2021; SANTIAGO et al., 2021; BIŞGIN, 2023; SHI et al., 2023; SZYNKIEWICZ et al., 2023).

Um outro aspecto também importante a ser mencionado nestes procedimentos analíticos é a quantificação de compostos, bem como sua separação, que na maioria das vezes é realizada por meio de técnicas cromatográficas. Vários trabalhos relatam o emprego destas técnicas, principalmente a cromatografia a gás (GC – *Gas Chromatography*) e a cromatografia a líquido (LC – *Liquid Chromatography*), acopladas a diversos detectores (KOPEC et al., 2013; MARTÍN-POZO et al., 2018; ALEXANDRIDOU et al., 2020).

Um exemplo de técnica de extração comumente empregada nos últimos anos é a Extração em Fase Sólida Dispersiva, proposta inicialmente por Anastassiades por volta do ano 2000, e consiste na extração e limpeza, sendo aplicada em diversos protocolos analíticos como procedimento de remoção de interferentes (ALCUDIA-LEÓN et al., 2009; ISLAS et al., 2017). Um esquema representando seu funcionamento pode ser visto na FIGURA 3.

FIGURA 3. ESQUEMA REPRESENTANDO O PROCEDIMENTO DA EXTRAÇÃO EM FASE SÓLIDA DISPERSIVA.



FONTE: adaptado de Si et al. (2022).

Esta técnica pode ser descrita pela dispersão de uma fase sólida em uma amostra aquosa com o auxílio de uma agitação em vórtex, seguida da dessorção dos analitos empregando um solvente orgânico apropriado (ALCUDIA-LEÓN et al., 2009; ISLAS et al., 2017). Esta técnica é um exemplo das diversas estratégias desenvolvidas com o intuito de extrair diversos compostos e possibilitar suas quantificações. Entretanto, em virtude do escopo do presente estudo, será dada uma maior atenção e direcionamento à técnica de SPE.

A SPE é um processo que envolve o emprego de um sólido como fase sorvente, visando separar um ou mais compostos da matriz em que inicialmente se encontra. Este processo se originou em meados do século XX, sendo que o primeiro registro que diz respeito

ao uso desta técnica data de 1951 (BRAUS et al., 1951). Na época, a capacidade do carvão ativado como sorvente já era conhecida, sendo empregado no tratamento de águas. Braus e colaboradores utilizaram filtros de carvão em cilindros, contendo de 1200 a 1500 g do material, para concentrar um grupo de compostos orgânicos, através da percolações de amostras aquosas por estes filtros e utilizando éter dietílico para dessorvê-los (BRAUS et al., 1951).

Entretanto, já nas décadas de 1960 e 1970, novas fases sorventes foram desenvolvidos, como o poliestireno, amberlites e dimetacrilato de etileno, sendo os polímeros considerados promissores para serem utilizados na SPE (LIŠKA, 2000). Atualmente, uma ampla gama de sorventes vêm sendo empregadas, e alguns exemplos podem ser vistos no QUADRO 2, visando a extração de diversos compostos de várias matrizes. Além destes mencionados, há a disponibilidade comercial de outras fases sólidas, fabricadas por empresas como Waters®, Phenomenex®, Sep-Pak®, Agilent®, Isolute®, Supelco® e SampliQ®.

QUADRO 2. EXEMPLOS DE FASES SÓLIDAS DISPONÍVEIS COMERCIALMENTE

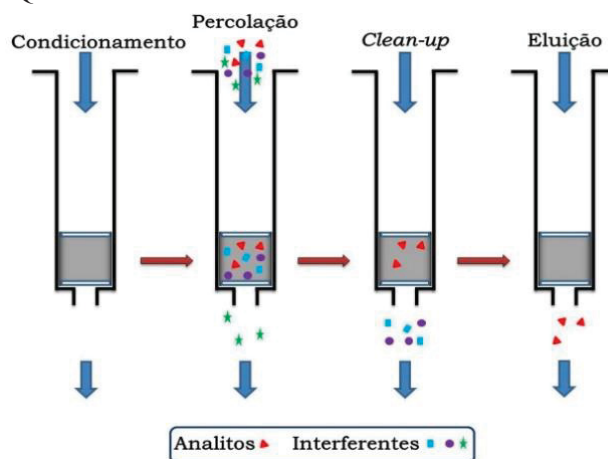
Nome da fase sólida	Tradução/descrição	Aplicações
C8	Sílica modificada com octilsilano	Compostos hidrofóbicos
C18	Sílica modificada com octadecilsilano	Compostos hidrofóbicos
Oasis® HLB Strata®-XL	<i>Hydrophilic-Lipophilic Balance</i> (Balanço Hidrofilico-Lipofílico) / Copolímero de divinilbenzeno e vinilpirrolidona	Compostos polares e apolares
Oasis® MCX Strata® X-C	<i>Mixed-Mode Cationic-Exchange</i> (Troca Catiônica de Modo-Misto) / Polímero com cadeias alifáticas de ácidos sulfônicos.	Bases
Oasis® SCX Strata® SCX	<i>Strong Cationic-Exchange</i> (Troca Catiônica Forte) / Sílica modificada com cadeias alifáticas de ácidos sulfônicos.	Aminas primárias, secundárias e terciárias
Oasis® WAX Strata®-XL-AW	<i>Weak Anionic-Exchange</i> (Troca Aniônica Fraca) / Sílica modificada com grupos alifáticos com grupos amino	Ácidos
CN	Sílica modificada com grupos alifáticos de nitrilas	Compostos polares
Strata® Ph (Phenyl)	Sílica modificada com grupos aromáticos	Compostos aromáticos

FONTES: Waters (2010) e Phenomenex (2017)

Dil et al. (2016) afirmaram que o emprego da SPE é crescente em processos de preparo de amostras por apresentar diversas vantagens, como versatilidade a uma ampla

variedade de compostos e consumo relativamente baixos de reagentes (principalmente quando comparada com a Extração Líquido-Líquido), havendo diversos trabalhos na literatura que utilizam essa técnica (TAMÁS et al., 2018; LUO et al., 2021; ALAM et al., 2022; LIANG et al., 2022; SUSEELA et al., 2023; TORABI et al., 2022; WANG et al., 2022; ALI et al., 2023). Um esquema representando seu funcionamento por cartucho de extração pode ser observado na FIGURA 4.

FIGURA 4. ESQUEMA DE FUNCIONAMENTO DE CARTUCHO DE SPE.



FONTE: adaptado de Lucci et al. (2012).

A técnica de SPE consiste no emprego de uma fase sólida, com afinidade pelos analitos, que é mantida no interior do dispositivo de SPE, usualmente um cartucho ou um disco. De acordo com a FIGURA 4, quatro etapas compõem a execução dessa técnica:

i) o condicionamento da fase sorvente ao passar um solvente apropriado através do dispositivo de SPE, com a finalidade de eliminar interferentes previamente presentes na fase sorvente e propiciar sua ativação;

ii) a percolação, que consiste na passagem de um volume definido da amostra líquida, geralmente aquosa, que percola através da fase sorvente, cujos volumes podem ser da ordem de μL ou até mesmo litros, podendo ser controlada por pressão, vácuo ou mesmo gravidade;

iii) etapa de limpeza (*clean up*), que, em alguns casos facultativa, visa eliminar interferentes, geralmente empregando um solvente ou o mesmo meio da amostra, desde que não propicie a remoção dos compostos de interesse;

iv) eluição do analito – faz uso de um solvente/combinacão de solventes com elevada afinidade com os analitos, e não deve eluir os interferentes que permaneceram retidos na fase

sorvente, utilizando o menor volume possível de solvente, de forma a permitir um maior fator de enriquecimento (EF) dos analitos (LANÇAS, 2004).

Historicamente, a SPE tem sido empregada tanto para a purificação quanto para a extração, sendo também estudada a reutilização das fases sólidas (BREWER et al., 2022). As características inerentes à sorção dos mais diversos compostos em uma determinada fase sólida podem depender de diversos fatores, como porosidade, presença e abundância de grupos funcionais. Além disso, os materiais de partida, quando as fases são produzidas a partir da modificação de materiais já existentes, como biopolímeros, argilominerais ou carapaças de animais, também influenciarão na capacidade de remoção dos mais diversos compostos de suas matrizes iniciais (BADAWY et al., 2018; BREWER et al., 2022).

Dentro do escopo desta técnica, há a disponibilidade de diversas fases sólidas comerciais atuais que são amplamente empregadas para diversas finalidades (BAROLA et al., 2020; TRAN et al., 2020; LI et al., 2020b; AHMED et al., 2021; CHEN et al., 2023). Entretanto, o sucesso da aplicação da técnica, entre diversos fatores, pode ser dificultado pelos custos relativamente elevados destas fases comerciais, que podem se dever, por exemplo, à complexidade envolvida nas suas etapas de produção (BREWER et al., 2022).

Com isso, outros sorventes vêm sendo desenvolvidos pela comunidade científica, como os polímeros de impressão molecular (MIP), nanomateriais e monolitos poliméricos, ou mesmo a partir do reuso de materiais existente, como resíduos de culturas agrícolas e outros (AZZOUZ et al., 2018; MEDINA et al., 2020; LIU et al., 2021; SOUZA et al., 2021; BREWER et al., 2022), objetivando a obtenção de materiais com custos de produção inferiores às fases sólidas já consolidadas, bem como a reutilização destas novas fases e obtenção de determinadas propriedades desejadas, como elevada área superficial específica ou seletividade (MEDINA et al., 2020). Entre estas fases sólidas, diferentes polímeros vêm sendo amplamente desenvolvidos e estudados como fases sorventes devido à sua versatilidade, o que possibilita a obtenção de materiais com diversas propriedades distintas desejáveis (JAKUBOWSKA et al., 2020; ANZHELA et al., 2021; BORJA-URZOLA et al., 2021; MOKHTARI et al., 2021; PARLAPIANO et al., 2021; WANG et al., 2021).

Na literatura, o uso de polímeros (como MIP e nanocelulose) ou materiais modificados com polímeros (como Fe_3O_4 modificado com resina de polímero poliacrílico ou carboximetilcelulose modificada com ferro) para a remoção de CEC vêm sendo bastante estudados, sendo empregados para compostos como, por exemplo, fármacos, antibióticos e hormônios (ALIPOORI et al., 2021; PARLAPIANO et al., 2021; MORIN-CRINI et al., 2022; KAYA et al., 2023). Além disso, o uso de polímeros para a sorção ou extração de triazinas

também vêm sendo explorados na literatura, podendo ser citados como exemplos os polímeros fenólicos, MIP, polímeros baseados em carbazol ou mesmo baseados em triazinas, empregados para diversas matrizes, como águas, solos e alimentos (GENG et al., 2015; DÍAS-ÁLVAREZ et al., 2016; WANG et al., 2019; LI et al., 2020a; MOKHTARI et al., 2021; LU et al., 2023).

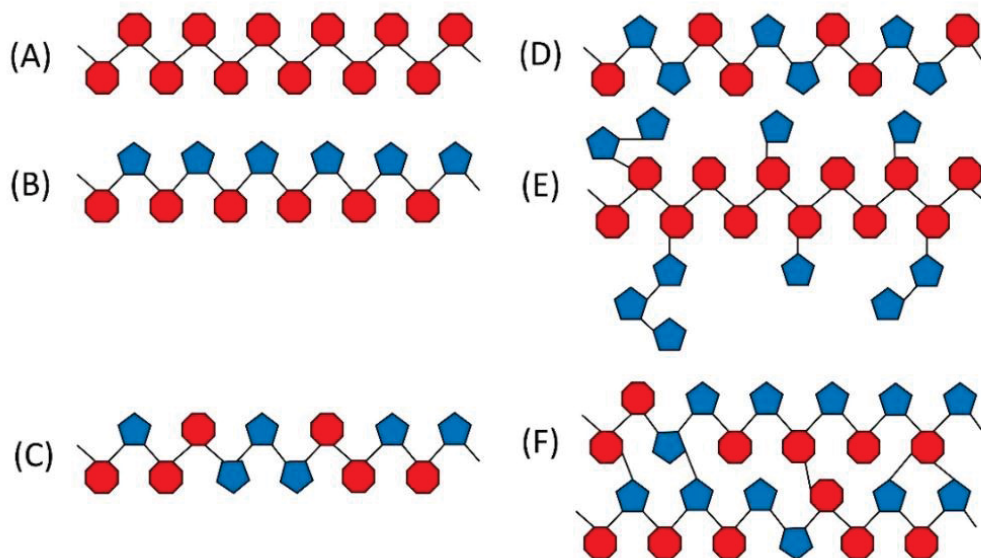
Além disso, há trabalhos na literatura que relatam o uso de PU, bem como suas reutilizações, para a extração de vários tipos de compostos orgânicos como, por exemplo, surfactantes, éter difenílicos polibromados, hormônios e pesticidas com estruturas semelhantes a do paraquat e diquat (VINHAL et al., 2016; SELVASEMBIAN et al., 2021; MÜZEL et al., 2022; SUN et al., 2022; ZHANG et al., 2022). Entretanto, mesmo havendo diversos trabalhos abordando estes materiais como sorventes ou fases extratoras para diversos compostos, poucos trabalhos relatam o emprego destes materiais na remoção ou extração de triazinas do meio aquoso (PORTUGAL et al., 2008; MOAWED e EL-SHAHAT, 2012; MOAWED et al., 2015; MOAWED e RADWAN, 2017), sendo, portanto, uma área a ser bastante estudada.

2.3 POLÍMEROS E POLIURETANOS

Os polímeros são compostos macromoleculares formados por unidades menores (monômeros) que podem apresentar diferentes propriedades mecânicas, físicas e químicas dependendo de sua composição. Outros fatores envolvidos nas etapas de síntese dos polímeros podem influenciar significativamente nas suas características, dentre os quais podem ser citados a velocidade de agitação (MORIBE et al., 2012), tipos de monômeros (GUĆ e SCHROEDER, 2017), concentração de monômeros (KULANDAIVALU et al., 2016) e temperatura (REIS, 2012).

Os polímeros podem ser classificados de diferentes formas, dependendo de sua origem (natural ou sintética); sensibilidade a elevadas temperaturas (termofixos e termoplásticos); do(s) monômero(s) que os formam; sua estruturação e ainda outros fatores, dando origem a uma grande variedade de polímeros com diversas propriedades, conforme já relatado na literatura (CHEREMISINOFF, 2001; MILLETT et al., 2016; WANG e WANG, 2018; JOHN et al., 2019). Algumas representações de polímeros são apresentadas na FIGURA 5, na qual os octógonos vermelhos e pentágonos azuis representam dois monômeros hipotéticos distintos.

FIGURA 5. ALGUNS TIPOS DE POLÍMEROS FORMADOS POR MONÔMEROS HIPOTÉTICOS, REPRESENTADOS POR OCTÓGONOS VERMELHOS E PENTÁGONOS AZUIS. (A) HOMOPOLÍMERO E COPOLÍMEROS DOS TIPOS (B) ALTERNADO, (C) ALEATÓRIO, (D) EM BLOCO, (E) RAMIFICADO E (F) RETICULADO OU *CROSS-LINKED*.



FONTE: adaptado de Cheremisinoff (2001).

Conforme pode ser observado, a FIGURA 5A representa um homopolímero, formado por apenas um tipo de monômero; a FIGURA 5B representa um copolímero do tipo alternado, no qual os monômeros se encontram estruturados de forma alternada; a FIGURA 5C representa um copolímero do tipo aleatório, no qual não há uma organização ou um padrão seguido pelos monômeros em sua estrutura; a FIGURA 5D representa um copolímero em bloco, no qual há um padrão seguido pelos monômeros, cuja alternância não ocorre por unidades individuais de monômeros, mas sim por conjuntos de unidades unidas entre si de forma alternada e regular.

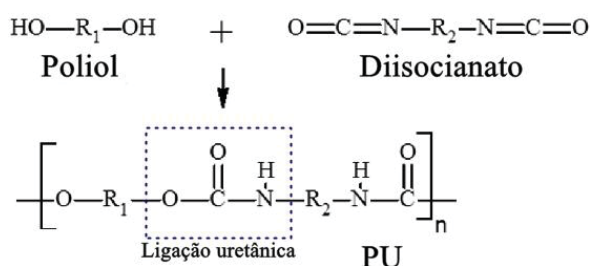
A FIGURA 5E representa um copolímero ramificado, no qual um monômero se encontra ligado a mais de dois outros monômeros. Estes polímeros são considerados tradicionalmente termoplásticos, visto que são compostos que tendem a formar fibras que, ao ser aquecidas, são afastadas uma das outras, de forma a torná-los mais flexíveis e passíveis de remodelagem, e, ao serem resfriados, tornam-se novamente rígidos. São fusíveis, elásticos, remoldáveis, reparáveis além de serem recicláveis (LIU et al., 2020).

A FIGURA 5F, por sua vez, representa um copolímero *cross-linked*, ou reticulado, no qual há a ligação das fibras do polímero (ligação química propriamente dita ou presença de monômeros entre as fibras), considerado tradicionalmente um copolímero termofixo. Ao ser aquecido, as ligações cruzadas são rompidas, de forma que o calor, ao invés

de promover apenas o afastamento das fibras, promove a destruição do polímero e sua estrutura, provocando a degradação do material ao invés de seu amolecimento ou fusão. Possui características distintas dos polímeros termoplásticos, com maiores estabilidade dimensional e resistência química, por exemplo (LIU et al., 2020).

Entre os diversos tipos de polímeros existentes, vários são bastante conhecidos, de origem orgânica/inorgânica ou natural/sintética, como a borracha natural, o DNA, silicones, polietileno, polipropileno, poliestireno, poliésteres, poliamidas e politetrafluoretileno (também conhecido como “PTFE” ou “teflon”) (BRITANNICA, 2022). Além destes polímeros, um destaque pode ser dado aos PU, que compreendem uma variedade de copolímeros que apresentam em suas estruturas uma elevada quantidade de agrupamentos “uretano” ou “ligações uretânicas” (-HN-COO-) (ZIA et al., 2007), mas que podem apresentar uma infinidade de propriedades distintas devido às diferentes estruturas e grupos presentes em suas cadeias. Uma representação genérica da formação de um PU a partir de dois precursores, normalmente um poliol e um diisocianato, pode ser observada na FIGURA 6.

FIGURA 6. REAÇÃO DE SÍNTESE DE UM POLIURETANO.



FONTE: adaptado de Kirpluks et al. (2016)

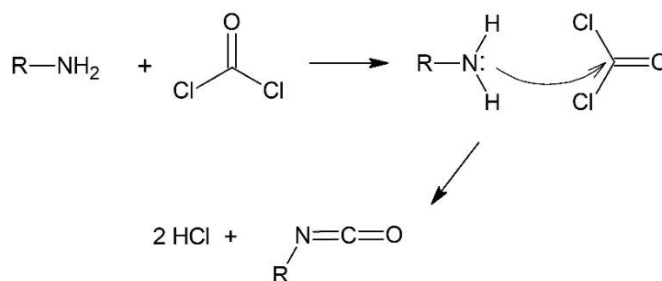
Os PU foram sintetizados de forma pioneira pelo professor alemão Otto Bayer e seus colaboradores pelo grupo *Farbenindustrie*, em Leverkusen, em 1937, em estudos de reações de poliadição envolvendo diisocianatos, os quais levaram ao desenvolvimento de vários PU e poliureias, mas sem quaisquer aplicações imediatas definidas. Durante a Segunda Guerra Mundial, os PU ganharam destaque devido aos estudos sobre reações entre diisocianatos e polióis, que levaram ao desenvolvimento de espumas rígidas, como uma alternativa aos materiais escassos na época, como a borracha, sendo bastante empregados na produção de revestimentos para papel, adesivos e materiais resistentes ao gás mostarda e corrosão (AKINDOYO et al., 2016; CRESCENTINI et al., 2019; JIANG et al., 2019). Após este período, houve um grande investimento na área de síntese de PU e sua comercialização, se tornando um dos materiais mais utilizados na atualidade, visto sua versatilidade, fácil preparo

e propriedades mecânicas, sendo comercializados comumente na forma de espumas, adesivos, selantes, equipamentos médicos e outros tipos de materiais com as mais diversas finalidades (GITE et al., 2010; AKINDOYO et al., 2016; CRESCENTINI et al., 2019).

Os reagentes mais comumente empregados para a síntese de PU são derivados da atividade petrolífera, em sua maioria polióis e di/multiisocianatos (BADRI et al., 2010; MARTIN et al., 2016; MAHAJAN et al., 2020), sendo também comumente empregados outros componentes em suas sínteses, como catalisadores, agentes de expansão e outros (SILVA e BORDADO, 2004; AL-MOAMERI et al., 2020; AL-MOAMERI et al., 2021).

Os isocianatos comerciais correspondem a um conjunto de compostos, com dois ou mais grupos $-N=C=O$ em suas extremidades (funcionalidade igual ou maior que 2), e foram sintetizados inicialmente por Wurtz em 1848 através da reação de dietilsulfato e cianeto de potássio. Entretanto, o meio de síntese empregado atualmente (que é através da fosgenação de aminas) foi inicialmente registrada em 1884 por Hentschel (VILAR, 1999; IONESCU, 2016), e sua representação pode ser vista na FIGURA 7.

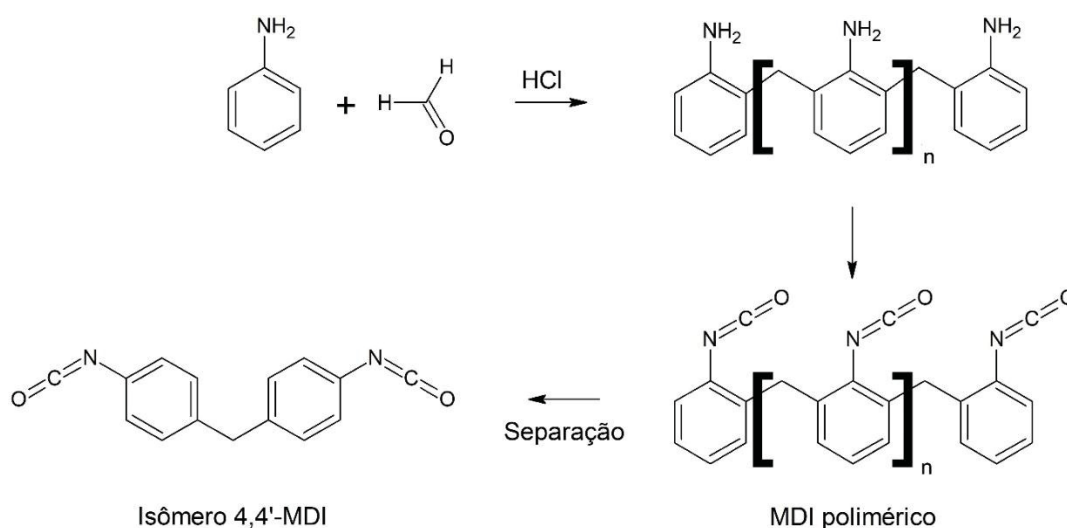
FIGURA 7. REPRESENTAÇÃO DA REAÇÃO ENTRE UMA AMINA E FOSGÊNIO, UTILIZADA PARA A PRODUÇÃO DE ISOCIANATO.



FONTE: adaptado de Vilar (1999)

Entre os isocianatos mais empregados, podem ser mencionados o tolueno diisocianato (TDI) e o metileno difenil diisocianato (também conhecido como “difenilmetano diisocianato” ou “diisocianato de difenilmetano”, MDI). O MDI é obtido industrialmente utilizando a anilina como precursora inicial, que reage com formaldeído, catalisada por HCl, formando uma mistura de difenilmetano dianilinas, contendo dois ou mais anéis aromáticos. Em seguida, é realizada a fosgenação destes compostos, levando a uma mistura de isômeros de MDI (VILAR, 1999), conforme representado na FIGURA 8, tendo-se em conta a formação do isômero 4,4’.

FIGURA 8. REAÇÕES ENVOLVIDAS NA SÍNTESE DE MDI.



FONTE: adaptado de Vilar (1999)

O MDI puro (ou monomérico) obtido é um sólido com ponto de fusão igual a 38 °C, que tende a se dimerizar e formar um sólido insolúvel quando armazenado em temperaturas superiores a 40 °C. Para evitar isso, podem ser empregados diversos métodos para produzir MDI puros modificados, líquidos a temperatura ambiente e com baixa capacidade de se dimerizar, seja através da adição de polióis ou adição dos monômeros orto e para (VILAR, 1999).

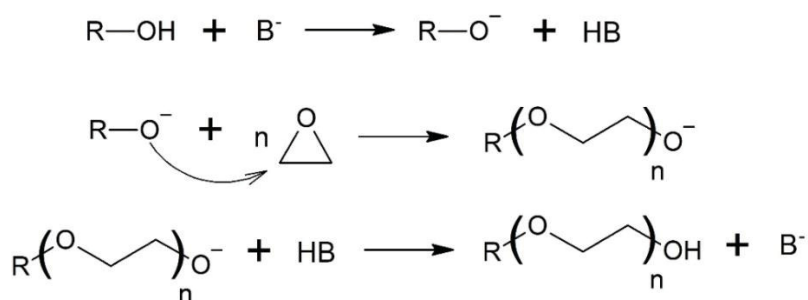
Os polióis, por outro lado, correspondem a uma ampla variedade de compostos, que contém em sua estrutura duas ou mais hidroxilas (funcionalidade igual ou maior a 2) que são capazes de reagir com os isocianatos, formando ligações uretânicas, e, por consequência poliuretanos. Os polióis podem apresentar diversas classificações dependendo das suas estruturas, como polióis poliéteres, poliésteres, policarbonatos, policaprolactonas e outras (VILAR, 1999). Entretanto, tendo em vista o uso de poliéteres neste trabalho, será dado um maior foco a estes compostos.

Os poliéteres são os polióis mais comumente utilizados, e as características das espumas de PU obtidas a partir destes polióis pode depender do tamanho de funcionalidades dos oligômeros empregados durante a etapa de síntese, podendo gerar, por exemplo, espumas flexíveis ou rígidas (VILAR, 1999). Polióis como polietilenoglicol (PEG) e polipropileno glicol (PPG) podem apresentar diferentes tamanhos de cadeias, variando suas massas molares de centenas a milhares de unidades, dependendo do grau de polimerização de seus precursores. Entretanto, tendo em vista a relevância do polietilenoglicol neste trabalho,

algumas informações adicionais serão fornecidas acerca do mesmo, mas que se aplicam às sínteses de outros polióis, como do próprio PPG.

Os polióis podem ser obtidos a partir da reação de uma base forte (comumente uma solução aquosa de KOH) com um óxido, o qual atua como o iniciador da reação (óxido de etileno, por exemplo), formando o seu alcoolato correspondente, devendo haver cuidados quanto a quantidade da água utilizada no preparo da base, bem como sua remoção do sistema, pelo fato do solvente poder atuar como iniciador difuncional. O polioliol é adicionado sob condições controladas, e então a polimerização aniônica tem andamento, e o oligômero é formado a partir de sucessivas reações de substituição nucleofílica bimolecular (S_N2), conforme representado na FIGURA 9.

FIGURA 9. ESQUEMA DE SÍNTESE DE OLIGÔMERO DE PEG A PARTIR DO ÓXIDO DE ETILENO.



FONTE: adaptado de Vilar (1999)

Tendo em vista a variedade de características dos diversos polióis e isocianatos que podem ser utilizados, diversas pesquisas vêm produzindo novos PU com propriedades específicas para os mais diversos ramos da sociedade. Alguns exemplos destes PU podem ser encontrados na literatura, visando diversas características e finalidades, como o uso de precursores renováveis, amigáveis ao meio ambiente e uso de polióis alternativos para revestimento de recursos médicos, por exemplo (MARTIN et al., 2016; FURTWENGLER et al., 2017; BHOYATE et al., 2018; SHEN et al., 2019; WANG et al., 2020; ZHANG et al., 2021; ZHENG et al., 2021).

Esta versatilidade dos PU lhes confere diversos estudos, envolvendo a síntese, desenvolvimento ou reciclagem de materiais, sejam na forma de espumas, compósitos ou materiais híbridos com propriedades que atendam a diversos interesses (BRONZERI et al., 2021; MARCOS-FERNÁNDEZ et al., 2021; NJUGUNA et al., 2021; VERDOLOTTI et al., 2021; YI et al., 2021). Dentro dos interesses destes materiais, podem ser citadas as suas aplicações analíticas e ambientais, no âmbito de promover ou auxiliar na sorção, concentração e/ou degradação de diversos compostos de natureza orgânica ou inorgânica.

Joy et al. (2020) desenvolveram um compósito de espuma de PU com nanopartículas de MoS₂ e óxido de grafeno reduzido (rGO) com característica oleofílica e estudaram seu uso como fase sorvente para solventes orgânicos e óleos. Após as etapas de caracterização dos materiais sintetizados, estes foram avaliados para a remoção de vários solventes como benzeno e isooctano, apresentando capacidade de sorção próxima a 850% da massa de PU inicialmente empregada após contato por um período de cinco minutos. Seu desempenho sortivo também foi avaliado frente a óleos, através de uma relação entre o volume de PU empregado e volume dos poluentes (como petróleo e óleo negro) e mostrou uma capacidade de remoção de cerca de 650% de volume de PU para óleo negro pelo mesmo período.

Amorim et al. (2021) desenvolveram biocompósitos formados a partir de espumas de PU e óleo de rícino, utilizando bagaço de malte e resíduos da acerola para auxiliar na sorção de óleos e solventes orgânicos. Após as etapas de caracterização dos materiais, foram efetuados estudos de sorção das espumas de PU frente aos compostos, também relacionando os volumes de PU e de analitos, de maneira similar a Joy et al. (2020), e constataram sorções que variaram entre 340% e 827% para suas espumas frente aos compostos, se revelando também um meio interessante para sorver solventes e óleos com características hidrofóbicas.

Martins et al. (2020) efetuaram a síntese de compósitos de PU formados com óleo de rícino e conteúdo fibroso de folhas de palmeiras com diversas granulometrias e proporções, e empregaram os materiais como fases sorventes para óleo diesel S-10. Os experimentos de sorção foram efetuados através do contato de 0,50 g dos compósitos com 25 mL do óleo, foi constatado que um maior conteúdo fibroso resultou em uma maior sorção, próxima a 20% do volume inicial do óleo, demonstrando que este tipo de material pode ser utilizado como ferramenta de remoção em casos de derramamentos de óleo.

Wei et al. (2022) sintetizaram uma espuma de PU modificada com partículas de polímero oco (esferas nanométricas com um único poro em seu interior) funcionalizadas com carboxilatos, visando a remoção do corante azul de metileno de amostras de água. Após as etapas de caracterização por diversas técnicas e verificar que o processo foi melhor descrito pelo modelo matemático de Langmuir e Freundlich, os autores empregaram o material para efetuar a sorção do corante azul de metileno do meio aquoso. Seus resultados apontaram para um pH próximo a 10,0 para uma melhor sorção do corante pela espuma, bem como um tempo de equilíbrio no processo sortivo (1440 minutos) e uma capacidade sortiva de 120,96 mg g⁻¹ para o sistema estudado.

Com base nesses relatos anteriores, é possível concluir sobre a importância dos PU como fases sorventes. Além disso, é possível encontrar trabalhos na literatura que relatam o

uso destes materiais como fases sorventes em diversos estudos que envolvem processos de extração ou sorção de triazinas.

Portugal et al. (2008) desenvolveram uma barra de agitação revestida com PU com o intuito de empregá-la como fase sorvente em Extração Sortiva em Barra de Agitação, objetivando concentrar um conjunto de sete triazinas. Após as etapas de síntese e caracterização dos PU, as condições experimentais foram otimizadas e possibilitaram a obtenção de valores de LOD que variaram de 0,1 (prometon) a 0,5 $\mu\text{g L}^{-1}$ (SIM, ATZ e terbutrina). Também foram avaliadas as recuperações dos analitos após seu processo de concentração na barra de PU produzida e comparadas com uma barra comercial de polidimetilsiloxano, resultando em valores entre 10 e 40%, ao passo que para o PU foram constatadas recuperações entre 30 e 90%. O sistema foi posteriormente aplicado a um conjunto de amostras de água natural e os analitos não foram encontrados nas amostras analisadas.

Moawed e El-Shahat (2012) efetuaram a modificação de um PU comercial de maneira a obter um PU polihidroxilado, e utilizaram este material para efetuar a extração de três triazinas, empregando a técnica de GC-MS para a determinação das concentrações dos analitos. Após as etapas de caracterização do material e otimização dos parâmetros de sorção, o PU produzido teve sua capacidade sortiva de ATZ, prometrina e terbutrina determinadas, com valores de 0,30; 0,38 e 0,35 mmol g^{-1} , respectivamente. Além disso, os autores observaram uma sorção seletiva ao variar o pH, sendo possível sorver prometrina e terbutrina em $\text{pH} = 3,00$, enquanto não foi observada a sorção de ATZ. Após otimizado o protocolo de extração, este foi aplicado em amostras de águas de torneira e de rio, e, mesmo sem ocorrer as detecções dos analitos, foram realizados experimentos de *spiking*, que apresentaram recuperações mais satisfatórias para prometrina e terbutrina (entre 84 e 100%) em relação à ATZ (entre 50 e 54%), sendo necessários três ciclos de dessorção para que a ATZ apresentasse uma recuperação de 98%.

Moawed et al. (2015) efetuaram a modificação de um PU comercial com ácido tânico através do estabelecimento de ligação azo ($\text{N}=\text{N}$), e empregaram este material na extração de ATZ e prometrina, sendo que a determinação dos analitos foi efetuada por GC-MS/MS. Os autores caracterizaram os materiais e determinaram que as sorções destes compostos eram favorecidas em valores de pH entre 3-11 e 5-11 para ATZ e prometrina, nesta ordem, e foi estimado que as capacidades sortivas do material em relação a estas triazinas foram de 38,8 e 26,5 mg g^{-1} , respectivamente. Após a otimização dos parâmetros de extração, os autores obtiveram valores de LOD iguais a 0,14 e 1,13 $\mu\text{g L}^{-1}$ para ATZ e prometrina, e o método foi

posteriormente utilizado para a determinação destes analitos em amostras de água e alimentos. Estes compostos não foram detectados nas amostras, mas os experimentos de fortificação apresentaram recuperações que variaram de 81,7 a 94 %, demonstrando que o material se mostrou adequado para os procedimentos de extração para tais amostras.

Mesmo havendo um amplo estudo sobre o emprego de PU como fases sorventes ou de extração, há um número reduzido de estudos voltados para a aplicação destes materiais como fase sorvente para compostos triazínicos, bem como a hipótese de que haja uma interação pronunciada do PU com essa classe de compostos. Essa lacuna existente motivou a realização do presente estudo para o desenvolvimento de fases de PU para atuar pela abordagem de SPE. Nesse sentido, teve-se como foco principal, investigar a interação entre cinco compostos triazínicos com PU sintetizados por diferentes rotas, visando aplicações como fases extratoras no âmbito da química analítica, com sorções eficientes dos analitos, baixo custo e possibilidade de reutilização das fases sorventes investigadas.

3 OBJETIVOS

3.1 OBJETIVO GERAL

Sintetizar e explorar a utilização de diferentes PU como fases sorventes, visando a extração e concentração de cinco triazinas de soluções aquosas e de amostras de água natural pela técnica de SPE.

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

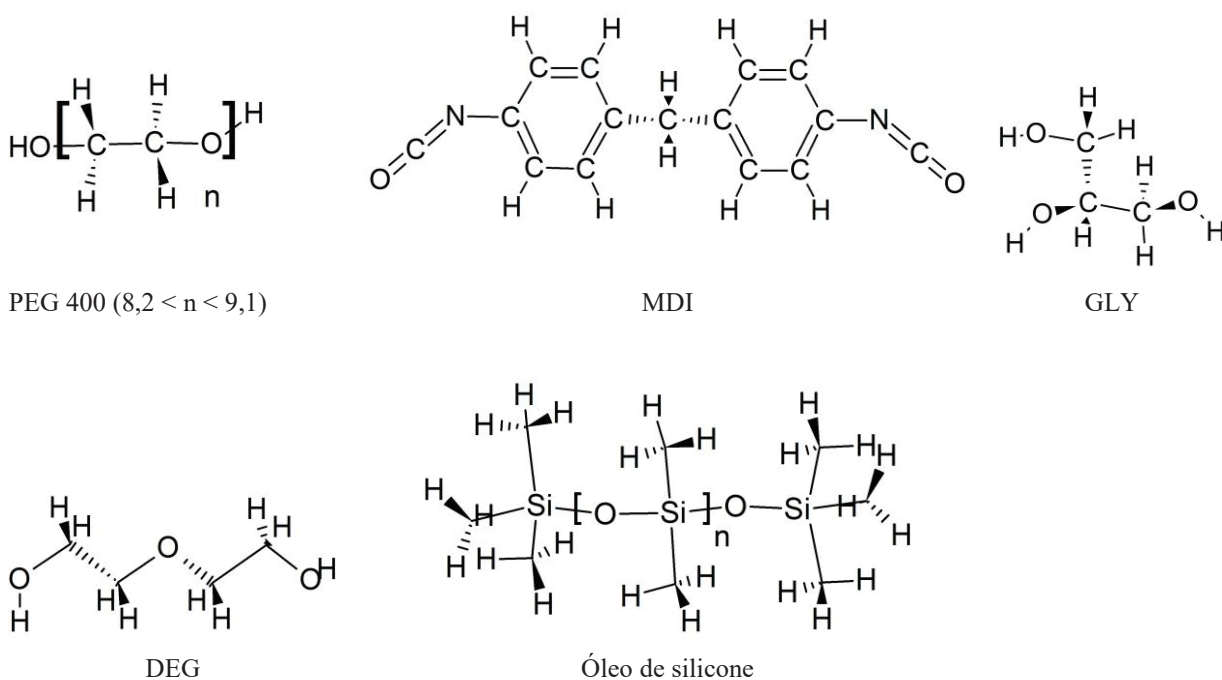
- a) Sintetizar um grupo de espumas de PU baseado em um planejamento fatorial completo do tipo 2^4 ;
- b) Caracterizar os materiais produzidos com técnicas que permitam compreender a estrutura dos PU sintetizados, como a Espectrometria na região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), Microscopia Óptica e Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC);
- c) Estudar o processo de interação dos PU sintetizados com os herbicidas triazínicos AMT, SIM e ATZ, bem como com DEA e DIA, que são produtos de degradação da ATZ em amostras aquosas, por sistema em batelada, utilizando a técnica de LC-DAD na etapa de separação e quantificação dos compostos estudados;
- d) Avaliar o emprego dos PU de melhor desempenho, para a aplicação em dispositivos de SPE, visando a concentração e a determinação dos analitos triazínicos em amostras de água de ocorrência natural.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 AMOSTRAS, REAGENTES E EQUIPAMENTOS

Para a síntese das espumas de PU foram utilizados MDI, PEG com massa molar da ordem de 400 g mol^{-1} (PEG 400), dietilenoglicol (DEG), glicerol (GLY), água ultrapura, óleo de silicone e octanoato de estanho. Suas estruturas podem ser vistas na FIGURA 10.

FIGURA 10. ESTRUTURAS DOS PRECURSORES UTILIZADOS PARA A SÍNTESE DOS PU.



FONTE: O autor (2023).

Os padrões empregados de AMT, ATZ, DEA, DIA e SIM foram de grau de pureza superior a 99,0% (m m^{-1}), todos da marca Sigma-Aldrich, de grau analítico.

A água utilizada para o preparo das soluções aquosas dos herbicidas empregados neste trabalho, e para o preparo e lavagem das espumas de PU, foi obtida a partir de água tratada em sistema de osmose reversa da marca Quimis, modelo 9842-210, seguida de purificação em purificador de água marca Millipore, modelo Simplicity UV, com resistividade superior a $18 \text{ M}\Omega \text{ cm}$ a 25°C . Esta mesma água, denominada como água ultrapura, foi utilizada em lavagens e limpeza de vidrarias necessárias no estudo.

Todas as vidrarias, antes de serem utilizadas, foram mantidas em repouso por um período mínimo de 24 horas em mistura de água e Extran® 2,0 % (v v⁻¹), lavadas com água da torneira e enxaguadas cinco vezes com água destilada e cinco vezes com água ultrapura. Após isso, as vidrarias que não são graduadas foram secas em estufa a 100 °C, enquanto as graduadas foram secas em temperatura ambiente.

As soluções estoque das triazinas foram preparadas com concentrações iguais a 100,0 mg L⁻¹ (DIA, DEA, SIM, ATZ e AMT) em metanol (MeOH) de grau HPLC, e armazenadas em freezer em temperatura de -18 °C. As soluções de trabalho foram preparadas a partir de diluições das soluções estoque em água ultrapura.

Os solventes empregados, como acetonitrila (ACN), MeOH, acetona (ACET) e etanol (EtOH) foram das marcas Carlo Erba, Sigma-Aldrich, JT Baker ou de qualidade similar (grau HPLC). Todos os demais reagentes utilizados foram de grau analítico de pureza.

Para as pesagens envolvendo o preparo das soluções padrão, foi utilizada uma balança analítica com cinco casas, da marca Mettler Toledo, modelo XS205DU. Para as demais pesagens, foi utilizada uma balança analítica de quatro casas, da marca Bel, modelo MG214Ai. Para os ajustes de pH foi empregado um pHmetro da marca Hanna, modelo pH21. Para a determinação de condutividade elétrica das amostras, foi utilizado um pHmetro/condutivímetro da marca Metrohm, modelo 914. Para bombeamento de amostras e solventes, foi utilizada uma bomba peristáltica da marca Ismatec, modelo 78016-30, e mangueiras de Tygon® com diâmetro interno de 1,8 mm. As análises por DSC foram efetuadas empregando um equipamento Netzsch DSC, modelo 200F3. Para as análises por FTIR, foi utilizado um espectrômetro da marca Vertex, modelo 70. Para as análises por microscopia óptica, foi utilizado um microscópio trinocular da marca Bioval, modelo L2000a, sendo empregado os *softwares* TS View 7 para a aquisição de imagens e ImageJ para determinar as medidas das cavidades dos PU. Todos os equipamentos se encontravam disponíveis no Departamento de Química da Universidade Federal do Paraná.

Para a quantificação dos herbicidas, foi empregado um cromatógrafo a líquido da marca Waters, equipado com: *i*) controlador Waters 600, bomba quaternária de duplo pistão recíproco (Waters 600E); *ii*) desgaseificador (In-Line Degasser AF); *iii*) controlador de temperatura (TCM II); *iv*) amostrador automático (711 Plus); *v*) detector UV-Vis (2998 PDA) com arranjo de fotodiodos (DAD). Esse equipamento faz uso do *software* Empower 2 Pro para a aquisição dos dados.

4.2 MÉTODO CROMATOGRÁFICO PARA QUANTIFICAÇÃO DAS TRIAZINAS E ESTABILIDADE DAS SOLUÇÕES AQUOSAS

Para a etapa de quantificação das triazinas, foi empregada uma fase móvel com composição de ACN e água (ACN:H₂O) na proporção 60:40 (v v⁻¹) para a separação de AMT, ATZ, SIM, DIA e DEA em corridas cromatográficas com duração de 12 minutos, com vazão de fase móvel de 1,00 mL min⁻¹, no modo de eluição isocrática, com injeção de volume de amostra de 20,0 µL. A quantificação destes compostos foi realizada empregando o comprimento de onda $\lambda = 220$ nm, em decorrência da maior absortividade molar para a maioria dos compostos. A coluna empregada, da marca Phenomenex®, possui dimensões de 250 x 4,6 mm, contendo partículas de sílica modificada com octadecilsilano (C₁₈) com diâmetro médio de 4,0 µm.

Para a elaboração das curvas analíticas, as concentrações das triazinas variaram entre 50,0 e 500,0 µg L⁻¹, em seis níveis distintos de concentração, e as determinações foram realizadas em triplicata.

Para o estudo de estabilidade dos analitos quando armazenados, foram preparadas três soluções aquosas mix de triazinas, com volume inicial igual a 50,0 mL e concentração inicial de 300,0 µg L⁻¹, que foram armazenadas na geladeira a 4 °C nas mesmas condições que as demais soluções e amostras utilizadas neste trabalho. Estes padrões foram analisados periodicamente, visando avaliar as variações das áreas dos picos dos analitos com o passar do tempo. Foram retiradas alíquotas de 5,00 mL das soluções em temperatura ambiente e em tempos pré-determinados, e as áreas dos picos correspondentes aos analitos foram determinadas nas corridas cromatográficas, conforme descrito anteriormente. Os analitos foram quantificados no dia em que foram preparados (dia 0) e após 1, 5, 10, 20 e 30 dias, sendo avaliados os valores médios e os desvios-padrão das áreas dos picos ao longo deste período.

4.3 SÍNTESE DOS POLIURETANOS

Todos os PU foram produzidos com base em planejamento fatorial completo 2⁴, conforme estabelecido nas TABELAS 1 e 2, utilizando dois níveis de concentração distintos de alguns compostos (PEG 400, água, MDI e DEG/GLY) e mantendo fixas as quantidades de óleo de silicone e octanoato de estanho. Estes materiais foram sintetizados durante esta

pesquisa, e dois conjuntos foram produzidos, apresentando apenas uma substituição de DEG por GLY durante a etapa de síntese.

TABELA 1. CONDIÇÕES EMPREGADAS NA ETAPA DE SÍNTESE DOS PU.

Condições variáveis		
Composto	Nível de concentração	
	-	+
PEG 400	5,0 mL	10,0 mL
Água	0	0,50 mL
DEG	0	2,00 mL
MDI	5,0 mL	10,0 mL
GLY	0	1,04 mL
Condições fixas		
Octanoato de estanho	2 gotas	
Óleo de silicone	16 gotas (1,00 g)	

FONTE: O autor (2023).

TABELA 2. PLANEJAMENTO FATORIAL EMPREGADO PARA A SÍNTESE DOS PU.

Condições variáveis – Lote 1					Condições variáveis – Lote 2			
PU	PEG 400	Água	DEG	MDI	PEG 400	Água	GLY	MDI
P1	-	-	-	-	-	-	-	-
P2	+	-	-	-	+	-	-	-
P3	-	+	-	-	-	+	-	-
P4	+	+	-	-	+	+	-	-
P5	-	-	+	-	-	-	+	-
P6	+	-	+	-	+	-	+	-
P7	-	+	+	-	-	+	+	-
P8	+	+	+	-	+	+	+	-
P9	-	-	-	+	-	-	-	+
P10	+	-	-	+	+	-	-	+
P11	-	+	-	+	-	+	-	+
P12	+	+	-	+	+	+	-	+
P13	-	-	+	+	-	-	+	+
P14	+	-	+	+	+	-	+	+
P15	-	+	+	+	-	+	+	+
P16	+	+	+	+	+	+	+	+

FONTE: O autor (2023).

Em copos plásticos de 180 mL foram misturados os precursores de cada PU de acordo com as quantidades indicadas na TABELA 1, na síntese dos PU produzidos conforme a TABELA 2. Todos os componentes, com exceção do MDI, foram misturados manualmente com o auxílio de espátula de madeira até a percepção visual de um aspecto homogêneo. Foi então adicionado o MDI e houve nova agitação manual da mistura a aproximadamente 220

rotações por minuto (rpm) por cerca de um minuto, sendo que esta agitação foi controlada com o auxílio de um metrônomo, até que fosse observado o aquecimento da mistura e, após esta etapa, houve a expansão dos materiais.

Após a expansão, os PU foram armazenados por um período mínimo de 24 horas para a cura e armazenados em embalagens plásticas. Os PU do Lote 1 são representados por PX-1, sendo X equivalente ao seu número no planejamento fatorial ($1 \leq X \leq 16$), e os do Lote 2 tem nomenclatura semelhante, porém representados por PX-2.

4.4 ESTUDO PRÉVIO DE SORÇÃO DE TRIAZINAS PELOS POLIURETANOS

Para verificar o potencial das fases sólidas sintetizadas, foram realizados experimentos de sorção das cinco triazinas por sistemas em batelada. Inicialmente foram recortados fragmentos com formatos cúbicos dos PU com o auxílio de um estilete, com massas de 0,50 ou 1,00 g, lavados com ACET e água ultrapura por cinco vezes e uma última vez com ACET, secos em temperatura ambiente por um período de 48 horas e adicionados a 10,0 mL de solução aquosa contendo mistura de AMT, ATZ, DEA, DIA e SIM, todos com concentração inicial de $250 \mu\text{g L}^{-1}$.

As misturas foram mantidas sob agitação orbital a 120 rpm por um período de 1 hora, e a fase sólida foi separada da fração aquosa com o auxílio de uma espátula. Os PU foram pressionados manualmente para remoção da solução que permaneceu nas cavidades dos PU, e o líquido foi vertido na fração aquosa anteriormente mencionada, misturada manualmente e filtradas em membrana de PTFE descartável com porosidade de $0,45 \mu\text{m}$, e o filtrado foi armazenado por no máximo três dias em geladeira a 4°C para as determinações cromatográficas. Esta etapa de compressão dos materiais foi adotada nas demais etapas do trabalho.

Após verificar quais os PU que se mostraram mais adequados para sorver as triazinas, foram realizados experimentos de sorção em triplicata, com diferentes pedaços de PU mas com massas iguais, a fim de verificar a eficiência no processo de extração, sendo avaliados seus valores médios de sorção.

4.5 CARACTERIZAÇÕES DOS POLIURETANOS

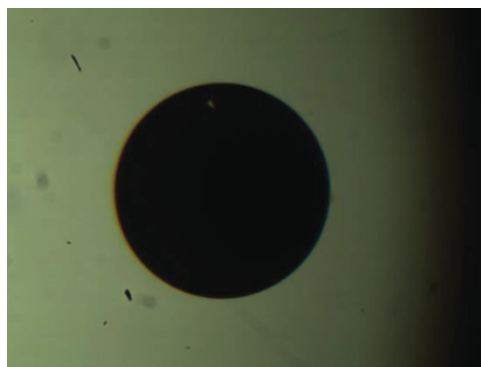
Para as análises por DSC, foram pesados cerca de 10,0 mg de cada PU e a análise foi efetuada em uma faixa de temperatura que variou de -150 a 250°C , em atmosfera inerte de

N₂, empregando três ciclos de aquecimento e resfriamento a uma taxa de variação constante de temperatura a 10 °C min⁻¹.

Para as análises por FTIR, foi empregado o modo Reflectância Total Atenuada (FTIR-ATR), sendo obtidos os espectros a partir da média de 16 varreduras na faixa de números de onda compreendida entre 4000 e 500 cm⁻¹. Nesta etapa, foram recortados e encaixados os pedaços de PU em um suporte de germânio, colocados no porta-amostra do equipamento e obtidos os espectros.

Para a obtenção das imagens para a análise por microscopia óptica, foram recortados pedaços com aproximadamente 1 mm de espessura, e colocados sobre as lâminas do microscópio para análise. Foi feita uma micrografia de um círculo de referência com diâmetro conhecido (0,60 mm) e, através do software ImageJ, obtida a medida de seu diâmetro em pixels, e comparada com os diâmetros das cavidades dos PU. Posteriormente, foram convertidos os valores em pixels dos diâmetros para mm a partir de uma comparação com o círculo de 0,60 mm. O círculo empregado para a calibração do equipamento pode ser observado na FIGURA 11.

FIGURA 11. IMAGEM DO PONTO PADRÃO EMPREGADO PARA A OBTENÇÃO DAS MEDIDAS DE DIÂMETRO DAS CAVIDADES DOS PU. AMPLIAÇÃO DE 40X.



FONTE: O autor (2023).

O diâmetro deste círculo foi determinado em pixels (906,40 p) com o auxílio do *software* ImageJ, sendo correlacionada com seu diâmetro (0,60 mm), e todas as imagens obtidas a partir das mesmas lentes ocular (4x) e objetiva (10x) no ponto focal, e, portanto, todas as imagens foram obtidas com uma mesma ampliação (40x). Desta forma, citando como exemplo, uma medida com metade de pixels (453,20 p) corresponde à 0,30 mm.

4.6 ESTUDO DE INTERFERÊNCIA DA MATRIZ

Visando verificar as possíveis interferências dos extratos de PU na determinação das triazinas, foram realizados experimentos de adição e recuperação de analitos a estes extratos. Para isso, aproximadamente 0,50 g de cada PU foi cortado em formato aproximadamente cúbico com o auxílio de um estilete e lavado com ACET e água ultrapura por cinco vezes. Após secagem em temperatura ambiente por um período de 48 horas, os cubos foram mantidos em 50,0 mL de água ultrapura e agitados por um período de 60 minutos. Após este período, as fases aquosas foram retiradas, de forma similar ao procedimento mencionado na seção 4.4, e foram adicionadas alíquotas de soluções padrão das triazinas, de forma que as concentrações finais dos analitos nestes extratos aquosos correspondessem a 100, 250 e 400 $\mu\text{g L}^{-1}$, correspondentes às regiões inferior, intermediária e superior das curvas analíticas. Em paralelo, também foram conduzidos experimentos com amostras em branco.

Foram preparadas paralelamente soluções-padrão a partir da diluição das soluções estoque, para fins comparativos em relação às amostras preparadas anteriormente. Todas as amostras foram filtradas com o auxílio de uma seringa hipodérmica e uma membrana de PTFE descartável com porosidade de 0,45 μm , e armazenadas por um período máximo de três dias em geladeira a 4 °C. Todas as determinações foram realizadas em triplicata.

4.7 AVALIAÇÃO DO TEMPO DE CONTATO

Inicialmente foi efetuada uma avaliação prévia acerca do emprego de tubos Falcon ao invés de tubos de vidro, visto a possibilidade de haver sorção dos analitos na superfície interna dos primeiros tubos mencionados. Para tal, foi empregado 10,0 mL de solução padrão mix com concentração inicial de triazinas igual a 250 $\mu\text{g L}^{-1}$, mantidas sob agitação orbital a 120 rpm por um período de duas horas, em triplicata. Não foram observadas diferenças quando comparadas as concentrações das soluções após este período de agitação, e, para os experimentos posteriores, foram utilizados tubos Falcon.

Foram pesados 0,500 g de cada um dos PU supramencionados e mantidos em contato com 50,0 mL de solução aquosa contendo uma mistura de 250 $\mu\text{g L}^{-1}$ das triazinas por períodos de 30, 60, 120 e 240 minutos. Após estes períodos, foram coletados 3,0 mL das fases aquosas, as quais foram filtradas e armazenadas por um período máximo de três dias em geladeira a 4 °C, antes de serem injetadas no cromatógrafo. Todas as determinações foram realizadas em triplicata.

4.8 AVALIAÇÃO DE pH

Inicialmente foi verificada a influência da adição das espumas de PU sobre o pH das soluções aquosas. Para tal, foram adicionados 100,0 mg de cada PU a 10,0 mL de água ultrapura em tubos Falcon de 15 mL, fechados e mantidos sob agitação orbital a 120 rpm por um período de 48 horas. Além disso, como forma de controle, foram adicionados 10,0 mL de água ultrapura a tubos Falcon de mesmo volume, e mantidos sob agitação como provas em branco. Foram determinados os valores de pH antes e depois da adição dos PU, bem como antes e após a agitação da prova em branco. Este experimento foi realizado em triplicata.

Para a otimização de pH durante a etapa de sorção, foram adicionados 0,50 g de cada PU às soluções aquosas com 50,0 mL e com concentração inicial de $250 \mu\text{g L}^{-1}$ das triazinas, com diferentes valores de pH (2,0; 4,0; 6,0 e $9,0 \pm 0,1$), previamente ajustados com HCl ou NaOH (com concentrações de 0,100 ou $0,0010 \text{ mol L}^{-1}$) e agitadas orbitalmente por um período de uma hora a uma velocidade de 120 rpm. Em seguida, o pH das amostras foi ajustado novamente para $6,0 \pm 0,2$, foram coletados 3,0 mL das fases aquosas, que foram filtradas em membranas com porosidade de $0,45 \mu\text{m}$ e armazenadas por um período máximo de três dias em geladeira a 4°C antes, sendo as determinações das concentrações efetuadas por LC-DAD, todas em triplicata.

4.9 AVALIAÇÃO DE EFEITO IÔNICO

Para a avaliação do efeito iônico, um procedimento semelhante ao subitem 4.8 foi efetuado. As soluções das triazinas foram previamente preparadas em água ultrapura já com adição prévia de NaCl nas devidas concentrações avaliadas, com a finalidade de evitar a variação da força iônica do meio. Posteriormente, para a avaliação da influência da concentração de NaCl no meio, no que diz respeito à sorção das triazinas, foram adicionados 0,500 g de cada PU às soluções aquosas com concentração inicial de $250 \mu\text{g L}^{-1}$ das triazinas, na ausência de NaCl e com diferentes concentrações de NaCl na fase aquosa (1,00; 5,00; 15,0 e $25,0 \% \text{ m v}^{-1}$) com pH previamente ajustado e agitadas por um período de uma hora a 120 rpm. Após estes períodos, foram novamente coletados 3,0 mL das fases aquosas, que foram filtradas e armazenadas por um período máximo de três dias em geladeira a 4°C antes da determinação por LC-DAD. Todas as determinações foram executadas em triplicata.

4.10 AVALIAÇÃO DA RELAÇÃO ENTRE MASSA DE SORVENTE E VOLUME DE SOLUÇÃO PADRÃO

Para determinar a relação massa/volume mais apropriada neste trabalho, visando uma maior sorção dos analitos por massa de sorvente, foram utilizados 50 mL de solução aquosa contendo mix de triazinas com concentração inicial de $250 \mu\text{g L}^{-1}$, sendo esta condição fixada, e foi variada a massa de PU em três níveis distintos, sendo empregados 100,0; 250,0 ou 500,0 mg de cada PU, e as misturas foram agitadas a 120 rpm por um período de uma hora. Os parâmetros anteriormente mencionados e avaliados foram mantidos constantes. Após a etapa de sorção, as soluções foram filtradas com membrana de PTFE descartável com porosidade de $0,45 \mu\text{m}$ e as amostras foram então analisadas por LC-DAD. Todos os experimentos foram efetuados em triplicata.

4.11 CURVAS DE SORÇÃO DOS ANALITOS EM POLIURETANOS

Para a construção das curvas de sorção das triazinas nos materiais desenvolvidos, foram utilizados 0,100 g de cada PU previamente escolhido e mantidos em contato com 10,0 mL de soluções contendo os analitos em diferentes concentrações, que variaram entre 75,0 e $500 \mu\text{g L}^{-1}$, com pH previamente ajustado para $6,00 (\pm 0,1)$ e concentração de NaCl igual a 25,0 % (m v⁻¹) e agitadas por um período de uma hora. Após este período, foram coletados 3,0 mL das fases aquosas, que foram filtradas e armazenadas por um período máximo de três dias em geladeira a 4 °C e analisadas por LC-DAD.

4.12 REAPROVEITAMENTO DAS ESPUMAS EM SISTEMAS EM BATELADA

Para esta etapa, foram utilizados três fragmentos de cada PU (P4, P8-1, P6-2 e P8-2), com formatos próximos de cubos e massas de 0,500 g, que foram adicionados a tubos Falcon de 30,0 mL dos polímeros com soluções aquosas mix das triazinas com concentrações igual a $250,0 \mu\text{g L}^{-1}$, pH = 6,00 e concentração de NaCl = 25,0 % (m v⁻¹) e mantidos em agitação orbital por um período de uma hora a 120 rpm. Após esta etapa, as fases aquosas foram filtradas com membrana de PTFE descartável e analisadas por LC-DAD.

Após a sorção dos analitos, foram utilizados 15,0 mL de MeOH para limpeza das espumas, fracionado em três lavagens de 5,0 mL, e foram então secas em temperatura ambiente por 24 horas. Após este período, o ciclo de sorção e lavagem foi repetido por 6

vezes, sendo avaliados os percentuais de sorção das triazinas em cada uma destas etapas e comparados com o percentual de sorção observado no primeiro dia.

4.13 SÍNTESE E PREPARO DOS PU PARA EXTRAÇÃO EM FASE SÓLIDA

A síntese das espumas P4, P8-1, P6-2 e P8-2 foi efetuada conforme descrito na seção 4.3. Após cerca de um minuto de agitação manual a 220 rpm com o auxílio de um metrônomo, quando observado o aquecimento da mistura, mas antes da etapa de expansão, parte da mistura foi transferida para o interior de tubos do tipo *ependorf* de 2,0 mL de volume, havendo a expansão das espumas no interior de tais tubos.

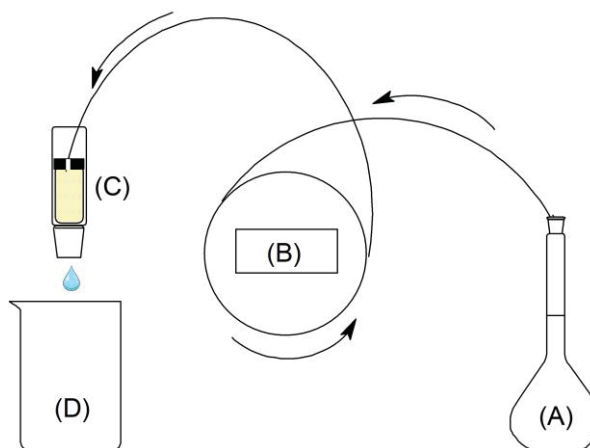
Após um período mínimo de 24 horas, foi utilizado um estilete para efetuar o corte do PU rente ao encaixe superior das tampas do frasco. Em seguida, os materiais foram removidos do interior dos tubos e tiveram cerca de 1,0 mm cortados de suas extremidades inferiores (medido com o auxílio de uma régua). Em seguida foram lavadas com ACET e água por vinte vezes, em ciclos alternados de cinco lavagens com cada solvente, nessa ordem, e por fim com mais duas lavagens com ACET, e foram secas em temperatura ambiente por um período de 24 horas. Estas lavagens tiveram como objetivo a remoção de MDI remanescente (por este motivo a lavagem com ACET foi efetuada antes da água), bem como dos demais precursores que possam ter permanecido retidos nos materiais após a etapa de síntese.

4.14 PREPARO DO SISTEMA DE SPE

Para a confecção das colunas de SPE, foram empregadas seringas hipodérmicas com volume de 5,0 mL. Após a remoção dos êmbolos juntamente às suas rolhas de retenção/*stopper*, ambos os componentes foram separados e os *stoppers* foram perfurados com o auxílio de um prego quente. Os PU que apresentaram maiores percentuais de sorção dos analitos foram, então, transferidos para o interior de seringas com o auxílio de uma pinça e os *stoppers* previamente perfurados foram encaixados novamente, de maneira a permanecer pouco acima da extremidade superior dos PU.

Após o encaixe, foram conectadas mangueiras ao furo do *stopper* e ao canhão da seringa, e a bomba ajustada de modo a haver o fluxo no sentido “amostra/solvente de dessorção (A) → mangueira 1 → Bomba peristáltica (B) → *stopper* → PU (C) → canhão → descarte (D)”, de maneira descendente, conforme pode ser observado na FIGURA 12.

FIGURA 12. MONTAGEM DO SISTEMA DE SPE EMPREGANDO OS PU COMO FASE SORVENTE.



FONTE: O autor (2023).

Sendo assim, foi montado o sistema de SPE, conforme descrito na FIGURA 12, visando avaliar a interação dos analitos com a fase sorvente. As amostras aquosas, bem como solvente, percolaram pelo interior dos PU, conforme descrito na mesma seção. As soluções aquosas (ou amostras ou solvente) permaneceram em um béquer ou balão volumétrico (A), e foram bombeados com o auxílio da bomba peristáltica (B) para a parte superior da coluna de SPE (C). Por efeito da gravidade, as fases líquidas foram percoladas pelas cavidades da fase sólida e coletadas em um frasco coletor (D), sendo que tais fases, seja após o processo de sorção ou dessorção, foram coletadas para serem analisadas por LC-DAD. Entre os dias de uso, as espumas foram mantidas no interior das seringas, em contato constante com água ultrapura.

4.15 TEMPO DE INCHAMENTO E REGENERAÇÃO DAS COLUNAS

Visando verificar o tempo de inchamento das colunas de PU, foi tomado como modelo o polímero P4, sendo transferido para o interior de uma seringa, que foi imersa e mantida em contato contínuo com água ultrapura com o auxílio do êmbolo da seringa. Foram, então, registradas imagens da coluna imediatamente após a imersão da mesma após um tempo de 2, 5 e 15 minutos. Posteriormente, a água foi retirada do interior da seringa, a coluna foi pressionada para eliminação do excesso de água e o êmbolo foi erguido novamente, de maneira que a coluna não permanecesse comprimida. Visando, então, verificar a possibilidade de regeneração (ou desinchamento) dos materiais, foi obtida uma nova imagem após um tempo de 60 minutos.

4.16 ESTUDO DE SORÇÃO DAS TRIAZINAS POR SPE

As soluções padrão foram preparadas em balões volumétricos, a partir de diluições das soluções estoque, sendo utilizadas no máximo após 24 horas de seu preparo.

As soluções padrão e solventes utilizados foram transferidos para béqueres de vidro parcialmente vedados com plástico filme, com uma abertura suficientemente grande para inserir a mangueira para bombeamento de amostras, que foi efetuado com o auxílio da bomba peristáltica. Para o condicionamento da fase sólida, foram utilizados inicialmente 25,0 mL de água, 10,0 mL de MeOH e mais 10,0 mL de água, a uma vazão de 5,0 mL min⁻¹. As amostras aquosas foram então bombeadas com o auxílio da bomba peristáltica e percolaram pela coluna de SPE, sendo coletadas no frasco de “descarte” e sendo posteriormente analisadas no LC-DAD, para determinar as concentrações remanescentes dos analitos.

Visando a determinação das melhores condições de sorção, foram avaliados o volume de amostra (50,0; 100,0; 250,0; 500,0 e 1000 mL) e a vazão (2,0; 5,0; 8,0 e 10,0 mL min⁻¹), todas com pH previamente ajustado para 6,00. Para verificar se ocorreria influência no processo sortivo em relação à adição de NaCl ao meio aquoso, foi avaliado o processo de sorção das triazinas na ausência de sal e em concentração igual a 25,0 % (m v⁻¹), empregando para tal avaliação uma vazão de 5,0 mL min⁻¹ e um volume de 50,0 mL de amostra. Todos os experimentos foram realizados em triplicata.

4.17 AVALIAÇÃO PRÉVIA DO SOLVENTE EMPREGADO NA ETAPA DE DESSORÇÃO

Para verificar o potencial das fases sólidas sintetizadas, foram realizados experimentos de sorção das cinco triazinas por sistemas em batelada, sendo utilizados 0,50 g de cada PU e mantidos em contato com 10,0 mL de solução contendo uma solução mista de triazinas com concentrações iniciais iguais a 250 µg L⁻¹ com pH ajustado para 6,0 e concentração de NaCl igual a 25 % (m v⁻¹). As misturas foram mantidas sob agitação horizontal a 120 rpm por um período de 1 hora, e a fase sólida foi separada da fração aquosa com o auxílio de uma espátula.

Para verificar os melhores solventes para a extração dos analitos das fases sólidas sintetizadas, foram inicialmente realizados experimentos de sorção das triazinas dos PU por sistema em batelada. Foram adicionados 0,50 g de cada PU a 10,0 mL de solução aquosa

contendo a mistura de AM, ATZ, DEA, DIA e SIM com concentrações iniciais iguais a 250 $\mu\text{g L}^{-1}$, e foi realizado um procedimento semelhante ao anteriormente descrito na etapa de sorção. Para o estudo prévio de dessorção dos analitos, as espumas foram pressionadas com o auxílio de um bastão para a remoção da água remanescente e foram adicionados 2,0 mL de cada solvente (MeOH, EtOH, ACN ou ACET) individualmente às espumas após a etapa de sorção, e submetida a um banho de ultrassom por 15 minutos. Em seguida as espumas foram pressionadas manualmente para a remoção das fases orgânicas, que foram também filtradas em membrana de PTFE com porosidade de 0,45 μm , e o filtrado foi armazenado por no máximo três dias em geladeira a 4 °C antes das determinações cromatográficas.

4.18 ESTUDO DE DESSORÇÃO DAS TRIAZINAS POR SPE

Após a determinação das condições que mais favoreceriam a etapa de sorção, foram realizados experimentos visando determinar os parâmetros mais adequados para promover a dessorção das triazinas. Após a etapa de sorção, as seringas tiveram seus *stoppers* pressionados contra as espumas com um pistão para promover a remoção da água presente nas cavidades do material, e os *stoppers* foram então novamente puxados com o auxílio de um gancho metálico até sua posição original.

Para efetuar a dessorção dos analitos, foi percolado um volume de solvente através da mesma, bombeado com o auxílio da bomba peristáltica, e a amostra orgânica foi então coletada em um frasco de vidro. O solvente foi então evaporado em chapa de aquecimento e a amostra ressolubilizada em 2,0 mL de água, filtrada em membrana de PTFE com porosidade de 0,45 μm e armazenada em geladeira para posterior análise por LC-DAD.

Com a finalidade de determinar as condições que proporcionassem uma maior dessorção dos analitos, além de avaliado o melhor solvente (conforme descrito na seção 4.17), foram avaliados os volumes de 2,00; 5,00 e 10,0 mL e as vazões de 2,0; 5,0 e 10,0 mL min^{-1} . Todos os experimentos foram conduzidos em triplicata.

4.19 REAPROVEITAMENTO DAS FASES SÓLIDAS

Visando avaliar a possibilidade de reuso das fases sólidas, os PU foram submetidos a experimentos de extração das triazinas, com base nas melhores condições experimentais avaliadas tanto para a sorção quanto para a dessorção dos analitos. Foram avaliadas as sorções das triazinas em cada experimento, através do condicionamento das colunas de PU com 25,0

mL de água ultrapura, 10,0 mL de MeOH e mais 10,0 mL de água ultrapura e, na etapa de sorção, foram utilizados 250,0 mL de uma solução mix com concentração inicial de triazinas igual a 250,0 $\mu\text{g L}^{-1}$. Os experimentos foram realizados utilizando três espumas distintas de mesma composição, de modo a compor uma triplicata de experimentos.

4.20 ELABORAÇÃO DAS CURVAS ANALÍTICAS E DETERMINAÇÃO DO FATOR DE ENRIQUECIMENTO APÓS O PROCESSO DE EXTRAÇÃO

Após o processo de extração, foram obtidas curvas analíticas a partir de novas concentrações dos analitos, empregando as condições previamente estabelecidas de sorção e dessorção. As curvas foram obtidas empregando concentrações iniciais de 0,500; 0,750; 1,00; 2,00; 3,00 e 4,00 $\mu\text{g L}^{-1}$. Todas as análises foram feitas em triplicata, sendo efetuado um processo de condicionamento antes de cada etapa de percolação das amostras.

Para o cálculo do fator de enriquecimento real (EFR), foi utilizada uma equação baseada na literatura (FORNIELES et al., 2016; KISZKIEL-TAUDUL, 2021; BEHBAHANI et al., 2022; MEHRABI e GHAEDI, 2023), que corresponde à razão das inclinações (*slopes*) das curvas analíticas obtidas com e sem a etapa de concentração dos analitos. Para tal, a razão foi estabelecida através dos coeficientes angulares das equações das curvas analíticas após a SPE envolvendo cada PU, e comparada com a curva obtida de forma instrumental.

4.21 APLICAÇÃO DO PROTOCOLO EM AMOSTRAS DE ÁGUAS NATURAIS

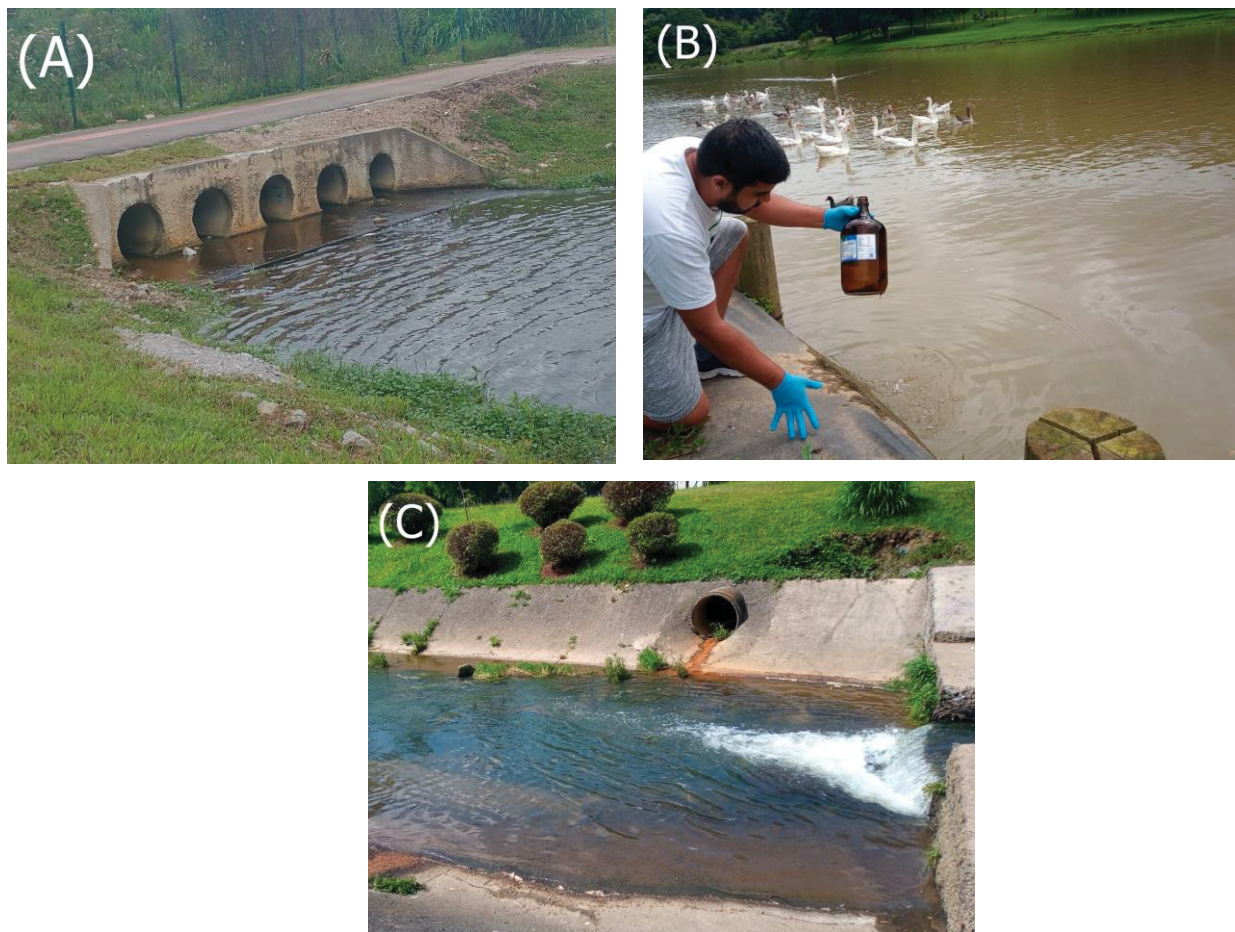
Com o intuito de verificar a eficiência do processo por SPE, as condições ótimas do protocolo estabelecido foram empregadas para determinar a concentração de triazinas presentes em amostras de águas naturais, sendo duas amostras oriundas de rios e uma coletada em um lago.

As amostras utilizadas neste trabalho foram coletadas nos seguintes locais, também mostrados na FIGURA 13:

1. Parque das Águas Jacob Simião (PP), localizado no município de Piraquara, a cerca de 20 km da cidade de Curitiba, no estado do Paraná, Brasil, classificada como água de rio, com atividade antrópica reduzida em relação às demais amostras, em ponto a cerca de 7 km de área de agrícola e após passagem por área residencial;
2. Parque São Lourenço (PSL), localizado na cidade de Curitiba, Paraná, classificada como água de lago, em região de intensa atividade antrópica;

3. Parque Bacacheri (PB), localizado na cidade de Curitiba, Paraná, classificada como água de rio, em região com intensa atividade antrópica.

FIGURA 13. PONTOS DE COLETA DAS AMOSTRAS UTILIZADAS NO DESENVOLVIMENTO DESTES TRABALHO. (A) = PP; (B) = PSL E (C) = PB.



FONTE: O autor (2023).

Alguns dados referentes às amostras utilizadas neste trabalho podem ser observados na TABELA 3.

TABELA 3. INFORMAÇÕES SOBRE AS AMOSTRAS COLETADAS PARA A EXECUÇÃO DESTES TRABALHO.

Amostra	Temperatura (°C) no momento de coleta	pH	Condutividade ($\mu\text{S cm}^{-1}$)	Coordenadas
PP	22	7,36	122,2	W 25° 26' 53.325", S 49° 3' 30.905"
PSL	26	7,61	220,0	W 25° 23' 9.192", S 49° 16' 1.997"
PB	22	7,52	269,2	W 25° 23' 19.122", S 49° 13' 57.702"

FONTE: O autor (2023).

As amostras de água foram coletadas em dias diferentes, em frascos âmbar, e transportadas imediatamente para o laboratório em caixas térmicas de isopor contendo gelo, e posteriormente foram armazenadas em geladeira a 4 °C. As aplicações dos protocolos, bem como todos os experimentos efetuados foram executados no máximo uma semana após o momento de coleta.

Antes de serem utilizadas para o processo de SPE, as amostras foram filtradas a vácuo em papel filtro comercial e em seguida foi dissolvido NaCl nas amostras, a fim de proporcionar uma concentração de 25,0 % (m v⁻¹) do sal. Em seguida, as amostras tiveram seu pH ajustado para 6,00 utilizando HCl 0,010 mol L⁻¹, e o protocolo analítico desenvolvido neste trabalho foi aplicado a estas amostras nas etapas de condicionamento das fases sólidas, percolação e dessorção, buscando verificar a presença e concentração das triazinas contempladas neste trabalho nas amostras coletadas.

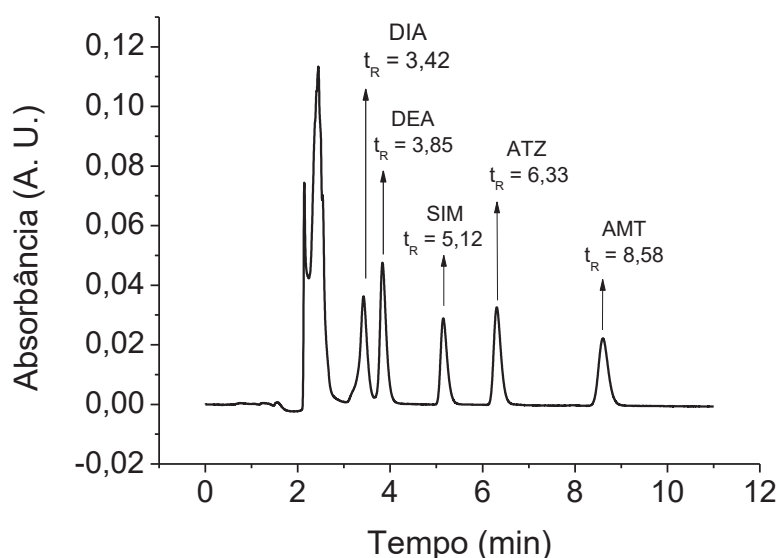
Além disso, foram realizados experimentos de fortificação (*spikes*) em três níveis de concentração (1,00; 2,00 e 3,00 µg L⁻¹), correspondentes às regiões inferior, intermediária e superior das curvas analíticas obtidas após a extração das triazinas, visando verificar a exatidão e precisão do protocolo previamente estabelecido. Para o preparo das soluções fortificadas, foram utilizadas as soluções estoque preparadas em MeOH com concentração inicial igual a 100,0 mg L⁻¹, e foi utilizada a própria amostra filtrada para efetuar as diluições. Todos os experimentos foram efetuados em triplicata.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 CROMATOGRAMAS E CURVAS DE CALIBRAÇÃO DAS TRIAZINAS

Após a otimização dos parâmetros das corridas cromatográficas, visando a separação dos analitos anteriormente mencionados, foram obtidos os cromatogramas que foram posteriormente empregados para a construção das curvas de calibração das triazinas. O perfil cromatográfico obtido pode ser observado na FIGURA 14.

FIGURA 14. PERFIL DAS CORRIDAS CROMATOGRÁFICAS OBTIDO A PARTIR DAS CONDIÇÕES ANTERIORMENTE ESTABELECIDAS.



Condições: volume de injeção = 20 µL; tempo de corrida = 12,00 min; composição da fase móvel: ACN:H₂O (60:40 v v⁻¹); vazão da fase móvel: 1,00 mL min⁻¹; concentração dos analitos: 250,0 µg L⁻¹.

FONTE: O autor (2023).

Pode ser constatada uma separação satisfatória dos compostos. A ordem de eluição dos analitos corresponde à ordem crescente de seus valores de log K_{ow} , sendo observada que a ordem de eluição dos compostos foi DIA ($t_R = 3,42$ min), DEA ($t_R = 3,85$ min), SIM ($t_R = 5,12$ min), ATZ ($t_R = 6,33$ min) e AMT ($t_R = 8,58$ min). Os picos obtidos para DIA e DEA possuem uma diferença de t_R inferior a 0,50 min devido aos seus valores de log K_{ow} , que são relativamente baixos e próximos (1,1 e 1,5, respectivamente), o que ocasiona uma resolução $R_S = 1,2$, o que indica uma sobreposição dos picos inferior a 2 %, e valor próximo a $R_S = 1,25$, que é um valor considerado suficiente para fins quantitativos (COLLINS et al., 2006).

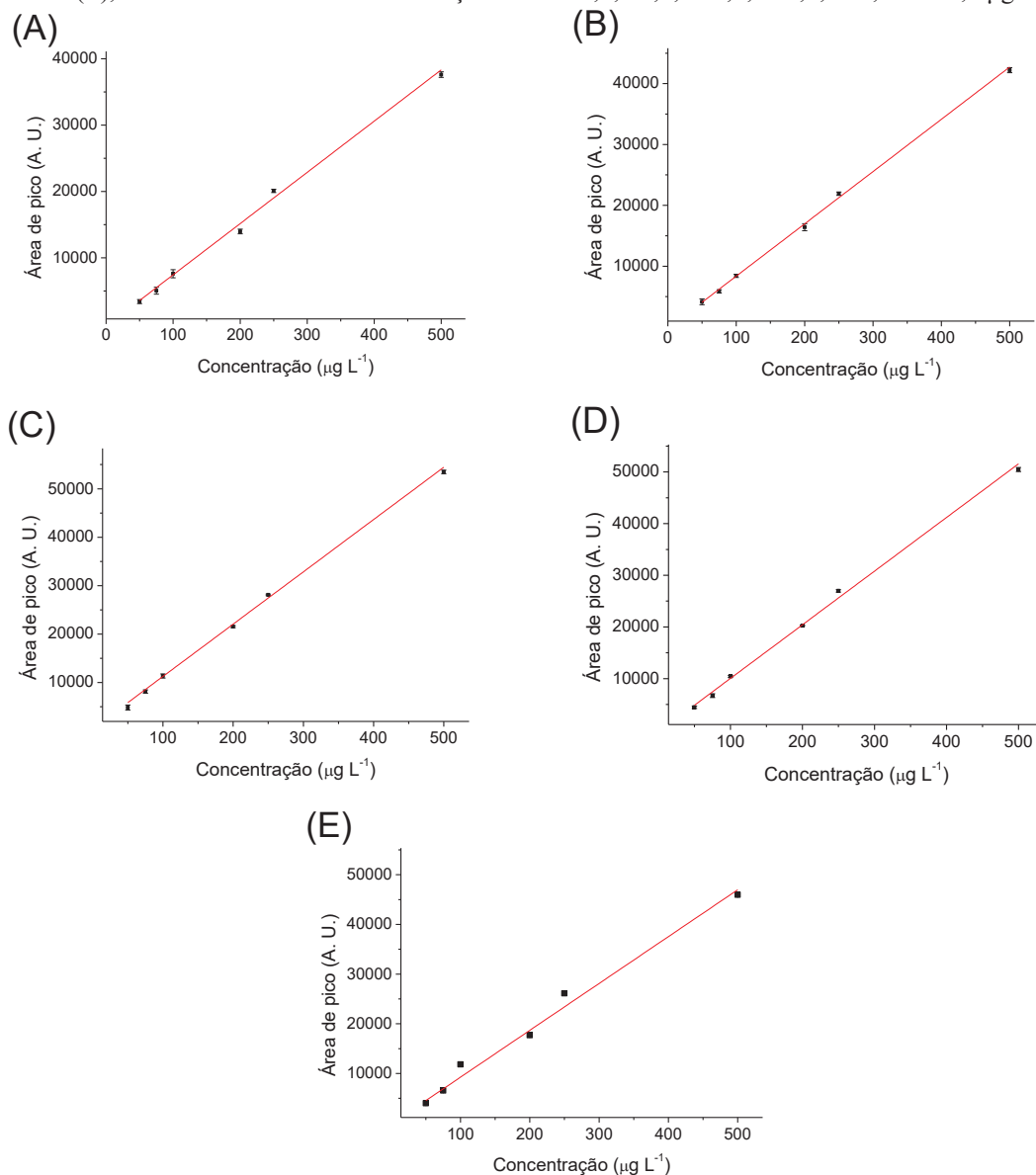
Esta afirmação se torna mais sólida levando em consideração que a concentração das triazinas no cromatograma representado na FIGURA 14 é igual a $250 \mu\text{g L}^{-1}$, um valor elevado e que acaba por reduzir a resolução visto os maiores efeitos de difusão longitudinal dos compostos durante as corridas cromatográficas. Os valores de resolução foram calculados de acordo com a literatura (SKOOG et al., 2009; COLLINS et al., 2006), utilizando a Equação 1:

$$R_S = \frac{t_{RB} - t_{RA}}{\frac{W_A + W_B}{2}} \quad (1)$$

onde R_S é a resolução, t_{RB} e t_{RA} são os tempos de retenção de dois compostos e W_A e W_B correspondem à largura da base dos picos. Apesar disso, esse valor pode ser considerado satisfatório, permitindo a integração dos picos sem dificuldades, mesmo que abaixo do valor considerado “ideal” para a separação entre dois picos ($R_S = 1,50$). Desta forma, foi possível quantificar estes compostos nas soluções mesmo que presentes simultaneamente.

Os tempos de retenção de DIA e DEA foram relativamente próximos quando comparados com os demais, visto que ambos os compostos possuem, além de valores de $\log K_{ow}$ próximos (1,1 e 1,5, respectivamente), semelhança estrutural, conforme pode ser observado na TABELA 1, sendo diferenciados entre si apenas pela substituição de um grupo etila por um grupo isopropila. Com base nos nestes cromatogramas, foram elaboradas curvas de calibração para todos os analitos, apresentadas na FIGURA 15.

FIGURA 15. CURVAS ANALÍTICAS OBTIDAS PARA DIA (A), DEA (B), SIM (C), ATZ (D) E AMT (E), UTILIZANDO CONCENTRAÇÕES DE 50,0; 75,0; 100,0; 200,0; 250,0 E 500,0 $\mu\text{g L}^{-1}$; $N = 3$.



FONTE: O autor (2023).

Foi possível verificar visualmente que as curvas de calibração apresentaram comportamento linear, bem como foram observados valores de RSD maiores em pontos de menor concentração das curvas analíticas (10,46 % para DIA quando $c_{DIA} = 75,0 \mu\text{g L}^{-1}$; e 11,65; 10,84; 5,38 e 8,31 % para DEA, SIM, ATZ e AMT, respectivamente, quando $c = 50,0 \mu\text{g L}^{-1}$), sendo observado também uma independência dos resíduos (homocedasticidade) e ausência de pontos anômalos (*outliers*). Os valores de LOD e LOQ foram obtidos a partir da equação preconizada pelo Instituto Nacional de Metrologia (INMETRO), que utiliza as equações (2) e (3):

$$LOD = \frac{3s}{S} \quad (2)$$

$$LOQ = \frac{10s}{S} \quad (3)$$

sendo que s representa o valor da estimativa de desvio-padrão dos interceptos de três curvas analíticas obtidas e S o respectivo valor médio da inclinação (*slope*) destas curvas (INMETRO, 2016). Também foram obtidos ou calculados os principais parâmetros de mérito destas curvas instrumentais, que são apresentados no TABELA 4.

TABELA 4. PARÂMETROS DE MÉRITO DAS CURVAS ANALÍTICAS OBTIDAS.

Analito	Faixa de trabalho ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Equação da curva	R^2	LOD ($\mu\text{g L}^{-1}$)	LOQ ($\mu\text{g L}^{-1}$)
DIA	50-500	$A_p = 77,2c_{\text{DIA}} - 296,6$	0,9920	12,1	40,2
DEA	50-500	$A_p = 85,9c_{\text{DEA}} - 222,2$	0,9982	12,5	41,5
SIM	50-500	$A_p = 108c_{\text{SIM}} + 451,3$	0,9962	21,1	68,7
ATZ	50-500	$A_p = 104c_{\text{ATZ}} - 331,4$	0,9950	18,7	62,3
AMT	50-500	$A_p = 98,3c_{\text{AMT}} - 176,4$	0,9873	19,5	65,0

A_p = área de pico (A. U.); c = concentração analítica da triazina ($\mu\text{g L}^{-1}$).

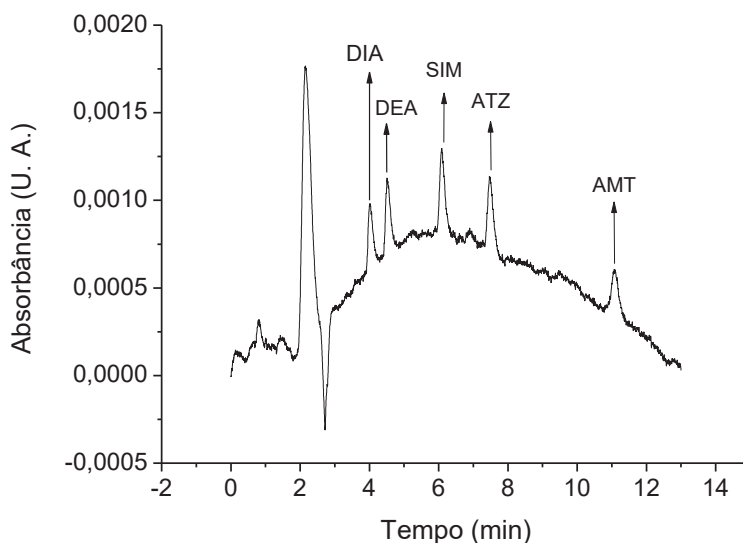
FONTE: O autor (2023).

Foi constatado que as triazinas apresentaram coeficiente de determinação superior a 0,9920, exceto para AMT. Valores de LOQ entre 40 e 70 $\mu\text{g L}^{-1}$ foram obtidos, calculados de acordo com a ANVISA (2016), conforme a equação (3), com valores abaixo do primeiro ponto da curva analítica (DIA e DEA) ou em uma região intermediária entre os dois primeiros pontos das suas curvas (SIM, ATZ e AMT). As curvas obtidas demonstraram comportamento linear, conforme pode ser observado através de seus valores de R^2 . Maiores coeficientes angulares foram observados para SIM e ATZ (108 e 104, respectivamente), enquanto que a menor inclinação foi observada para DIA (77,2).

Na FIGURA 16 está apresentado um cromatograma com a menor concentração estabelecida para a elaboração das curvas analíticas (50,0 $\mu\text{g L}^{-1}$), sendo também visível uma banda mal resolvida no cromatograma, que pode se dever a problemas relacionados ao funcionamento do equipamento. Pode ser observado que os picos são distinguíveis dos ruídos, possibilitando a integração dos mesmos sem limitações, possuindo uma razão sinal/ruído superior a 3 que possibilita a determinação exata e precisa dos analitos (AMAIS et al., 2017).

Além disso, estes pontos não se apresentam visualmente fora das curvas analíticas mostradas na FIGURA 15, bem como apresentam valores de RSD baixos, que variaram de 5,38 (ATZ) a 11,65 % (DEA), o que demonstra ser possível conduzir a quantificação dos analitos nesse nível de concentração, mesmo que abaixo do valor de LOQ calculado.

FIGURA 16. CROMATOGRAMA OBTIDO PARA SOLUÇÃO PADRÃO MIX DE TRIAZINAS COM CONCENTRAÇÃO IGUAL A 50,0 $\mu\text{g L}^{-1}$.

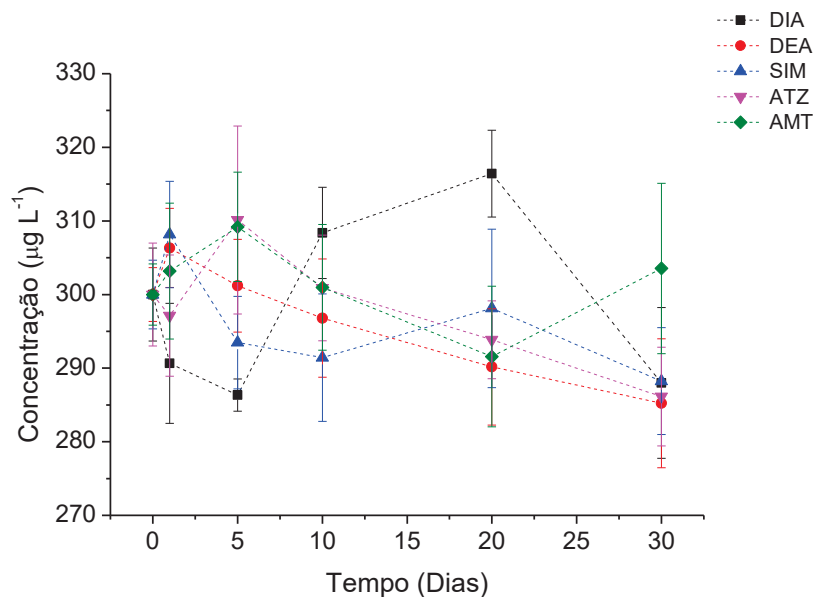


FONTE: O autor (2023)

5.2 ESTABILIDADE DAS SOLUÇÕES DE TRIAZINAS

A concentração dos analitos foi determinada em uma solução padrão no primeiro dia, sendo todas consideradas concentrações iniciais, com valor médio de 300,0 $\mu\text{g L}^{-1}$. As demais concentrações das triazinas foram determinadas com base nas razões dos picos nos dias pré-determinados em relação ao primeiro dia (dia 0). Como critério para avaliação deste parâmetro, foi determinado que seriam aceitáveis variações de 5 % na concentração média dos compostos estudados em relação ao dia de preparo (BRASIL, 2011), de forma que seriam aceitos valores de concentração médios que estivessem na faixa de 285,0 a 315,0 $\mu\text{g L}^{-1}$. Portanto, com base nestas informações, as concentrações observadas nas determinações realizadas estão apresentadas na FIGURA 17.

FIGURA 17. CONCENTRAÇÕES DAS TRIAZINAS DETERMINADAS NOS PERÍODOS DE 0, 1, 5, 10, 20 E 30 DIAS; $N = 3$.



FONTE: O autor (2023).

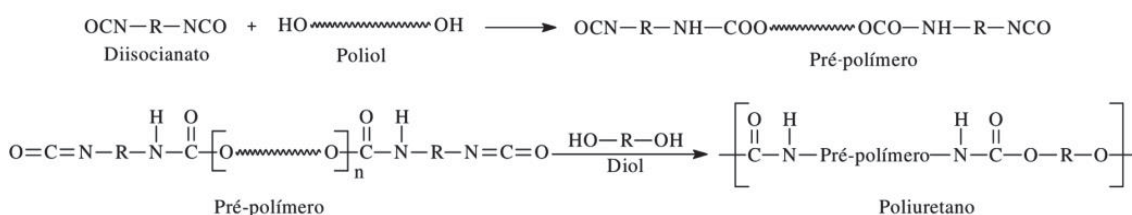
Os valores extremos de concentração obtidos neste período foram de aproximadamente 285 a 310 $\mu\text{g L}^{-1}$, sendo observados um desvio padrão relativo (RSD) mínimo para a DIA após um período de 1 dia de 0,77 % e um RSD máximo de 4,11 % observado para a ATZ após um período de 20 dias, sendo valores relativamente baixos. Entretanto, apesar destes resultados, levando em conta a tendência em haver menores desvios-padrão quando realizadas as análises das soluções em menores tempos, foi optado pela análise das soluções-padrão ou amostras em menores intervalos de tempo.

Outro ponto positivo que pode ser ressaltado é que todos os valores se apresentaram dentro dos limites previamente determinados, inclusive se mantendo em intervalos menos restritivos, como de 270 a 330 $\mu\text{g L}^{-1}$, correspondente a uma variação de 10 pontos percentuais para mais ou para menos, sendo observada uma redução contínua na concentração de DEA neste experimento, mas ainda dentro do intervalo considerado aceitável. Os demais analitos apresentaram oscilações em suas concentrações, que também permaneceram no intervalo previamente estipulado, embora para uma avaliação mais minuciosa, períodos mais longos poderiam ser estudados. Isso reforça que, em um período de até 30 dias, as soluções podem ser utilizadas desde que armazenadas em geladeira e no escuro, não sendo estudadas as estabilidades das triazinas em tempos superiores a este.

5.3 ESCOLHA DE PRECURSORES E OBSERVAÇÕES SOBRE A SÍNTESE DE POLIURETANO

Tendo em vista que a proposta seria empregar o PU no processo sortivo, foi sintetizado um conjunto de PU, utilizando DEG como agente extensor. O DEG auxilia na cura do PU, promovendo a união dos agrupamentos isocianatos residuais do pré-polímero através de ligações uretânicas (CLEMENTE et al., 2014), formando estruturas lineares. Por outro lado, o GLY possui uma função semelhante à do DEG, mas forma estruturas tridimensionais devido a possibilidade de formação de ligação cruzada, sendo considerado, portanto, um agente reticulador (NAGAPUDI et al., 1999; BILANOVIC et al., 2015). Um esquema representando a atuação de tais agentes pode ser visto na FIGURA 18.

FIGURA 18. REAÇÃO DE FORMAÇÃO DE UM PU A PARTIR DE PRÉ-POLÍMERO ENVOLVENDO A PRESENÇA DE UM DIOL.



FONTE: adaptado de Clemente *et al.* (2014).

Há uma ampla variedade de precursores que podem ser empregados para a síntese de espumas de PU, conforme já relatado na literatura, como tolueno-diisocianato (TDI) e PEG com diferentes massas molares (BAEK e KIM, 2020; CONTRERAS et al., 2020; KELLER et al., 2020). Para este trabalho, foram escolhidos MDI e PEG 400 como precursores para as sínteses das espumas tendo em vista alguns aspectos:

i. O polietilenoglicol apresenta uma alta polaridade (IVANIS et al., 2012). Portanto, é um precursor interessante a ser estudado, levando em conta a possibilidade de ter interações favoráveis com os analitos, visto seus baixos valores de $\log K_{ow}$;

ii. O PEG 400 é um composto de baixa massa molar e cadeia relativamente curta, havendo uma grande disponibilidade de hidroxilas terminais quando comparado com outros polióis. Sendo assim, haveria a formação de grandes quantidades de ligações uretânicas polares, o que seria um fator positivo para promover a sorção dos analitos empregados, visto a possibilidade de estabelecimento de ligações de hidrogênio com as triazinas (MATTIA e PAINTER, 2007);

iii. Em princípio, o PEG 300 apresentaria características também interessantes, de maneira similar ao PEG 400 no que diz respeito aos tópicos *i* e *ii*. Foram realizados experimentos de síntese de espumas de PU utilizando este precursor, mas a reação entre PEG 300 e MDI se apresentou muito exotérmica e rápida, e o PU adquiriu uma característica rígida e inadequada do ponto de vista operacional;

iv. O precursor MDI foi escolhido ao invés de TDI devido à possibilidade de interagir com as triazinas através de ligações de hidrogênio (tendo em vista o agrupamento uretânico), dipolo-dipolo e interações do tipo π - π com os analitos (maior quantidade de anéis aromáticos no MDI, viabilizando as interações com os anéis triazínicos dos analitos), considerando a afinidade de PU com compostos aromáticos (KAWAGUCHI et al., 1982; ENKIRI et al., 1995; PINTO et al., 2004; FRESCURA et al., 2020). Desta forma, há a hipótese desse precursor favorecer a sorção dos analitos, além da possibilidade de uso com analitos de menor polaridade, tornando-os fases sorventes ainda mais versáteis;

v. O precursor MDI, na maioria dos casos forma espumas com aspecto rígido e com maior resistência mecânica (SONNENSCHNEIN, 2014), conferindo maior durabilidade e possibilidade de reuso. Como em geral os PU sofrem expansão quando em contato com solventes e tornam-se mais flexíveis, optou-se por MDI como precursor. Sendo assim, foi pressuposto que a espuma adquiriria um comportamento flexível após contato com água ou outro solvente, e seria de compressão relativamente fácil para a etapa de dessorção dos analitos. Esta compressão foi considerada, visto que uma fração do volume inicial de solvente orgânico e analitos ficariam retidos nas cavidades da espuma, e a compressão promoveria a liberação de solvente e analitos para futuras determinações em sistema cromatográfico.

Além destes fatores envolvidos na síntese dos PU no que tange à escolha dos precursores, outros aspectos também foram levados em conta. Tendo em vista o fato de que as espumas apresentam uma aderência bastante intensa com os frascos nos quais são produzidas, optou-se por utilizar frascos descartáveis em todas as etapas de síntese de PU. Para tal, optou-se por copos plásticos descartáveis de baixo custo (FIGURA 19), que, após a síntese dos materiais, foram cortados e descartados, mantendo os polímeros intactos.

FIGURA 19. EXEMPLO DE ESPUMA DE PU PREPARADA EM COPO PLÁSTICO DESCARTÁVEL.



FONTE: O autor (2023).

Um aspecto importante a ser levado também em consideração é a película formada na superfície dos PU. Esta película apresenta uma característica impermeabilizante no que diz respeito a água, e, portanto, dificultaria as interações dos analitos com as fases sorventes. Visando contornar este problema, também não foram utilizadas nos experimentos de sorção as regiões que apresentavam contato com o copo plástico e que, portanto, apresentariam esta película em sua superfície, sendo utilizada apenas a região interna dos PU sintetizados no decorrer deste trabalho.

5.4 SORÇÃO DE TRIAZINAS EM POLIURETANO

Experimentos preliminares foram realizados envolvendo 1,00 g dos PU sintetizados de acordo com o planejamento fatorial descrito na seção 4.3, para efetuar a sorção das triazinas de soluções com concentração e volume iniciais de $250 \mu\text{g L}^{-1}$ e 10,0 mL, respectivamente. Nesta etapa, foi determinada a concentração remanescente das triazinas na fase aquosa, e os valores de área de pico após a sorção foram comparados com um padrão com concentração conhecida ($250 \mu\text{g L}^{-1}$) injetado juntamente com as fases aquosas filtradas. Os percentuais de sorção dos analitos por todos os PX-1 podem ser observados no TABELA 5, que representa o conjunto de PU presentes no planejamento fatorial em que um dos fatores avaliados é o uso de DEG como agente extensor.

TABELA 5. SORÇÃO DAS TRIAZINAS (%) QUANDO EM CONTATO COM OS PX-1 SINTETIZADOS NO PLANEJAMENTO FATORIAL.

PU		Percentual de sorção das triazinas			
Lote 1	DIA	DEA	SIM	ATZ	AMT
P1-1	NS	2,33	9,84	96,36	NS
P2-1	10,20	4,69	37,27	23,68	3,31
P3-1	NS	NS	36,00	NS	NS
P4-1	RC	95,69	RC	RC	RC
P5-1	28,64	40,13	NS	NS	6,53
P6-1	22,62	76,42	59,76	47,70	44,57
P7-1	22,89	11,73	9,26	33,21	36,60
P8-1	RC	RC	RC	RC	RC
P9-1	NS	3,99	NS	NS	14,29
P10-1	0,15	3,17	1,58	NS	17,53
P11-1	NS	NS	18,22	NS	RC
P12-1	NS	NS	71,82	NS	RC
P13-1	NS	NS	NS	NS	23,81
P14-1	24,63	61,09	3,88	17,69	5,85
P15-1	3,73	6,14	3,91	NS	NS
P16-1	7,48	7,31	11,77	9,66	7,63

Condições: massa de PU = 1,00 g; volume de amostra = 10,0 mL; concentração dos analitos = 250 $\mu\text{g L}^{-1}$; velocidade de agitação = 120 rpm; tempo de agitação = 60 min.

NS = não foi observada sorção; RC = concentração abaixo do LOD (não foi observado sinal cromatográfico no tempo de retenção correspondente ao analito).

FONTE: O autor (2023).

Uma maior eficiência de sorção foi observada para os polímeros P4-1, P6-1 e P8-1 (destacados em negrito), que sorveram quantidades superiores a 50 % da maioria dos analitos. Inclusive, foi observado o desaparecimento de picos cromatográficos em diversos casos, que foram considerados como remoções completas (RC). Estes PU, portanto, apresentaram uma elevada afinidade com os analitos, e foram considerados altamente favoráveis para atuarem como fases sorventes para este trabalho, com menor destaque para P6-1 quando comparado com P4-1 e P8-1, em virtude do seu aspecto diferenciado e ao fato de não ser empregada água na sua etapa de síntese, visto que a água é responsável pela formação de cavidades ao longo do material e formação de grupos ureia, que tornam o material mais rígido por proporcionar fortes interações entre as cadeias poliméricas.

Também foram observados que, excetuando-se as sorções de AMT por P11-1 e P12-1 e DIA e DEA por P-14, as espumas de P9-1 até P16-1 apresentaram sorções inferiores a 20%. Isto representa uma afinidade relativamente baixa destes PU com os analitos, que

possivelmente pode ser atribuído à presença de maiores quantidades de MDI em relação aos polímeros em que foram utilizadas menores quantidades do isocianato.

O MDI seria responsável por interações hidrofóbicas, enquanto que o PEG 400 seria responsável por interações polares com os analitos. Sendo assim, pode-se verificar que o PEG 400 se mostrou um fator de maior importância neste sentido, de forma que a polaridade da espuma e ligações de hidrogênio são de grande importância para o processo sortivo (MOAWED e RADWAN, 2017). Desta forma, uma maior sorção foi observada para P4-1, P6-1 e P8-1, nos quais foram empregadas, durante a etapa de síntese, maiores quantidades de PEG 400, que conferiram a estas espumas um caráter mais polar. Os PU que correspondem aos P9-P16 apresentaram, em sua maioria, baixa sorção dos compostos de interesse, o que demonstra que a interação dos mesmos com as triazinas (com maior presença de interações do tipo π - π entre os anéis aromáticos) não se mostraram tão favoráveis para a sorção dos analitos quanto as interações polares e ligação de hidrogênio.

Já levando em consideração os resultados do Lote 1, as eficiências dos novos PU foram avaliadas frente à sorção das triazinas. Para uma melhor compreensão do processo de sorção, as massas de P4-2, P6-2 e P8-2 empregadas desta vez foram de 0,50 g, enquanto que para os demais, uma massa de 1,00 g foi utilizada, visto apresentarem composição próxima aos PU que demonstraram previamente um desempenho de sorção dos analitos interessante. Um comportamento semelhante foi observado para as espumas produzidas no Lote 2, que se distingue do Lote 1 devido ao emprego de GLY (agente reticulante) ao invés de DEG (agente extensor) na composição dos PU, sendo os resultados obtidos apresentados na TABELA 6.

TABELA 6. SORÇÃO DAS TRIAZINAS (%) QUANDO EM CONTATO COM OS PX-2 SINTETIZADOS NO PLANEJAMENTO FATORIAL.

PU		Percentual de sorção das triazinas			
Lote 2	DIA	DEA	SIM	ATZ	AMT
P1-2	NS	NS	12,86	15,40	NS
P2-2	10,20	3,71	25,83	27,99	2,54
P3-2	NS	NS	6,06	8,80	NS
P4-2	RC	RC	RC	RC	RC
P5-2	31,67	NS	9,41	12,74	15,03
P6-2	72,72	64,05	RC	62,19	90,76
P7-2	29,16	1,78	9,77	13,14	14,87
P8-2	75,94	RC	RC	68,62	85,65
P9-2	NS	6,13	15,24	17,71	NS
P10-2	0,15	NS	17,53	19,94	NS
P11-2	NS	NS	10,67	13,28	NS
P12-2	NS	NS	12,94	15,48	NS
P13-2	0,45	7,05	0,61	NS	NS
P14-2	6,06	NS	3,17	4,06	4,87
P15-2	6,87	0,49	9,52	5,16	7,17
P16-2	5,69	0,79	4,83	7,04	4,57

Massa de PU = 0,50 g (P4-2, P6-2 e P8-2) ou 1,00 g (para os demais PU); volume de amostra = 10,0 mL; concentração dos analitos = 250 µg L⁻¹; velocidade de agitação = 120 rpm; tempo de agitação = 60 min.

NS = não foi observada sorção; RC = concentração abaixo do LOD (não foi observado sinal cromatográfico no tempo de retenção correspondente ao analito).

FONTE: O autor (2023).

O comportamento de sorção dos PU do Lote 2 foram similares ao Lote 1, e, conforme esperado, uma melhor sorção foi observada para P4-2, P6-2 e P8-2. Os demais PU apresentaram sorção dos analitos menores que 30%, indicando uma menor afinidade destes pelos analitos, pelos motivos anteriormente explicados.

Foi avaliada, de modo simplificado, as influências de primeira e segunda ordem de cada uma das variáveis estudadas no planejamento. Sendo assim, com base no planejamento e nos resultados de sorção dos analitos, foram obtidos os efeitos descritos nas TABELAS 7 e 8.

TABELA 7. EFEITOS DE PRIMEIRA ORDEM OBSERVADOS PARA AS VARIÁVEIS ESTUDADAS NO PLANEJAMENTO FATORIAL 2⁴ EMPREGADO NESTE ESTUDO.

Influência de fatores de 1ª ordem					
	Analito	PEG 400	Água	DEG	MDI
Lote 1	DIA	29,4	16,2	16,8	-30,8
	DEA	37,8	2,1	25,6	-31,9
	SIM	30,0	39,8	-7,9	-21,35
	ATZ	23,9	7,8	-1,3	-48,3
	AMT	27,9	42,6	-9,9	1,2
Lote 2	DIA	28,4	9,7	19,2	-37,2
	DEA	29,0	5,4	7,9	-23,5
	SIM	36,3	8,6	4,5	-36,2
	ATZ	43,8	8,9	-5,7	-28,3
	AMT	37,0	9,8	26,2	-38,3

FONTE: O autor (2023).

TABELA 8. EFEITOS DE SEGUNDA ORDEM OBSERVADOS PARA AS VARIÁVEIS ESTUDADAS NO PLANEJAMENTO FATORIAL 2⁴ EMPREGADO NESTE ESTUDO.

Influência de fatores de 2ª ordem							
	Analito	PEG 400 + Água	PEG 400 + DEG	PEG 400 + MDI	Água + DEG	Água + MDI	DEG + MDI
Lote 1	DIA	19,9	-4,35	-20,7	-1,4	-22,1	-4,0
	DEA	11,6	10,3	-20,0	-13,9	-16,8	-7,8
	SIM	24,1	11,8	-12,0	-23,3	-13,5	-16,9
	ATZ	21,6	15,7	-14,2	15,4	-9,3	-9,1
	AMT	18,2	-4,2	-28,7	-27,7	-7,0	-39,8
Lote 2	DIA	12,1	-5,3	-25,9	-8,0	-10,9	-10,4
	DEA	26,8	11,9	-48,8	-5,6	-28,4	-13,8
	SIM	1,2	1,0	-4,4	-0,7	-1,0	-1,8
	ATZ	10,3	0,3	-24,8	-5,2	-9,1	-6,8
	AMT	11,7	0,3	-34,8	-9,3	-11,0	-9,2

FONTE: O autor (2023).

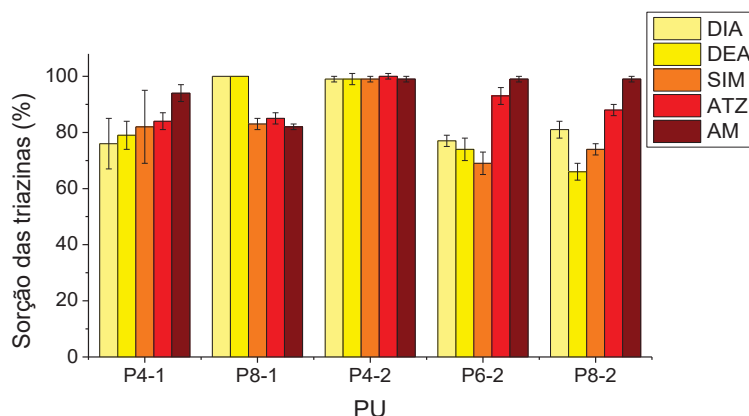
Em termos de interações de primeira ordem, pode ser observada uma influência positiva da água e PEG 400. Conforme mencionado anteriormente, o PEG 400 possui característica polar ($\log K_{ow} = -2,3$) (MERCK, 2017), o que favorece interações com as triazinas, que possuem valores de $\log K_{ow}$ (TABELA 1) relativamente baixos. Por outro lado, a água é responsável pela conversão dos grupos isocianato remanescentes dos PU em aminas, que podem formar ligações de hidrogênio com as triazinas, favorecendo, portanto, o processo sortivo (FINK, 2005). Além disso, pode-se considerar o DEG como sendo um fator favorável na maioria dos casos, visto que reage com diversos agrupamentos isocianatos, formando

grupos uretânicos, que favorecem as interações com os analitos, o que pode ter sido um fator positivo para a sorção dos analitos. Por outro lado, o MDI, de características apolares, não favoreceu as interações com os analitos, de polaridade oposta. Havia a hipótese de haver interações do tipo π - π com os analitos, contudo, com base nos resultados obtidos, é indicativo que esse tipo de interação não ocorra, ou ocorra em pequena escala.

Também foram avaliadas as interações de segunda ordem entre as variáveis. De maneira geral, as interações PEG 400 + DEG e PEG 400 + água favoreceram o processo de sorção dos analitos, possibilitando as interações de caráter polar, conforme descrito anteriormente. Por outro lado, as interações água + DEG apresentaram efeito negativo para a sorção dos analitos, possivelmente devido ao processo competitivo entre ambos pelos grupos isocianato da estrutura, que ora favorece a formação de ureia (quando há a reação com água) ora o aumento da cadeia polimérica (quando há a reação com DEG) (CAKIC et al., 2006; CLEMENTE et al., 2014; IONESCU, 2016). Também foi observado que todas as interações de segunda ordem que envolvessem MDI desfavoreceram o processo sortivo, visto uma ausência ou pouca interação favorável com os analitos devido ao seu caráter apolar ($\log K_{ow} = 5,22$) (NATIONAL CENTER FOR BIOTECHNOLOGY INFORMATION, 2021), o que justifica o fato de os PU que apresentaram melhor sorção dos analitos terem menores quantidades de MDI em sua composição.

Sendo assim, optou-se por dar continuidade às espumas P4-1, P8-1, P4-2, P6-2 e P8-2 nos estudos de sorção das triazinas empregando 0,50 g destas fases sorventes. Os experimentos de sorção dos compostos de interesse foram conduzidos em triplicata, e os resultados estão apresentados na FIGURA 20.

FIGURA 20. SORÇÃO DAS TRIAZINAS NOS PU SELECIONADOS.



Massa de PU = 0,50 g; volume de amostra = 10,0 mL; concentração dos analitos = 250 $\mu\text{g L}^{-1}$; velocidade de agitação: 120 rpm; tempo de agitação: 60 min; $N = 3$.

FONTE: O autor (2023).

Pode ser observado que o processo de sorção em todos os casos se mostrou superior a 66% (empregando P8-2 na sorção de DEA), o que indica uma interação favorável entre os analitos e os PU sintetizados, com baixos valores de RSD de 13% quando empregando P4-1 na sorção de SIM, e para os demais menor que 10%. Em alguns casos, foram observadas ausências de picos cromatográficos referentes aos analitos, os quais foram considerados como processos de sorção de superiores a, no mínimo, 90 % das quantidades iniciais de todas as triazinas, de maneira que as concentrações remanescentes na fase aquosa fossem menores que os valores de LOQ descritos na seção 5.1.

Em um aspecto geral, sorções superiores a 84 % (DIA), 83 % (DEA), 73 % (SIM), 75 % (ATZ) e 74 % (AMT) indicam que a concentração remanescente das triazinas na fase aquosa se encontram abaixo dos valores de LOQ estabelecidos, conforme descrito na seção 5.1, quando discutidos os parâmetros das curvas de calibração obtidas. Portanto, sorções superiores a estes valores apresentam seus valores estimados.

Conforme explicado anteriormente, há dois grupos de PU que fazem parte de ambos os lotes: P1-P4 e P9-P12, que apresentaram comportamentos semelhantes, mesmo que produzidos em dias distintos. As espumas P4-1 e P4-2, embora sintetizadas em dias diferentes, apresentaram percentuais de sorção satisfatórios dos analitos, conforme já esperado, visto que ambas possuem a mesma composição. Entretanto, estes PU podem ter apresentado certa diferença por conta de variações nas agitações em ambas as sínteses, que ocorreram de forma mecânica, e este fator pode influenciar nas propriedades de um PU (MORIBE et al., 2012), bem como diferenças das massas pesadas para este experimento.

Tendo em vista suas formulações iguais, ambas foram denominadas apenas “P4” nas etapas subsequentes deste trabalho.

A espuma P8-1, por outro lado, apresentou uma maior sorção dos compostos mais polares, enquanto P8-2 apresentou menor interação com estas triazinas, o que pode ter sido ocasionado devido ao seu arranjo tridimensional, diferente da estrutura linear de P8-1, que apresentou em sua composição um agente extensor, e não reticulante. Isso pode ter ocorrido devido à estrutura linear de P8-1 que possibilitaria uma maior exposição dos sítios polares de ligação, que seriam responsáveis por favorecer as interações com os analitos. Sendo assim, apesar de o GLY possibilitar a formação de ligação cruzada (NAGAPUDI et al., 1999; BILANOVIC et al., 2015), que garante maior rigidez e estabilidade à estrutura (visto no caso dos P6-1 e P6-2), a alteração estrutural por ele provocada promoveu uma redução da sorção de analitos com valores de $\log K_{ow}$ mais baixos.

Levando em conta os polímeros P6-1 e P6-2, estes apresentaram diferenças em termos de manuseio, sendo que o P6-1 apresentou aspecto bastante modelável e adesivo, enquanto P6-2 demonstrou aspecto mais sólido, o que pode ser decorrente do fato da ligação cruzada efetuada pelo GLY em P6-2 aumentar a estabilidade do material, conforme dito anteriormente, e se mostrou um fator importante para a formação do PU. Portanto, tendo em conta o difícil manuseio de P6-1, este foi deixado de lado e apenas os polímeros P4, P8-1, P6-2 e P8-2 foram empregados nas etapas subsequentes do trabalho.

Vários estudos sobre o uso de PU já foram relatados, e este tipo de sorvente vem sendo empregado para a remoção de diversos pesticidas do meio aquoso (MOAWED et al., 2015; VINHAL et al., 2016; ALMEIDA et al., 2018), sendo comumente obtida uma sorção satisfatória destes compostos em uma faixa de concentração que varia de $\mu\text{g L}^{-1}$ a mg L^{-1} . Visto a versatilidade deste tipo de material, há ainda a possibilidade de uso de suas diversas matérias-primas e de sua modificação através da adição de compostos nas suas etapas de síntese (KESHAVARZ et al., 2015; TIKHOMIROVA et al., 2018; BARROSO-SOLARES et al., 2020). Com base nos resultados que foram obtidos, estes PU foram primeiramente caracterizados por diferentes técnicas e posteriormente foram conduzidos estudos para avaliar de forma mais detalhada os processos de sorção e dessorção dos analitos.

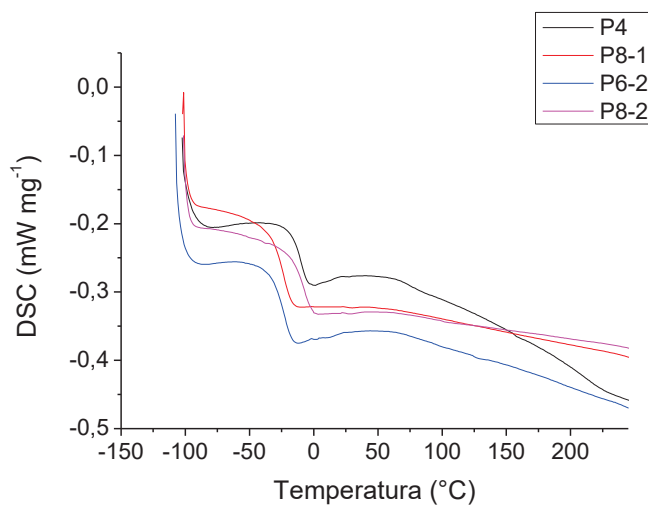
5.5 CARACTERIZAÇÃO POR CALORIMETRIA DIFERENCIAL EXPLORATÓRIA

As técnicas de caracterização são importantes para a compreensão da estrutura e propriedades dos mais diversos materiais sintetizados e/ou modificados pela comunidade científica. Entre estas técnicas, a DSC tem uma popularidade por possibilitar a construção de diagramas de fases de diversos compostos, permitindo a compreensão do comportamento de diversos materiais quando submetidos a diferentes temperaturas através de gradientes de temperatura isotermais e não-isotermais. Dentro destas propriedades contempladas pela DSC, podem ser mencionadas a temperatura de transição vítrea (T_g), transformações estruturais, temperatura de fusão, solubilidade e cinética de gelificação (JIA e CHEN, 2018; RASK et al., 2018; BASKO et al., 2020; LIMWANICH et al., 2020; BAGLIONI et al., 2022).

O valor de T_g de um material polimérico corresponde a uma temperatura em que ocorre uma alteração termodinâmica reversível da estrutura polimérica, em que, durante a etapa de aquecimento, a cadeia de um polímero amorfo adquire mobilidade, possibilitando alterações em sua conformação, abandonando seu estado mais duro, rígido e quebradiço (vítreo) e alcançando um estado denominado “borrachoso”, alterando suas propriedades originais como elasticidade e coeficiente de expansão (CANEVAROLO Jr., 2006). Diversos fatores podem influenciar no valor de T_g , dentre os quais podem ser citados a presença de grupos polares, ligações cruzadas, cargas iônicas, conformação das cadeias poliméricas, histórico térmico e efeitos morfológicos (GOSWAMI et al., 2021). Citando como exemplo a presença de agrupamentos polares, uma maior presença destes grupos reduz o volume livre presente na estrutura do polímero, necessitando de uma maior temperatura para que esta estrutura adquira mobilidade, e, por consequência, provocando um aumento de T_g .

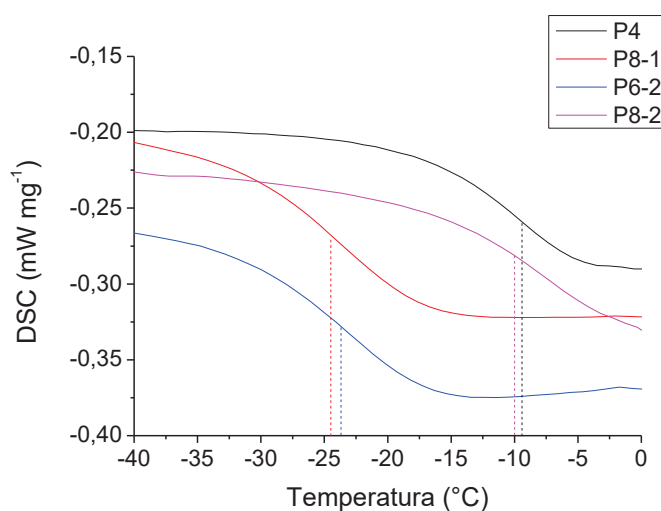
A análise por DSC foi efetuada sob as condições descritas previamente na seção 4.5. Os termogramas obtidos estão apresentados na FIGURA 21, enquanto que uma ampliação da região de interesse (entre -40 e 0 °C) pode ser observada na FIGURA 22.

FIGURA 21. TERMOGRAMAS OBTIDOS PARA OS POLÍMEROS P4 (A), P8-1 (B), P6-2 (C) E P8-2 (D).



FONTE: O autor (2023).

FIGURA 22. AMPLIAÇÃO DA REGIÃO DOS TERMOGRAMAS COMPREENDIDA ENTRE -40 °C E 0 °C.



FONTE: O autor (2023).

Como pode ser observado na FIGURA 22, apenas o valor de T_g para os diferentes PU, que correspondem a processos que ocorrem nas temperaturas de -8,7 (P4), -24,2 (P8-1), -23,8 (P6-2) e -10,0 °C (P8-2), estes equivalentes aos pontos centrais da região de inflexão dos termogramas. Ao comparar estes valores, é possível verificar que a ordem crescente de temperatura corresponde a $P6-2 < P8-1 < P4 < P8-2$, o que serve como indicativo das interações presentes nas estruturas poliméricas.

O valor de T_g de P6-2, embora apresente um agente extensor em sua estrutura (GLY) que possibilita a ocorrência de ligações cruzadas, apresenta uma menor quantidade de

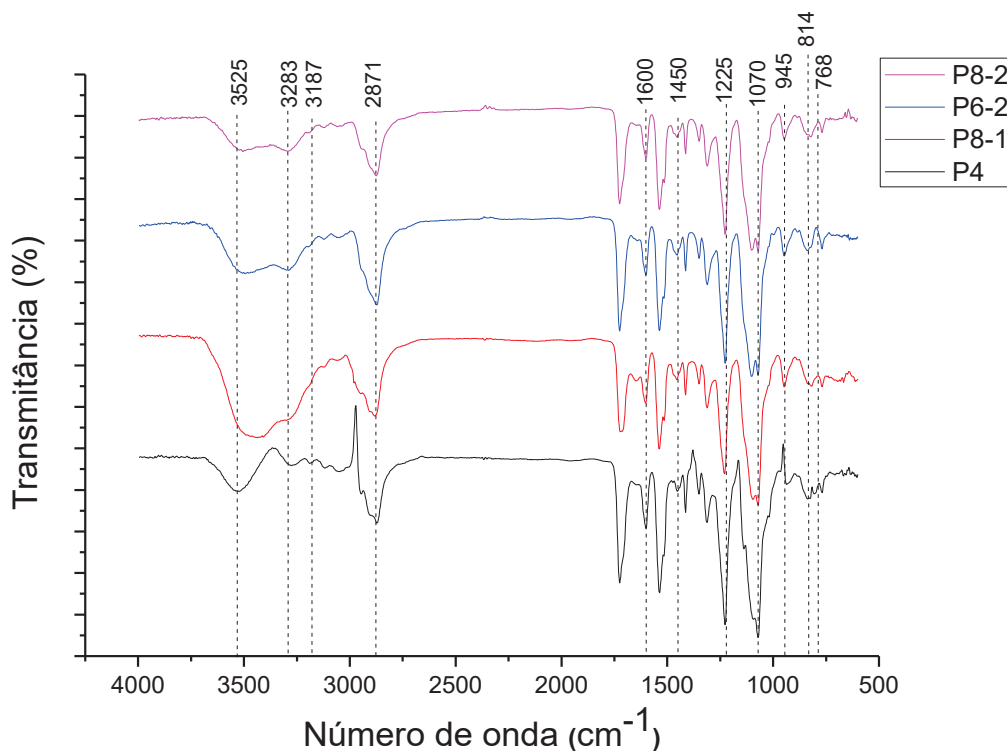
agrupamentos polares (não houve adição de água para reagir com os agrupamentos -NCO para formar grupos ureia, um grupo rígido, ao longo de sua estrutura), com interações intermoleculares mais fracas em sua estrutura em relação às demais. O P8-1 se diferencia de P8-2 quanto ao agente extensor empregado, sendo revelado que o emprego de GLY afetou no valor de T_g quando ambos são comparados, sendo usado também água na síntese de ambos. O polímero P4 apresentou o segundo maior valor de T_g quando comparado aos demais, o que indica que as interações polares presentes em sua cadeia, decorrentes da ausência de agente extensor e uso de água na etapa de síntese, se mostraram de suma importância para tal propriedade.

Sendo assim, pode constatar uma maior imobilização, em termos estruturais, de P8-2 em relação aos demais, o que se deve tanto a sua estrutura com mais agrupamentos polares quanto às reticulações presentes em sua estrutura devido ao uso de GLY em sua formulação. Adicionalmente, não foram observadas, além da transição vítrea, outras alterações estruturais ao longo das análises por DSC, como temperatura de fusão cristalina ou ponto de fusão, visto não haver uma estrutura cristalina nos materiais devido ao processo de síntese, que não envolveu, por exemplo, um controle de temperatura de resfriamento (CANEVAROLO Jr., 2006). Estas informações indicam a possibilidade de uso das espumas sintetizadas como fases sorventes em uma ampla faixa de temperatura em seu estado borrachoso. Considerando o presente estudo, é possível trabalhar com todas as amostras em estado aquoso, visto que na faixa próxima a 0-100 °C os PU encontram-se em sua forma borrachosa e não sofrem degradação.

5.6 CARACTERIZAÇÃO POR ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER NO MODO DE REFLECTÂNCIA TOTAL ATENUADA

Buscando um melhor entendimento da estrutura dos PU, bem como das possíveis interações entre as cadeias poliméricas, foi efetuada a caracterização por FTIR-ATR dos materiais sintetizados. Os espectros obtidos nesta etapa de caracterização são mostrados na FIGURA 23.

FIGURA 23 - ESPECTROS DE FTIR-ATR OBTIDOS PARA AS ESPUMAS DE PU SINTETIZADAS NESTE TRABALHO.



FONTE: O autor (2023)

Inicialmente, pode ser observado que os materiais produzidos tiveram espectros com certa semelhança entre si, visto a utilização dos mesmos precursores nas etapas de síntese, excetuando o emprego de água e DEG ou GLY.

Nos espectros podem ser observadas bandas entre 3187 e 2871 cm^{-1} , atribuídas a vibrações de estiramentos de CH_3 e CH_2 e CH (JIAO et al., 2013), e outras próximas de 1600 cm^{-1} , que ocorrem devido às vibrações das ligações $\text{C}=\text{C}$ provenientes dos anéis aromáticos presentes na estrutura dos materiais. Também podem ser observadas várias bandas de baixa intensidade entre 768 e 945 cm^{-1} , indicando vibrações de dobramento oriundas das ligações $\text{C}-\text{H}$ presentes em anéis aromáticos multissubstituídos, com uma banda mais intensa próxima de 814 cm^{-1} , indicando que os anéis são 1,4-dissubstituídos (MORA-MURILLO et al., 2017; TANG e GAO, 2017), sendo estas bandas decorrentes da presença dos anéis presentes por conta do uso de MDI como precursor na síntese dos PU. Além disso, bandas observadas próximas de 1450 cm^{-1} são relacionadas a CH_2 e CH_3 presentes tanto no material de partida quanto no produto formado (MORA-MURILLO et al., 2017).

Uma banda dupla esperada inicialmente, mas não observada, estaria presente de 2280 a 2000 cm^{-1} , que indicaria a presença de grupos isocianato remanescentes na estrutura dos PU

(JIAO et al, 2013). A ausência de tais bandas indica que o isocianato foi consumido durante a etapa de cura e/ou removido durante a etapa de lavagem, que foi inicialmente feita com acetona visando a remoção do excesso de MDI, tendo em vista que a água reagiria com os grupos isocianato do MDI, podendo levar a formação de grupos amina e, posteriormente, ureia (BERNARDINI et al., 2017).

Algumas bandas podem ser observadas próximas de 1225 cm^{-1} , decorrentes de estiramentos de C-O de grupos N-CO-O (JIAO et al., 2013) e bandas próximas de 1070 cm^{-1} , decorrentes de átomos de hidrogênios ligados da forma C-O-C-H (MORA-MURILLO et al., 2017). Esta primeira banda é decorrente da presença destas ligações nos grupos uretânicos do polímero, formada durante a etapa de polimerização e cura do material; a segunda surge por conta do poliol empregado como precursor dos PU (PEG 400), cuja característica de poliéter se mantém presente na estrutura dos materiais mesmo após a etapa de síntese.

Em relação aos aspectos mais específicos do material (PU), podem ser observadas bandas próximas a 3525 e 3283 cm^{-1} , sendo a primeira correspondente a estiramentos de N-H livres e a segunda relacionada como estiramento de grupos N-H uretânicos e quaisquer agrupamentos ureia que possam estar presentes na estrutura dos materiais (ALLAN et al., 2019). Entretanto, não é esperado uma grande quantidade de agrupamentos ureia em P6-2, visto que não foi utilizada água em sua etapa de síntese, e, por consequência, não haveria a formação de aminas terminais que se converteriam em grupos ureia através da reação com grupos isocianato remanescentes. Como a lavagem se deu após um dado período de tempo, há a possibilidade de que tenha ocorrido uma reação do isocianato remanescente antes da etapa de lavagem com vapores de água presentes no ar, e, desta forma, poderia haver a formação de pequenas quantidades de grupos ureia na estrutura deste PU durante a etapa de cura.

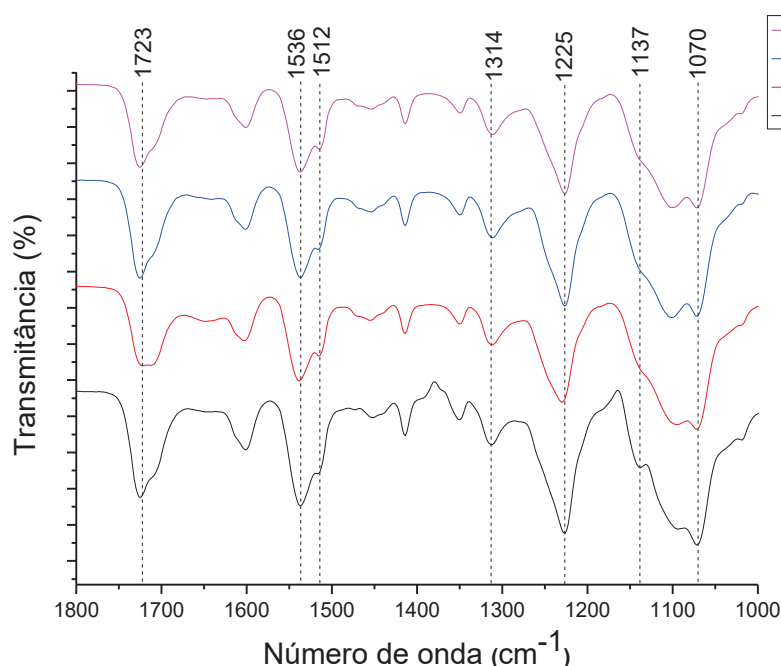
Entretanto, quando é sugerido que esta região de 3500 cm^{-1} apresenta uma banda que corresponde aos grupos N-H livres, isso indica que os grupos uretano e ureia não estão interagindo com as outras cadeias dos polímeros, normalmente associado a ligações de hidrogênio. Em outras palavras, uma maior intensidade desta banda indica menores interações intermoleculares entre as cadeias poliméricas e, por consequência, há uma menor intensidade da banda próxima de 3283 cm^{-1} (MORA-MURILLO et al., 2017).

Além destas características, uma banda de baixa intensidade em 1137 cm^{-1} foi observada de forma mais clara em P4, e que foi observada nos demais PU com menor intensidade, como um “pequeno ombro”, conforme pode ser visto na FIGURA 23. Esta banda corresponde a ligações de hidrogênio interagindo com grupos C-O-C (MORA-MURILLO et al., 2017), o que implica que a presença desta banda é decorrente de uma menor quantidade de

hidrogênios interagindo com grupos N-H por ligações de hidrogênio, provocando também uma redução da banda próxima de 3283 cm^{-1} (MORA-MURILLO et al., 2017).

Com o objetivo de efetuar uma análise mais aprofundada da região compreendida entre os números de onda de 1800 e 1000 cm^{-1} , uma ampliação foi efetuada, sendo observada na FIGURA 24.

FIGURA 24 - AMPLIAÇÃO DA REGIÃO COMPREENDIDA ENTRE 1800 E 1000 cm^{-1} DOS ESPECTROS DE FTIR-ATR.



FONTE: O autor (2023)

Ainda de acordo com a FIGURA 24, uma banda próxima de 1723 cm^{-1} pode ser observada nos espectros dos materiais produzidos, que corresponde a estiramentos de carbonilas de grupos uretânico (ALLAN et al., 2019). Além disso, bandas próximas a 1536 e 1512 cm^{-1} referentes a dobramentos planares de ligações N-H (JIAO et al., 2013) e vibrações C-N e C-C + N-H (MORA-MURILLO et al., 2017) podem ser observadas, respectivamente. Além disso, uma banda próxima a 1314 cm^{-1} pode ser observada nos espectros, referente ao estiramento de carbonila de grupos amida/uretano (TANG e GAO, 2017), enquanto uma banda próxima a 1070 cm^{-1} corresponde a estiramentos de hidrogênio ligados a grupos C-O-C, sendo esta banda característica de grupos uretano (MORA-MURILLO et al., 2017).

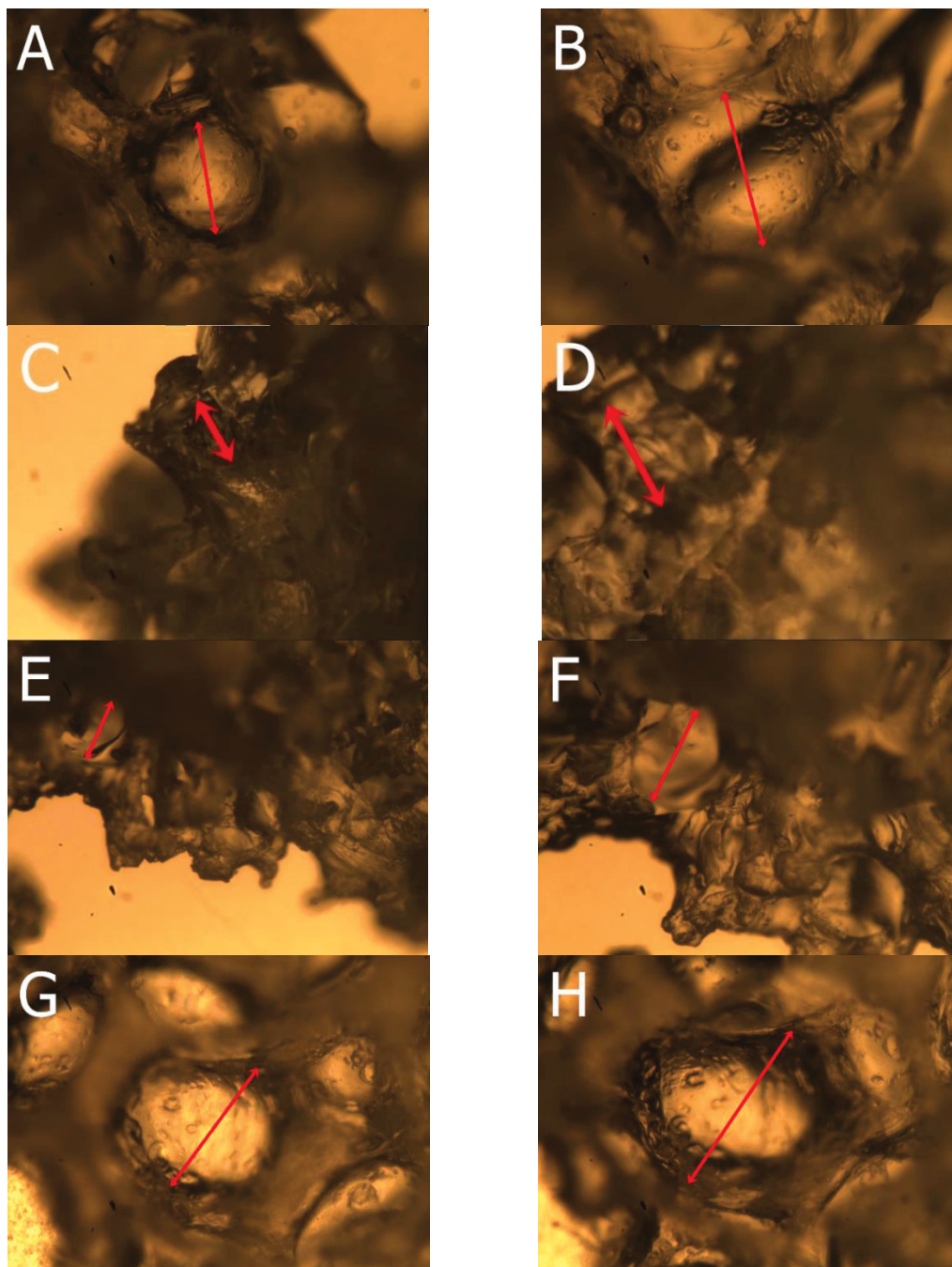
5.7 CARACTERIZAÇÃO POR MICROSCOPIA ÓPTICA

Esta caracterização teve por objetivo verificar de forma macroscópica o tamanho e formato das cavidades. Para tal, algumas cavidades foram selecionadas como referência, sendo avaliados seus tamanhos antes e após a adição de água ou MeOH, visando verificar se ao ocorrer o inchamento das espumas, ocorreria uma abertura ou fechamento das cavidades dos materiais.

Os PU, embora conhecidos por sua resistência a água ou solventes de origem orgânica, podem sofrer alterações dimensionais. Este tipo de comportamento é denominado hidroelástico, geralmente reversível, e ocorre por conta da difusão dos líquidos pela matriz polimérica, que promove alterações na orientação das cadeias poliméricas e, por consequência, pode provocar mudanças nas dimensões do material (COHN e MAROM, 1979; HAROGOPPAD et al., 1991; TANAKA et al., 2005; CANEVAROLO Jr., 2006; MANZANO et al., 2021). Além disso, este efeito de inchamento e desinchamento provoca a cisão das cadeias poliméricas, fazendo com que as características iniciais dos polímeros gradualmente se alterem (TANAKA et al., 2005).

Sendo assim, as imagens de microscopia óptica dos PU sintetizados neste trabalho, observadas na FIGURA 25 foram comparadas com o círculo padrão, da FIGURA 11, visando verificar a influência da água, sendo observado o tamanho de uma cavidade escolhida em cada um dos materiais. As medidas foram obtidas de acordo com as setas vermelhas indicadas em cada uma das micrografias.

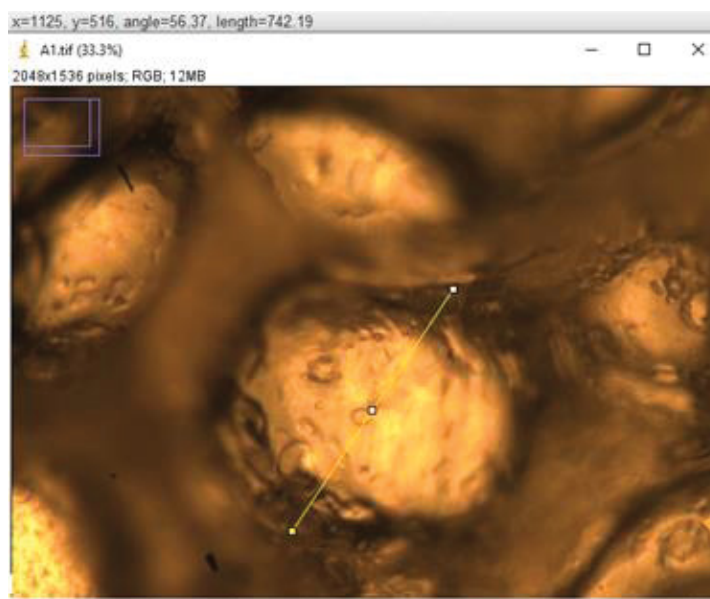
FIGURA 25. IMAGENS DE MICROSCOPIA ÓPTICA DOS POLÍMEROS P4 (A e B), P8-1 (C e D), P6-2 (E e F) E P8-2 (G e H), OBTIDAS ANTES E DEPOIS DO CONTATO COM ÁGUA.



FONTE: O autor (2023).

A partir das imagens contidas na FIGURA 25, pode ser efetuada uma comparação empírica das características das espumas, sendo observado que, após a adição de água (FIGURAS 25B, 25D, 25F e 25H), as cavidades aparentaram ter aumentado de tamanho em relação às medidas antes da adição de água (FIGURAS 25A, 25C, 25E e 25G). Um exemplo da medição da imagem 25G pode ser vista na FIGURA 26.

FIGURA 26. EXEMPLO DE DETERMINAÇÃO DE MEDIDA DO DIÂMETRO DE CAVIDADE DE PU. NESTE EXEMPLO, FOI UTILIZADO O P8-2 ANTES DA ADIÇÃO DE ÁGUA.



FONTE: O autor (2023).

Buscando confirmar esta constatação, foi construída a TABELA 9, que apresenta os valores medidos (representados pelas setas em vermelho nas imagens) em pixels, bem como os seus valores correspondentes em mm.

TABELA 9. MEDIDAS OBTIDAS PARA AS CAVIDADES DOS PU APÓS A ADIÇÃO DE ÁGUA AOS MATERIAIS.

Material	Medida antes da adição de água (pixels)	Medida antes da adição de água (mm)	Medida após a adição de água (pixels)	Medida após a adição de água (mm)
Círculo padrão	906,40	0,60	906,40	0,60
P4	640,47	0,42	754,31	0,50
P8-1	107,62	0,071	241,81	0,16
P6-2	286,39	0,19	526,13	0,35
P8-2	742,19	0,49	903,95	0,60

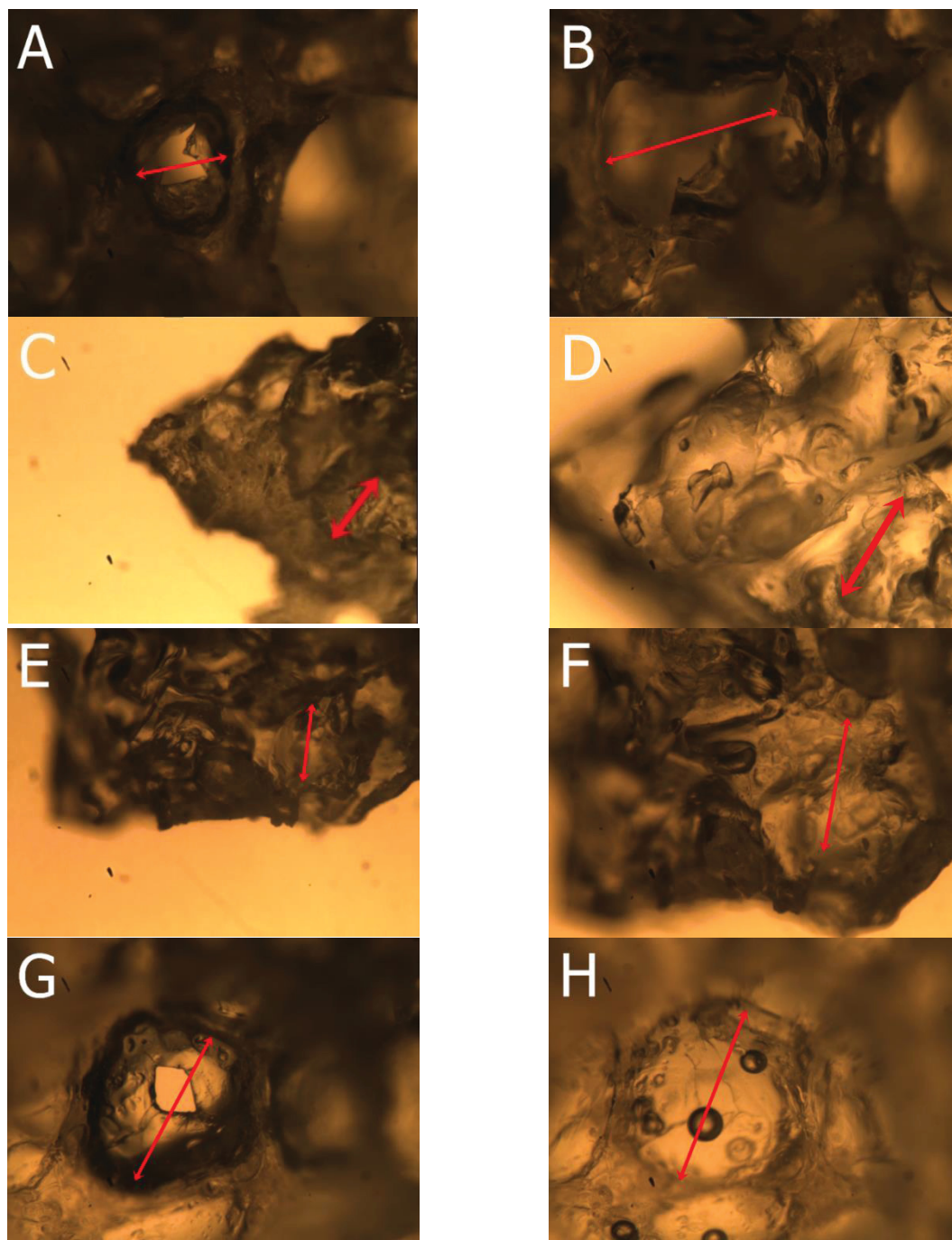
FONTE: O autor (2023).

Pode ser observado, portanto, que houve um aumento do tamanho das cavidades dos materiais após a adição de água aos mesmos. Isso demonstra a característica hidroelástica dos PU obtidos, demonstrando que, além da expansão dos PU, ocorre um aumento das suas cavidades. Isto é um fator importante para a interação com as triazinas, visto que, caso houvesse um fechamento ou redução das cavidades, haveria uma área de contato menor entre os compostos de interesse e as fases sorventes, desfavorecendo o processo sortivo.

Além disso, na prática, houve certa dificuldade em obter imagens referentes ao polímero P6-2, que, por não apresentar água em sua composição ou outro agente de expansão, não apresentava muitas cavidades. Entretanto, ainda assim foi possível constatar uma expansão na estrutura deste PU.

Dando continuidade ao estudo envolvendo a expansão dos PU em contato com solventes, um procedimento similar foi empregado, mas utilizando MeOH como solvente. Da mesma forma, foram obtidas imagens dos materiais e suas cavidades foram comparadas com o padrão de 0,60 mm de diâmetro. As imagens obtidas são apresentadas na FIGURA 27.

FIGURA 27. IMAGENS DE MICROSCOPIA ÓPTICA OBTIDAS ANTES E DEPOIS DO CONTATO COM MeOH DOS POLÍMEROS P4 (A e B), P8-1 (C e D), P6-2 (E e F) E P8-2 (G e H).



FONTE: O autor (2023)

De maneira similar ao efeito visto quando ocorre a adição de água ao PU, pode ser observado um aparente aumento das cavidades dos materiais ao terem contato com MeOH. Para comprovar tal mudança, foram determinados seus diâmetros antes e depois da adição do solvente, conforme indicado pelas setas presentes na FIGURA 27. Para tal, o *software* ImageJ foi novamente empregado, e os diâmetros obtidos estão apresentados na TABELA 10.

TABELA 10. MEDIDAS OBTIDAS PARA AS CAVIDADES DOS PU APÓS A ADIÇÃO DE MeOH AOS MATERIAIS.

Material	Medida antes da adição de MeOH (pixels)	Medida antes da adição de MeOH (mm)	Medida após a adição de MeOH (pixels)	Medida após a adição de MeOH (mm)
Círculo padrão	906,40	0,60	906,40	0,60
P4	470,46	0,31	722,12	0,48
P8-1	234,56	0,16	577,81	0,38
P6-2	376,81	0,25	822,35	0,54
P8-2	838,25	0,55	948,25	0,63

FONTE: O autor (2023).

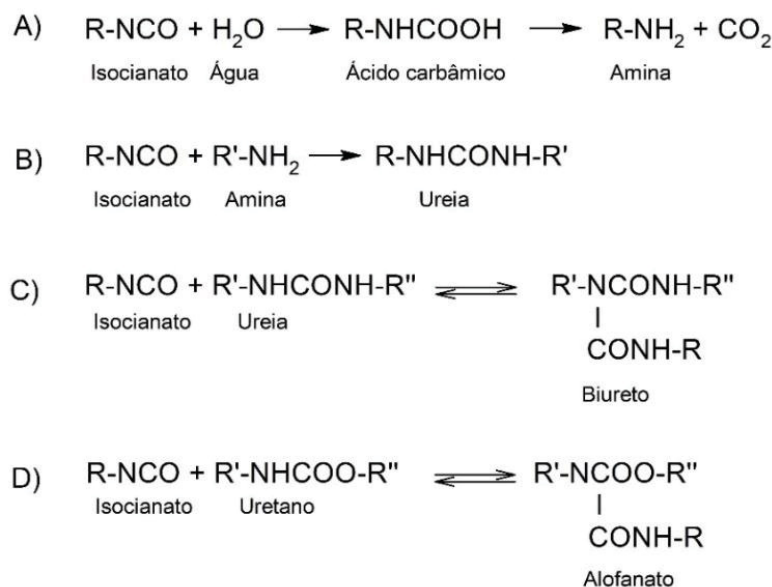
Conforme observado para a adição de água, os dados apresentados na TABELA 10 também confirmam o aumento das cavidades dos PU ao entrar em contato com o MeOH, pelos motivos anteriormente explicados. Estas características, de aumento das cavidades quando em contato com a água e MeOH, se mostram interessantes para os processos sortivo e dessortivo, visto possibilitar as interações dos analitos com uma maior área superficial dos PU nas etapas de sorção e dessorção.

Estas características são indispensáveis para o desenvolvimento de colunas de SPE contendo PU como fase extratora, permitindo a percolação de amostras aquosas pela fase sólida, bem como a dessorção dos analitos por uma maior superfície/quantidade de sítios sortivos empregando solventes orgânicos apropriados.

5.8 ESTRUTURAS PROPOSTAS DOS POLIURETANOS

A determinação precisa da estrutura de um PU pode ser dificultada por conta da heterogeneidade estrutural obtida durante sua etapa de formação. Entretanto, alguns fragmentos de maior frequência em suas estruturas podem ser determinados com base nos reagentes envolvidos em suas formulações. Além das reações representadas nas FIGURAS 6 e 18, que mostram o envolvimento do poliols, do diisocianato e do diol, há outras envolvidas durante a etapa de síntese de PU, conforme é mostrado na FIGURA 28.

FIGURA 28. REAÇÕES ENVOLVIDAS NA SÍNTESE DE PU.



FONTE: adaptado de Bernardini et al. (2017).

Com base na FIGURA 28, diversas reações estão envolvidas durante a etapa de síntese de PU. A FIGURA 28A mostra a reação entre os agrupamentos isocianato e água, presente inicialmente na formulação de diversos dos PU empregados neste trabalho (P4, P8-1 e P8-2), ou em menor escala com a água presente no ar, formando aminas terminais e CO₂, responsável pela expansão da espuma durante a síntese. Além disso, os agrupamentos isocianato podem reagir com as aminas (FIGURA 28B) formadas pela reação dos isocianatos com água, conforme anteriormente descrito, formando agrupamentos ureia em meio a estrutura do polímero. Sendo assim, estes grupos funcionais podem ser comumente encontrados em meio a estrutura dos PU.

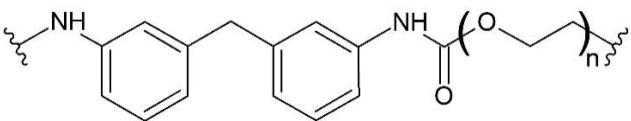
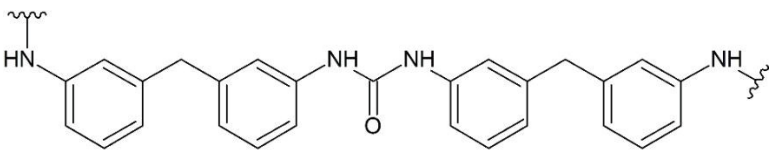
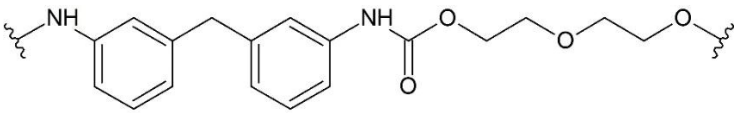
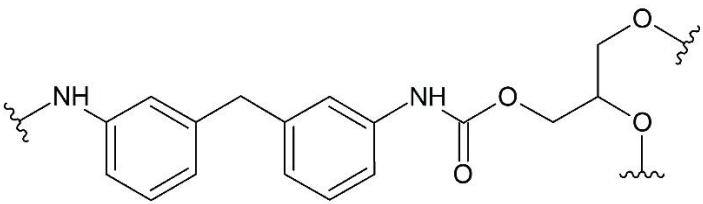
Entretanto, não foi observada a presença de aminas aromáticas nos espectros de FTIR (FIGURA 24) dos materiais sintetizados, que corresponderiam a bandas presentes em 1250 e 1045 cm⁻¹ (SHAH et al., 2023). Isso se justifica pelo consumo de aminas pela reação com isocianatos durante as etapas de síntese e cura, levando à formação de grupos ureia, comumente presentes em estruturas de PU (ZENG et al., 2023).

Além disso, há a possibilidade de reação dos agrupamentos isocianato com os grupos ureia e uretano, formando biuretos e alofanatos, respectivamente, conforme representado nas FIGURAS 28C e 28D. Entretanto, estas reações ocorrem reversivelmente, e apenas em temperaturas superiores a 100 °C (BERNARDINI et al., 2017). Neste trabalho, portanto, não é favorecida ou evidenciada a formação de grupos biureto ou alofanato, levando-se em conta

que os materiais foram secos em temperatura ambiente, formando, além de ligações uretânicas, apenas grupos ureia.

Sendo assim, os grupos que são previstos estarem presentes nos materiais sintetizados são mostrados no QUADRO 3.

QUADRO 3. GRUPOS ESTRUTURAIS PRESENTES NOS MATERIAIS SINTETIZADOS NESTE TRABALHO.

Fragmentos presentes	Precursores envolvidos	Presença
 Uretano (isocianato + polioliol)	PEG 400 e MDI	P4, P8-1, P6-2 e P8-2
 Ureia	MDI + água e MDI	P4, P8-1 e P8-2
 Uretano (isocianato + agente extensor)	MDI + DEG	P8-1
 Uretano (isocianato + agente reticulador)	MDI + GLY	P6-2 e P8-2

FONTE: O autor (2023).

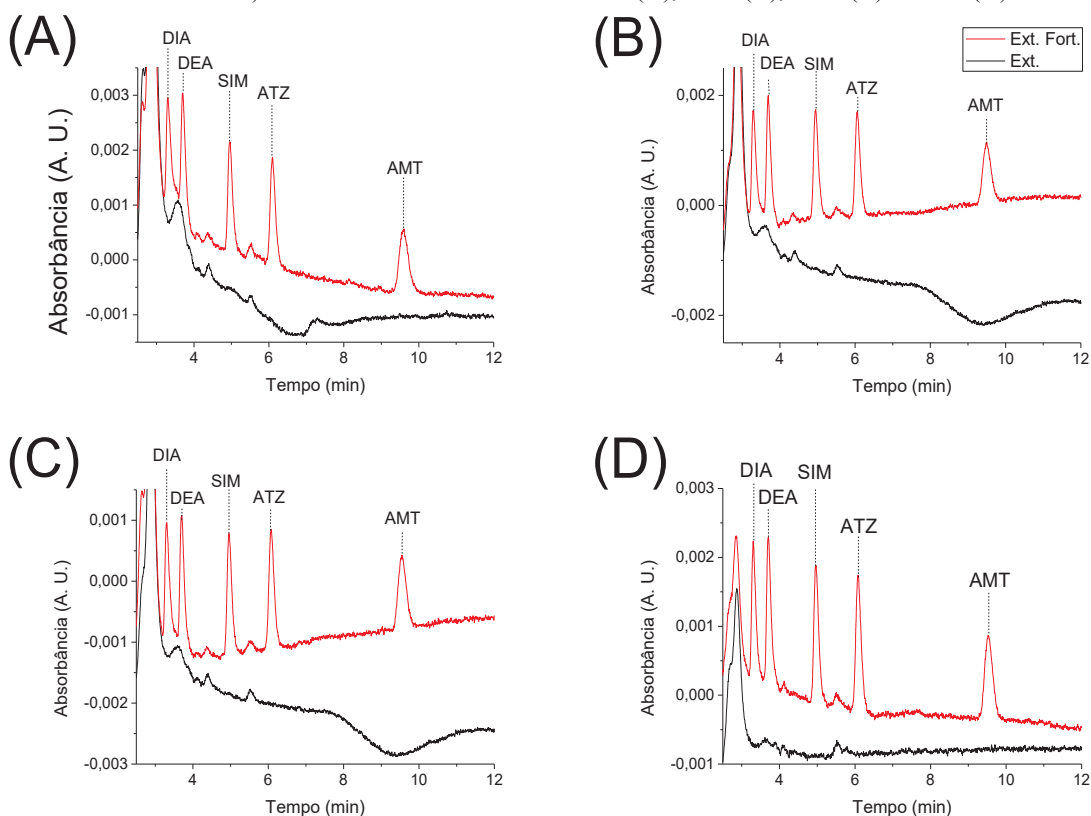
5.9 ESTUDO DE INTERFERÊNCIA DOS EXTRATOS DE POLIURETANO

Esta etapa visou a verificação da influência dos extratos de PU na determinação das triazinas através de experimentos de adição e recuperação dos analitos. Como meio de comparação, foram utilizadas as razões entre as áreas dos picos correspondentes às triazinas

nos extratos e nas soluções padrão. Inicialmente foram observados problemas devido a um elevado conjunto de picos próximos ao volume morto de elevada intensidade, que dificultaram a determinação de DIA e DEA nos extratos.

Levando em conta a possibilidade de isso se dever à presença de precursores nas espumas mesmo após as lavagens dos PU após a síntese, como óleo de silicone, foram adicionadas lavagens adicionais com acetona e água antecedendo os experimentos de sorção, o que se mostrou suficiente para possibilitar as determinações dos analitos de maneira mais apropriada. Conforme mencionado na seção 5.4, os PU que apresentaram os resultados mais promissores em termos de sorção das triazinas foram P4, P8-1, P6-2 e P8-2, que foram empregados nos estudos subsequentes. Os perfis cromatográficos obtidos para os extratos, fortificados ou não destes PU, podem ser observados na FIGURA 29.

FIGURA 29. PERFIS CROMATOGRÁFICOS DOS EXTRATOS (Ext) E EXTRATOS FORTIFICADOS (Ext. Fort.) COM AS TRIAZINAS PARA P4 (A), P8-1 (B), P6-2 (C) E P8-2 (D).



Concentração inicial das triazinas = $100 \mu\text{g L}^{-1}$.

FONTE: O autor (2023)

No que concerne aos experimentos de adição e recuperação dos analitos aos extratos aquosos de PU, as recuperações de cada analito frente a cada PU foram avaliadas, de forma a

verificar se ocorreria alguma interferência dos extratos nas determinações das triazinas. Com base nas FIGURAS 29A, 29B, 29C e 29D, podem ser observados os extratos fortificados dos PU empregados neste estudo, sendo possível constatar as presenças de DIA ($t_R \cong 3,2$ min), DEA ($t_R \cong 3,7$ min), SIM ($t_R \cong 5,0$ min), ATZ ($t_R \cong 6,0$ min) e AMT ($t_R \cong 9,0$ min) quando em relação aos extratos de PU. Pode ser observado que os picos para DIA e DEA se encontram próximos ao volume morto dos extratos de PU, com tempos de retenção entre 3,0 e 4,0 minutos.

Por fim, foram efetuados estudos de adição e recuperação, com o objetivo de verificar se havia interferência significativa do PU nas soluções aquosas, o que poderia, em caso positivo, comprometer na determinação das concentrações reais dos analitos. Os valores de recuperação após as fortificações, seguidos de seus respectivos valores de RSD, estão apresentados na TABELA 11.

TABELA 11. PERCENTUAIS DE RECUPERAÇÃO E RSD OBTIDOS APÓS FORTIFICAÇÃO DOS EXTRATOS DE PU COM DIA, DEA, SIM, ATZ E AMT.

PU	P4	P8-1	P6-2	P8-2
Triazina				
Concentração inicial = 100 $\mu\text{g L}^{-1}$				
DIA	114 $\pm$ 5	113 $\pm$ 5	105 $\pm$ 7	100 $\pm$ 7
DEA	110 $\pm$ 6	109 $\pm$ 4	106 $\pm$ 5	102 $\pm$ 4
SIM	105 $\pm$ 4	92 $\pm$ 5	100 $\pm$ 4	96 $\pm$ 4
ATZ	94 $\pm$ 2	106 $\pm$ 5	102 $\pm$ 4	97 $\pm$ 5
AMT	103 $\pm$ 4	95 $\pm$ 4	89 $\pm$ 5	101 $\pm$ 2
Concentração inicial = 250 $\mu\text{g L}^{-1}$				
DIA	108 $\pm$ 5	104 $\pm$ 5	106 $\pm$ 3	109 $\pm$ 4
DEA	106 $\pm$ 4	99 $\pm$ 3	102 $\pm$ 5	104 $\pm$ 7
SIM	87 $\pm$ 6	103 $\pm$ 3	105 $\pm$ 4	102 $\pm$ 3
ATZ	96 $\pm$ 5	102 $\pm$ 2	101 $\pm$ 2	100 $\pm$ 2
AMT	98 $\pm$ 4	99 $\pm$ 4	93 $\pm$ 6	102 $\pm$ 1
Concentração inicial = 400 $\mu\text{g L}^{-1}$				
DIA	100 $\pm$ 2	98 $\pm$ 3	97 $\pm$ 4	99 $\pm$ 2
DEA	103 $\pm$ 3	102 $\pm$ 3	98 $\pm$ 4	102 $\pm$ 4
SIM	102,0 $\pm$ 0,8	101 $\pm$ 2	102 $\pm$ 2	103 $\pm$ 4
ATZ	95 $\pm$ 5	103 $\pm$ 6	105 $\pm$ 5	104 $\pm$ 2
AMT	97 $\pm$ 2	95 $\pm$ 3	106 $\pm$ 4	102 $\pm$ 2

Condições: massa de PU = 0,500 g; volume de solução = 50,0 mL; tempo de contato = 60 min; $N = 3$.

FONTE: O autor (2023).

Foram observadas recuperações que variaram de 87 a 114 % para todos os PU, o que denota resultados bastante satisfatórios. De modo geral, os experimentos com recuperações maiores que 100 % se mostraram mais presentes para as determinações de DIA e DEA, que são os primeiros compostos eluídos, mais próximos ao volume morto, o que se mostrou mais evidente nas determinações dos compostos quando em menor concentração ($100 \mu\text{g L}^{-1}$), com recuperações avaliadas entre 98 e 114 %. Porém não houve influência significativa dos extratos de PU durante as determinações destes compostos, visto suas recuperações médias e valores de RSD, bem como dos demais analitos, considerando valores de recuperações de $100 \pm 10 \%$ (BRASIL, 2011).

Uma tendência também observada foi que os extremos de recuperação, bem como os maiores valores de RSD, se concentraram nas adições e recuperações de $100 \mu\text{g L}^{-1}$, que é o ponto de menor concentração avaliado em relação aos demais. Também foram observados valores de RSD inferiores a 10% para todos os experimentos após a fortificação dos extratos de PU, o que remete à uma repetitividade apropriada. Sendo assim, os experimentos de adição e recuperação revelaram a ausência de interferências significativas dos extratos de PU nas determinações das triazinas. Dessa forma, pode-se inferir que há a possibilidade do emprego dos polímeros investigados para atuarem como fase sorvente em sistemas de batelada ou seu emprego como fase sólida a ser empregada na técnica de SPE; requerendo, contudo, a avaliação da performance para a extração desse grupo de analitos.

5.10 ESPUMAS DE POLIURETANO BASEADA EM PLANEJAMENTO FATORIAL

Foram sintetizados dois conjuntos de PU a partir do planejamento fatorial 2^4 conforme apresentado na seção 4.3. A quantidade de cada precursor gerou uma razão próxima a 2:1 de agrupamentos -NCO/-OH (com pequeno excesso de MDI), quando empregados volumes iguais de MDI e PEG 400 (5,00 mL de cada ou 10,0 mL de cada), sendo utilizadas, portanto, proporções 1:1 (quando adicionados 10,0 mL de PEG 400 e 5,0 mL de MDI) e 4:1 (10,0 mL de MDI e 5,0 mL de PEG 400). Havendo agrupamentos -NCO remanescentes, estes reagiram com DEG, GLY ou água, de maneira a aumentar a extensão da cadeia polimérica (se reagindo com DEG ou GLY) ou converter os agrupamentos -NCO em CO_2 e agrupamentos amina (se reagindo com água) (CAKIC et al., 2006), gerando PU com diferentes polaridades e estruturas.

Foram utilizados dois agentes, um de extensão e um reticulador, o DEG e GLY, respectivamente. O uso de GLY no lugar de DEG teve como objetivo estabelecer ligações

cruzadas na rede polimérica, de forma a estabelecer maior estabilidade química às espumas, e possibilitar a verificação de possíveis alterações nas propriedades sortivas ou estruturais (PRISACARIU e SCORTANU, 2011; PIELICHOWSKA et al., 2016; TAN et al., 2017).

Os PU preparados apresentaram aspectos semelhantes, em sua maioria como espumas rígidas, com diferentes tamanhos devido suas distintas expansões. De forma geral, os PU que tiveram a adição de água em sua composição apresentaram uma maior expansão que os demais. Isto já era um fenômeno esperado, visto que a adição de água promove a liberação de CO₂, resultando em uma menor densidade do material final após reação com os agrupamentos isocianato residuais, conforme mencionado anteriormente (CAKIC et al., 2006; CLEMENTE et al., 2014). Uma maior rigidez foi observada nos PU sintetizados com maiores quantidades de MDI, o que seria esperado, visto que este precursor como um dos monômeros incide geralmente em PU com aspectos mais rígidos, conforme descrito anteriormente. Isso ocorre devido à formações de vários grupos ureia na estrutura do PU, conhecido como “grupo rígido” devido ao fato de promover interações intermoleculares fortes entre as fibras ou rede poliméricas, fazendo com que o material formado apresente aspecto mais rígido (VILAR, 1999).

Sendo assim, após as etapas de caracterização, os polímeros P4, P8-1, P6-2 e P8-2 foram empregados como fases sorventes visando a remoção das triazinas do meio aquoso, sendo avaliados diversos parâmetros para a determinação de condições que favorecessem a sorção destes analitos.

5.11 AVALIAÇÃO DO TEMPO DE CONTATO

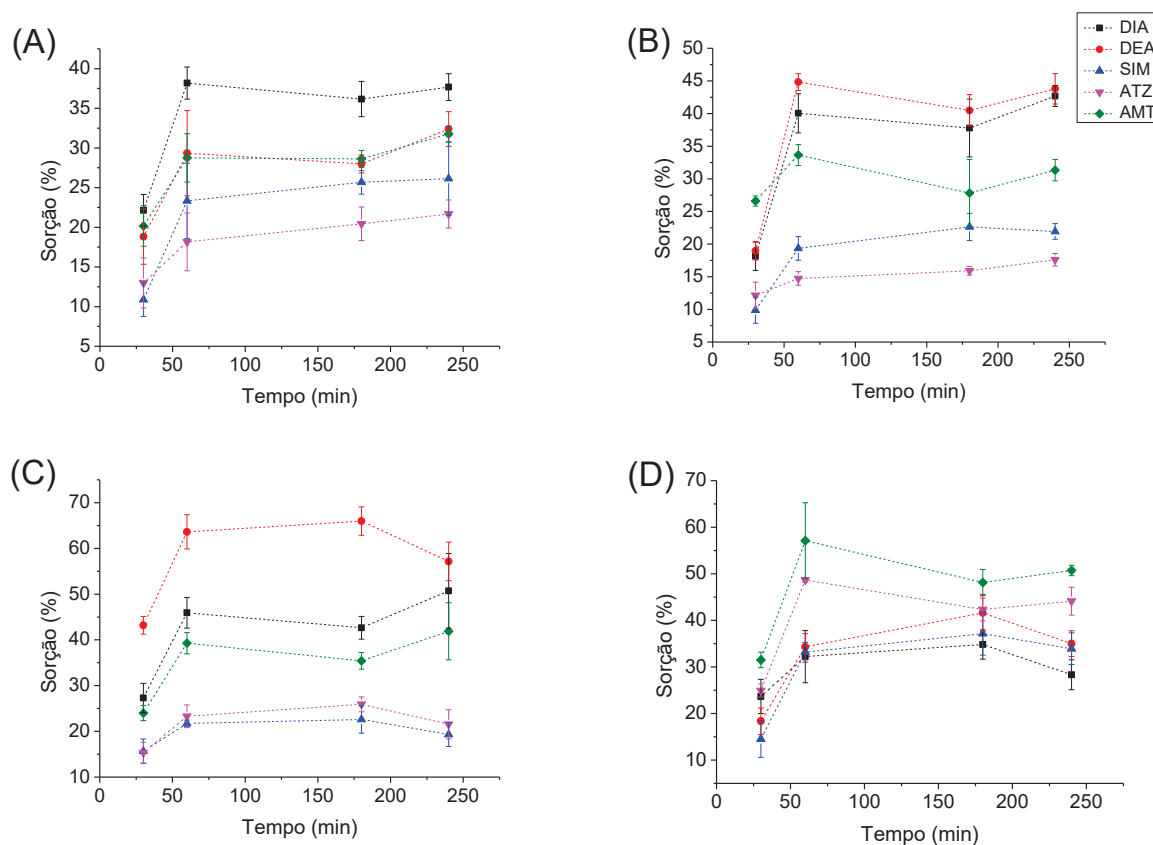
Diversos parâmetros foram avaliados visando melhorar o processo de sorção das triazinas investigadas neste trabalho. O primeiro aspecto estudado foi o tempo de contato, um parâmetro comumente avaliado durante processos sortivos (FAWCETT-HIRST et al., 2020; HE et al., 2020; KUMAR et al., 2020; WU et al., 2021), visando o estabelecimento de uma maior interação entre os analitos e a fase sólida.

Para esta etapa e para as posteriores, houve a alteração do volume inicial de solução de 10,0 para 50,0 mL. Isto se deve ao fato de que, ao utilizar 10,0 mL de solução, foram observados elevados percentuais de sorção (conforme observado na seção 5.4, na FIGURA 20), mesmo sem quaisquer avaliações prévias das condições que favoreceriam o processo sortivo. Portanto, um aumento da eficiência do processo sortivo poderia, sem dificuldades, chegar a níveis em que a concentração dos analitos na fase aquosa fossem inferiores aos LOD

e LOQ estabelecidos. Desta forma, o aumento do volume da solução teve como objetivo possibilitar uma melhor avaliação dos parâmetros contemplados neste trabalho na etapa de sorção.

Sendo assim, foram avaliados tempos de contato entre DIA, DEA, SIM, ATZ e AMT com as fases sorventes adotadas para este processo por períodos que variaram entre 30 e 240 minutos. Os resultados obtidos a partir destes experimentos estão apresentados na FIGURA 30.

FIGURA 30. AVALIAÇÃO DOS TEMPOS DE CONTATO DOS ANALITOS COM OS POLÍMEROS P4 (A), P8-1 (B), P6-2 (C) E P8-2 (D).



Condições: massa de PU = 0,500 g; volume de amostra = 50,0 mL; concentração inicial das triazinas = 250 $\mu\text{g L}^{-1}$; velocidade de agitação = 120 rpm; $N = 3$.

FONTE: O autor (2023).

Como pode ser observado na FIGURA 30, em um período de 30 minutos o equilíbrio do sistema ainda não havia sido alcançado. Entretanto, ao avaliar a sorção dos analitos nas espumas de PU em tempos iguais ou superiores a 60 minutos, não houve alteração significativa na quantidade sorvida dos analitos pelas fases sorventes (considerando o teste t de student bicaudal, com $\alpha = 0,05$ e $v = 2$). Os percentuais de sorção variaram de acordo com

a composição dos PU, sendo observada uma sorção maior para a DEA em contato com o P6-2 (próxima a 60%, na FIGURA 27C) e uma menor sorção de ATZ no P8-1 (próxima a 15%, na FIGURA 27B). Isso pode ser justificado pelos diferentes tipos de interação das triazinas com toda a superfície heterogênea dos PU, que possui diversas regiões polares e apolares.

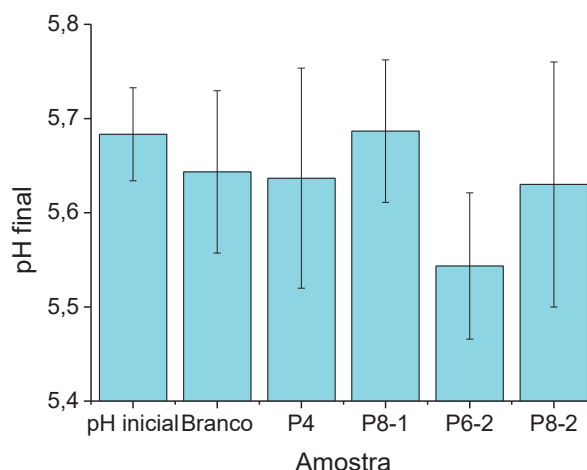
Moawed e El-Shahat. (2012) utilizaram uma espuma de PU polihidroxilada para investigar a sorção de três triazinas, e os autores constataram que o equilíbrio do sistema era alcançado após um período de 15 minutos, visto as interações mais favoráveis à sorção dos analitos com a grande disponibilidade de hidroxilas nas superfícies do polímero. Portugal et al. (2008), por outro lado, utilizaram PU como revestimento para barras magnéticas pela técnica de Extração Sortiva com Barra de Agitação para a determinação de herbicidas triazínicos do meio aquoso, e obtiveram tempos de extração ótimos que variaram entre 4 e 16 horas para os analitos. Sendo assim, neste trabalho foi adotado um tempo de contato de 60 minutos.

5.12 AVALIAÇÃO DE pH

Inicialmente, visando avaliar a influência dos PU sobre o pH do meio, os materiais foram mantidos em contato com água por um período de 48 horas sob agitação, visto a possibilitar de que as fases sólidas pudessem proporcionar mudanças no pH, exigindo, por exemplo, ajuste do mesmo antes das injeções para as determinações cromatográficas. Foram comparados os valores iniciais e finais de pH, e tal experimento foi planejado com a finalidade de verificar a necessidade de ajuste prévio do meio visto possível alteração da acidez do meio como consequência da presença dos PU.

Ainda levando em conta que as alterações de pH do meio pudessem acontecer por influências externas, como o CO₂ atmosférico, com caráter ácido, uma amostra contendo apenas água (sem adição de PU) foi também utilizada, com o intuito de funcionar como uma prova em branco. Sendo assim, tendo em vista tais questões e condições experimentais, os resultados foram obtidos, e são representados na FIGURA 31.

FIGURA 31. pH DO MEIO ANTES E APÓS O CONTATO DOS PU COM A ÁGUA.



Condições: velocidade de agitação = 120 rpm; tempo de agitação = 48 horas; $N = 3$.

FONTE: O autor (2023).

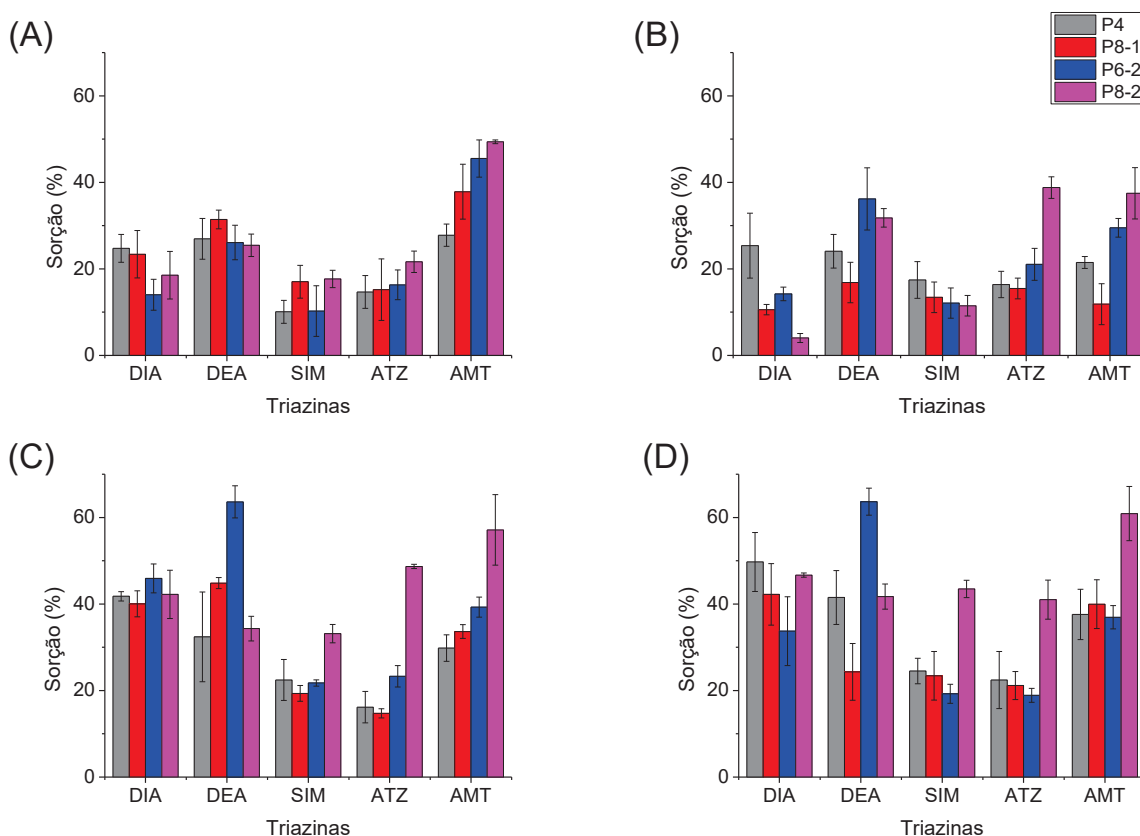
Como pode ser observado na FIGURA 31, a água ultrapura utilizada para o preparo das soluções apresentou um pH levemente ácido, com valor médio próximo a 5,64, o que pode ser devido à absorção do CO_2 atmosférico. Quanto a prova em branco e as demais amostras, foram observados valores de pH que variaram de 5,5 (P6-2) a 5,7 (P8-1), com desvio-padrão máximo de 0,1 (amostra P4), valores estes similares ao pH inicial, demonstrando que a presença dos materiais produzidos não influenciaram no valor do pH da fase aquosa. Sendo assim, após esta etapa, os estudos foram direcionados para a avaliação do pH do meio aquoso que proporcionaria uma maior sorção dos compostos de interesse deste trabalho, partindo do tempo de contato previamente determinado (60 minutos).

O tempo de contato é um parâmetro importante e costumeiramente avaliado em estudos envolvendo a sorção de diversos compostos de natureza orgânica ou inorgânica do meio aquoso (HE et al., 2020; BAI et al., 2021; BATISTA et al., 2021; WU et al., 2021; UWAYEZU et al., 2022). No caso dos compostos orgânicos, o pH influencia nas interações entre sorvente e sorvato, de forma a possibilitar ou impossibilitar algumas interações, bem como aumentar ou diminuir suas intensidades, ou mesmo possibilitar outros efeitos, como a degradação ou a solubilização do sorvato (ERTLI et al., 2004; KYRIAKOPOULOS et al., 2006; CHEN et al., 2020).

Posteriormente à etapa de sorção, o pH do meio foi novamente ajustado para próximo de 6,00, antes das determinações cromatográficas, visto a possibilidade de ocorrência de danos ao sistema cromatográfico (quando empregando $\text{pH} = 2,00$) e manter a repetitividade do método, mantendo os valores de t_R de cada um dos compostos de interesse.

Sendo assim, foram avaliados diferentes valores de pH a serem utilizados para a etapa de sorção dos analitos, que variaram entre 2,0 e 9,0. Os resultados obtidos para a avaliação de pH visando a sorção das triazinas são apresentados na FIGURA 32.

FIGURA 32. SORÇÃO DAS TRIAZINAS EMPREGANDO VALORES DE pH IGUAIS A 2,00 (A), 4,00 (B), 6,00 (C) E 9,00 (D).



Condições: massa de PU = 0,500 g; volume de amostra = 50,0 mL; concentração inicial das triazinas = 250 $\mu\text{g L}^{-1}$; tempo de contato = 60 min; $N = 3$.

FONTE: O autor (2023).

Conforme pode ser observado na FIGURA 32, houve uma menor sorção dos analitos para os menores valores de pH (2,00 e 4,00), o que pode ser devido a repulsão entre as fases sólidas e os analitos. A AMT, mesmo apresentando um valor de pK_a (4,1) distinto dos demais (que variam entre 1,58 e 1,71) e mais alto valor de $\log K_{ow}$ (2,6), apresentou valores de percentuais de sorção mais próximos das demais triazinas a partir de $\text{pH} = 4,00$, o que pode se dever a desprotonação de sua estrutura, favorecendo as interações com os PU (CHENG et al., 2021).

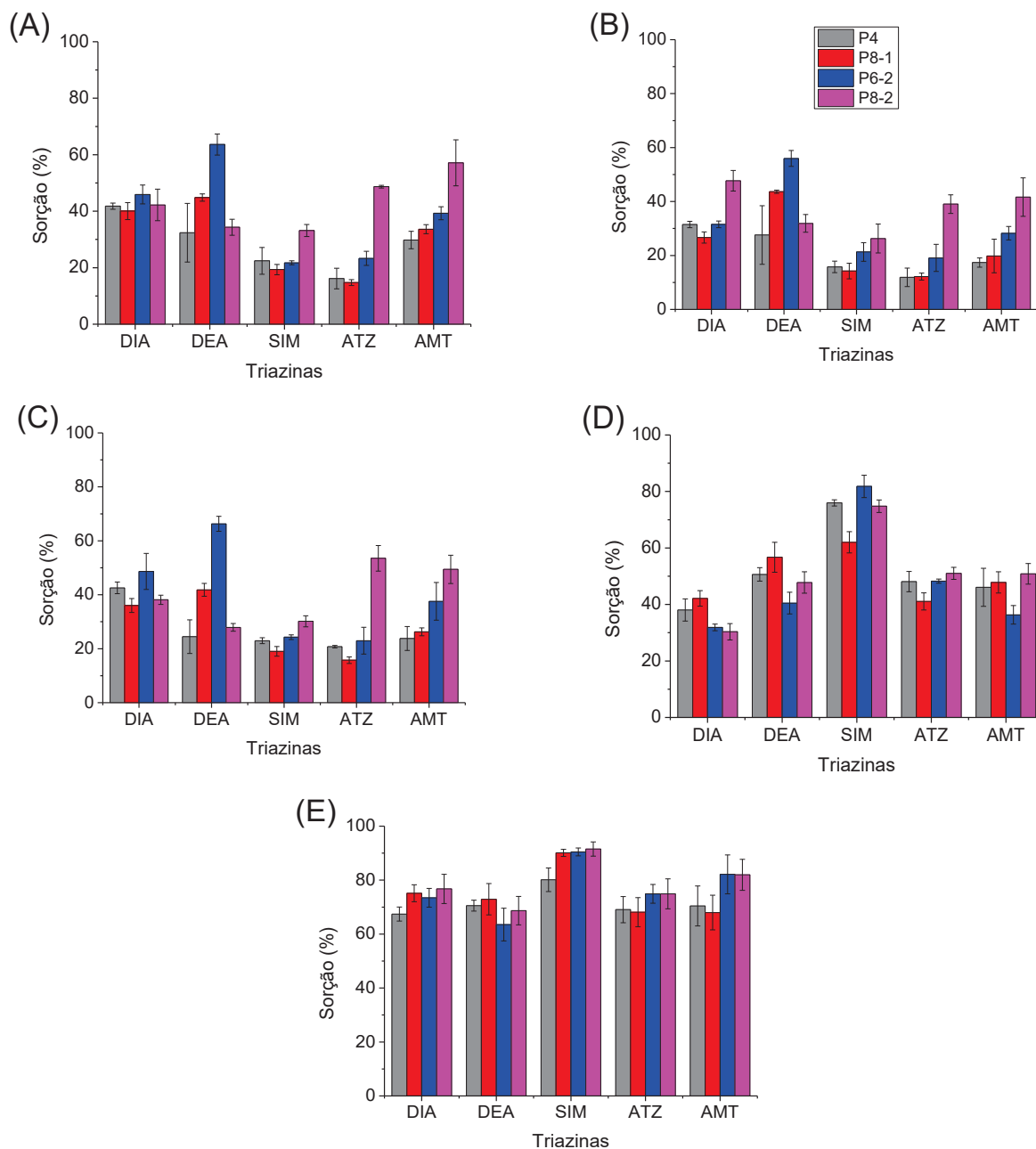
Para as demais triazinas, suas formas desprotonadas são predominantes na faixa de pH estudada, e suas interações se mostraram mais favoráveis nos valores de pH superiores

(6,00 e 9,00), impedindo repulsões na superfície polimérica, seja com a protonação da superfície ou repulsões entre os analitos em si. Nestes valores de pH, a sorção das triazinas foi na maioria dos casos próximas a 30 ou 40%, sendo observado um comportamento semelhante para estes valores de pH. Levando em conta os valores médios de sorção e seus respectivos desvios padrão, não foi possível constatar diferença na maioria das sorções quando empregados os valores de pH iguais a 6,0 e 9,0 no que diz respeito à sorção das triazinas estudadas nos diferentes PU, utilizando o teste t de student bicaudal para avaliar este aspecto, com $v = 2$ e $\alpha = 0,05$. Também foi aplicado o teste t de student com 99 % de confiança, e não foram detectadas diferenças estatísticas entre as sorções das triazinas nestes pH. Sendo assim, foi adotado o valor de pH igual a 6,00 para as etapas posteriores, visto que as soluções, quando preparadas, possuem um valor de pH próximo a este.

5.13 AVALIAÇÃO DO EFEITO IÔNICO

A força iônica do meio aquoso, usualmente empregando NaCl, é um fator usualmente estudado em processos sortivos envolvendo espécies orgânicas, visto que o aumento da força iônica pode proporcionar um aumento da afinidade dos analitos por uma fase sorvente, embora não seja um fenômeno observado de forma generalizada (LIN et al., 2021). O uso de sais, como NaCl ou CaCl_2 , para a sorção de compostos orgânicos se justifica pela redução da solubilidade de compostos com alguma propriedade apolar/hidrofóbica, e este efeito é comumente denominado *salting-out* (LI et al., 2021b). Como as triazinas empregadas neste trabalho apresentam característica mais polar (valores de $\log K_{ow}$, entre 1,1 a 2,6), é possível a ocorrência do efeito *salting-out*. Os resultados dos experimentos da adição de NaCl ao meio podem ser observados na FIGURA 33.

FIGURA 33. SORÇÃO DAS TRIAZINAS NA AUSÊNCIA DE NaCl (A) E EMPREGANDO CONCENTRAÇÕES DE NaCl IGUAIS A 1,00 (B); 5,00 (C); 15,0 (D) E 25,0% (m v⁻¹) (E).



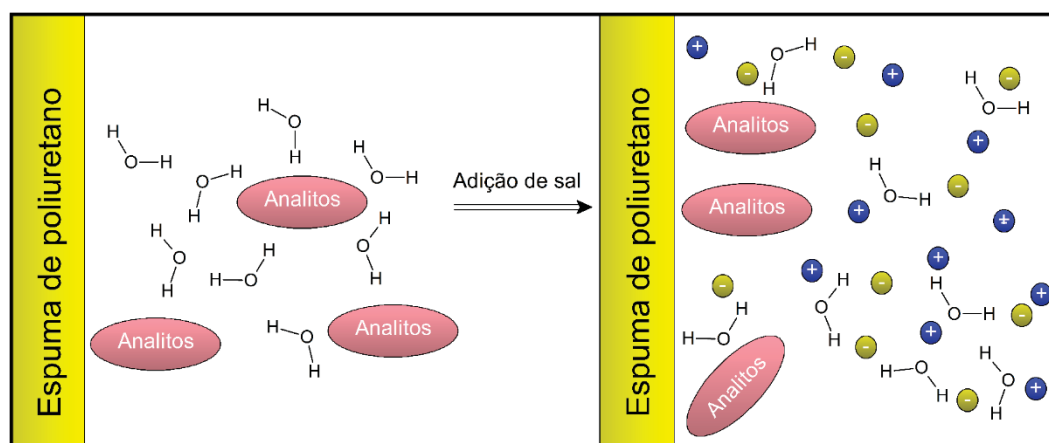
Condições: massa de PU = 0,500 g; volume de amostra = 50,0 mL; concentração inicial das triazinas = 250 µg L⁻¹; tempo de contato = 60 min; N = 3.

FONTE: O autor (2023).

Foi observado um aumento significativo no processo de sorção quando utilizadas maiores concentrações de NaCl no meio aquoso, sendo observados aumentos de sorção inferiores a 20 % (ATZ na ausência de NaCl em P8-1) para superiores a 60 % (ATZ na

presença de 25,0 % de NaCl (m v^{-1}) em P8-1). O efeito de *salting-out* se mostrou presente, de maneira mais evidente nas situações em que houve o emprego de concentrações maiores de NaCl no meio aquoso (15,0% e 25,0% m v^{-1} em solução, correspondentes às FIGURAS 33D e 33E), e não foram constatadas diferenças relevantes nas condições de ausência de sal ou a adição de sal em menores concentrações. Uma representação do fenômeno de *salting out* está apresentada na FIGURA 34.

FIGURA 34. ESQUEMA REPRESENTANDO O FENÔMENO DE *SALTING OUT* E SUA INFLUÊNCIA NA SORÇÃO DE ANALITOS ORGÂNICOS.



FONTE: adaptado de Hyde et al. (2017).

Em resumo, este efeito promove uma redução da solubilidade de um composto não-eletrolítico através da adição de sal ao meio (HYDE et al., 2017). No caso de seu uso visando aumentar a eficiência de processos sortivos, sua redução de solubilidade promove um maior nível de interação entre as moléculas dos próprios analitos e com a fase sorvente, auxiliando a extração dos compostos orgânicos do meio aquoso.

Na ausência de NaCl, ou quando empregado NaCl, conforme FIGURA 33, com as concentrações de 1,00 e 5,00% m v^{-1} , os percentuais de sorção se mostraram próximos ou inferiores a 40% (FIGURAS 33A, 33B e 33C). Por outro lado, as concentrações maiores de NaCl os valores de sorção foram próximos a 40% (quando a concentração de NaCl empregada foi de 15% m v^{-1} , correspondente à FIGURA 33D) e próximo a 70 - 80% (quando a concentração de NaCl empregada foi de 25% m v^{-1} , correspondente à FIGURA 33E), e chegando a valores de 90% para a SIM.

Este efeito, envolvendo interações mais significativas quando empregadas maiores concentrações de sal, já foi relatado na literatura (LI et al., 2021b). Como as triazinas possuem um caráter predominantemente polar ($\log K_{ow} < 3,0$), mas ainda assim esses valores podem ser considerados relativamente elevados, foi necessária uma adição significativa de NaCl para

aumentar a eficiência do processo sortivo, visto que o efeito de *salting out* é mais evidente para compostos com $\log K_{ow} < 3,0$ (NOGUEIRA, 2015).

Entretanto, mesmo levando em consideração a solubilidade do NaCl em água ser próxima a 35,0% (m v⁻¹), concentrações superiores a 25,0% (m v⁻¹) não foram utilizadas devido à dificuldade da solubilização completa do sal. Além disso, haveria a possibilidade da cristalização do NaCl, especialmente em dias de temperaturas mais baixas. Adicionalmente, conforme mencionado anteriormente, as amostras foram armazenadas em geladeira no período que antecedeu às análises cromatográficas, o que poderia acarretar um arraste dos analitos durante a cristalização do sal, ou mesmo causar possíveis problemas à coluna e ao sistema cromatográfico. Sendo assim, para as etapas futuras, foram adotadas as seguintes condições: tempo de contato de 60 minutos, pH = 6,00 e concentração de NaCl igual a 25,0% (m v⁻¹).

Após a otimização dos parâmetros de sorção, constatou-se que este processo foi relativamente eficiente para as cinco triazinas, com uma certa superioridade no processo de extração de SIM no sistema em batelada, considerando a condição ótima de força iônica.

Na literatura há relatos de materiais empregados como fases sorventes, focados na sorção e/ou concentração de diferentes triazinas. O estudo de Borja-Urzola et al. (2021) resultou em percentuais de sorção entre 75 e 85 % para sete diferentes triazinas, empregando 100 mg de calcita modificada com quitosana. Esses autores empregaram 20 mL de solução em concentração de 50,0 mg L⁻¹ para cada triazina em pH próximo a 7,00 por um tempo de 120 minutos em contato com a fase sorvente.

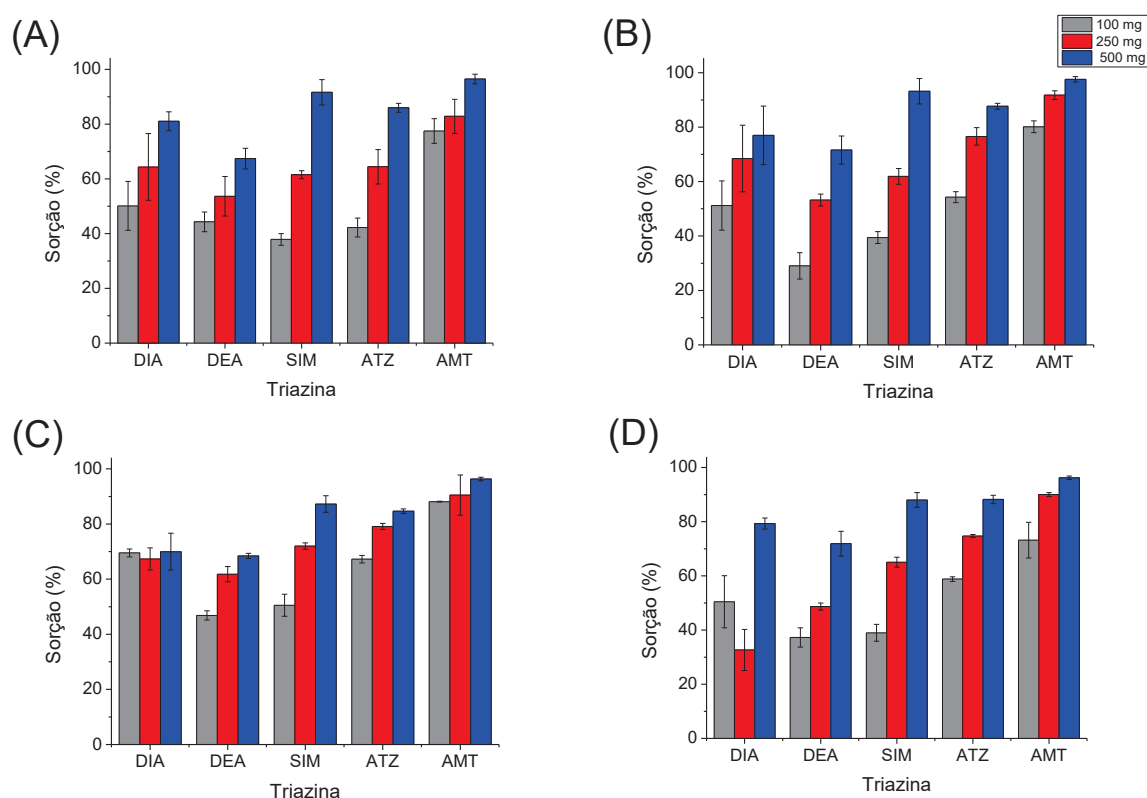
Ronka (2016), sintetizou um polímero baseado em polidivinilbenzeno e polivinilacrilato, e posteriormente avaliou o potencial de sorção frente à uma solução contendo 50,0 mL de uma solução mista de triazinas. Empregando 5,0 mg L⁻¹ dessa solução após um tempo de contato de 48 horas, resultou em uma sorção que variou entre 77 e 88% em pH próximo a 6,0 em meio de NaCl 0,10 mol L⁻¹.

Manousi et al. (2021) desenvolveram um sistema de Microextração em Fase de Cápsula, com base no desenvolvimento de um monolito de sol-gel Carbowax 20M hidrofóbico para promover o processo de concentração de diferentes triazinas. Sob condições ótimas de sorção (30 minutos de tempo de contato e NaCl 15% m v⁻¹) e dessorção (1,0 mL de MeOH), foram constatados valores de EF entre 92 e 226 vezes, gerando um valor de LOD de 0,15 ng mL⁻¹ empregando LC-DAD. Sendo assim, é de suma importância o estudo de estratégias de extração e concentração de triazinas, seja no âmbito ambiental ou analítico.

5.14 AVALIAÇÃO DA RELAÇÃO ENTRE MASSA DE SORVENTE E VOLUME DE AMOSTRA

Nesta etapa, foi determinada a massa de sorvente mais apropriada para promover uma remoção mais eficaz das triazinas da água, visto que a razão entre as quantidades de sorvato sorvente pode influenciar no processo sortivo. (JAYAKUMAR et al., 2015; KHAN et al., 2021; QIAO et al., 2021. Foram avaliadas massas de 100; 250 e 500 mg de cada PU, cujos percentuais de sorção estão apresentados na FIGURA 35.

FIGURA 35. SORÇÃO DAS TRIAZINAS EMPREGANDO DIFERENTES MASSAS DE P4 (A), P8-1 (B), P6-2 (C) E P8-2 (D).



Condições: volume de amostra = 50,0 mL; concentração inicial das triazinas = 250 $\mu\text{g L}^{-1}$; concentração de NaCl = 25,0% (m v^{-1}); tempo de contato: 60 min; velocidade de agitação = 120 rpm; $N = 3$.

FONTE: O autor (2023).

Com base na FIGURA 35 pode ser observado que há um percentual de sorção maior quando foram empregadas maiores massas de fase sorvente. Este fenômeno já seria esperado, visto que há uma maior disponibilidade de sítios de ligação para interagir com as triazinas. Além disso, foi observado que a AMT apresentou sorções superiores a 60 % em todos os

casos, mesmo quando empregando massas menores de PU na sorção, e as sorções de SIM foram próximas ou superiores a 90 %.

Em um contexto geral, o emprego de 500 mg de fase sorvente proporcionou percentuais de sorção superiores a 60 % da quantidade inicialmente presente em solução. A sorção de ATZ foi superior a 80 %, o que merece destaque, visto a relevância deste herbicida, que, juntamente ao glifosato e 2,4-D, faz parte dos três herbicidas historicamente mais vendidos no Brasil, se encontrando, inclusive, entre os mais comercializados desde 2009 (MATIAS et al., 2021b). Portanto, foi adotado o uso de 500 mg de PU na sorção das triazinas contempladas neste trabalho. Entretanto, mesmo sem ter sido avaliado, o emprego de massas maiores poderia resultar em uma sorção de quantidades maiores dos analitos sob as mesmas condições experimentais (BATISTA et al., 2021; ELIWA et al., 2022), o que poderia resultar, por exemplo, em maiores massas de analitos desorvidas dos PU na etapa posterior de dessorção.

5.15 CURVAS DE SORÇÃO DOS ANALITOS NOS PU

Neste experimento, foram utilizadas massas de PU e volumes de solução diferentes dos previamente estabelecidos. Foi estabelecida uma redução de cinco vezes de ambos os parâmetros, sendo empregados 0,100 g de PU e 10,0 mL de solução ao invés de 0,500 g e 50,0 mL, respectivamente, mantendo as proporções entre massa de fase sólida e massa de sorvente, com o objetivo de reduzir a quantidade de resíduos gerados nesta etapa.

Neste estudo, ambas as curvas de sorção foram plotadas, seguindo os modelos propostos por Freundlich e Langmuir. O modelo matemático de Freundlich, em suas formas não-linearizada e linearizada, é descrito pelas equações (4) e (5), respectivamente por

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (4)$$

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (5)$$

em que K_F é a constante de capacidade de adsorção, dada em $(\text{mg kg}^{-1}) / (\text{mg L}^{-1})^n$, e diz respeito ao potencial de sorção do sorvente pelo sorvato; por outro lado, $1/n$ descreve a intensidade de sorção ou heterogeneidade da superfície do sorvato. Para a obtenção dos valores de K_F e $1/n$, é necessário efetuar a regressão linear de $\log q_e$ x $\log C_e$, em que q_e é a

quantidade de sorvato sorvido por massa de sorvente, e C_e a concentração do sorvato em equilíbrio remanescente no meio aquoso. O coeficiente linear obtido corresponde ao $\log K_F$, enquanto o coeficiente angular equivale a $1/n$. (FREUNDLICH, 1926; AL-GHOUTI e DA'ANA, 2020; MASINI e ABATE, 2021).

Já o modelo matemático de Langmuir pode ser descrito, em suas formas não-linearizada e linearizada, respectivamente, pelas equações (6) e (7)

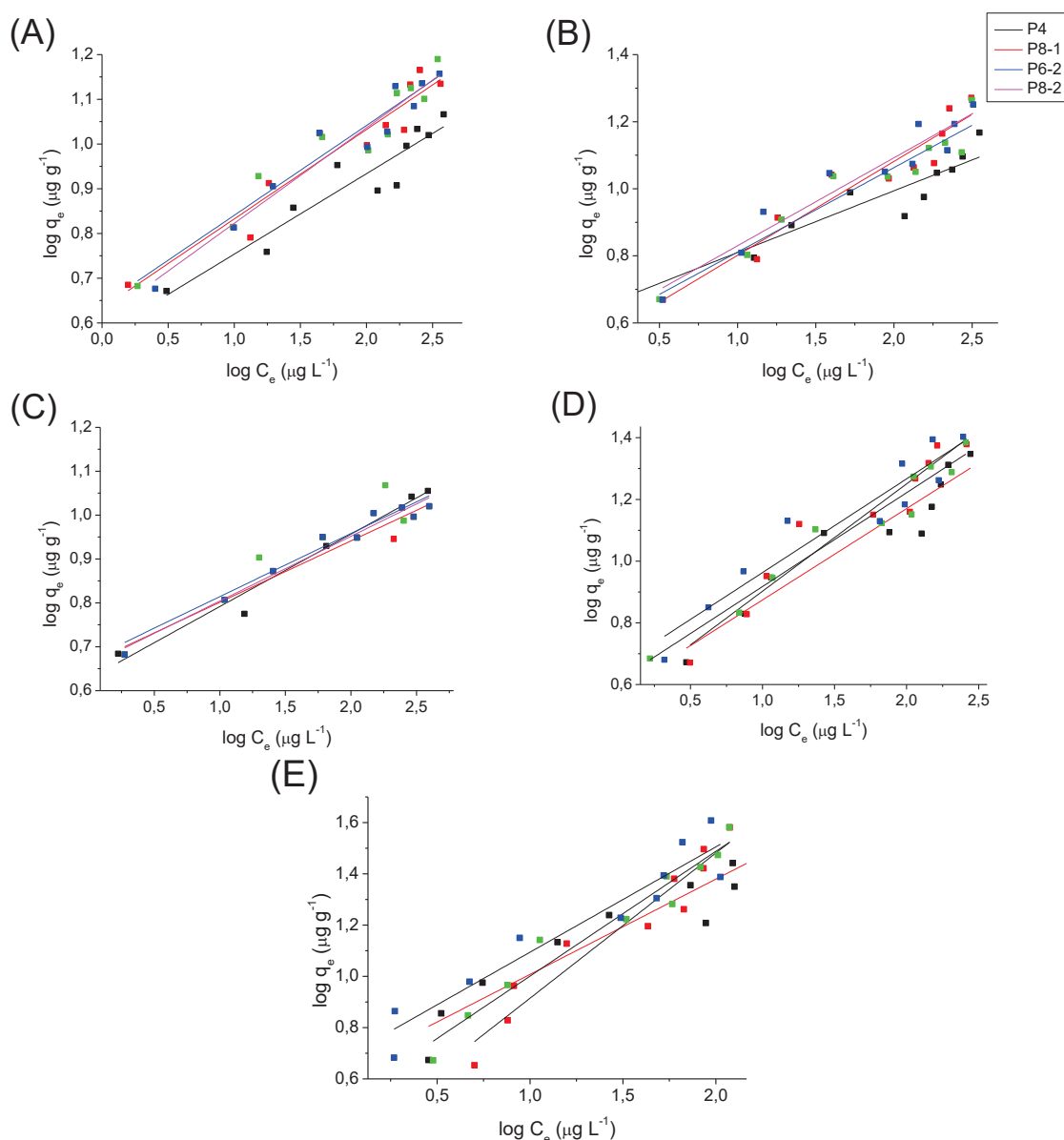
$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (6)$$

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_m} + \frac{1}{K_L q_m} \quad (7)$$

em que q_m é a máxima capacidade de adsorção e K_L é a constante de afinidade. Para a obtenção dos valores de K_L e q_m , é necessário efetuar a regressão linear de C_e/q_e x C_e , em que o coeficiente angular da curva estabelecida equivale a $1/q_m$ e o coeficiente linear, a $1/K_L q_m$ (LANGMUIR, 1916; AL-GHOUTI e DA'ANA, 2020; MASINI e ABATE, 2021).

No presente estudo, as curvas obtidas demonstraram um melhor ajuste ao modelo de Freundlich, e os resultados obtidos empregando a equação (5) estão apresentadas na FIGURA 36.

FIGURA 36. CURVAS DE SORÇÃO DE DIA (A), DEA (B), SIM (C), ATZ (D) E AMT (E) PARA CADA PU.



Condições: massa de PU = 0,100 g; volume de solução = 10,0 mL; concentração das triazinas: 75,0 a 500 $\mu\text{g L}^{-1}$, pH = 6,0 ($\pm 0,1$); concentração de NaCl = 25,0 % (m v⁻¹); tempo de agitação = 60 min; velocidade de agitação orbital = 120 rpm; $N = 3$.

FONTE: O autor (2023).

Conforme pode ser observado nas FIGURAS 36A-36E, houve alguma diferença visual entre as curvas de sorção apenas na FIGURA 36A, comparando a sorção de DIA por P4 em relação aos demais PU, o que pode se dever a uma maior presença de grupos ureia em sua estrutura em relação aos outros polímeros, visto o emprego de água na sua composição e ausência de agente reticulador ou extensor. A partir das curvas obtidas, e aplicando-se os

valores nas equações correspondentes, foram obtidos os dos parâmetros de Freundlich, correspondentes a $1/n$ e K_F , que podem ser observados na TABELA 12, juntamente aos dados obtidos a partir do ajuste dos valores obtidos ao modelo de Langmuir. O modelo de Langmuir se mostrou menos apropriado para o presente estudo pois é um modelo que se ajusta a fenômenos de sorção que ocorrem em superfícies homogêneas, o que não se aplica aos materiais sintetizados neste trabalho, visto a presença de diversos grupos éter e uretano, por exemplo, ao longo das cadeias dos PU.

TABELA 12. PARÂMETROS OBTIDOS A PARTIR DAS CURVAS DE SORÇÃO LINEARIZADAS OBTIDAS DE ACORDO COM OS MODELOS DE LANGMUIR E FREUNDLICH.

P4						
Modelo	Freundlich			Langmuir		
Parâmetro	$1/n$	K_F	R^2	q_m	K_L	R^2
DIA	0,180	1,321	0,8970	1,02	0,17	0,7756
DEA	0,184	1,441	0,8911	1,74	0,17	0,7987
SIM	0,165	1,443	0,9719	1,10	0,16	0,8426
ATZ	0,296	1,331	0,9147	6,9	0,15	0,7455
AMT	0,372	1,464	0,9012	27,1	0,12	0,6118

P8-1						
Modelo	Freundlich			Langmuir		
Parâmetro	$1/n$	K_F	R^2	q_m	K_L	R^2
DIA	0,200	1,457	0,9163	2,2	0,14	0,7145
DEA	0,280	1,202	0,9212	3,49	0,18	0,761
SIM	0,140	1,524	0,9562	0,58	0,15	0,374
ATZ	0,348	1,277	0,9296	11,81	0,15	0,785
AMT	0,566	0,802	0,9307	8,8	0,9	0,5638

P6-2						
Modelo	Freundlich			Langmuir		
Parâmetro	$1/n$	K_F	R^2	q_m	K_L	R^2
DIA	0,201	1,473	0,9329	2,39	0,15	0,7977
DEA	0,252	1,287	0,9304	3,0	0,15	0,7008
SIM	0,144	1,544	0,8996	0,8	0,14	0,5192
ATZ	0,304	1,412	0,9565	9,9	0,15	0,8217
AMT	0,4867	1,184	0,9559	8,22	0,4	0,7812

P8-2						
Modelo	Freundlich			Langmuir		
Parâmetro	$1/n$	K_F	R^2	q_m	K_L	R^2
DIA	0,214	1,403	0,9455	2,3	0,15	0,7786
DEA	0,262	1,308	0,9299	3,8	0,14	0,7466
SIM	0,148	1,512	0,9702	0,83	0,15	0,6655
ATZ	0,304	0,518	0,906	13,3	0,1	0,6756
AMT	0,411	1,574	0,9104	57,4	0,1	0,4403

FONTE: O autor (2023).

Conforme a TABELA 12, um melhor ajuste dos pontos com o modelo linearizado proposto por Freundlich, visto os maiores valores de R^2 em relação aos do modelo linearizado de Langmuir, e, por isso, este foi o modelo adotado. A constante de Freundlich ($1/n$) observada para as triazinas em todos os casos variou de 0,1 a 0,6 ($0 < 1/n < 1$), o que, juntamente ao melhor ajuste ao modelo de Freundlich, indica uma heterogeneidade de superfície e de sítios de sorção, bem como um processo sortivo favorável (MOAWED e EL-SHAHAT, 2012; MOAWED et al., 2015; MOAWED e RADWAN, 2017; AL-GHOUTI e DA'ANA, 2020; CHEN et al., 2022).

Esta heterogeneidade superficial ocorre por conta da própria superfície dos PU, que, em sua composição, possui diversas regiões distintas devido aos diferentes monômeros que os compõem, bem como das diferentes reações envolvidas na síntese e cura dos mesmos. Sendo assim, o conjunto de reações e grupos, previamente descrito é responsável pela heterogeneidade superficial dos PU produzidos, contendo regiões aromáticas, polares, aminas, ureias, éteres e outros agrupamentos, de maneira a promover diferentes interações com as triazinas e, logo, justificar a melhor adequação do processo sortivo ao modelo matemático de Freundlich.

5.16 REUSO DOS MATERIAIS EM SISTEMA EM BATELADA

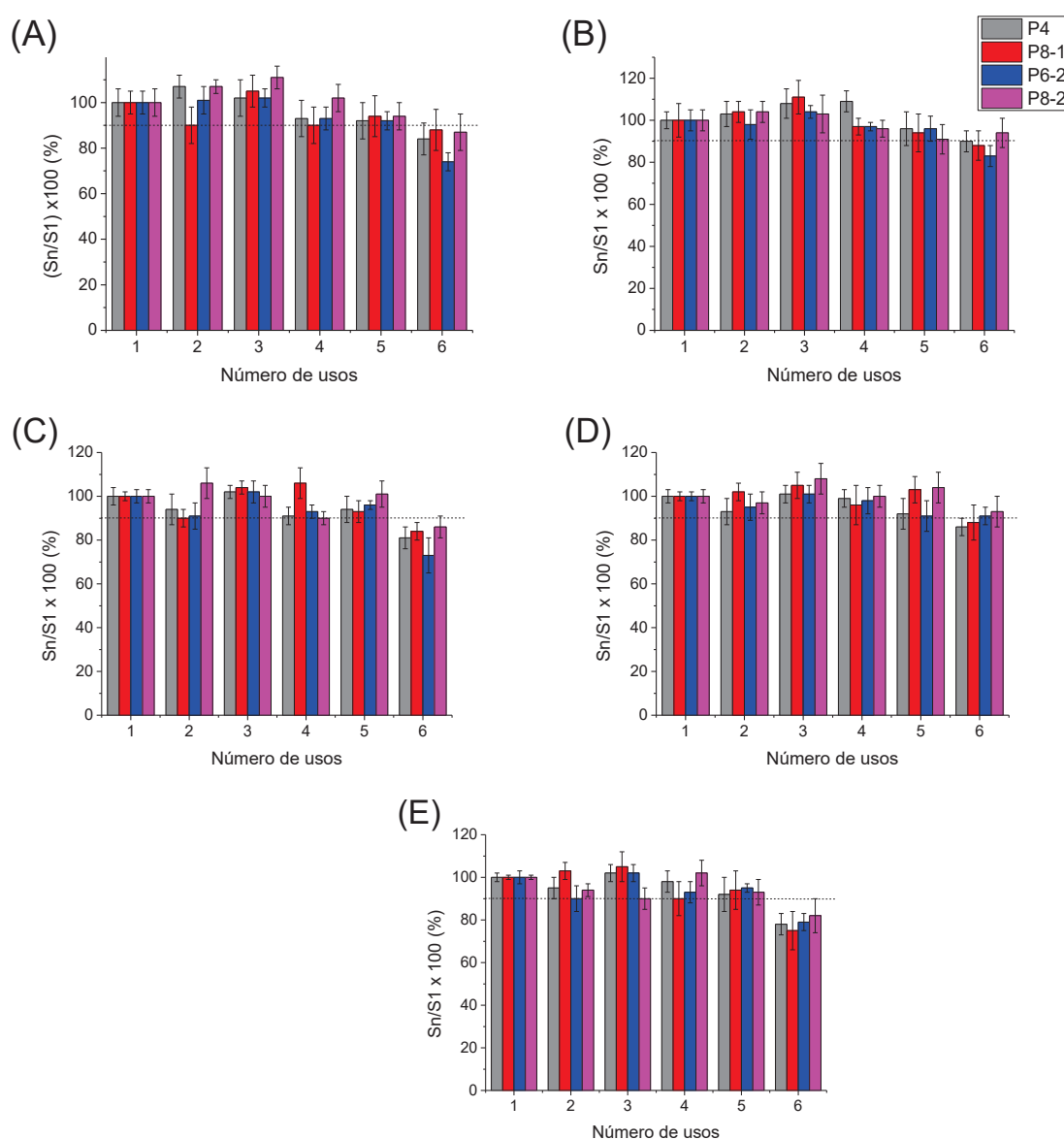
Um parâmetro importante a ser avaliado é a possibilidade de reaproveitar os materiais sintetizados, sendo comumente estudado com o objetivo de compreender a quantidade de vezes que um material pode ser empregado sem que perca suas características iniciais, sendo um fator importante, inclusive, sob uma perspectiva comercial (EL-SAID et al., 2018; TEIXEIRA et al., 2021; WANG et al., 2021; FAROOQ et al., 2022; WEI et al., 2022).

O reaproveitamento dos PU sintetizados neste trabalho foi dado através de diversas etapas de sorção e limpeza dos materiais com MeOH. Entretanto, não foi encontrado um valor de recuperação estabelecido que sirva de referência para experimentos de reaproveitamento, sendo que a maioria dos autores se vale de uma análise visual das sorções após sucessivos reusos ou se baseiam na recuperação da fase sorvente, e não na manutenção das propriedades sortivas (KARADAG et al., 2016; ZOU et al., 2022; UZUNOK e SONMEZ, 2023).

Entretanto, em alguns trabalhos é adotado um valor de 90 % como referência para avaliar a reutilização de uma fase sorvente (THIO et al., 2011; WANG et al., 2022; WEI et al., 2022). Por esta razão, foi determinado que o valor de referência de sorção para

reutilização dos PU neste trabalho seria de 90 % em relação ao primeiro uso da fase sorvente ((S_n/S_1) x 100 % = 90 %), em que S_n é o percentual de sorção após o emprego de um PU por n vezes e S_1 é o percentual de sorção no primeiro uso da fase sorvente. Com base nos resultados foi calculada a relação entre os percentuais de sorção após n usos com o valor obtido para o primeiro uso, sendo representada na FIGURA 37.

FIGURA 37. PERCENTUAL DE SORÇÃO RELATIVO DE DIA (A), DEA (B), SIM (C), ATZ (D) E AMT (E) APÓS SEIS USOS DAS ESPUMAS DE PU.



Condições: massa de PU utilizada: 0,500 g; volume de amostra = 50,0 mL; concentração inicial das triazinas = 250,0 $\mu\text{g L}^{-1}$, pH = 6,0 $\pm$ 0,2; concentração de NaCl = 25,0 % (m v^{-1}); velocidade de agitação = 120 rpm; $N = 3$.

FONTE: O autor (2023).

Foi verificado nesta etapa que as triazinas foram removidas em, no mínimo 90 %, mesmo após 5 vezes de uso dos materiais sorventes. Após 6 vezes, foi constatado que houve uma redução para menos de 90 % em quase todos os casos, o que pode se dever à própria destruição da matriz polimérica por conta dos processos de inchamento e desinchamento, bem como ao efeito memória e matriz, visto as recuperações superiores a 100 % em alguns casos, sendo estes fatores comumente investigados em processos sortivos (TANAKA et al. 2005; KATAYAMA et al., 2013; ALSOHAIMI et al., 2020; BOHONE et al., 2020).

Wei et al. (2022) sintetizaram uma espuma de PU modificada com partículas de polímeros ocos funcionalizados com grupos carboxílicos visando a remoção do corante azul de metileno do meio aquoso. Durante seus estudos, os autores concluíram que o material pôde ser reutilizado por cinco vezes, mantendo uma sorção de, no mínimo, 90 % em relação ao primeiro experimento, o que, segundo os autores, indicou uma excelente reciclabilidade do material produzido.

Bashammakh (2016), sintetizou espumas de PU modificadas com cristal de violeta ou com o par $\text{Bu}_4\text{N}^+ \cdot \text{BF}_4^-$, objetivando a separação seletiva de íons fosfato do meio aquoso em um sistema de empacotamento em coluna. O autor observou que as colunas poderiam ser reutilizadas por, no mínimo, cinco vezes, em ciclos de sorção e dessorção, sem que houvesse decréscimo significativo na sorção do analito, reforçando, inclusive, a característica do uso do próprio material para promover a separação do íon de interesse da sua matriz inicial.

Centenaro et al. (2017) efetuaram a remoção do corante azul reativo 198 utilizando uma espuma de PU recoberta com quitosana. Esses autores relataram que, após sete etapas de sorção seguidas e sem etapa de limpeza ou outro tratamento, foi possível constatar que o material ainda apresentava uma sorção próxima de 40 % em relação ao primeiro uso, se mostrando um material promissor para ser aplicado com esta finalidade. Além disso, os autores também destacam que a capacidade deste sorvente em remover o corante foi superior aos demais materiais modificados com quitosana.

5.17 SISTEMA DE EXTRAÇÃO EM FASE SÓLIDA

Nesta etapa, foram preparadas as espumas visando seu emprego como fases sólidas em colunas de SPE. Entretanto, algumas observações precisam ser inicialmente mencionadas.

A escolha de um recipiente mais apropriado para a síntese dos PU ocorreu após uma série de observações. Conforme mencionado anteriormente, na seção 5.7, os PU podem apresentar uma característica hidroelástica, ou seja, sofrer alterações dimensionais após o

contato com água ou outro solvente. Este fenômeno, conforme descrito na mesma seção, foi observado para os materiais neste trabalho, de maneira que ocorre uma expansão dos mesmos quando em contato com água ou MeOH. Para tal, optou-se por utilizar frascos do tipo *eppendorf* de 2,0 mL como recipiente para o preparo de fases sorventes com formato apropriado para a coluna.

Os PU, retomando um aspecto descrito na seção 5.3, apresentam em sua superfície uma película que, embora apresente a mesma composição das demais regiões do material, possui característica impermeável. Inclusive, conforme pode ser observado na FIGURA 38, apresenta um aspecto mais brilhante do exterior da espuma em relação ao interior.

FIGURA 38. ASPECTOS EXTERNO E INTERNO DE UMA ESPUMA DE PU.



FONTE: O autor (2023).

Sendo assim, levando em conta a presença desta película, quando as espumas foram preparadas, foram recortadas pequenas partes de suas extremidades inferior e superior. Desta forma, evitou-se eventuais vazamentos, de maneira a garantir que as amostras percolaram apenas pelo interior da coluna.

5.18 INCHAMENTO E DESINCHAMENTO DAS FASES SÓLIDAS

Um fenômeno que pode ser observado em relação aos polímeros é o seu caráter hidroelástico. Visando verificar este efeito, foi efetuado um experimento com P4 no interior

de uma seringa. Uma imagem referente à dimensão da fase sólida, ainda seca, no interior da seringa, pode ser observada na FIGURA 39.

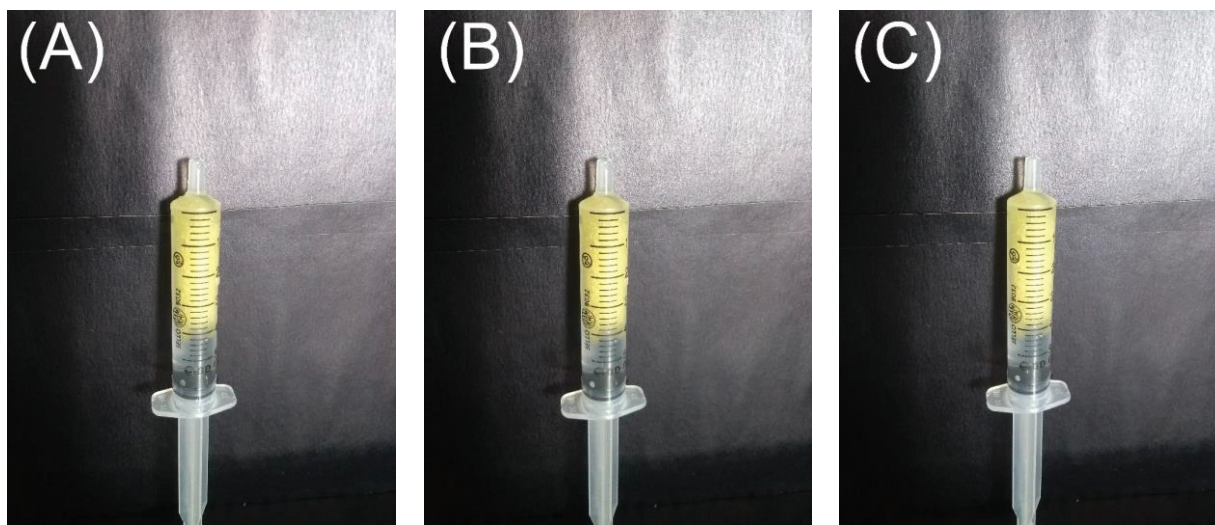
FIGURA 39. ASPECTO INICIAL DA COLUNA DE P4 EMPREGADA PARA O EXPERIMENTO DE INCHAMENTO.



FONTE: O autor (2023).

Mesmo sendo sintetizada inicialmente no interior de um *ependorf*, conforme dito anteriormente, este polímero coube no interior da seringa, sendo possível observar um certo espaço vago entre o material em si e a parede da seringa. Entretanto, após o contato com água por um tempo de 2 minutos, foi possível verificar o inchamento deste PU, conforme pode ser observado na FIGURA 40.

FIGURA 40. INCHAMENTO DE P4 APÓS CONTATO COM ÁGUA POR 2 (A), 5 (B) e 15 (C) MINUTOS.

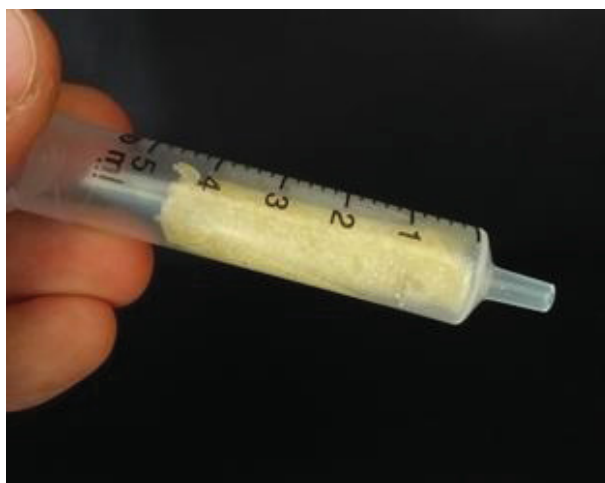


FONTE: O autor (2023).

Observando-se a FIGURA 40, é possível visualizar um inchamento do material em relação à FIGURA 39, de forma que o mesmo consiga preencher o diâmetro interno da seringa, concluindo que o inchamento do polímero ocorre de forma relativamente rápida, necessitando de um tempo relativamente curto para ocupar o interior da seringa. Desta maneira, a etapa de condicionamento percolação foi realizada utilizando inicialmente 25,0 mL de água ultrapura e 10,0 mL de MeOH (solvente de dessorção) e mais 10,0 mL de água (para que a coluna contenha apenas água em sua superfície, com o intuito remover o MeOH), visando o inchamento do material e, ao mesmo tempo, o condicionamento da fase sólida.

Também foi verificada a possibilidade do material ser restaurado ao seu estado inicial, ou, em outras palavras, desinchar. Para tal, a água foi removida do interior da seringa, e novas imagens foram registradas do material após um tempo de 60 minutos. O desinchamento do PU está apresentado na FIGURA 41.

FIGURA 41. EXPERIMENTO DE DESINCHAMENTO DE P4 APÓS 60 MINUTOS.



FONTE: O autor (2023).

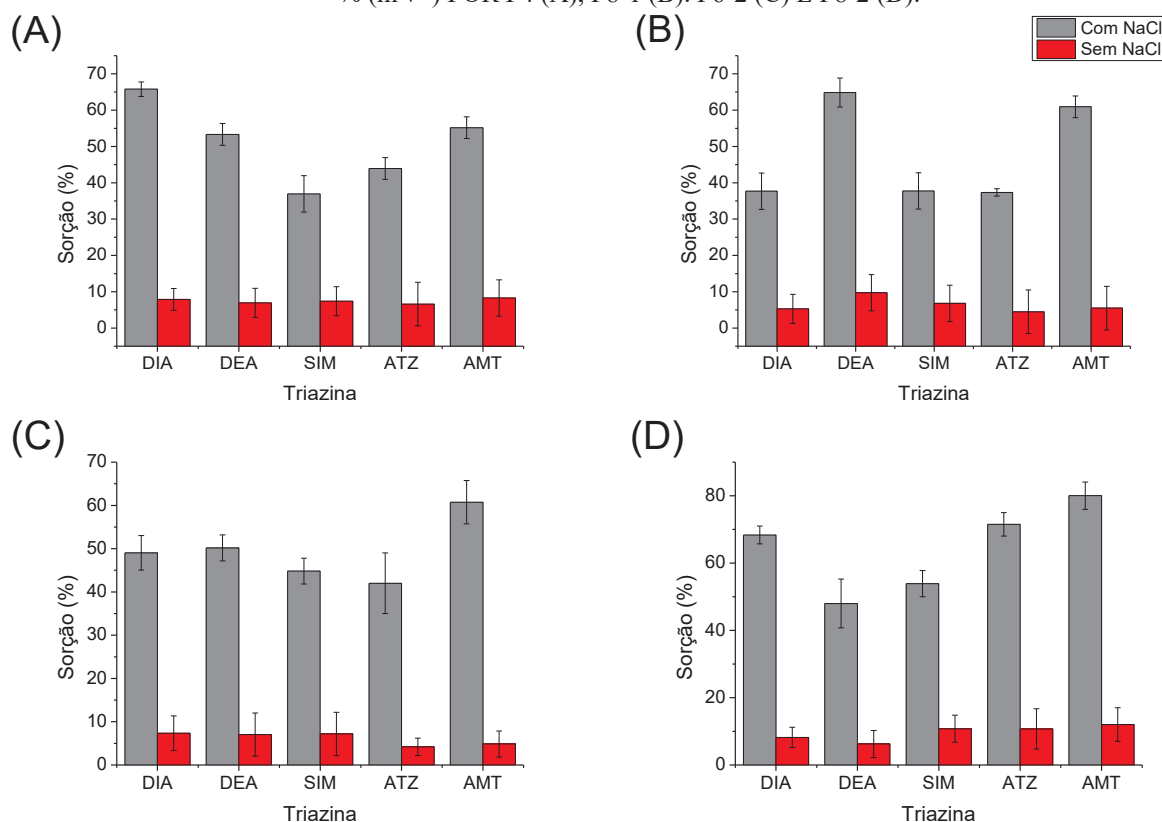
Pode ser verificado na FIGURA 41 que, após uma hora, o material havia retornado a um tamanho próximo de seu tamanho inicial (antes do inchamento). Logo, constatou-se que seria necessário o contato com água antes de cada etapa de condicionamento, principalmente em situações que, nitidamente, haveria um desinchamento do material (como utilizar um mesmo material em dias distintos) e, para tal, seria necessário armazenar o material em água entre um dia e outro, e mesmo entre experimentos de extração, visando evitar o desinchamento.

Portanto, as seringas contendo os materiais permaneceram em contato com água constantemente, a fim de estabelecer uniformidade ao processo de extração e evitar que o processo de inchar e desinchar danificasse a estrutura polimérica e, por consequência, afetasse a sorção e mesmo o reuso dos PU (TANAKA et al., 2005), além de proporcionar uma adequada limpeza das fases sólidas.

5.19 CONSIDERAÇÕES SOBRE O SISTEMA EM COLUNA EM RELAÇÃO AO SISTEMA EM BATELADA

Visando uma maior sorção das triazinas, alguns parâmetros foram preestabelecidos com base nos experimentos realizados em batelada, cujos resultados foram anteriormente descritos nas seções 5.12 e 5.13. Por esse motivo foi utilizado o valor aproximado de pH 6,00 nestes experimentos, além do ajuste de concentração de NaCl para 25,0 % (m v^{-1}), no sentido de tentar maximizar o processo sortivo, sendo os resultados apresentados na FIGURA 42.

FIGURA 42. SORÇÃO DE DIA, DEA, SIM, ATZ E AMT NA AUSÊNCIA E EM PRESENÇA DE NaCl 25,0 % (m v⁻¹) POR P4 (A), P8-1 (B), P6-2 (C) E P8-2 (D).



Condições: volume de solução aquosa = 50,0 mL; pH = 6,00; vazão = 5,0 mL min⁻¹; N = 3.

FONTE: O autor (2023).

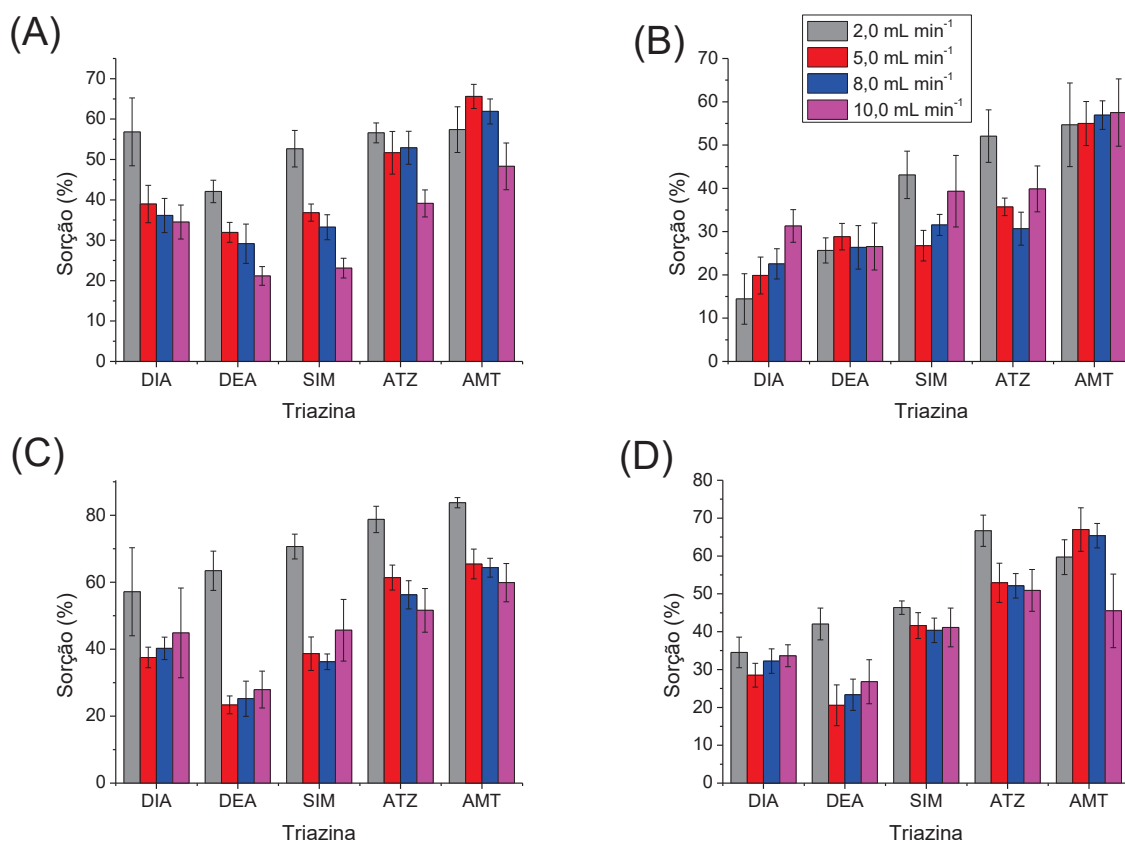
Com base na FIGURA 42, um efeito similar ao observado na seção 5.13, atestou a efetividade do NaCl, que em elevada concentração influenciou positivamente no processo de sorção das triazinas, conforme explicado anteriormente na mesma seção. Portanto, foi mantida a concentração de 25,0 % (m v⁻¹) ao longo dos experimentos subsequentes do sistema em coluna.

5.20 AVALIAÇÃO DE VAZÃO DE SOLUÇÃO AQUOSA COM MIX DE TRIAZINAS

A vazão é um parâmetro bastante importante, visto que influencia no tempo de contato entre o analito e a fase sorvente, e, por consequência, nas interações entre ambos os componentes. Vazões baixas proporcionam maiores tempos de interação entre os analitos e a fase sólida, e a princípio uma maior eficiência de extração. Entretanto, um contato prolongado entre os compostos que estão percolando e a fase sólida pode promover a autodessorção dos analitos, reduzindo a eficiência do processo sortivo. Por outro lado, uma vazão elevada promove menos tempo de contato entre os analitos e a fase sólida, podendo ocasionar uma

menor eficiência no processo sortivo (ROCHA et al., 2018; MILANETTI et al., 2019; ALI et al., 2023; FAN et al., 2023), porém sendo necessário levar em consideração, em ambas as situações, a difusão dos próprios analitos tanto na fase sólida quanto na fase estacionária. Na FIGURA 43 são apresentados os resultados obtidos para o estudo de vazão, levando em conta apenas resultados de sorção.

FIGURA 43. AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DA VAZÃO NA SORÇÃO DAS TRIAZINAS POR P4 (A), P8-1 (B), P6-2 (C) E P8-2 (D).



Condições: pH = 6,00; volume de amostra = 50,0 mL; concentração de NaCl = 25,0 % (m v⁻¹); N = 3.

FONTE: O autor (2023).

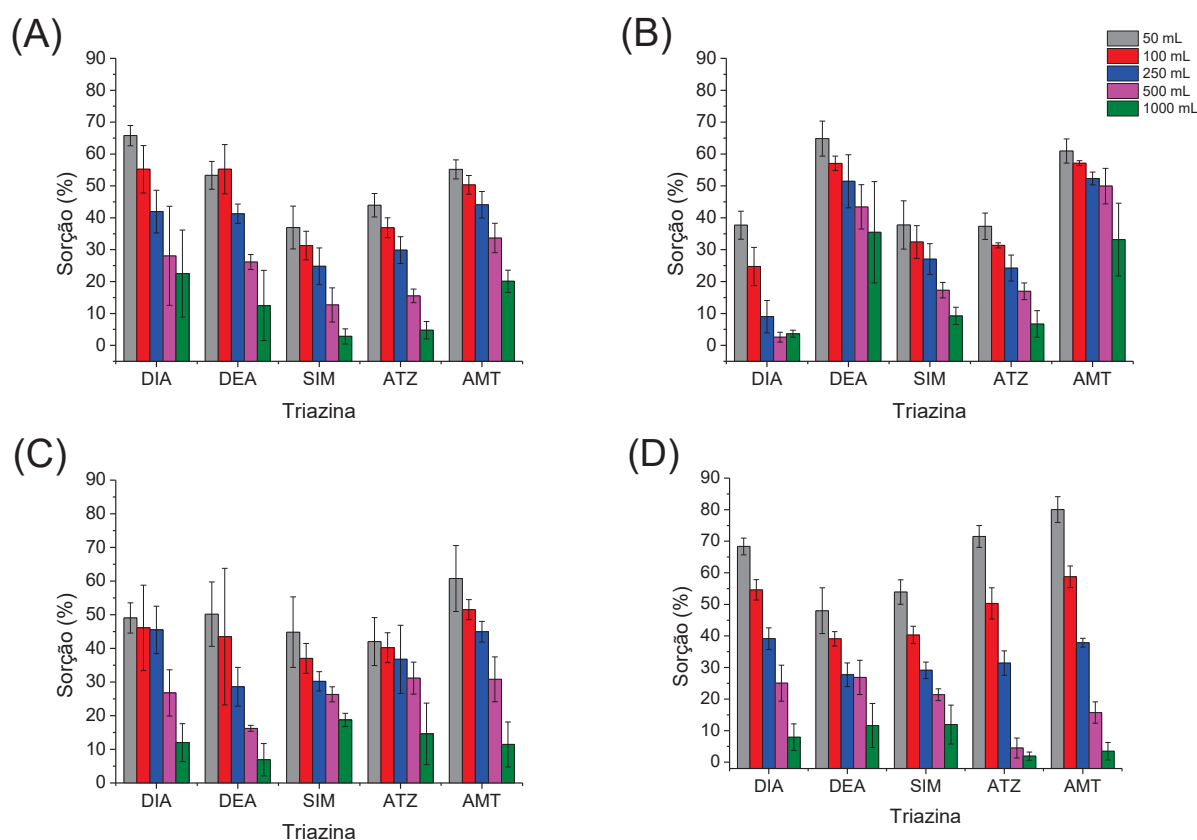
Com base na FIGURA 43, na maioria dos casos foi constatada uma maior eficiência quando empregada a vazão de 2,0 mL min⁻¹. Contudo, uma vazão baixa reduz a frequência analítica do processo, visto que uma amostra de 250 mL, por exemplo, demoraria mais de duas horas para percolar a coluna. Para a vazão de 10,0 mL min⁻¹, valores de sorção das triazinas similares ou inferiores foram observados quando comparados às demais vazões, e apesar disso, essa condição possibilitou uma maior frequência analítica, sendo um ponto atrativo em um protocolo.

Sendo assim, tendo em vista os aspectos “sorção” e “frequência analítica”, o primeiro aspecto se mostrou semelhante para as vazões de 5,0 (que teria um tempo de percolação de 50 minutos) e 8,0 mL min⁻¹ (com um tempo pouco maior de 30 minutos), sendo que algumas das características desejáveis da SPE são a obtenção de resultados satisfatórios e o baixo consumo de tempo (MARANATA et al., 2021; BADAWY et al., 2022). Portanto, levando-se em conta tais aspectos, foi adotada uma vazão de 8,0 mL min⁻¹ nas etapas subsequentes, cujo valor possibilitou sorções dos analitos que variaram de 20 a 60 % nas condições avaliadas.

5.21 AVALIAÇÃO DO VOLUME DE SOLUÇÃO AQUOSA COM MIX DE TRIAZINAS

Esse parâmetro é importante, pois influencia na quantidade de moléculas que ficam retidas na fase sorvente. Dessa forma, há um aumento da sorção dos analitos, e, por consequência, na maioria dos casos permite uma maior eficiência do processo de extração (MILANETTI et al., 2019; ALI et al., 2023; FAN et al., 2023). Na FIGURA 44 são apresentados os resultados obtidos para esse estudo.

FIGURA 44. AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DO VOLUME DE AMOSTRA NA SORÇÃO DAS TRIAZINAS NO SISTEMA DE SPE POR P4 (A), P8-1 (B), P6-2 (C) E P8-2 (D).

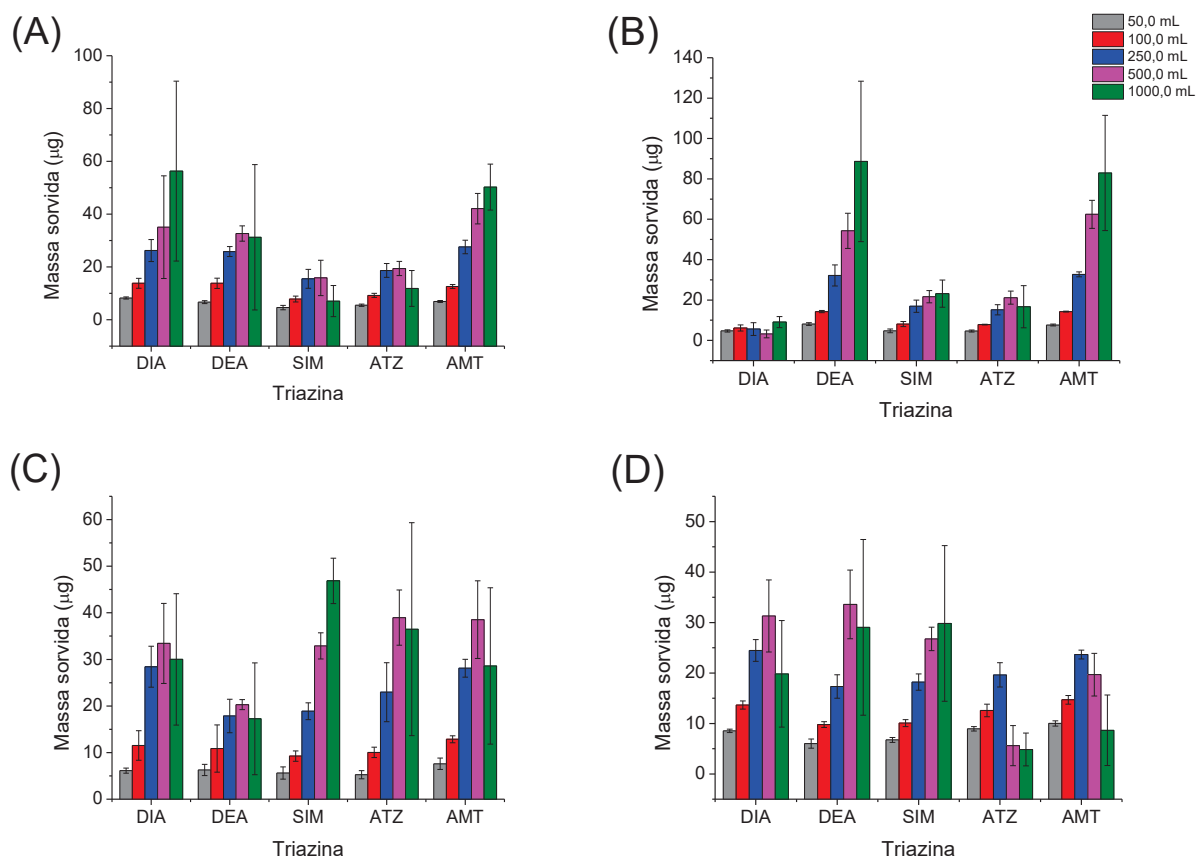


Condições: concentração inicial das triazinas = $250 \mu\text{g L}^{-1}$; concentração de NaCl = 25,0 % (m v^{-1}); pH = 6,00; vazão = $8,0 \text{ mL min}^{-1}$; $N = 3$.

FONTE: O autor (2023).

Foi observada uma maior eficiência no processo sortivo para o menor volume investigado de 50,0 mL, e uma tendência de diminuir o processo de sorção para os maiores volumes avaliados, sendo que para o maior volume de 1000 mL foi verificada o menor percentual de sorção para os cinco analitos. Entretanto, esse não é o único parâmetro que deve ser avaliado nesta etapa, sendo necessário também levar em consideração as massas dos analitos que permaneceram retidas nas fases sorventes. Essa avaliação é de particular importância, pois há a hipótese de se obter maiores valores de EF_R , após a etapa de dessorção com MeOH. Além disso, o tempo necessário para o cumprimento desta etapa também é relevante em decorrência do parâmetro de frequência analítica. Assim, para uma interpretação mais adequada, são mostrados os resultados obtidos das massas dos analitos conforme FIGURA 45.

FIGURA 45. MASSA DAS TRIAZINAS SORVIDA NAS FASES P4 (A), P8-1 (B), P6-2 (C) E P8-2 (D).



Condições: pH = 6,00; concentração de NaCl = 25,0 % (m v⁻¹); vazão = 8,0 mL min⁻¹; N = 3.

FONTE: O autor (2023).

Com base na FIGURA 45, é possível observar uma tendência em aumentar a massa sorvida dos analitos em função do aumento do volume de amostra que percolou a coluna. Pode ser observado no caso de P4, que a massa sorvida variou de 4,51 µg (50,0 mL de SIM) a 56,30 µg (1000 mL de DIA); P8-1 sorveu as triazinas numa faixa de massa que variou de 4,66 a 88,63 µg (50,0 mL de ATZ e 1000 mL de DEA, respectivamente); no caso de P6-2, foi possível observar que o valor de remoção de cada triazina variou de 5,25 a 46,86 µg (25,0 mL de ATZ e 1000 mL de SIM); e, por fim, foram observadas massas que variaram de 6,00 a 33,57 µg (valores estes referentes à sorção de DEA para 25,0 mL e 500 mL, respectivamente).

Uma tendência observada para P4, P8-1 e P6-2 foi o aumento da massa de analito sorvida com o aumento de volume das amostras, bem como o aumento do desvio padrão conforme aumentou o volume de solução que percolou as colunas. Embora o mesmo não

tenha sido observado no caso de P8-2, é possível constatar uma autodesorção dos analitos com o aumento do volume de amostra de forma mais evidente a partir de 250 mL nos casos de ATZ e AMT, o que se evidencia pela redução das massas destes analitos sorvidas em relação aos volumes utilizados. Com base nos resultados obtidos, foi adotado o emprego de 250 mL e a vazão de $8,0 \text{ mL min}^{-1}$, o que configura um compromisso satisfatório entre a frequência analítica e o EF_R , e consequentemente em parâmetros como LOD e LOQ, que foram posteriormente investigados.

5.22 ESCOLHA DE SOLVENTE PARA A DESSORÇÃO DAS TRIAZINAS DOS POLIURETANOS

Foram avaliados os solventes ACET, ACN, MeOH e EtOH como possíveis solventes para promover a extração dos analitos da matriz polimérica. Os solventes foram mantidos em contato com os PU após o processo de sorção, conforme mencionado na seção 4.17, para verificar a dessorção. Os sorventes foram mantidos imersos em 10,0 mL de solução aquosa contendo um mix de triazinas com concentração inicial igual a $250 \mu\text{g L}^{-1}$, sendo posteriormente imersos em 2,00 mL de ACN, EtOH, ACET ou MeOH e mantidos em banho ultrassônico por 15 minutos para a dessorção dos analitos.

O banho de ultrassom é muito relatado na literatura como meio de promover a dessorção dos analitos de uma fase sorvente (COLOMBO *et al.*, 2014; EZODDIN *et al.*, 2019). Para tal, em todos os casos, foi observado o inchamento dos PU após o contato com os solventes, que é um comportamento característico desse tipo de material (BOYLE *et al.*, 2016), de maneira similar aos relatados anteriormente. Os solventes orgânicos foram evaporados, e houve a ressolubilização das amostras em 2,0 mL de água.

Após os experimentos de sorção, quando os PU foram mantidos em contato com ACN e EtOH, não foi observada a presença de picos cromatográficos referentes às triazinas. Isto que pode se dever ao volume relativamente elevado da fase aquosa após a ressolubilização das amostras e/ou mesmo à baixa dessorção dos analitos na etapa de eluição quando empregados estes solventes, de maneira que as concentrações das triazinas após a dessorção ficou abaixo do LOD. Por outro lado, essa limitação não foi constatada para o uso de ACET e MeOH.

Desta forma, após a extração das triazinas com 2,00 mL de MeOH ou ACET e etapas de evaporação e ressolubilização dos extratos, o fator de enriquecimento teórico (EF_T) foi de cinco vezes, considerando uma eficiência de 100% nas etapas de sorção e dessorção. Esse

valor de EF_T geralmente não é alcançado, de forma a ser obtido um fator de enriquecimento real (EF_R), menor que o EF_T (LI et al., 2022). Sendo assim, após a extração dos analitos, foi calculado o EF_R ao empregar uma solução padrão de $250 \mu\text{g L}^{-1}$ para cada um dos analitos, sendo os resultados apresentados na TABELA 13.

TABELA 13. FATORES DE ENRIQUECIMENTO REAIS OBTIDOS APÓS A EXTRAÇÃO E DESSORÇÃO DOS ANALITOS DOS PU.

		Analitos				
		DIA	DEA	SIM	ATZ	AMT
P4	ACET	$0,93 \pm 0,06$	$0,9 \pm 0,1$	$0,9 \pm 0,1$	$0,08 \pm 0,03$	$0,78 \pm 0,06$
	MeOH	$2,81^* \pm 0,09$	$2,9^* \pm 0,1$	$2,9^* \pm 0,1$	$2,8^* \pm 0,1$	$2,6^* \pm 0,1$
P8-1	ACET	$1,161 \pm 0,009$	$1,10 \pm 0,05$	$1,2 \pm 0,1$	$1,182 \pm 0,004$	$0,8 \pm 0,5$
	MeOH	$4,0^* \pm 0,1$	$3,94^* \pm 0,09$	$4,10^* \pm 0,04$	$3,97^* \pm 0,04$	$3,60^* \pm 0,07$
P6-2	ACET	$1,14 \pm 0,03$	$1,08 \pm 0,04$	$1,1 \pm 0,1$	$1,1 \pm 0,1$	$0,8 \pm 0,3$
	MeOH	$4,0^* \pm 0,1$	$3,96^* \pm 0,05$	$4,06^* \pm 0,09$	$4,01^* \pm 0,05$	$3,65^* \pm 0,08$
P8-2	ACET	$0,96 \pm 0,07$	$0,93 \pm 0,05$	$0,69 \pm 0,04$	$0,72 \pm 0,07$	$0,59 \pm 0,09$
	MeOH	$2,8^* \pm 0,1$	$3,0^* \pm 0,2$	$2,45^* \pm 0,08$	$2,38^* \pm 0,07$	$2,0^* \pm 0,1$

*valores estimados com base na faixa linear das curvas analíticas elaboradas por LC-DAD.

Condições: massa de PU = 0,50 g; concentração inicial das triazinas = $250 \mu\text{g L}^{-1}$; volume de amostra = 10,0 mL; concentração de NaCl = 25,0 % (m v⁻¹); pH da solução = 6,00; tempo de contato = 60 min; volume de ACET ou MeOH: 2,00 mL; tempo de banho ultrassônico: 15 min; $N = 3$.

FONTE: O autor (2023).

Como pode ser observado, os estudos de dessorção empregando ACET como eluente não apresentaram um desempenho satisfatório em termos de EF_T , que, em sua maioria, foram próximos de 1,0, indicando que as etapas de dessorção resultaram em soluções com concentrações próximas às concentrações das amostras aquosas iniciais. Por outro lado, o uso de MeOH, um solvente mais polar que a ACET, resultou em valores de EF_T superiores a 2,0, sendo possível verificar uma tendência no aumento da extração dos analitos com o aumento da polaridade do analito. Nesse sentido, foi observada uma maior extração de DIA ($\log K_{ow} = 1,1$) na maioria dos casos e menor extração de AMT ($\log K_{ow} = 2,6$).

Além disso, na maioria dos casos foi observado um baixo desvio-padrão, com exceção para a AMT após dessorção de P8-1 com ACET, que resultou em um valor de RSD de 62,5%. Para a maioria dos demais resultados, foram obtidos valores de RSD inferiores a 10%. Com base nesses resultados, o MeOH, de caráter polar ($\log P = -0,77$) (NATIONAL CENTER FOR BIOTECHNOLOGY INFORMATION, 2023), se mostrou apropriado para a extração dos analitos. Seu uso para tal finalidade é amplamente divulgado na literatura, para

dessorção de uma ampla variedade de analitos, por diferentes estratégias de extração (DELGADO et al., 2018; CABRERA-RODRÍGUEZ et al., 2018; CRECI et al., 2020).

Uma observação a ser feita também é que, considerando o valor de concentração inicial igual a $250 \mu\text{g L}^{-1}$, algumas concentrações após esta etapa podem se mostrar acima da própria faixa linear da curva previamente criada ($50\text{-}500 \mu\text{g L}^{-1}$). Sendo assim, valores maiores que 2,0 remetem a um valor superior a uma concentração de $500 \mu\text{g L}^{-1}$, e, portanto, são valores estimados. Entretanto, isso não configura uma limitação para esta etapa do trabalho, que visou apenas verificar de maneira qualitativa qual o solvente que seria mais apropriado para a extração, e não a quantificação em si dos analitos após o procedimento.

5.23 CONSIDERAÇÕES INICIAIS SOBRE O PROCESSO DE DESSORÇÃO

A avaliação de parâmetros referentes à dessorção são de grande relevância, pois também está atrelada aos valores de EF_R , frequência analítica e reuso das fases sólidas (FONTANALS et al., 2019; NOURI et al., 2020; ALI et al., 2023).

Após a etapa de sorção, os PU foram sempre pressionados com o auxílio de um pistão, de maneira a remover a água presente no interior de suas cavidades. Esta ação teve como objetivo evitar a presença de analitos na fase orgânica que não fossem originados da própria etapa de eluição, visto que a fase aquosa nas cavidades poderia conter os analitos que não foram sorvidos pelos PU. Após esta etapa, as fases sólidas foram descomprimidas, de maneira a retornar ao seu estado anterior, ficando prontas para as etapas subsequentes.

Conforme mencionado na seção 5.22, a avaliação prévia dos possíveis solventes a serem empregados foi realizada com o auxílio de um equipamento de ultrassom a partir do sistema de batelada, tendo sido definido o MeOH como a alternativa mais apropriada para a dessorção dos analitos.

Além disso, considerando o processo de extração como um todo, a intenção é que haja um aumento da concentração dos analitos quando comparadas as frações aquosas e orgânicas, em um processo denominado “pré-concentração” ou “concentração”. Levando em conta que foram utilizadas, na maioria das vezes, concentrações iniciais iguais a $250 \mu\text{g L}^{-1}$ durante os estudos referentes ao processo de sorção, seja em batelada ou por SPE em coluna. Isso se justifica pelo fato de que as curvas analíticas apresentaram uma faixa linear ($50,0 - 500,0 \mu\text{g L}^{-1}$), conforme descrito na seção 5.1, e, portanto, os resultados obtidos estariam coerentes com essa faixa linear.

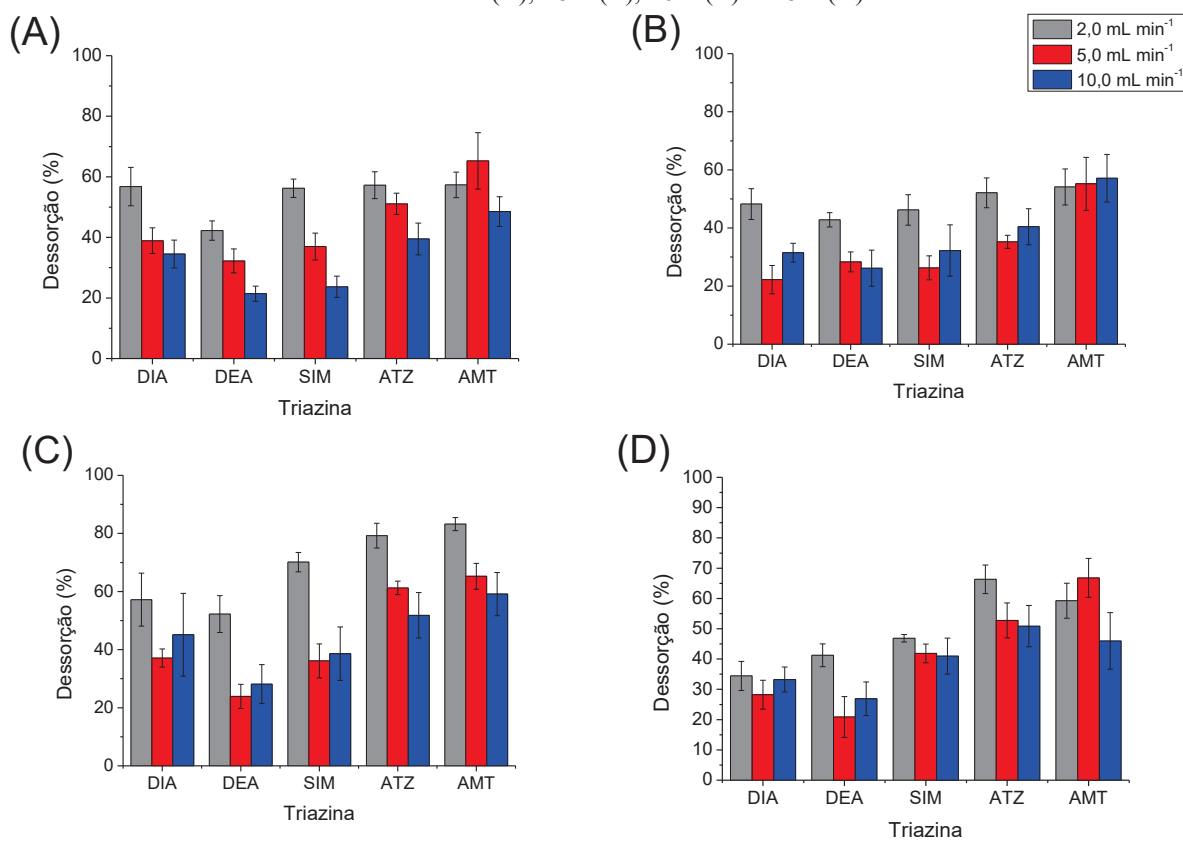
Entretanto, a partir deste ponto, a concentração dos analitos empregada nas etapas subsequentes foi reduzida para $2,0 \mu\text{g L}^{-1}$. Esta mudança se deve ao fato de que, ao final dos experimentos, as amostras foram volatilizadas e ressolubilizadas em 2,0 mL de solvente. Sendo assim, ao percolar as fases sólidas com 250 mL de solução padrão ou amostra, o valor de EF_T o é de 125 vezes. Dessa forma, assumindo que os processos de sorção e dessorção ocorreriam com 100 % de eficiência, a concentração final dos analitos passaria a ser $250 \mu\text{g L}^{-1}$.

Além disso, o valor de $2,0 \mu\text{g L}^{-1}$ é o valor máximo permitido pela legislação brasileira, segundo a resolução do CONAMA 357/2005 (BRASIL, 2005) para SIM e ATZ, sendo que para as demais triazinas avaliadas neste trabalho não são contempladas pela legislação vigente. Portanto, esse aspecto relacionado com a legislação reforça a importância de avaliar a concentração de $2,0 \mu\text{g L}^{-1}$; embora também fosse interessante também investigar valores inferiores de concentração, o que, contudo, é limitado pela detectabilidade da técnica analítica de LC-DAD, bem como pelos valores de EF_R , inerentes ao presente estudo. Assim, estudos de fases sorventes para aumentar a concentração dos analitos são de grande relevância, em especial quando não se dispõe de uma técnica analítica que permita obter valores de LOQ compatíveis com matrizes ambientais, como é o caso da técnica de LC-DAD.

5.24 AVALIAÇÃO DA VAZÃO DE SOLVENTE

A escolha da vazão do solvente é crucial para a boa eficiência do processo de extração como um todo, seja para espécies orgânicas ou inorgânicas (ALAM et al., 2022; LU et al., 2023), visto que uma vazão muito alta pode não permitir um tempo de interação suficientemente elevado para promover a dessorção dos analitos da fase sólida. Por outro lado, vazões baixas podem não ser suficientes para romper interações mais intensas existentes entre sorvente e sorvato (ARIS et al., 2019). Sendo assim, se torna necessário avaliar este parâmetro, visto estar ligado diretamente à cinética de interação existente entre os sorvatos e sorvente (DAS e ARORA, 2021). Dessa forma, esse parâmetro foi avaliado, de acordo com os resultados apresentados na FIGURA 46.

FIGURA 46. AVALIAÇÃO DA VAZÃO DE MeOH PARA A ETAPA DE DESSORÇÃO DAS TRIAZINAS PARA P4 (A), P8-1 (B), P6-2 (C) E P8-2 (D).



Condições: volume de solução aquosa = 250 mL; vazão de solução aquosa = 8,0 mL min⁻¹; pH inicial = 6,00; concentração de NaCl = 25,0 % (m v⁻¹); volume de MeOH = 2,0 mL; $N = 3$.

FONTE: O autor (2023).

Os maiores percentuais de dessorção corresponderam, na maioria das vezes, ao emprego de menores vazões de MeOH, o que de certa forma seria esperado, em virtude do solvente ter mais tempo de contato com a fase sorvente, e conseqüentemente com os analitos, e assim a vazão de 2,0 mL min⁻¹ se mostrou mais adequada, sendo observado um processo de dessorção entre 35 % (DIA em P8-2) e 80 % (AMT em P6-2), enquanto as demais vazões empregadas, em sua maioria, proporcionaram valores médios de dessorção inferiores ao empregar 2,0 mL min⁻¹, entre 20 % (DEA em P4, P6-2 e P8-2; e DIA em P8-1) e 65 % (AMT em P8-2).

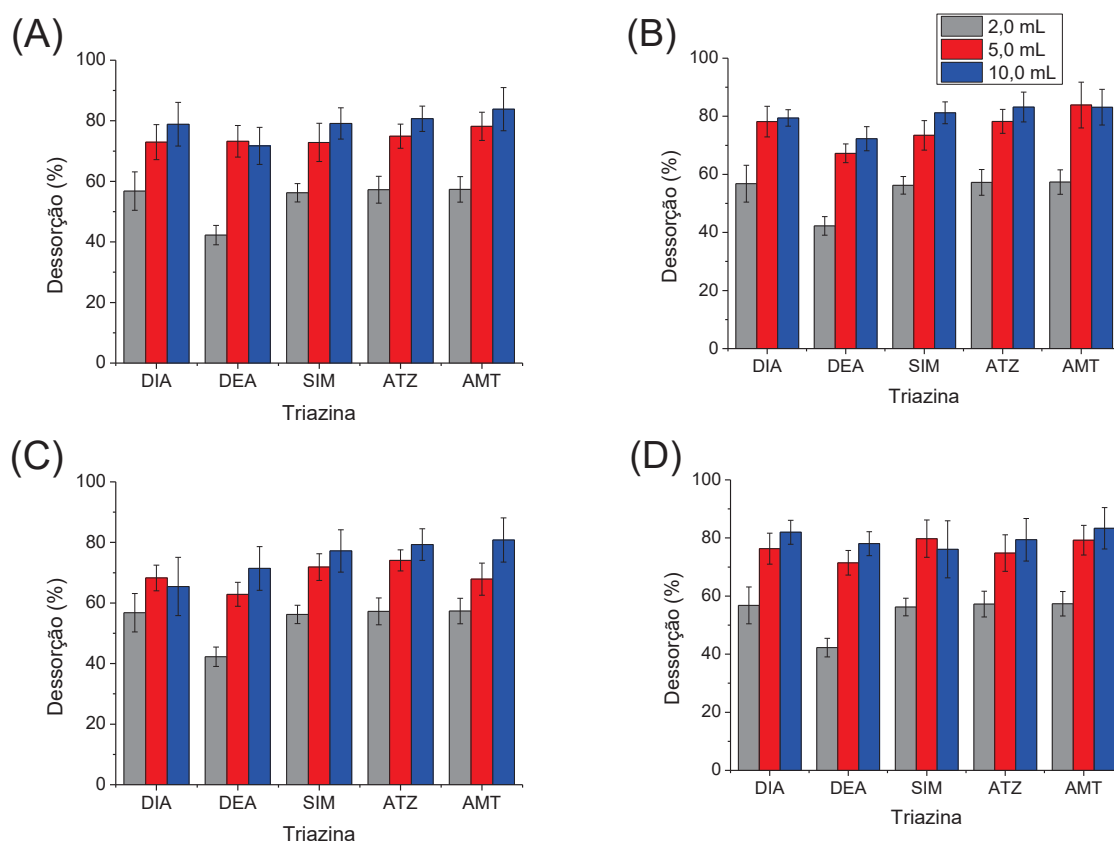
Considerando que os volumes de MeOH empregados costumam ser relativamente baixos, pode-se dizer que menores vazões de solvente podem ser empregadas sem que haja uma redução drástica na frequência analítica. Portanto, foi adotada a vazão de 2,0 mL min⁻¹ para as etapas subsequentes, para que houvesse uma maior eficiência do processo de dessorção. Além disso, essa vazão, mesmo que empregando o maior volume de solvente

avaliado neste trabalho (10,0 mL), proporcionou um tempo de dessorção de cinco minutos, que é um tempo relativamente curto.

5.25 AVALIAÇÃO DO VOLUME DE SOLVENTE

O volume do solvente é outro importante parâmetro a ser avaliado em SPE ou em outras técnicas de extração, visando uma maior interação entre os analitos e a fase orgânica, promovendo uma maior dessorção dos analitos da fase sólida e, por consequência, promovendo um maior EF_R (FONTANALS et al., 2019; NOURI et al., 2020; OCAÑA-GONZÁLEZ et al., 2023). Os resultados obtidos em relação à essa avaliação estão apresentados na FIGURA 47.

FIGURA 47. AVALIAÇÃO DO VOLUME DE MeOH EMPREGADO NA ETAPA DE DESSORÇÃO DAS TRIAZINAS SORVIDAS NAS COLUNAS CONTENDO P4 (A), P8-1 (B), P6-2 (C) E P8-2 (D).



Condições: volume de amostra = 250 mL; vazão de amostra = 8,0 mL min⁻¹; pH inicial = 6,00; concentração de NaCl = 25,0 % (m v⁻¹); vazão de MeOH = 2,0 mL min⁻¹; N = 3.

FONTE: O autor (2023).

Conforme pode ser observado na FIGURA 47, houve um aumento dos percentuais de dessorção das triazinas ao empregar maiores volumes de MeOH. Este fenômeno é esperado visto que o emprego de maiores volumes de solvente possibilita uma maior interação dos analitos com a fase eluente e, logo, um maior percentual de dessorção.

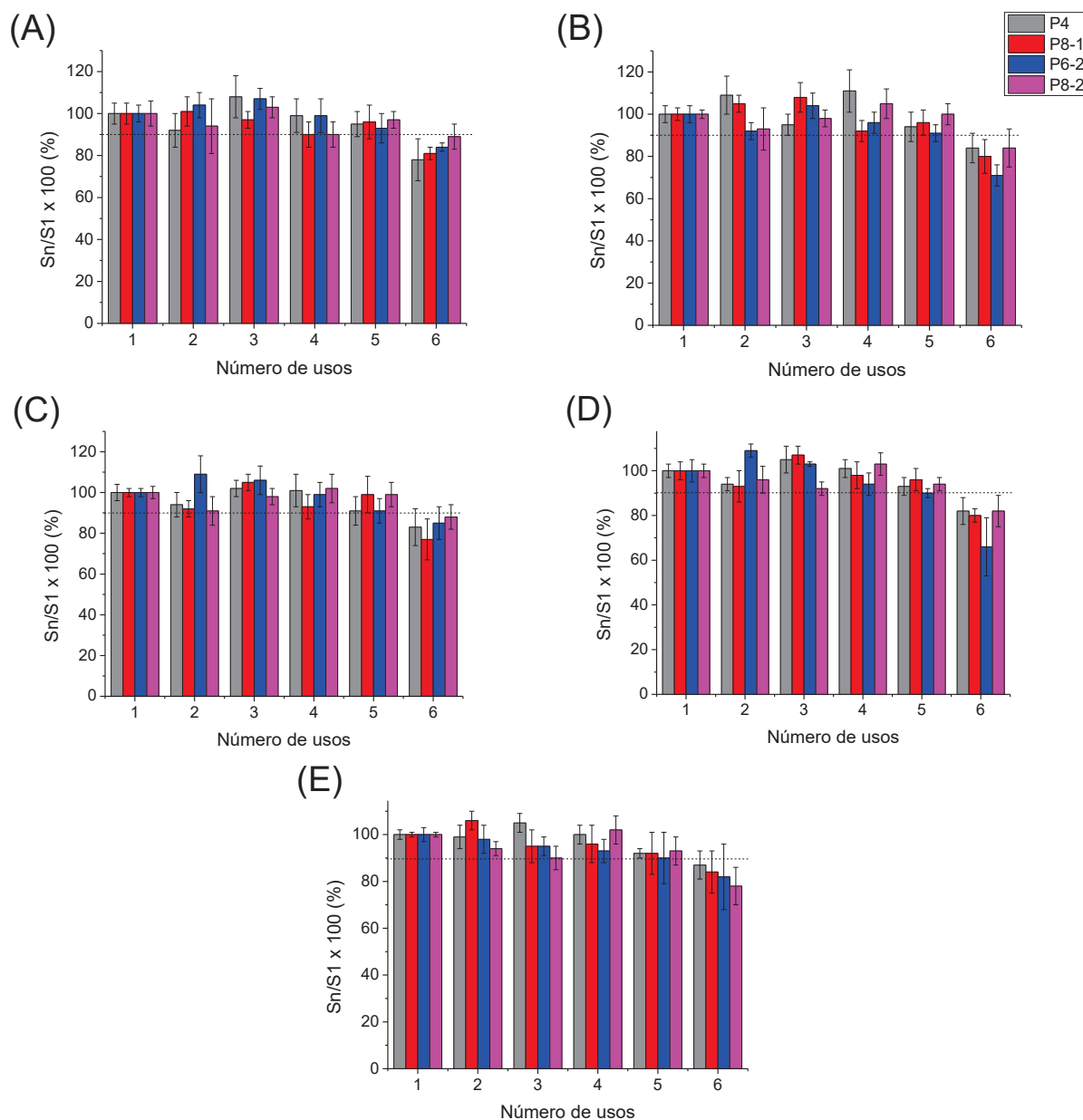
Quando empregados 2,0 mL de MeOH para dessorver as triazinas, foram observados menores percentuais de sorção que variaram de aproximadamente 40 % a 55 %. Por outro lado, o emprego de maiores volumes deste solvente (5,0 e 10,0 mL) proporcionou maiores percentuais de dessorção, sendo observados valores de 60 a 80 %, não havendo diferenças sorções superiores a 5 % quando comparados, entre si, o emprego destes dois volumes. Tendo em vista, portanto, que não foram constatadas grandes diferenças entre estes volumes, foi determinado que a etapa de dessorção seria realizada com o emprego de um volume de 5,0 mL de MeOH, levando-se em conta um menor consumo de solvente e tempo de evaporação do solvente.

5.26 REUTILIZAÇÃO DAS FASES SÓLIDAS

Visando verificar a possibilidade de reuso das colunas de SPE desenvolvidas neste trabalho, foi avaliado o processo de sorção dos analitos frente a repetidos ciclos de sorção e dessorção. Entre cada ciclo de sorção, foi efetuada uma etapa de condicionamento conforme descrito na seção 4.16, com o emprego de água e MeOH.

Foi adotado como critério para aceitação da reutilização dos PU que o percentual de sorção mínimo seria de 90% em relação ao uso inicial do sorvente (THIO et al., 2011; WANG et al., 2022; WEI et al., 2022), de maneira similar ao descrito na seção 5.16. Com base nos resultados foi calculada a relação entre os percentuais de sorção após n usos com o valor obtido para o primeiro uso, sendo apresentados os resultados na FIGURA 48.

FIGURA 48. AVALIAÇÃO DOS PERCENTUAIS DE SORÇÃO DOS PU FRENTE AO NÚMERO DE USOS COMO FASES SORVENTES DE SPE PARA A EXTRAÇÃO DE DIA (A), DEA (B), SIM (C), ATZ (D) E AMT (E).



Condições: volume de amostra = 250 mL; vazão da amostra = $8,0 \text{ mL min}^{-1}$; concentração de NaCl = 25,0 % (m v^{-1}); pH = 6,00; volume de MeOH usado para a dessorção = 5,00 mL; vazão de MeOH usada para dessorção = $2,0 \text{ mL min}^{-1}$; $N = 3$.

FONTE: O autor (2023).

De acordo com os resultados observados, na maioria das vezes foi obtido um valor médio de sorção inferior a 80 % dos compostos após o uso de seis vezes das fases sólidas (observado para DIA com P4, DEA com P8-1, SIM com P8-1, ATZ com P6-2 e AMT com

P6-2 e P8-2). Entretanto, em alguns casos também foram observados percentuais de sorção médios inferiores ao valor previamente estabelecido antes deste período (referente à sorção de DIA em P8-1, no quinto uso e AMT com P6-2). Porém, os desvios-padrão destes últimos experimentos mencionados se mostraram elevados, de forma que pode ser devido à percolação através de caminhos alternativos existentes pelo interior das fases sólidas, de maneira a variar a intensidade de algumas interações destas com os analitos e, por consequência, apresentar um percentual de sorção diferente em alguns momentos.

Os valores de RSD variaram entre 1,02 % (sorção de AMT em P8-1, ao primeiro uso) e 21,74 % (sorção de AMT em P6-2, ao sexto uso). Todavia, tendo em vista que o uso de tais polímeros se mostrou com média acima do valor previamente estabelecido, na maioria das vezes, foi determinado que cada material poderia ser usado por até cinco vezes. Após este período, os polímeros foram descartados, e os trabalhos eram retomados com outro PU sintetizado a partir da mesma formulação. Esta quantidade de reusos, embora igual ao sistema em batelada, se deve ao fato dos PU terem sido mantidos em água entre os seus usos, tendo em vista que os processos de inchamento e desinchamento podem reduzir o tempo de vida dos materiais devido as suas degradações, conforme mencionado anteriormente.

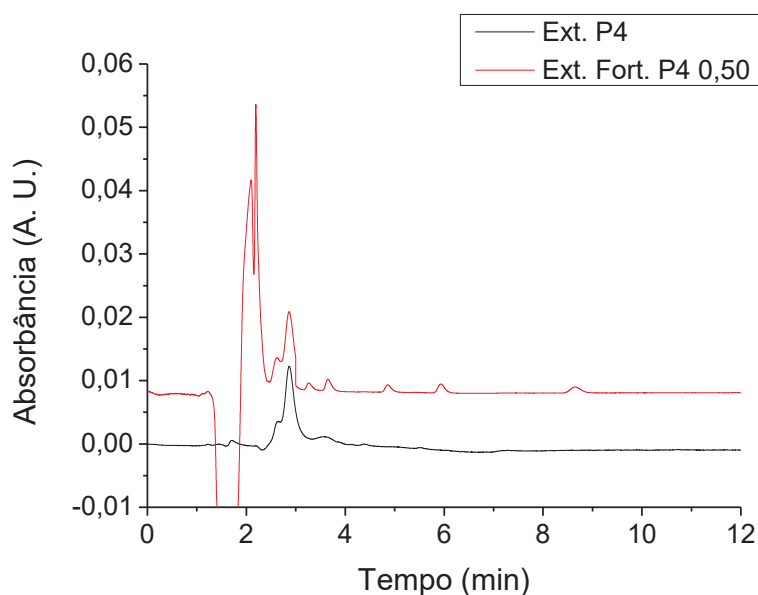
5.27 CONSTRUÇÃO DE CURVAS ANALÍTICAS APÓS A EXTRAÇÃO

Tendo em vista a avaliação dos processos de sorção e dessorção, novas curvas analíticas foram elaboradas. Para tal, foram empregadas amostras em branco e aquosas com concentrações iniciais dos analitos de 0,500; 0,750; 1,00; 2,00; 3,00 e 4,00 $\mu\text{g L}^{-1}$. As fases sorventes foram inicialmente condicionadas, e as amostras foram percoladas através dos materiais de acordo com as condições avaliadas e os analitos foram posteriormente eluídos com MeOH. Os extratos alcoólicos foram evaporados, ressolubilizados em água e filtrados em membrana de PTFE com porosidade de 0,45 μm .

Considerando que inicialmente foram empregados 250,0 mL de amostras aquosas e os volumes finais foram de 2,0 mL, além de uma eficiência hipotética de 100 % nas etapas de sorção e de dessorção dos analitos, pode ser estabelecido um aumento teórico na concentração dos analitos em uma ordem de 125 vezes, sendo considerado um Fator de Enriquecimento Teórico (EF_T). Entretanto este valor não é comumente alcançado, visto que a sorção e dessorção dos analitos não acontece com a eficiência mencionada, sendo obtido na prática, portanto, um Fator de Enriquecimento Real (EFR), menor que o EF_T , mas que representa de maneira real a eficiência do processo de extração.

Um exemplo de perfil cromatográfico obtido do extrato de P4 após a solubilização em água (Ext. P4) pode ser visto na FIGURA 49. Além disso, pode ser observado também um perfil do extrato em branco, ou seja, sem que houvesse adição das triazinas.

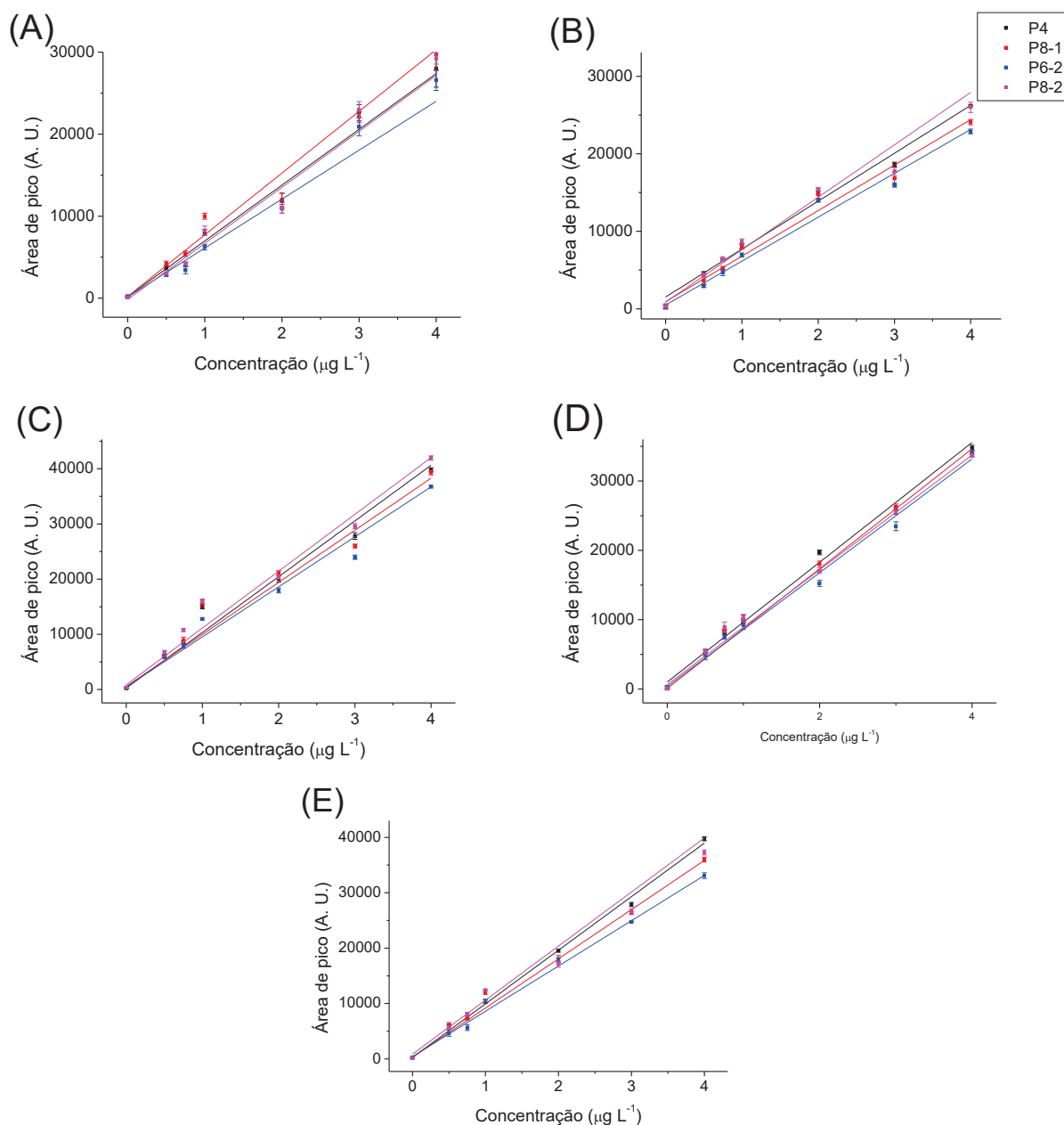
FIGURA 49. PERFIS CROMATOGRÁFICOS DO EXTRATO DE P4 (Ext. P4), E DO EXTRATO DE P4 FORTIFICADO COM A SOLUÇÃO PADRÃO (Ext. Fort. P4 0,50 $\mu\text{g L}^{-1}$).



FONTE: O autor (2023)

Sendo assim, foi possível visualizar, bem como integrar, cada um dos picos cromatográficos correspondentes aos compostos triazínicos utilizados neste estudo. Sendo assim, foram elaboradas curvas analíticas para cada uma das triazinas após serem extraídas pelos PU, correlacionando suas áreas de pico com as concentrações iniciais dos analitos. As curvas analíticas obtidas podem ser vistas na FIGURA 50.

FIGURA 50. CURVAS ANALÍTICAS OBTIDAS APÓS A EXTRAÇÃO DE DIA (A), DEA (B), SIM (C), ATZ (D) E AMT (E).



Condições: volume de amostra = 250 mL; vazão de amostra = 8,0 mL min⁻¹; pH inicial = 6,00; concentração de NaCl = 25,0 % (m v⁻¹); vazão de MeOH = 2,0 mL min⁻¹; volume de MeOH = 5,0 mL; N = 3.

FONTE: O autor (2023).

Pôde ser observado um aumento de áreas de picos após a extração em relação às áreas obtidas pelas determinações instrumentais. Isto seria esperado, visto que o procedimento de extração teve como objetivo possibilitar a determinação destes compostos em concentrações inferiores, conforme observado pelas curvas instrumentais na seção 5.1. Os

resultados obtidos a partir deste procedimento para cada um dos analitos (DIA, DEA, SIM, ATZ e AMT) constam nas TABELAS 14, 15, 16, 17 e 18, respectivamente. Os valores de EF_R foram calculados com base na razão entre os *slopes* das curvas obtidas com e sem o processo de extração, assim como os valores de LOD e LOQ foram obtidos a partir da razão dos valores de LOD e LOQ instrumentais pelo valor de EF_R , sendo este um procedimento utilizado na literatura (FORNIELES et al., 2016; KISZKIEL-TAUDUL, 2021; BEHBAHANI et al., 2022; MEHRABI e GHAEDI, 2023).

TABELA 14. PARÂMETROS DAS CURVAS ANALÍTICAS OBTIDAS APÓS O PROCEDIMENTO DE EXTRAÇÃO DE DIA.

Fase sólida	Faixa linear ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Equação das curvas obtidas	R^2	EF_R	LOD ($\mu\text{g L}^{-1}$)	LOQ ($\mu\text{g L}^{-1}$)
P4	0,50 – 4,00	$A_p = 6799c_{DIA} + 186$	0,9720	88	0,1	0,5
P8-1	0,50 – 4,00	$A_p = 7522c_{DIA} + 210$	0,9714	97	0,1	0,4
P6-2	0,50 – 4,00	$A_p = 5965c_{DIA} + 150$	0,9788	77	0,12	0,52
P8-2	0,50 – 4,00	$A_p = 6826c_{DIA} - 140$	0,9747	88	0,1	0,5

FONTE: O autor (2023).

TABELA 15. PARÂMETROS DAS CURVAS ANALÍTICAS OBTIDAS APÓS O PROCEDIMENTO DE EXTRAÇÃO DE DEA.

Fase sólida	Faixa linear ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Equação das curvas obtidas	R^2	EF_R	LOD ($\mu\text{g L}^{-1}$)	LOQ ($\mu\text{g L}^{-1}$)
P4	0,50 – 4,00	$A_p = 6180c_{DEA} + 1530$	0,9955	72	0,2	0,6
P8-1	0,50 – 4,00	$A_p = 5873c_{DEA} + 924$	0,9884	68	0,18	0,61
P6-2	0,50 – 4,00	$A_p = 5664c_{DEA} + 492$	0,9777	66	0,2	0,6
P8-2	0,50 – 4,00	$A_p = 6766c_{DEA} + 863$	0,9743	79	0,16	0,52

FONTE: O autor (2023).

TABELA 16. PARÂMETROS DAS CURVAS ANALÍTICAS OBTIDAS APÓS O PROCEDIMENTO DE EXTRAÇÃO DE SIM.

Fase sólida	Faixa linear ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Equação das curvas obtidas	R^2	EF_R	LOD ($\mu\text{g L}^{-1}$)	LOQ ($\mu\text{g L}^{-1}$)
P4	0,50 – 4,00	$A_p = 10093c_{SIM} + 264$	0,9864	93	0,22	0,74
P8-1	0,50 – 4,00	$A_p = 9435c_{SIM} + 552$	0,9829	87	0,2	0,8
P6-2	0,50 – 4,00	$A_p = 9059c_{SIM} + 492$	0,9863	84	0,24	0,82
P8-2	0,50 – 4,00	$A_p = 10288c_{SIM} + 867$	0,9785	95	0,2	0,7

FONTE: O autor (2023).

TABELA 17. PARÂMETROS DAS CURVAS ANALÍTICAS OBTIDAS APÓS O PROCEDIMENTO DE EXTRAÇÃO DE ATZ.

Fase sólida	Faixa linear ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Equação das curvas obtidas	R^2	EF_R	LOD ($\mu\text{g L}^{-1}$)	LOQ ($\mu\text{g L}^{-1}$)
P4	0,50 – 4,00	$A_p = 8634c_{ATZ} + 1022$	0,9933	83	0,2	0,8
P8-1	0,50 – 4,00	$A_p = 86420c_{ATZ} + 80$	0,9963	83	0,2	0,8
P6-2	0,50 – 4,00	$A_p = 8201c_{ATZ} + 385$	0,9952	79	0,2	0,8
P8-2	0,50 – 4,00	$A_p = 8275c_{ATZ} + 6512$	0,9977	80	0,23	0,78

FONTE: O autor (2023).

TABELA 18. PARÂMETROS DAS CURVAS ANALÍTICAS OBTIDAS APÓS O PROCEDIMENTO DE EXTRAÇÃO DE AMT.

Fase sólida	Faixa linear ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Equação das curvas obtidas	R^2	EF_R	LOD ($\mu\text{g L}^{-1}$)	LOQ ($\mu\text{g L}^{-1}$)
P4	0,50 – 4,00	$A_p = 95584c_{\text{AMT}} + 294$	0,9982	97	0,20	0,67
P8-1	0,50 – 4,00	$A_p = 8887c_{\text{AMT}} + 300$	0,9946	90	0,2	0,7
P6-2	0,50 – 4,00	$A_p = 8175c_{\text{AMT}} + 438$	0,9963	83	0,2	0,8
P8-2	0,50 – 4,00	$A_p = 9757c_{\text{AMT}} + 862$	0,9635	99	0,20	0,66

FONTE: O autor (2023).

Conforme pode ser observado nas TABELAS 14, 15, 16, 17 e 18, as curvas apresentaram uma boa linearidade na faixa de concentração utilizada nesta etapa do trabalho, com valores de R^2 entre 0,9635 e 0,9982. Estes valores são considerados satisfatórios para este trabalho, visto que são valores de coeficiente de determinação após um processo de extração empregando um material com uma superfície heterogênea, visto a disposição de grupos químicos distintos e uso para a extração simultânea de cinco compostos distintos.

Embora alguns valores de LOQ calculados possam se mostrar superiores ao primeiro ponto das curvas estabelecidas ($0,50 \mu\text{g L}^{-1}$), foi possível integrar os picos correspondentes a estes analitos (conforme observado na FIGURA 49), de maneira similar ao observado na obtenção da curva instrumental, apresentada na seção 5.1. O maior valor de RSD observado para tal ponto foi de 12,7 % (para DEA em P6-2), um valor aceitável para esta faixa de concentração (BRASIL, 2011), o que demonstra ser possível conduzir a quantificação dos analitos sob estas condições.

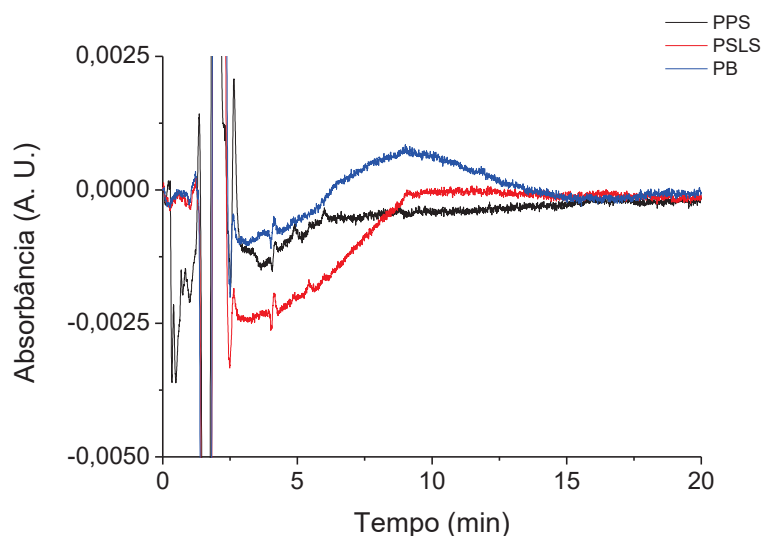
De forma geral, os valores de EF_R foram satisfatórios, entre 66 e 99, em especial considerando que o valor de EF_T é igual a 125. Isso permitiria quantificar os analitos aqui avaliados em concentrações inferiores a $1,0 \mu\text{g L}^{-1}$, o que é de particular importância para SIM e ATZ, que possuem valores de concentração máxima permitida contempladas pela legislação brasileira, de $2,0 \mu\text{g L}^{-1}$ (BRASIL, 2005). Dessa forma, pode-se inferir que o protocolo aqui estudado poderia ser aplicado para amostras de águas visando a quantificação dos analitos estudados.

5.28 APLICAÇÃO DO PROTOCOLO EM AMOSTRAS DE ÁGUAS NATURAIS, EXPERIMENTOS DE FORTIFICAÇÃO E COMPARAÇÃO COM A LITERATURA

Buscando detectar a presença das triazinas em amostras aquosas, foram coletadas três amostras de água natural, sendo duas coletas realizadas em Curitiba (PSL e PB), capital do estado do Paraná, e uma em Piraquara (PP), município pertencente à Região Metropolitana de Curitiba, conforme descrito na seção 4.21. Foram observados maiores valores de condutividade elétrica e pH para as amostras PSL e PB em relação à PP, o que pode ser devido à atividades antrópicas mais intensas na capital, que pode ser associada a uma maior concentração de poluentes orgânicos ou inorgânicos. Comumente, a presença destes compostos em águas pode levar a variações, como por exemplo, de propriedades como pH e condutividade elétrica, ou mesmo outras como turbidez, oxigênio dissolvido ou sólidos dissolvidos (MORRISON et al., 2001; SOUSA et al., 2014; INDRASARI et al., 2019).

As três amostras (PP, PSL e PB) foram inicialmente filtradas em papel filtro qualitativo comercial antes de executados os experimentos de extração. Adicionalmente, ainda antes de submetidas ao procedimento de extração, foram realizadas corridas cromatográficas com tempos de 20 minutos, com o objetivo de avaliar os perfis dos cromatogramas, conforme apresentado na FIGURA 51.

FIGURA 51. PERFIS CROMATOGRÁFICOS DAS AMOSTRAS EMPREGADAS NESTE TRABALHO.



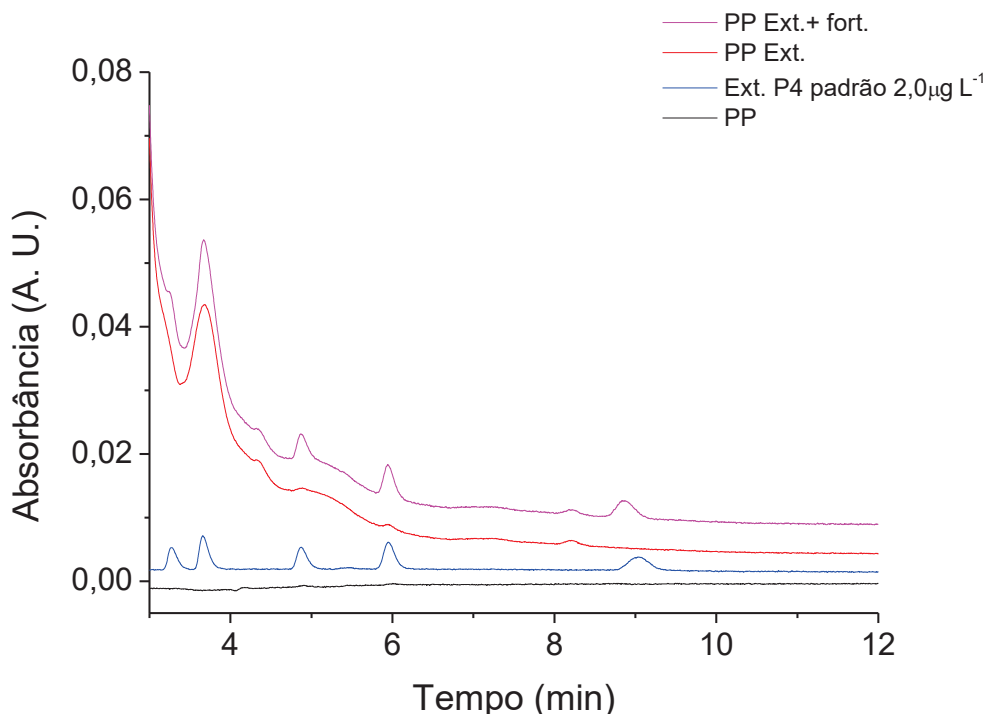
FONTE: O autor (2023).

Conforme pode ser observado na FIGURA 51, não foi possível verificar a presença dos analitos nas amostras coletadas, visto que, em caso de presença, encontram-se abaixo do

LOQ do método, sendo observado também a presença de ruídos. Além disso, visto a ausência de picos nos tempos mais elevados, optou-se por retornar as corridas ao tempo padrão de 12 minutos, e, nas etapas subsequentes, apresentar os cromatogramas apenas a partir do tempo de 3 minutos, visto que antes deste tempo não ocorre a eluição de nenhum dos analitos, bem como possibilita a visualização mais detalhada da região de interesse dos cromatogramas, visto a eliminação dos picos correspondentes ao volume morto.

Em seguida foi feita uma etapa de fortificação em três níveis de concentração distintos, conforme descrito na seção 4.21. Um exemplo referente aos extratos aquosos da amostra PP pode ser observado na FIGURA 52, que ilustra os cromatogramas da amostra aquosa filtrada (PP), bem como dos extratos em aquosos finais fortificados ou não (PP Ext. + fort e PP Ext., respectivamente) e de uma das soluções utilizada para a fortificação após o procedimento de extração com P4 (Ext. P4 padrão $2,0 \mu\text{g L}^{-1}$), que pode ser utilizado como referência para verificar os tR dos picos correspondentes aos analitos.

FIGURA 52. PERFIS CROMATOGRÁFICOS DA AMOSTRA PP FILTRADA (PP), DO PADRÃO DE $2,0 \mu\text{g L}^{-1}$, E DA FASE AQUOSA RESULTANTE DO PROCEDIMENTO DE EXTRAÇÃO SEM (PP Ext.) E COM FORTIFICAÇÃO (PP Ext. + Fort.).

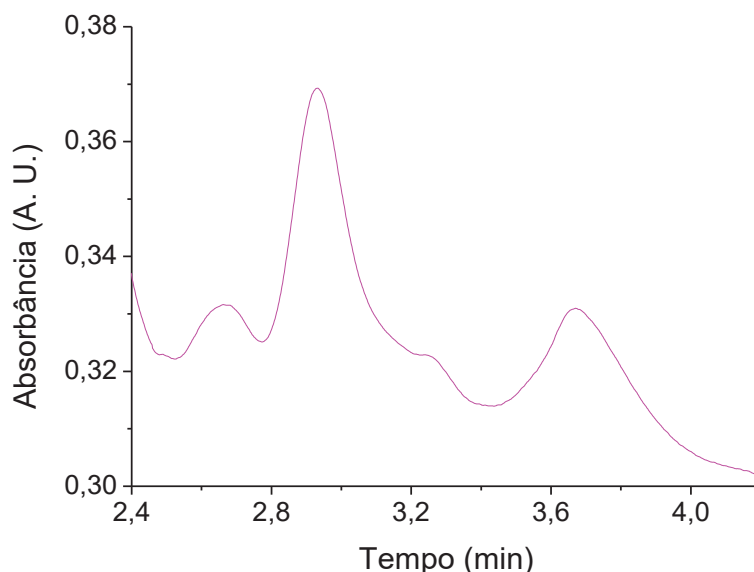


FONTE: O autor (2023).

Tendo em vista estes perfis, foi observado na FIGURA 52, correspondente aos cromatogramas referentes à amostra PP, que DIA e DEA coeluem com parte dos compostos

que estão sendo eliminados logo no começo da corrida cromatográfica, após o volume morto. Uma ampliação desta região pode ser vista na FIGURA 53.

FIGURA 53. AMPLIAÇÃO DA REGIÃO CORRESPONDENTE À FAIXA DE TEMPO DE CORRIDA COMPREENDIDA ENTRE 2,4 E 4,2 MINUTOS DO CROMATOGRAMA DO EXTRATO FORTIFICADO DE PP.



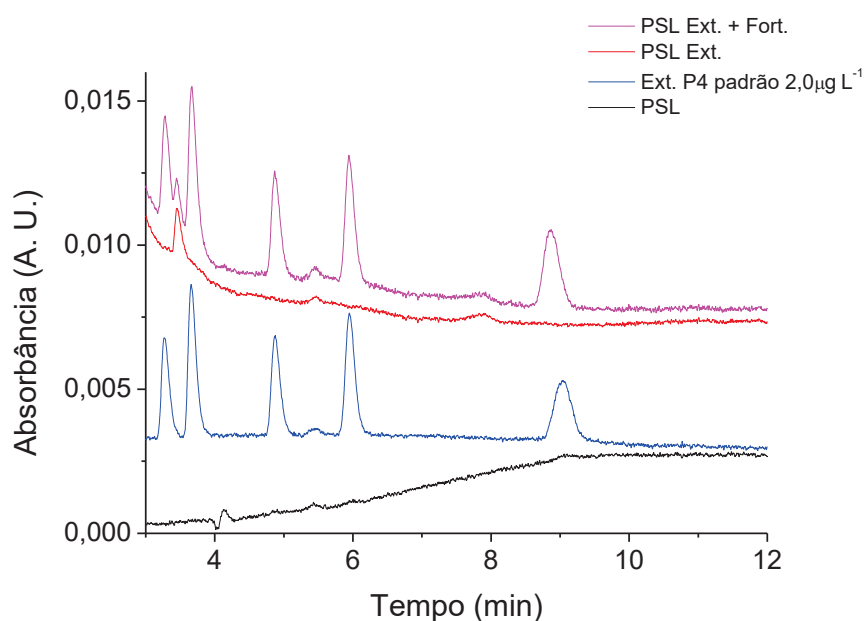
FONTE: O autor (2023).

O pico correspondente ao DIA sai em um trecho em que há a redução de uma banda de compostos, sendo impossível quantificar a área de seu pico de maneira apropriada; adicionalmente, o pico correspondente ao DEA se encontra presente em meio a um pico intenso que se inicia em 3,4 minutos e termina próximo de 4,00 minutos, não sendo possível integrá-lo. Apesar de inicialmente ser cogitado de que o pico centrado em 3,61 minutos pudesse ser o próprio DEA presente na amostra, sua largura em relação ao padrão apresenta uma grande diferença, bem como o pico, ao ser observado com maior ampliação na FIGURA 53, parece apresentar um “ombro” suave no seu lado direito, indicando que DEA está coeluído com outro (s) composto (s).

Além disso, outros picos foram observados ao longo dos cromatogramas dos extratos aquosos fortificados ou não, como o pico em 8,20 minutos, mas, por não se sobrepor a nenhum dos analitos, não foi considerado como interferente.

Na FIGURA 54, podem ser observados os perfis cromatográficos correspondentes à amostra PSL, de forma similar à amostra PP.

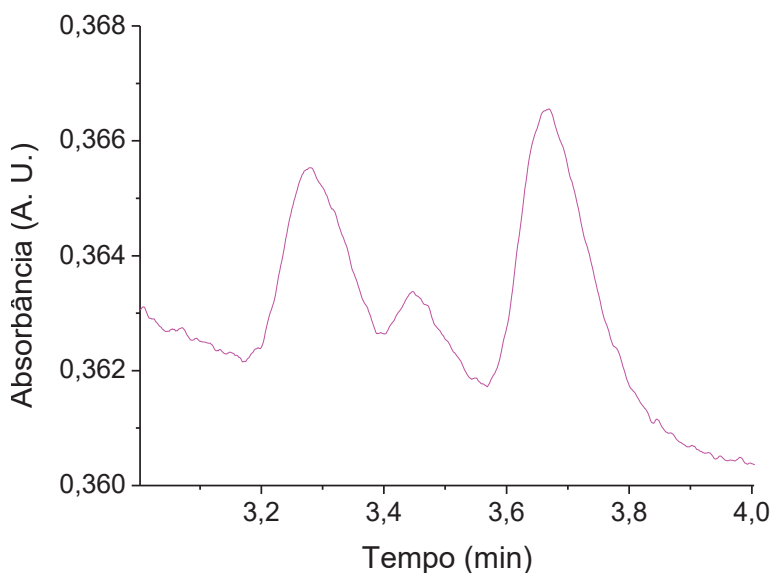
FIGURA 54. PERFIS CROMATOGRÁFICOS DA AMOSTRA PP FILTRADA (PSL), DO PADRÃO DE $2,0 \mu\text{g L}^{-1}$, E DA FASE AQUOSA RESULTANTE DO PROCEDIMENTO DE EXTRAÇÃO SEM (PSL Ext.) E COM FORTIFICAÇÃO (PSL Ext. + Fort.).



FONTE: O autor (2023).

No que diz respeito à amostra PSL, conforme representado na FIGURA 54, não foi observada a coeluição dos analitos juntamente a nenhum pico referente à amostra. Entretanto, um pico foi observado eluindo entre DIA e DEA logo no começo da corrida cromatográfica. Visando verificar a possível sobreposição dos picos, uma imagem correspondente à ampliação desta região do cromatograma pode ser observada na FIGURA 55.

FIGURA 55. AMPLIAÇÃO DA REGIÃO CORRESPONDENTE À FAIXA DE TEMPO DE CORRIDA COMPREENDIDA ENTRE 3,0 E 4,0 MINUTOS DO CROMATOGRAMA DO EXTRATO FORTIFICADO DE PSL.



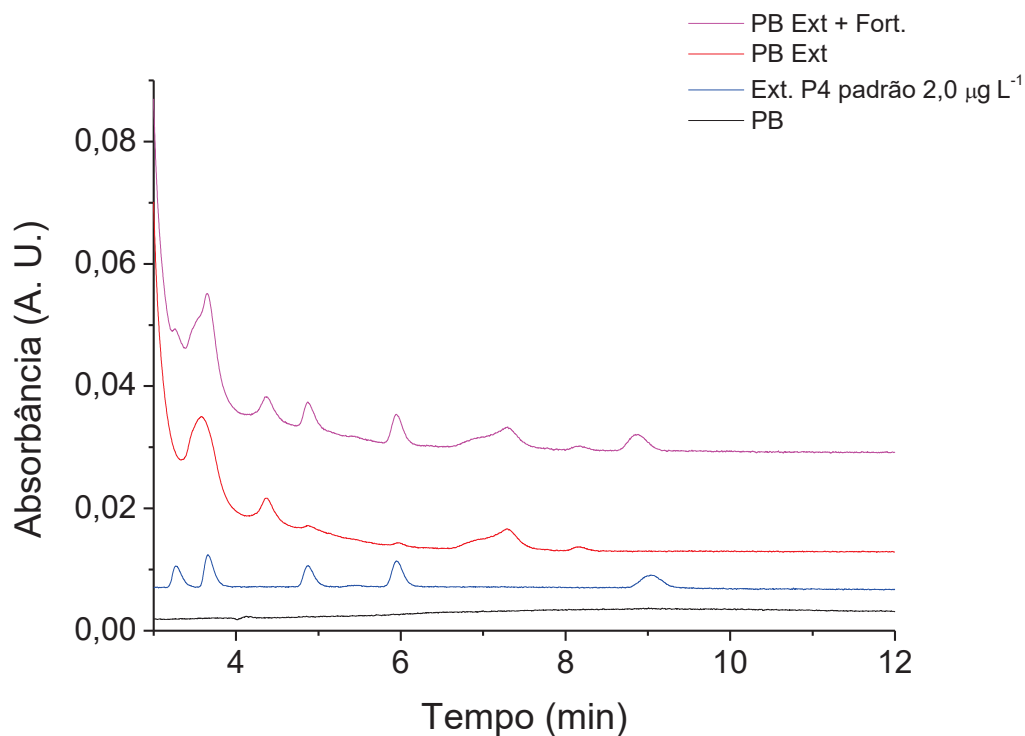
FONTE: O autor (2023).

Pode ser observado que o possível interferente apresentou um $t_R = 3,45$ minutos, entre os picos de DIA e DEA (correspondentes a $t_R = 3,28$ e $3,67$ minutos, respectivamente). O pico interferente apresentou uma sobreposição a ambos os picos, sendo mais visível em relação ao final do pico correspondente ao DIA, e apresentou um valor de $R_S = 0,92$ em relação ao DIA, e $R_S = 0,97$ em relação ao DEA, impossibilitando as integrações dos picos de maneira confiável.

No que concerne às demais regiões do cromatograma dos extratos aquosos, foram observados picos próximos a 2,45 e 2,54 minutos, logo após a passagem do volume morto. Entretanto, como estes picos não apresentam t_R próximos a quaisquer analitos, não foram considerados como interferentes neste protocolo.

De maneira análoga às amostras anteriores, é apresentado um conjunto de cromatogramas para a amostra PB, conforme FIGURA 56.

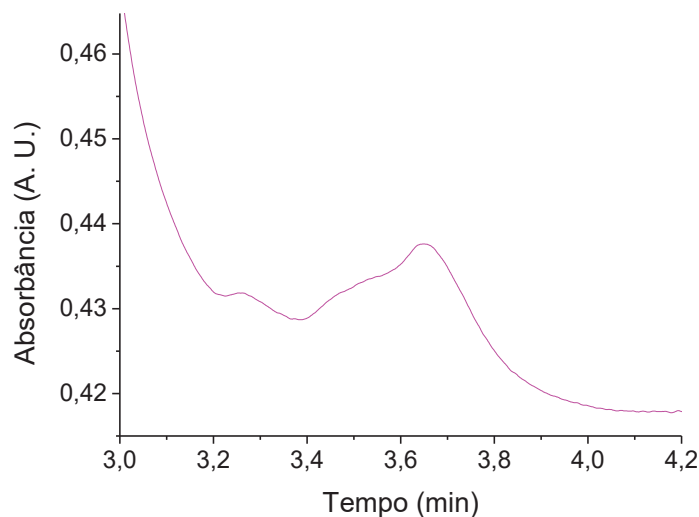
FIGURA 56. PERFIS CROMATOGRÁFICOS DA AMOSTRA PP FILTRADA (PB), DO PADRÃO DE $2,0 \mu\text{g L}^{-1}$, E DA FASE AQUOSA RESULTANTE DO PROCEDIMENTO DE EXTRAÇÃO SEM (PB Ext.) E COM FORTIFICAÇÃO (PB Ext. + Fort.).



FONTE: O autor (2023).

Nestes cromatogramas, pode ser observado, de maneira análoga à amostra PP, que houve a detecção dos picos de DIA e DEA em meio aos picos presentes no começo do cromatograma. Uma ampliação da parte inicial da corrida pode ser observada na FIGURA 57, com a finalidade de verificar a presença dos picos dos analitos em meio aos picos presentes já no extrato alcoólico da amostra PB.

FIGURA 57. AMPLIAÇÃO DA REGIÃO CORRESPONDENTE À FAIXA DE TEMPO DE CORRIDA COMPREENDIDA ENTRE 3,0 E 4,2 MINUTOS DO CROMATOGRAMA DO EXTRATO FORTIFICADO DE PB.



FONTE: O autor (2023).

Pode ser observado que o pico de DIA ($t_R = 3,26$ minutos) sai em meio a um vale presente entre um conjunto de picos. Por outro lado, o pico de DEA pode ser observado se sobrepondo a um pico em $t_R = 3,65$ minutos), impossibilitando a quantificação destes compostos por conta de efeitos da amostra. O mesmo tratamento em relação às amostras anteriores foi efetuado para estes picos, sendo integrados antes e após as fortificações, e calculada com base na diferença destes valores.

Em relação às determinações de DIA e DEA nas amostras, em um panorama total, seria necessário o desenvolvimento de um novo método cromatográfico, sob novas condições, empregando outras proporções, ou mesmo utilizando eluição por gradiente de concentração, de maneira a evitar efeitos de interferência de matriz sobre estes compostos, aumentando o t_R dos mesmos.

Além disso, a amostra PB apresentou outros picos ao longo dos seus cromatogramas de extrato com e sem fortificação próximos de $t_R = 4,33$ minutos e $t_R = 7,29$ minutos. Entretanto, de forma análoga à situação anterior, estes picos não foram considerados como interferentes.

Este tipo de comportamento para as fases sólidas se deve ao caráter polar dos PU, contendo em sua composição agrupamentos polares (éter, uretano e ureia) que permitem a interação com compostos polares, bem como sua sorção/extração. Além disso, não foi utilizada uma técnica para a síntese dos PU que pudesse lhes garantir um caráter mais seletivo, como a impressão molecular, e, portanto, estes materiais tendem a promover a sorção

dos analitos aqui estudados e de outros compostos que apresentarem afinidade pelas fases sorventes e que, porventura, possam estar presentes nas amostras.

Por fim, com a finalidade de verificar a exatidão e precisão dos compostos estudados, foram efetuados os experimentos de fortificação em três níveis de concentração distintos (1,00; 2,00 e 3,00 $\mu\text{g L}^{-1}$), correspondentes às regiões inferior, intermediária e superior das curvas analíticas elaboradas após os procedimentos de extração, sendo todos os valores acima dos valores de LOQ obtidos após a extração. A fim de avaliar estes parâmetros, foram levados em conta os valores médios e RSD, e comparadas as áreas de picos dos extratos aquosos fortificados com as áreas dos picos correspondentes aos padrões com concentração conhecida. Além disso, não foram efetuadas as fortificações com DIA e DEA para as amostras, pois, conforme discutido anteriormente, a determinação destes compostos não foi possível por conta de efeitos das amostras. Sendo assim, estes experimentos de recuperação foram efetuados utilizando as condições ótimas previamente determinadas e em triplicata, e os resultados podem ser observados nas TABELAS 19, 20 e 21.

TABELA 19. PARÂMETROS DE MÉDIA E RSD OBTIDOS PARA OS EXPERIMENTOS DE RECUPERAÇÃO PARA A AMOSTRA PP. CONCENTRAÇÃO INICIAL DOS ANALITOS DE 1,0; 2,0 E 3,0 $\mu\text{g L}^{-1}$. $N = 3$.

Fase sólida	Analito	Recuperação (Percentual de recuperação) RSD (%)		
		1,0 $\mu\text{g L}^{-1}$	2,0 $\mu\text{g L}^{-1}$	3,0 $\mu\text{g L}^{-1}$
P4	SIM	1,06	1,84	2,96
		(106,0)	(92,0)	(98,7)
		3,10	1,72	1,26
	ATZ	0,93	2,13	2,74
		(93,0)	(106,5)	(91,3)
		2,73	4,88	2,91
	AMT	0,92	2,02	2,79
		(92,0)	(101,0)	(93,0)
		2,99	1,99	1,26
P8-1	SIM	0,94	2,08	2,88
		(94,0)	(104,0)	(96,0)
		1,21	2,00	0,92
	ATZ	0,89	1,99	3,12
		(89,0)	(99,5)	(104,0)
		2,26	3,22	3,03
	AMT	0,89	2,14	3,22
		(89,0)	(107,0)	(107,3)
		1,28	4,13	2,42
P6-2	SIM	0,88	1,92	2,74
		(88,0)	(96,0)	(91,3)
		4,81	3,71	3,26
	ATZ	1,00	1,88	3,08
		(100,0)	(94,0)	(102,7)
		2,98	2,71	3,77
	AMT	0,92	2,12	2,97
		(92,0)	(106,0)	(99,0)
		1,28	1,55	1,11
P8-2	SIM	0,93	1,86	3,03
		(93,0)	(93,0)	(101,0)
		4,18	0,99	2,21
	ATZ	0,95	2,12	2,88
		(95,0)	(106,0)	(96,0)
		0,94	3,16	4,18
	AMT	0,91	1,79	2,92
		(91,0)	(89,5)	(97,3)
		1,23	5,10	2,52

FONTE: O autor (2023).

TABELA 20. PARÂMETROS DE MÉDIA E RSD OBTIDOS PARA OS EXPERIMENTOS DE RECUPERAÇÃO PARA A AMOSTRA PSL. CONCENTRAÇÃO INICIAL DOS ANALITOS DE 1,0; 2,0 E 3,0 $\mu\text{g L}^{-1}$. $N = 3$.

Fase sólida	Analito	Recuperação (Percentual de recuperação) RSD (%)		
		1,0 $\mu\text{g L}^{-1}$	2,0 $\mu\text{g L}^{-1}$	3,0 $\mu\text{g L}^{-1}$
P4	SIM	0,89	1,77	3,10
		(89,0)	(88,5)	(103,3)
		5,18	6,62	5,33
	ATZ	0,94	2,12	2,98
		(94,0)	(106,0)	(99,3)
		2,67	3,27	2,74
	AMT	0,85	2,06	2,78
		(85,0)	(103,0)	(92,7)
		4,83	4,22	6,13
P8-1	SIM	0,88	1,72	3,24
		(88,0)	(86,0)	(108,0)
		2,00	4,55	6,44
	ATZ	0,85	2,17	3,15
		(85,0)	(108,5)	(105,0)
		6,74	5,29	5,72
	AMT	0,98	1,88	2,75
		(98,0)	(94,0)	(91,7)
		6,93	3,51	4,68
P6-2	SIM	0,99	2,07	2,86
		(99,0)	(103,5)	(95,3)
		3,65	3,18	3,95
	ATZ	1,06	1,99	3,21
		(106,0)	(99,5)	(107,0)
		5,15	3,84	7,26
	AMT	0,86	1,66	3,06
		(86,0)	(83,0)	(102,0)
		8,45	5,81	4,33
P8-2	SIM	1,00	2,12	3,23
		(100,0)	(106,0)	(107,7)
		6,15	3,19	8,37
	ATZ	1,05	1,92	2,99
		(105,0)	(96,0)	(99,7)
		7,17	5,63	3,77
	AMT	1,08	2,10	3,22
		(108,0)	(105,0)	(107,3)
		6,82	5,66	7,32

FONTE: O autor (2023)

TABELA 21. PARÂMETROS DE MÉDIA E RSD OBTIDOS PARA OS EXPERIMENTOS DE RECUPERAÇÃO PARA A AMOSTRA PB. CONCENTRAÇÃO INICIAL DOS ANALITOS DE 1,0; 2,0 E 3,0 $\mu\text{g L}^{-1}$. $N = 3$.

Fase sólida	Analito	Recuperação (Percentual de recuperação)		
		RSD (%)		
		1,0 $\mu\text{g L}^{-1}$	2,0 $\mu\text{g L}^{-1}$	3,0 $\mu\text{g L}^{-1}$
P4	SIM	0,80	2,14	2,76
		(82,0)	(107,0)	(92,0)
		6,24	5,33	6,98
	ATZ	0,81	2,00	3,13
		(81,0)	(100,0)	(104,3)
		3,67	4,71	2,87
	AMT	0,83	2,11	2,69
		(83,0)	(105,5)	(89,7)
		1,98	4,62	9,57
P8-1	SIM	1,04	2,10	2,88
		(104,0)	(105,0)	(96,0)
		2,76	1,95	6,55
	ATZ	0,91	1,98	2,67
		(91,0)	(99,0)	(89,0)
		5,32	1,38	3,02
	AMT	0,86	1,92	2,81
		(86,0)	(96,0)	(93,7)
		7,18	1,98	3,16
P6-2	SIM	1,00	1,78	2,79
		(100,0)	(89,0)	(93,0)
		7,34	8,16	5,28
	ATZ	1,09	1,86	2,92
		(109,0)	(93,0)	(97,3)
		4,77	3,13	3,89
	AMT	0,91	1,89	3,13
		(91,0)	(94,5)	(104,3)
		5,34	7,15	4,51
P8-2	SIM	0,95	1,99	2,83
		(95,0)	(99,5)	(94,3)
		3,54	4,66	3,02
	ATZ	0,87	1,99	2,78
		(87,0)	(99,5)	(92,7)
		9,13	3,16	2,90
	AMT	1,05	2,12	3,28
		(105,0)	(106,0)	(109,3)
		8,66	9,48	8,15

FONTE: O autor (2023).

Com base nos resultados obtidos, pode-se considerar que seria possível atender aos parâmetros estabelecidos pela legislação brasileira. Foram obtidos valores de recuperação aceitáveis, variando na maioria dos casos entre 80 e 110 % (exceto nos casos dos polímeros P4 e P6-2 em contato com a amostra PB, com concentração inicial de triazinas igual a 0,75 $\mu\text{g L}^{-1}$, cujas recuperações foram da ordem de 78 e 75 %, respectivamente), que são aceitáveis de acordo com o estabelecido, sendo recuperações de 50 – 120 % (quando a concentração é menor que 1,0 $\mu\text{g L}^{-1}$) e 70 – 110 % (quando superior a esta mesma concentração e abaixo de

10,0 $\mu\text{g L}^{-1}$), sendo considerado, portanto, com exatidão apropriada (BRASIL, 2011; COLEONE et al., 2017).

Para os valores de RSD, os valores também estão de acordo com o estabelecido, visto que, mesmo o maior RSD obtido nesta etapa sendo igual a 18,37 % (P6-2 em contato com a amostra PB, com concentração inicial de triazinas igual a 0,75 $\mu\text{g L}^{-1}$), este valor se encontra em conformidade com os valores estipulados, que devem ser inferiores a 30 ou 35 % (quando as concentrações empregadas foram abaixo e acima de 1,0 $\mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente) e, portanto, o método se mostrou preciso para o que foi proposto (BRASIL, 2011; COLEONE et al., 2017).

Além disso, foi feito um levantamento bibliográfico, com a finalidade de comparar os resultados obtidos neste trabalho com outros já relatados na literatura, conforme apresentado no QUADRO 4.

QUADRO 4. RESULTADOS RECENTES DE PUBLICAÇÕES ENCONTRADAS NA LITERATURA CIENTÍFICA SOBRE SISTEMAS DIRECIONADOS PARA A EXTRAÇÃO DE TRIAZINAS POR EXTRAÇÃO EM FASE SÓLIDA.

Analitos	Fase sólida	Técnica de extração/quantificação	Matriz	REF	Recuperação (%)	Volume de amostra (mL)	Volume de solvente (mL)	LOD (ng L ⁻¹)	RSD (%)	Referência
PRP, CIA, PRM, SIM	Material carbonáceo magnético	MSPE/LC-UV	Água e suco de melão	300-340	95 - 108	20	0,4	100,0 - 300	10,1	MOUSAVI et al., 2023.
SIM, ATZ, TBZ, AMT, PRP	Oasis HLB®	SPE/LC-DAD	Água e lodo líquido	NM***	107 - 111	100	NM***	66,8 – 1160,0	18	KUNENE e MAHLAMBI, 2019.
ATZ, PRP, SIM, AMT, PRO e SMT	OH-MON*	SPE/LC-MS-MS	Águas residuais, subterrâneas e sucos de frutas	200	99,8 - 114,7	100	6	30 - 210	11,6	LIU et al., 2022
SIM, ATN, ATZ, TBM, PRO e TBZ	MIP**	MIMD/LC-DAD	Águas de reservatório e água residual de planta de tratamento de esgoto	108-183	83,1 - 11	35	0,09	0,25 – 0,64	10,4	LUO et al., 2023
SIM, ATZ, MET, ALA, PRO, MEO e CIA	Cromabond C18	RDSE/GC-MS	Água de rio	NM***	70,1 – 119,9	25	2,0	32,0 – 219	6,34	VELASCO et al., 2021
ATZ, SIM, PRP, PRO, e TBZ	Sol-gel zwitteriônico	FPSE/LC-DAD	Sucos de frutas	36,7-51,8	90,3 – 106,4	10	1	150	8,8	MANOUI et al., 2022a
ATZ, CIA, PRP, TBZ, PRO e TBT	Membrana de sol-gel	MI-FPSE/LC-DAD	Infusões de ervas	34,1-49,5	84,4 - 110	20	1	300	8,5	MANOUI et al., 2022b
DEA, DIA, SIM, ATZ, AMT	PU	SPE/LC-DAD	Águas de rios e lagos	66 - 99	87 - 114	250	5,0	120,0 – 240,0	12,7	Este trabalho

* OH-MON = *Networks* Orgânicos Mesoporosos Enriquecidos com Grupos Hidroxila; ** MIP = Polímero de Impressão Molecular; ***NM = não mencionado pelo autor; MIMD = Dispositivo de Microextração Multicanal *In-Tip*; RDSE = Extração Sortiva em Disco Rotativo; FPSE = Extração Sortiva em Fase Têxtil; MI-FPSE = Extração Sortiva em Fase Têxtil Magnética Integrada; ALA = alacloro; ATN = atraton; CIA = cianazina; MEO = metolacolor; MET = metilbuzina; PRM = prometon; PRO = prometrina; PRP = propazina; SMT = simetrina; TBT = terbutrina; TBM = terbumeton; TBZ = terbutilazina.

FONTE: O autor (2023).

Tendo em vista o presente levantamento bibliográfico acerca do uso de sistemas de extração, diversos trabalhos que visam a quantificação de triazinas em diversas matrizes podem ser encontrados na literatura científica. Estes trabalhos se valem de diversas técnicas de extração, bem como diversos detectores, que, em conjunto, proporcionam uma variedade de parâmetros distintos para estes sistemas, entre os quais o LOD merece ser mencionado, visto servir como parâmetro para a detectabilidade dos compostos.

Vários valores de LOD podem ser encontrados na literatura, que podem variar de $\mu\text{g L}^{-1}$ a $\mu\text{g L}^{-1}$, e alguns exemplos podem ser observados no QUADRO 4. Este trabalho, em comparação aos demais, se encaixa entre os valores mínimo e máximo contemplados no estudo comparativo. Porém, vale lembrar o desafio que é a sorção e, consequentemente, a extração de compostos orgânicos polares da fase aquosa, e o presente estudo possibilita uma nova estratégia para a quantificação das triazinas em concentrações em faixas inferiores a $\mu\text{g L}^{-1}$, empregando uma síntese relativamente simples de ser executada, bem como o processo de SPE.

5.29 CUSTO DE PRODUÇÃO DOS PU

Através de levantamento de custo, foi determinado o custo de produção de cada um dos PU utilizados neste trabalho. O QUADRO 5 apresenta os valores correspondentes a cada um dos componentes utilizados na síntese dos materiais, com base em valores obtidos no início de 2023.

QUADRO 5. VALORES E PREÇOS DOS PRECURSORES E MATERIAIS UTILIZADOS NAS SÍNTESES DOS PU EMPREGADOS NESTE TRABALHO.

Precursor	Valor (R\$)	Quantidade	Marca
MDI	2306,00	5 kg	Sigma Aldrich
PEG 400	125,70	1 L	Synth
Octanoato de estanho	1694,00	1 L	Sigma Aldrich
Óleo de silicone	2425,00	1 L	Sigma Aldrich
DEG	77,76	1 L	Synth
GLY	1007,00	2 L	Sigma Aldrich
Água ultrapura	4,00	5 L	Safe Lab
Espátula de madeira	33,80	1000 unidades	Theoto
Copo plástico descartável	4,73	100 unidades	Orleplast

FONTE: O autor (2023).

Desta forma, levando-se em consideração os valores de cada um dos precursores, bem como suas respectivas quantidades (conforme observado nas TABELAS 1 e 2), foi constatado que as formulações utilizadas na etapa de síntese, conforme descrito na seção 4.3, tem custos de aproximadamente R\$ 6,41 (P4), R\$ 6,57 (P8-1) e R\$7,46 (P6-2 e P8-2) por síntese (de acordo com os procedimentos relatados para a produção nos copos plásticos, na seção 4.3), sendo que, destes valores, cerca de R\$ 0,08 se devem ao uso de uma espátula de madeira e um copo plástico descartável. Outros pontos positivos ainda podem ser ressaltados. Um deles é a quantidade de PU produzida, que permite que, a partir de uma única síntese, possam ser obtidos diversos cortes de 0,50 g. Além disso, a possibilidade de reuso é outra vantagem, de maneira que estes materiais podem ser obtidos a um custo baixo e ser empregados em diversos processos de sorção ou extração das triazinas contempladas neste estudo.

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS E CONCLUSÕES

Diversos resultados foram obtidos neste trabalho, tanto no que concerne aos processos de sorção e extração quanto à caracterização dos PU. No que diz respeito à caracterização das espumas, foi realizado o DSC, que permitiu verificar as variações estruturais dos polímeros em uma faixa de temperatura que variou de -80 a 250 °C. Esta técnica revelou que, dentro da faixa estudada, ocorreu apenas a transição vítrea dos materiais, o que denota uma mudança do estado vítreo para o estado borrachoso, conferindo-lhes, portanto, uma característica mais flexível em temperaturas superiores a T_g .

Além disso, as análises por FTIR permitiram verificar a presença dos grupos uretano e/ou ureia em meio aos diversos PU sintetizados, além de grupos éteres e aromáticos dissustituídos, decorrentes do uso de poliol de poliéteres e um isocianato aromático nas sínteses dos mesmos. As análises por microscopia óptica, por sua vez, permitiram verificar o inchamento dos PU, bem como o aumento das cavidades presentes nos mesmos, de maneira a favorecer o contato com fases aquosas e MeOH, pertinentes às etapas de sorção e dessorção, respectivamente.

Em relação às etapas de sorção, os principais parâmetros foram avaliados. Em um primeiro momento a otimização de pH revelou que um valor mais apropriado desta variável seria próximo a 6,00, visto que permitiu interações mais favoráveis entre os analitos e as fases sorventes; em um segundo momento, constatou-se que um fator de suma importância para o processo sortivo é a adição de NaCl ao meio, que, quando empregado em concentração de 25,0% ($m\ v^{-1}$), se mostrou bastante favorável para a sorção das triazinas.

As curvas de sorção das triazinas também foram obtidas, que seguiram, de forma geral, o modelo proposto por Freundlich, devido ao aspecto heterogêneo de suas superfícies que decorre da síntese e estruturação dos próprios polímeros, que são aspectos importantes para promover diversas formas de interação com os analitos. Além disso, foram obtidos valores de $1/n$ entre 0 e 1, o que indica um processo de sorção favorável das triazinas quando empregados os PU como fases sorventes.

Após estas etapas, o direcionamento do trabalho se voltou para o desenvolvimento de colunas de SPE, que demonstrou ser uma ferramenta promissora para extrair as triazinas do meio aquoso, e que após a etapa de determinação dos melhores parâmetros de extração como vazão de amostra e volume de amostra aquosa e o emprego de MeOH como eluente, possibilitaram a quantificação dos analitos em concentrações inferiores a $1,0\ \mu g\ L^{-1}$. Para avaliar a aplicação destes dispositivos de SPE, os protocolos analíticos foram aplicados em

amostras de águas naturais, e, de acordo com os resultados, pôde ser constatada a adequabilidade do método para determinar as concentrações de SIM, ATZ e AMT presentes em matrizes aquosas ambientais, embora os PU não possuam características que atendam seletividade na extração de compostos presentes nas águas.

Sendo assim, o uso de PU se mostrou uma ferramenta promissora para a extração das triazinas empregadas neste estudo, principalmente visto o desafio que é a remoção de compostos orgânicos polares de matrizes aquosas. Os materiais se mostraram eficientes nos processos de sorção e extração, com sorções elevadas mesmo que empregadas concentrações elevadas de triazinas ($250 \mu\text{g L}^{-1}$). Quanto ao processo de extração, todos se mostraram eficientes, com menor destaque para o P6-2, que, embora tenha se mostrado uma boa fase extratora, apresentou EF_R inferior aos demais materiais.

No presente estudo, o uso de outros métodos cromatográficos para a quantificação de DIA, DEA, SIM, ATZ e AMT poderia ter sido útil para contornar o efeito de matriz sobre as determinações de DIA e DEA nas amostras ambientais, como por exemplo o uso de uma eluição do tipo gradiente, que poderia aumentar os t_R dos analitos e, conseqüentemente, possibilitar a separação destes compostos e permitir o processo de quantificação de maneira mais apropriada.

Espera-se que este conhecimento possa ser empregado em outras situações, como a extração de outras triazinas ou mesmo outros compostos, e que estimule o estudo e desenvolvimento de fases sorventes poliméricas alternativas às tradicionais, como PU com outras formulações, para as mais diversas técnicas de extração. Além disso, novos estudos devem ser estimulados, visando aplicações dos PU nas áreas de química analítica e ambiental, como na sorção e/ou extração de diversos compostos, incluindo pesticidas e outros CEC, visando o monitoramento em matrizes ambientais.

7 REFERÊNCIAS

- AHMED, F.; TSCHARKE, B.; O'BRIEN, J. W.; THOMPSON, J.; ZHENG, Q.; MUELLER, J. F.; THOMAS, K. V. Quantification of selected analgesics and their metabolites in influent wastewater by liquid chromatography tandem mass spectrometry. **Talanta**, 234, 2021, 122627.
- AKINDOYO, J. O.; BEG, M. D. H.; GHAZALI, S.; ISLAM, M. R.; JEYARATNAM, N.; YUVARAJ, A. R. Polyurethane types, synthesis and applications - a review. **RSC Adv.**, 6, p. 114453-114482, 2016.
- ALAM, M. F.; BEGUM, Z. A.; FURUSHO, Y.; HASEGAWA, H.; RAHMAN, I. M. M. Selective separation of radionuclides from environmental matrices using proprietary solid-phase extraction systems: A review. **Microchem. J.**, 181, 2022, 107637.
- ALCUDIA-LEÓN, M. C.; LUCENA, R.; CÁRDENAS, S.; VALCÁRCEL, M. Dispersive solid phase extraction for in-sorbent surface attenuated total reflection infrared detection. **Anal. Chem.**, 81, p. 1184-1190, 2009.
- ALEXANDRIDOU, A.; MOUSKEFTARA, T.; RAIKOS, N.; GIKA, H. G. GC-MS analysis of underivatized new psychoactive substances in whole blood and urine. **J. Chromatogr. B**, 1156, 2020, 122308.
- ALI, N. F. M.; SAJID, M.; HALIM, W. I. T. A.; MOHAMED, A. H.; ZAIN, N. N. M.; KAMARUZAMAN, S.; HANAPI, N. S. M.; IBRAHIM, W. N. W.; YAHAYA, N. Recent advances in solid phase extraction methods for the determination of bisphenol A and its analogues in environmental matrices: An updated review. **Microchem. J.**, 184, 2023, 108158.
- ALIPOORI, S.; ROUHI, H.; LINN, E.; STUMPFL, H.; MOKARIZADEH, H.; ESFAHANI, M. R.; KOH, A.; WEINMANN, S. T.; WUJCIK, E. K. Polymer-based devices and remediation strategies for emerging contaminants in water. **Appl. Pol. Mater.**, 3, p. 549-577, 2021.
- ALLAN, D.; DALY, J. H.; LIGGAT, J. J. Oxidative and non-oxidative degradation of a TDI-based polyurethane foam: Volatile product and condensed phase characterisation by FTIR and solid state ^{13}C NMR spectroscopy. **Polym. Degradation Stab.**, 161, p. 57-73, 2019.
- ALMEIDA, M. L. B.; AYRES, E.; MOURA, F. C. C.; ORÉFICE, R. L. Polyurethane foams containing residues of petroleum industry catalysts as recoverable pH-sensitive sorbents for aqueous pesticides. **J. Hazard. Mater.**, 346, p. 285-295, 2018.
- ALSOHAIMI, I. H.; EL-AASSAR, M. R.; ELZAIN, A. A.; ALSHAMMARI, M. S.; ALI, A. S. M. Development of activated carbon-impregnated alginate* β -cyclodextrin/gelatin beads for highly performance sorption of 2,4-dichlorophenol from wastewater. **J. Mater. Res. Technol.**, 9, 3, p. 5144-5153, 2020.

ALVAREZ-MARTIN, A. e KAVICH, G. SPME-GC – MS for the off-gassing analysis of a complex museum object. **Microchem. J.**, 167, 2021, 106276.

AL-GHOUTI, M. A.; DA'ANA, D. A. Guidelines for the use and interpretation of adsorption isotherm models: A review. **J. Hazard. Mater.**, 393, 2020, 122383.

AL-MOAMERI, H. H.; NABHAN, B. J.; SALIH, T. W. M.; ABDULREHMAN, M. A. Impact of blowing agent-blends on polyurethane foams thermal and mechanical properties. **AIP Conference Proceedings**, 2213, 2020, 020177.

AL-MOAMERI, H. H.; ZHAO, Y.; GHOREISHI, R.; SUPPERS, G. J. S. Simulation silicon surfactant rule on polyurethane foaming reactions. **Iran. J. Chem. Chem. Eng.**, 40, 4, p. 1256-1268, 2021.

AMAIS, R. S.; ROCHA, F. R. P.; NÓBREGA, J. A. Sinais de fundo em análise instrumental: uma discussão essencial em cursos de graduação. **Quim. Nova**, 40, 2, p. 228-237, 2017.

AMORIM, F. V.; PADILHA, R. J. R.; VINHAS, G. M.; LUIZ, M. R.; de SOUZA, N. C.; de ALMEIDA, Y. M. B. Development of hydrophobic polyurethane/castor oil biocomposites with agroindustrial residues for sorption of oils and organic solvents. **J. Col. Interface Sci.**, 581, p. 442-454, 2021.

ANVISA. **Consulta Pública nº 129**, de 12 de fevereiro de 2016.

ANZHELA, S.; MARINA, B.; VALENTINA, C.; ALFIYA, G.; ANASTASIYA, T.; ELENA, K. The impact of polymers' supramolecular structure on water vapour sorption and drug release from films on the basis of some polysaccharide. **J. Drug Deliv. Sci. Technol.**, 63, 2021, 102560.

ARIS, N. A.; IDRUS, N. F. M.; YIAN, L. N.; IDHAM, Z.; RUSLAN, M. S. H.; YUNUS, M. A. C. The effect of fluid flow rate and extraction time in supercritical carbon dioxide. **J. Adv. Res. Appl. Sci. Eng. Technol.**, 16, 1, p. 26-34, 2019.

AZZOUZ, A.; KAILASA, S. K.; LEE, S. S.; RASCÓN, A. J.; BALLESTEROS, E.; ZHANG, M.; KIM, K.-H. Review of nanomaterials as sorbents in solid-phase extraction for environmental samples. **Trends Anal. Chem.**, 108, p. 349-369, 2018.

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

BADAWY, M. E. I.; EL-NOUBY, M. A. M.; MAREI, A. E.-S. M. Development of a Solid-Phase Extraction (SPE) cartridge based on chitosan-metal oxide nanoparticles (Ch-MO nps) for extraction of pesticides from water and determination by HPLC. **Int. J. Anal. Chem.**, 2018, 2018, 3640691.

BADEA, S.-L.; LUNDSTEDT, S.; LILJELIND, P.; TYSKLIND, M. The influence of soil composition on the leachability of selected hydrophobic organic compounds (HOCs) from soils using a batch leaching test. **J. Hazard. Mater.**, 254-255, p. 26-35, 2013.

BADRI, K. B. H.; SIEN, W. C.; SHAHROM, M. S. B. R.; HAO, L. C.; BADERULIKSAN, N. Y. B.; NORZALI, N. R.'a. A. FTIR spectroscopy analysis of the prepolymerization of Palm-based polyurethane. **Solid State Sci. Technol.**, 18, 2, p. 1-8, 2010.

BAEK, S. H. e KIM, J. H. Polyurethane composite foams including silicone-acrylic particles for enhanced sound absorption via increased damping and frictions of sound waves. **Compos. Sci. Technol.**, 198, 2020, 108325.

BAGLIONI, M.; SEKINE, F. H.; OGURA, T.; CHEN, S.-H.; BAGLIONI, P. Nanostructured fluids for polymeric coatings removal: Surfactants affect the polymer glass transition temperature. **J. Colloid Interface Sci.**, 606, p. 124-134, 2022.

BAI, S.; ZHU, S.; JIN, C.; SUN, Z.; WANG, L.; WEN, Q.; MA, F. Sorption mechanisms of antibiotic sulfamethazine (SMT) on magnetite-coated biochar: pH-dependence and redox transformation. **Chemosphere**, 268, 2021, 128805.

BAROLA, C.; MORETTI, S.; GIUSEPPONNI, D; PAOLETTI, F.; SALUTI, G.; CRUCIANI, G.; BRAMBILLA, G.; GALARINI, R. A liquid chromatography-high resolution mass spectrometry method for the determination of thirty-three per- and polyfluoroalkyl substances in animal liver. **J. Chromatogr. A**, 1628, 2020, 461442.

BARROSO-SOLARES, S.; MERILLAS, B.; CIMAVILLA-ROMÁN, P.; RODRIGUEZ-PEREZ, M. A.; PINTO, J. Enhanced nitrates-polluted water remediation by polyurethane/sepiolite cellular nanocomposites. **J. Clean. Prod.**, 254, 2020, 120038.

BASHAMMAKH, A. S. The retention profile of phosphate ions in aqueous media onto ion pairing immobilized polyurethane foam: Kinetics, sorption and chromatographic separation. **J. Mol. Liq.**, 220, p. 426-431, 2016.

BASKO, A. V.; POCHIVALOV, K. V.; CHALYKH, T. I.; SHANDRYUK, G. A.; EZHOV, A. A.; ARTEMOV, V. V.; KUDRYAVTSEV, Y. V. Combining optical microscopy, turbidimetry, and DSC to study structural transformations in the mixtures of semicrystalline polymers with low-molar- mass crystallizable substances. **Thermochim. Acta**, 690, 2020, 178671.

BASSOI, L. J. e GUAZELLI, M. R. Controle Ambiental da Água. In: PHILIPPI Jr., A.; ROMÉRO, M. A.; BRUNA, G. C. (Org). **Curso de Gestão Ambiental**. Barueri: Manole, p. 53-99, 2004.

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

BEHBAHANI, M.; RABIEE, G.; BAGHERI, S.; AMINI, M. M. Ultrasonic-assisted d- μ -SPE based on amine-functionalized KCC-1 for trace detection of lead and cadmium ion by GFAAS. **Microchem. J.**, 183, 2022, 107951.

BELHÁČOVÁ-MINAŘIKOVÁ, M.; SMEDES, F.; RUSINA, T. P.; VRANA, B. Application of equilibrium passive sampling to profile pore water and accessible concentrations of hydrophobic organic contaminants in Danube sediments. **Environ. Pollut.**, 267, 2020, 115470.

BERNARDINI, J.; LICURSI, D.; ANGUILLES, I.; CINELLI, P.; COLTELLI, M.-B.; ANTONETTI, C.; GALLETTI, A. M. R.; LAZZERI, A. Exploitation of *Arundo donax* L. hydrolysis residue for the green synthesis of flexible polyurethane foams. **Bioresources**, 12, 2, p. 3630-3655, 2017.

BHOYATE, S.; IONESCU, S.; KAHOL, P. K.; GUPTA, R. K. Sustainable flame-retardant polyurethanes using renewable resources. **Ind. Crop. Prod.**, 123, p. 480-488, 2018.

BILANOVIC, D.; STAROSVETSKY, J.; ARMON, R. H. Cross-linking xanthan and other compounds with glycerol. **Food Hydrocol.**, 44, p. 129-135, 2015.

BIŞGIN, A. T. Vortex-assisted sequential liquid-phase micro-extraction of E127 and E129 in foodstuffs and pharmaceuticals. **Microchem. J.**, 187, 2023, 108420.

BÖGER, B.; SUREK, M.; VILHENA, R. O.; FACHI, M. M.; JUNKERT, A. M.; SANTOS, J. M. M. F.; DOMINGOS, E. L.; COBRE, A. F.; MOMADE, D. R.; PONTAROLO, R. Occurrence of antibiotics and antibiotic resistant bacteria in subtropical urban rivers in Brazil. **J. Hazard. Mater.**, 402, 2021, 123448.

BOHONE, J. B.; WEBER, C.; SILVA, B. J. G.; MARTINS, E. C.; AMARAL, B.; GRASSI, M. T.; ZAMORA, P. G. P.; ABATE, G. Potentiality of epoxy-montmorillonite composite for Stir-Bar Sorptive Extraction for determination of atrazine. **Braz. Arch. Biol. Technol.**, 63, 2020, e20190125.

BORJA-URZOLA, A.-d.-C.; GARCÍA-GÓMEZ, R. S.; BERNAL-GONZÁLEZ, M.; DURÁN-DOMÍNGUEZ-de-BAZÚA, M.-d.-C. Chitosan-calcite from shrimp residues: A low-cost adsorbent for three triazines removal from aqueous media. **Mater. Today Com.**, 26, 2021, 102131.

BOYLE, A. J.; WEEMS, A. C.; HASAN, S. M.; NASH, L. D.; MONROE, M. B. B.; MAITLAND, D. J. Solvent stimulated actuation of polyurethane-based shape memory polymer foams using dimethyl sulfoxide and ethanol. **Smart Mater. Struc.**, 25, 7, 2016, 075014.

BRASIL. Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento. **Manual de garantia da qualidade analítica.** / Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento. Secretaria de Defesa Agropecuária. – Brasília: MAPA/ACS, 2011.

BRASIL. **Resolução CONAMA 357**, de 17 de março de 2005. Conselho Nacional de Meio Ambiente.

BÄÄUNIG, J.; BADUEL, C.; BARNES, C. M.; MUELLER, J. F. Sorbent assisted immobilisation of perfluoroalkyl acids in soils-effect on leaching and bioavailability. **J. Hazard. Mater.**, 412, 2021, 125171.

BRAUS, H.; MIDDLETON, F. M.; WALTON, G. Organic chemical compounds in raw and filtered surface waters. **Anal. Chem.**, 23, 1160, 1951.

BREWER, A.; FLOREK, J.; KLEITZ, F. A perspective on developing solid-phase extraction technologies for industrial-scale critical materials recovery. **Green Chem.**, 24, p. 2752-2765, 2022.

BRITANNICA, The Editors of Encyclopaedia. "Polymer". **Encyclopedia Britannica**, 23 Aug. 2022, <https://www.britannica.com/science/polymer>. Acessado em 5 dez. 2022.

BRONZERI, L. B.; GAUCHE, C.; GUDIMARD, L.; COURTIAL, E.-J.; MARQUETTE, C.; FELISBERTI, M. I. Amphiphilic and segmented polyurethanes based on poly(ϵ - caprolactone) diol and poly(2-ethyl-2-oxazoline)diol: Synthesis, properties, and a preliminary performance study of the 3D printing. **Eur. Polymer J.**, 151, 2021, 110449.

CABRERA-RODRÍGUEZ, C. I.; CARTIN-CABALLERO, C. M.; PLATAROU, E.; WEERD., F. A. D.; WIELEN, L. A. M. V. D.; STRAATHOF, A. J. J. Recovery of acetate by anion exchange with consecutive CO₂ -expanded methanol desorption: A model-based approach. **Separ. Purif. Technol.**, 203, p. 56-65, 2018.

CAKIC, S.; LACNJEVAC, C.; NIKOLIC, G.; STAMENKOVIC, J.; RAJKOVIC, M. B.; GLIGORIC, M.; BARAC, M. Spectroscopic characteristics of highly selective manganese catalysis in aqueous polyurethane systems. **Sensors**, 6, p. 1708-1720, 2006.

CANEVAROLO Jr., S. V. **Ciência dos polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros**. São Paulo: Artliber Editora, 2º ed., 2006.

CENTENARO, G. S. N. M.; FACIN, B. R.; VALÉRIO, A.; SOUZA, A. A. U.; SILVA, A.; OLIVEIRA, J. V.; OLIVEIRA, D. Application of polyurethane foam chitosan-coated as a low-cost adsorbent in the effluent treatment. **J. Water Proc. Eng.**, 20, p. 201-206, 2017.

CHAWLA, P. KAUSHIK, R.; SWARAJ, V. J. S.; KUMAR, N. Organophosphorus pesticides residues in food and their colorimetric detection. **Environ. Nanotechnol. Monitor. Managem.**, 10, p. 292-307, 2018.

CHEN, L.; YAN, X.; ZHOU, X.; PENG, P.; SUN, Q.; ZHAO, F. Advances in the on-line solid-phase extraction-liquid chromatography-mass spectrometry analysis of emerging organic contaminants. **Trends Anal. Chem.**, 2023, 116976.

CHEN, X.; HOSSAIN, M. F.; DUAN, C.; LU, J.; TSANG, Y. F.; ISLAM, M. S.; ZHOU, Y. Isotherm models for adsorption of heavy metals from water - A review. **Chemosphere**, 307, 2022, 135545.

CHEN, Y.; HU, C.; DENG, D.; LI, Y.; LUO, L. Factors affecting sorption behaviors of tetracycline to soils: Importance of soil organic carbon, pH and Cd contamination. **Ecotoxicol. Environ. Safety**, 197, 2020, 110572.

CHENG, H.; ZHANG, R.; CHEN, G. Sorption of four s-triazine herbicides on natural zeolite and clay mineral materials with microporosity. **Fundamental Res.**, 1, p. 285-295, 2021.

CHEREMISINOFF, N. P. Condensed encyclopedia of Polymer Engineering Terms. **Calendering**, p. 39-81, 2001.

CLEMENTE, M.; ROCHA, R. J.; IHA, K.; ROCCO, J. A. F. F. Desenvolvimento de tecnologia de pré-polímeros na síntese de poliuretanos empregados em combustíveis sólidos. **Quim. Nova**, 37, 6, p. 982-988, 2014.

COHN, D. e MAROM, G. Anisotropic hygroelastic behaviour of oriented poly (methylmethacrylate). **Polymer**, 20, p. 501-504, 1979.

COLEONE, A. C.; DA SILVA, F. S.; MACHADO, A. A.; MACHADO NETO, J. G.; PAGANINI, W. S. Validação de método analítico e de extração do malation em água e solo após nebulização de combate ao *Aedes aegypti*. **Rev. Ambient. Água**, 12, 3, p. 426-434, 2017.

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

COLOMBO, R.; YARIKAWA, J. H.; LANZA, M. R. V. Análise dos produtos de degradação do esfenvalerato por SBSE/CLAE-UV/DAD utilizando planejamento fatorial fracionário. **Quim. Nova**, 37, 3, p. 535-539, 2014.

CONRADY, M. W.; BAUER, M.; JO, K. D.; CROPEK, D. M.; BUSBY, R. R. Solid-phase microextraction (SPME) for determination of geosmin and 2-methylisoborneol in volatile emissions from soil disturbance. **Chemosphere**, 284, 2021, 131333.

CONTRERAS, J.; VALDÉS, O.; MIRABAL-GALLARDO, Y.; TORRE, A. F. D. L.; NAVARRETE, J.; LISPERGUER, J.; DURÁN-LARA, E. F.; SANTOS, L. S.; NACHTIGALL, F. M.; CABRERA-BARJAS, J.; ABRIL, D. Development of eco-friendly polyurethane foams based on *Lesquerella fendleri* (A. Grey) oil-based polyol. **Eur. Polym. J.**, 128, 2020, 109606.

CRECI, S.; WANG, X.; CARLSSON, P.-A.; MARTINELLI, A.; SKOGLUNDH, M. Methoxy ad-species in MFI zeotypes during methane exposure and methanol desorption followed by in situ IR spectroscopy. **Catal. Today**, 2020.

CRESCENTINI, T. M.; MAY, J. C.; McLEAN, J. A.; HERCULES, D. M. Mass spectrometry of polyurethanes. **Polymer**, 181, 121624, 2019.

DAS, I. e ARORA, A. Kinetics and mechanistic models of solid-liquid extraction of pectin using advance green techniques- a review. **Food Hydrocol.**, 120, 2021, 106931.

DELGADO, J. A.; ÁGUEDA, V. I.; UGUINA, M. A.; GARCÍA, A.; MATARREDONA, J.; MORAL, R. Modeling of the separation of lactic acid from an aqueous mixture by adsorption on polyvinylpyridine resin and desorption with methanol. **Separ. Purif. Technol.**, 200, p. 307-317, 2018.

DIAS, A. C. L.; SANTOS, J. M. B.; SANTOS, A. S. P.; BOTTREL, S. E. C.; PEREIRA, R. O. Ocorrência de atrazina em águas no Brasil e remoção no tratamento da água: revisão sistemática. **Revista Internacional de Ciências**, 8, 2, p. 234-253, 2018.

DÍAS-ÁLVAREZ, M.; TURIEL, E.; MARTÍN-ESTEBAN, A. A molecularly imprinted polymer monolith containing magnetic nanoparticles for the stir-bar sorptive extraction of triazines from environmental soil samples. **J. Chromatogr. A**, 1649, p. 1-7, 2016.

DIL, E. A.; GHAEDI, M.; ASFARAM, A. Trace determination of safranin O dye using ultrasound assisted dispersive solid-phase micro extraction: Artificial neural network-genetic algorithm and response surface methodology. **Ultrasonics Sonochem.**, 33, p. 129–140, 2016.

DOLAN, T.; HOWSAM, P.; PARSONS, D. J.; WHELAN, M. J. Is the EU drinking water directive standard for pesticides in drinking water consistent with the precautionary principle? **Environ. Sci. Technol.**, 47, 10, p. 4999-5006, 2013.

EDELMAN, M. J. Strong cation exchange chromatography in analysis of posttranslational modifications: innovations and perspectives. **J. Biomed. Biotech.**, 2011, 2011, 936508.

EGEA-CORBACHO, A.; GUTIÉRREZ, S. QUIROGA, J. M. Removal of emerging contaminants from wastewater through pilot plant using intermittent sand/coke filters for its subsequent reuse. **Sci. Total Environ.**, 646, p. 1232-1240, 2019.

ELIWA, A. A.; MUBARK, A. E.; DAKROURY, G. A.; EL-SHAZLY, E. A. A.; EL-AZONY, K. M. Polyacryl-dimethyl-heptadecanamine-Mullite as a promising sorbent for chromium and vanadium sorption from ilmenite. **J. Environ. Chem. Eng.**, 10, 2022, 108886.

ELMORE, C. L. e LANGE, A. H. **Triazine herbicides for weed control in fruit and nut crops. 50 years revolutionizing agriculture**, Chapter 17, 2008.

EL-SAID, W. A.; EL-KHOULY, M. E.; ALI, M. H.; RASHAD, R. T.; ELSHEHY, E. A.; AL-BOGAMI, A. S. Synthesis of mesoporous silica-polymer composite for the chloridazon pesticide removal from aqueous media. **J. Environ. Chem. Eng.**, 6, p. 2214-2221, 2018.

ENKIRI, F.; HULEN, C.; LEGAULT-DEMARE, J. Hydrophobic adsorption of aromatic compounds on polyurethane foam as carbon source for *Pseudomonas* growth. **Appl. Microbiol. Biotechnol.**, 44, p. 539-545, 1995.

ERTLI, T.; MARTON, A.; FÖLDÉNYI, R. Effect of pH and the role of organic matter in the adsorption of isoproturon on soils. **Chemosphere**, 57, p. 771-779, 2004.

ESTRADA-ARRIAGA, E. B. CORTÉS-MUÑOZ, J. E.; GONZÁLEZ-HERRERA, A.; CALDERÓN-MÓLGORA, C. G.; RIVERA-HUERTA, L.; RAMÍREZ-CAMPEROS, E.; MONTELLANO-PALACIOS, L.; GELOVER-SANTIAGO, S. L.; PÉREZ-CASTREJÓN, S.; CARDOSO-VIGUEROS, L.; MARTÍN-DOMÍNGUEZ, A.; GARCÍA-SÁNCHEZ, L. Assessment of full-scale biological nutrient removal systems upgraded with physico-chemical processes for the removal of emerging pollutants present in wastewaters from Mexico. **Sci. Total Environ.**, 571, p. 1172-1182, 2016.

EZODDIN, M.; ADLNASAB, L.; KAVEH, A. A.; KARIMI, M. A. Ultrasonically formation of supramolecular based ultrasound energy assisted solidification of floating organic drop microextraction for preconcentration of methadone in human plasma and saliva samples prior to gas chromatography–mass spectrometry. **Ultrason. Sonochem.**, 50, p. 182-187, 2019.

FAN, Y.-F.; JIANG, H.-L.; CHEN, X.-F.; LI, N.; WANG, X.-L.; LIN, J.-M.; ZHAO, R.-S. Room-temperature synthesis of nitrogen-rich conjugated microporous polymers for solid-phase extraction of trace synthetic musks. **Food Chem.**, 404, 2023, 134681.

FAROOQ, S.; WU, H.; NIE, J.; AHMAD, S.; MUHAMMAD, I.; ZEESHAN, M.; KHAN, R.; ASIM, M. Application, advancement and green aspects of magnetic molecularly imprinted polymers in pesticide residue detection. **Sci. Total Environ.**, 804, 2022, 150293.

FAWCETT-HIRST, W.; TEMPLE, T. J.; LADYMAN, M. K.; COULON, F. Adsorption behaviour of 1,3,5-trinitroperhydro-1,3,5-triazine, 2,4-dinitroanisole and 3-nitro-1,2,4-triazol-5-one on commercial activated carbons. **Chemosphere**, 225, 2020, 126848.

FIJALKOWSKI, K. Emerging contaminants in sludge (endocrine disruptors, pesticides, and pharmaceutical residues, including illicit drugs/controlled substances, etc.). **Industrial and municipal sludge**, p. 455-473, 2019.

FINK, J. K. **Chapter 2: Polyurethanes. Reactive Polymers Fundamentals and Applications**, p.69-138, 2005.

FIROUZSALARI, N. Z.; SHAKERKHATIBI, M.; POURAKBAR, M.; YADEGHARI, A.; SAFARI, G. H.; SARBAKHSH, P. Pyrethroid pesticide residues in a municipal wastewater treatment plant: occurrence, removal efficiency, and risk assessment using a modified index. **J. Water Proc. Eng.**, 29, 100793, 2019.

FONTANALS, N.; POCURULL, E.; BORRULL, F.; MARCÉ, R. M. Role of solid-phase extraction in wastewater-based epidemiology. **Environ. Sci. Health**, 9, p. 26-33, 2019.

FORNIELES, A. C.; TORRES, A. C.; ALONSO, E. V.; PAVÓN, J. M. C. Simultaneous determination of traces of Pt, Pd, and Ir by SPE-ICP-OES. Test for chemical vapor generation. **Microchem. J.**, 124, p. 82-89, 2016.

FRESCURA, L. M.; PEREIRA, H. A.; SILVA JR., F. V.; MENEZES, B. B.; HILGEMMAN, M.; LAZZARETTI JR., A. Y.; NASCIMENTO, P. C.; ROSA, M. B. A comparative study between high density polyethylene, polyurethane foam and amberlite XAD-2 in the removal of different PAHs. **Polycyclic Aromatic Compounds**, 40, 5, p. 1347-1361, 2020.

FREUNDLICH, H. **Colloid and Capillary Chemistry**. Methuen, London, p. 114-122, 1926.

FURTWENGLER, P.; PERRIN, R.; REDL, A.; AVÉROUS, L. Synthesis and characterization of polyurethane foams derived of fully renewable polyester polyols from sorbitol. **Eur. Polymer J.**, 97, p. 319-327, 2017.

GEMUSSE, S. L.; FOLLE, N. M. T.; SOUZA, A. T. C.; AZEVEDO-LINHARES, M.; FILIPAK NETO, F.; ORTOLANI-MACHADO, C. F.; GARCIA, J. R. E.; ESQUIVEL, L.; SILVA, C. P.; CAMPOS, S. X.; MARTINS, C. C.; RIBEIRO, C. A. O. Micropollutants

impair the survival of *Oreochromis niloticus* and threat local species from Iguaçu River, Southern of Brazil. **Environ. Toxicol. Pharmacol.**, 83, 2021, 103596.

GENG, H. R.; MIAO, S. S.; JIN, S. F.; YANG, H. A newly developed molecularly imprinted polymer on the surface of TiO₂ for selective extraction of triazine herbicides residues in maize, water, and soil. **Anal. Bioanal. Chem.**, 407, p. 8803-8812, 2015.

GITE, V. V.; MAHULIKAR, P.P.; HUNDIWALE, D. G. Preparation and properties of polyurethane coatings based on acrylic polyols and trimer of isophorone diisocyanate. **Prog. Org. Coat.**, 68, p. 307-312, 2010.

GOGOI, A.; MAZUMDER, P.; TYAGI, V. K.; CHAMINDA, G. G. T.; AN, A. K.; KUMAR, M. Occurrence and fate of emerging contaminants in water environment: a review. **Groundwat. Sust. Dev.**, 6, p. 169-180, 2018.

GOLIN, N.; BARRETO, L. S.; ESQUIVEL, L.; SOUZA, T. L.; NAZÁRIO, M. G.; OLIVEIRA, A. P.; MARTINS, C. C.; RIBEIRO, C. A. O. Organic and inorganic pollutants in Jordão and Iguaçu rivers southern Brazil impact early phases of *Rhamdia quelen* and represent a risk for population. **Chemosphere**, 303, 2022, 134989.

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

GOSWAMI, S.; GHOSH, R.; NEOG, A.; DAS, B. Deep learning based approach for prediction of glass transition temperature in polymers. **Mater. Today Proceed.**, 46, p. 5838-5843, 2021.

GUĆ, M. e SCHROEDER, G. The molecularly imprinted polymers. Influence of monomers on the properties of polymers - a review. **World J. Res. Rev.**, 5, 6, p. 36-47, 2017.

HABERSACK, H.; HEIN, T.; STANICA, A.; LISKA, I.; MAIR, R.; JÄGER, E.; HAUER, C.; BRADLEY, C. Challenges of river basin management: Current status of, and prospects for, the River Danube from a river engineering perspective. **Sci. Total Environ.**, 543, p. 828-845, 2016.

HANSEN, F.; ØIESTAD, E. L.; PEDERSEN-BJERGAARD, S. Bioanalysis of pharmaceuticals using liquid-phase microextraction combined with liquid chromatography-mass spectrometry. **J. Pharm. Biomed. Anal.**, 189, 2020, 113446.

HAROGOPPAD, S. B.; AITHAL, U. S.; AMINABHAVI, T. M. Diffusion of organic solvents into polyurethane network from swelling measurements. **J. Appl. Pol. Sci.**, 42, p. 3267-3270, 1991.

HE, Y. e CHEN, Y.-g.; YE, W.-m.; ZHANG, X.-x. Effects of contact time, pH, and temperature on Eu (III) sorption onto MX-80 bentonite. **Chem. Phys.**, 534, 2020, 110742.

HYDE, A. M.; ZULTANSKI, S. L.; WALDMAN, J. H.; ZHONG, Y.-L.; SHEVLIN, M.; PENG, F. General principles and strategies for salting-out informed by the Hofmeister Series. **Org. Process Res.**, 21, 9, p. 1355-1370, 2017.

IBAMA. Os 10 ingredientes ativos mais vendidos – 2021. **Consolidação de dados fornecidos pelas empresas registrantes de produtos técnicos, agrotóxicos e afins, conforme art. 41 do Decreto nº 4.074/2002**, 2022.

INDRASARI, W.; BUDI, E.; UMIATIN; ALAYYA, S. R.; RAMLI, R. Measurement of water polluted quality based on turbidity, pH, magnetic property, and dissolved solid. **J. Phys.: Conf. Ser.**, 1317, 2019, 012060.

INMETRO. Orientação sobre validação de métodos analíticos. **DOQ-CGCRE-008**, 2016

IONESCU, M. **Chemistry and technology of polyols for Polyurethanes, 2nd Edition**. V. 1, Smither Rapra, Shawbury, United Kingdom, 2016.

ISLAS, G.; IBARRA, I. S.; HERNANDEZ, P.; MIRANDA, J. M.; CEPEDA, A. Dispersive solid phase extraction for the analysis of veterinary drugs applied to food samples: a review. **Int. J. Anal. Chem.**, 2017, 8215271.

IVANIS, G. R.; VUKSANOVIC, J. M.; CALADO, M. S.; KIJEVCANIN, M. Lj.; SERBANOVIC, S. P.; VISAK, Z. P. Liquid–liquid and solid-phase equilibria in the solutions of poly(ethylene glycol) with several organic solvents. **Fluid Phase Equilibr.**, 316, p. 74-84, 2012.

JAKUBOWSKA, I.; POPIEL, S.; SZALA, M.; CZERWIŃSKI, M.; CHRUNIK, M.; ZASADA, D.; MARĆ, P.; JAROSZEWICZ, L. R. Structure and sorption properties of multifunctional acrylic polymers designed for solid phase microextraction fibers. **Polymer**, 190, 2020, 122191.

JALILI, V.; BARKHORDARI, A.; GHIASVAND, A. New extraction media in microextraction techniques. A review of reviews. **Microchem. J.**, 153, 2020, 104386.

JAYAKUMAR, R.; RAJASIMMAN, M.; KARTHIKEYAN, C. Optimization, equilibrium, kinetic, thermodynamic and desorption studies on the sorption of Cu(II) from an aqueous solution using marine green algae: *Halimeda gracilis*. **Ecotoxicol. Environ. Safety**, 121, p. 199-210, 2015.

JIA, H. e CHEN, H. Using DSC technique to investigate the non-isothermal gelation kinetics of the multi-crosslinked chromium acetate (Cr^{3+})-polyethyleneimine (PEI)-polymer gel sealant. **J. Pet. Sci. Technol.**, 165, p. 105-113, 2018.

JIANG, D.; WANG, Y.; LI, B.; SUN, C.; GUO, Z. Environmentally friendly alternative to polyester polyol by corn straw on preparation of rigid polyurethane composite. **Compos. Commun.**, 17, 109-114, 2019.

JIAO, L.; XIAO, H.; WANG, Q.; SUN, J. Thermal degradation characteristics of rigid polyurethane foam and the volatile products analysis with TG-FTIR-MS. **Polym. Degrad. Stab.**, 98, 2687-2696, 2013.

JOHN, G.; NAGARAJAN, S.; VEMULA, P. K.; SILVERMAN, J. R.; PILLAI, C. K. S. Natural monomers: a mine for functional and sustainable materials – occurrence, chemical modification and polymerization. **Prog. Polymer. Sci.**, 92, p. 158-209, 2019.

JOY, J.; ABRAHAM, J.; SUNNY, J.; MATHEW, J.; JORGE, S. C. Hydrophobic, superabsorbing materials from reduced graphene oxide/ MoS₂ polyurethane foam as a promising sorbent for oil and organic solvents. **Polymer. Testing**, 87, 2020, 106429.

KARADAG, K.; YATI, I.; SONMEZ, H. B. Effective clean-up of organic liquid contaminants including BTEX, fuels, and organic solvents from the environment by poly(alkoxysilane) sorbents. **J. Environ. Managem.**, 147, p. 45-54, 2016.

KASONGA, T. K.; COETZEE, M. A. A.; KAMIKA, I.; NGOLE-JEME, V. M.; MOMBA, M. N. B. Endocrine-disruptive chemicals as contaminants of emerging concern in wastewater and surface water: A review. **J. Environ. Managem.**, 277, 2021, 111485.

KATAYAMA, K.; KASHIMURA, H.; HOSHINO, T.; TAKEISHI, T.; MATSUDA, S.; NISHIKAWA, M.; FUKADA, S. Sorption and desorption behavior of tritiated water on lithium titanate with additional Li. **Fusion Eng. Design**, 88, p. 2400-2403, 2013.

KAWAGUCHI, Y.; MIZOBUCHI, Y.; TANAKA, M.; SHONO, T. Sorption behavior of aromatic compounds in water on β -cyclodextrin polyurethane resins. **Bull. Chem. Soc.**, 55, 2611-2614, 1982.

KAYA, S. I.; CETINKAYA, A.; OZKAN, S. A. Molecularly imprinted polymers as highly selective sorbents in sample preparation techniques and their applications in environmental water analysis. **Trends Environ. Anal. Chem.**, 37, 2023, e00193.

KAZAKOVA, J.; VILLAR-NAVARRO, M.; PÉREZ-BERNAL, J. L.; RAMON-PAYÁN, M.; BELLO-LÓPEZ, M. A.; FERNÁNDEZ-TORRES, R. Urine and saliva biomonitoring by HF-LPME-LC/MS to assess dinitrophenols exposure. **Microchem. J.**, 166, 2021, 106193.

KELLER, M.; AMBROSIO, E.; OLIVEIRA, V. M.; GOÉS, M. M.; CARVALHO, G. M.; BATISTELA, V. R.; GARCIA, J. C. Polyurethane foams synthesis with cassava waste for biodiesel removal from water bodies. **Bioresour. Technol.**, 10, 2020, 100396.

KESHAVARZ, A.; ZILOUEI, H.; ABDOLMALEKI, A.; ASADINEZHAD, A. Enhancing oil removal from water by immobilizing multi-wall carbon nanotubes on the surface of polyurethane foam. **J. Environ. Managem.**, 157, 279-286, 2015.

KHAN, M. D.; SHAKYA, S.; VU, H. H. T.; HABTE, L.; AHN, J. W. Low concentrated phosphorus sorption in aqueous medium on aragonite synthesized by carbonation of seashells: Optimization, kinetics, and mechanism study. **J. Environ. Managem.**, 280, 2021, 111652.

KIRPLUKS, M.; AVOTS, A.; CABULIS, U. Insulation Materials in Context of Sustainability. **Flammability of bio-based rigid polyurethane foam as sustainable thermal insulation material**. InTech, Londres, p. 144, 2016.

KISZKIEL-TAUDUL, I. Determination of antihistaminic pharmaceuticals in surface water samples by SPE-LC-MS/MS method. **Microchem. J.**, 162, 2021, 105874.

KOPEC, R. E.; SCHWEIGGERT, R. M.; RIEDL, K. M.; CARLE, R.; SCHWARTZ, S. J. Comparison of high-performance liquid chromatography/tandem mass spectrometry and high-performance liquid chromatography/photo-diode array detection for the quantitation of carotenoids, retinyl esters, α -tocopherol and phylloquinone in chylomicron-rich fractions of human plasma. **Rapid Commun. Mass Spectrom.**, 27, p. 1393-1402, 2013.

KULANDAIVALU, S.; ZAINAL, Z.; SULAIMAN, Y. Influence of monomer concentration on the morphologies and electrochemical properties of PEDOT, PANI, and PPy prepared from aqueous solution. **Inter. J. Polym. Sci.**, 2016, 8518293.

KUMAR, A.; SINGH, E.; KHAPRE, A.; BORDOLOI, N.; KUMAR, S. Sorption of volatile organic compounds on non-activated biochar. **Bioresour. Technol.**, 297, 2020, 122469.

KUNENE, P. N. e MAHLAMBI, P. N. Development and application of SPE-LC-PDA method for the determination of triazines in water and liquid sludge samples. **J. Environ. Managem.**, 249, 2019, 109415.

KYRIAKOPOULOS, G.; DOULIA, D.; HOURDAKIS, A. Effect of ionic strength and pH on the adsorption of selected herbicides on Amberlite, **Intern. J. Environ. Anal. Chem.**, 86, 3-4, p. 207-214, 2006.

LANÇAS, F.M. **Extração em fase sólida**. Editora Rima, 2004.

LANGMUIR, J. The constitution and fundamental properties of solids and liquids. Part i. Solids. **Amer. Chem. Soc.**, 38, p. 2221-2267, 1916.

LI, G.; MENG, X.; WANG, J.; WANG, Q.; ZHOU, J.; WANG, C.; WU, Q.; WANG, Z. A low-cost and high-efficiency carbazole-based porous organic polymer as a novel sorbent for solid-phase extraction of triazine herbicides in vegetables. **Food Chem.**, 309, 2020a, 125618.

LI, J.; WU, F.; ZHANG, Y.; FENG, J.; WANG, X.; YANG, Y.; WANG, Z.; ZHANG, H. Application of supramolecular solvent based on the surface-active ionic liquid in dispersive liquid – liquid microextraction of triazine herbicides in tea samples. **Food. Chem.**, 399, 2023, 133901.

LI, M.; LIANG, D.; XIA, J.; SONG, J.; CHENG, D.; WU, J.; CAO, Y.; SUN, H.; LI, Q. Evaluation of water conservation function of Danjiang River Basin in Qinling Mountains, China based on InVEST model. **J. Environ. Managem.**, 286, 2021a, 112212.

LI, S.; MA, R.; ZHU, X.; LIU, C.; LI, L.; YU, Z.; CHEN X.; LI, Z.; YANG, Y. Sorption of tetrabromobisphenol A onto microplastics: Behavior, mechanisms, and the effects of sorbent and environmental factors. **Ecotoxicol. Environ. Safety**, 210, 2021b, 111842.

LI, Y.; GAN, Z.; LIU, Y.; CHEN, S.; SU, S.; DING, S.; TRAN, N. H.; CHEN, X.; LONG, Z. Determination of 19 anthelmintics in environmental water and sediment using an optimized PLE and SPE method coupled with UHPLC-MS/MS. **Sci. Total Environ.**, 719, 2020b, 137516.

LI, Y.; SUN, N.; MA, S.; ZHANG, X.; WANG, Y.; LI, X. Magnetic thermo-responsive branched polymer for fast extraction and enrichment of phenolic acids in olive oil with tunable and enhanced performance. **Anal. Chim. Acta**, 1229, 2022, 340359.

LIANG, G.; HE, Z.; ZHEN, J.; TIAN, H.; AI, L.; PAN, L.; GONG, W. Development of the screen-printed electrodes: A mini review on the application for pesticide detection. **Environ. Technol. Innov.**, 28, 2022, 102922.

LIANG, X.; XU, F.; LIN, B.; SU, F.; SCHRAMM, K.-W.; KETTUP, A. Retention behavior of hydrophobic organic chemicals as a function of temperature in soil leaching column chromatography. **Chemosphere**, 49, p. 569-574, 2002.

LIMWANICH, W.; MEEPOWPAN, P.; KUNGWAN, N.; PUNYODOM, W. Influence of butyl group of tin chloride initiators on the non-isothermal DSC ring-opening polymerization of ϵ -caprolactone: The studies of kinetics, mechanism and polymer synthesis. **Thermochim. Acta**, 683, 178458, 2020.

LIN, L.; TANG, S.; WANG, X.; SUN, X.; LIU, Y. Sorption of tetracycline onto hexabromocyclododecane/polystyrene composite and polystyrene microplastics: Statistical physics models, influencing factors, and interaction mechanisms. **Environ. Pol.**, 284, 2021, 117164.

LIŠKA, I. Fifty years of solid-phase extraction in water analysis – historical development and overview. **J. Chromatogr. A**, 885, p. 3-16, (2000).

LIU, H.; JIN, P.; ZHU, F.; NIE, L.; QIU, H. A review on the use of ionic liquids in preparation of molecularly imprinted polymers for applications in solid-phase extraction. **Trends Anal. Chem.**, 134, 2021, 116132.

LIU, L.; TU, H.-C.; LIU, F.; QIAO, L.-Q.; WANG, X.-X.; LIN, J.-M.; WANG, M.-L.; WU, Y.-N.; ZHAO, R.-S. Hydroxyl group-enriched microporous organic network for high-performance solid-phase extraction of triazine herbicides: Experiment and DFT calculation on adsorption behavior. **Chem. Eng. J.**, 442, 2022, 136171.

LIU, T.; ZHAO, B.; ZHANG, J. Recent development of repairable, malleable and recyclable thermosetting polymers through dynamic transesterification. **Polymer**, 194, 2020, 122392.

LU, X.-F.; NAN, Z.-X.; LI, X.; LI, X.; LIU, T.; JI, W.; GUO, D.-S. Online solid-phase extraction based on size-controllable spherical covalent organic framework for efficient determination of polybrominated diphenyl ethers in foods. **Food Chem.**, 410, 2023, 153539.

LUCCI, P.; PACETTI, D.; NÚÑEZ, O.; FREGA, N. G. Current trends in sample techniques for environmental and food analysis. In: CALDERÓN, L. **Chromatography – the most versatile method of chemical analysis**. London: intech open, p. 127-164, 2012.

LUO, S.; WU, J.; HUANG, X. Molecularly imprinted monolith-based portable in-tip microextraction device for field specific extraction of triazine herbicides in aqueous samples followed by chromatographic quantification. **J. Chromatogr. A**, 1689, 2023, 463743.

LUO, X.; WANG, W.; ZHAO, X.; ZENG, H.; ZE, N.; ZHANG, Q.; ZOU, X.; YUAN, Y.; ZHENG, B. A new method for the simultaneous determination of urinary NNAL and cotinine concentrations using HILIC-MS/MS coupled with PRiME HLB SPE. **Int. J. Mass Spectrom.**, 465, 2021, 116579.

MAHAJAN, M. S.; MAHULIKAR, P. P.; GITE, V. V. Eugenol based renewable polyols for development of 2K anticorrosive polyurethane coatings. **Prog. Org. Coat.**, 149, 2020, 105826.

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

MANOUSHI, N.; ALAMPANOS, V.; PRIOVOLOS, I.; KABIR, A.; FURTON, K. G.; ROSENBERG, E.; ZACHARIADIS, G. A.; SAMANIDOU, V. F. Exploring sol – gel zwitterionic fabric phase sorptive extraction sorbent as a new multi-mode platform for the extraction and preconcentration of triazine herbicides from juice samples. **Food Chem.**, 373, 2022a, 131517.

MANOUSHI, N.; KABIR, A.; FURTON, K. G.; ZACHARIADIS, G. A.; ROSENBERG, E. Expanding the applicability of magnet integrated fabric phase sorptive extraction in food analysis: Extraction of triazine herbicides from herbal infusion samples. **Microchem. J.**, 179, 2022b, 107524.

MANZANO, M. A.R.; SILVA, E. F.; LOPES, A. N. M.; TOLÊDO FILHO, R. D. Mecanismo de atuação dos Polímeros Superabsorventes como agentes de cura interna para mitigar a retração autógena em Concretos de Alta Resistência (CAR) – Estado da Arte. **Rev. Matéria**, 26, 2, 2021, e12956.

MARANATA, G. J.; SURYA, N. O.; HASANAH, A. N. Optimising factors affecting solid phase extraction performances of molecular imprinted polymer as recent sample preparation technique. **Heliyon**, 7, 2021, e05934.

MARCOS-FERNÁNDEZ, Á. A.; NAVARRO, R.; BENITO, E.; GUZMÁN, J.; GARRIDO, L. Properties of polyurethanes derived from poly(diethylene glycol terephthalate). **Eur. Polymer J.**, 115, 2021, 110576.

MARÍN-OCAMPO, L.; VELOZA, L. A.; ABONIA, R.; SEPÚLVEDA-ARIAS, J. C. Anti-inflammatory activity of triazine derivatives: a systematic review. **Eur. J. Med. Chem.**, 162, p. 435-447, 2019.

MARSON, E. O.; PANIAGUA, C. E. S.; GOMES JÚNIOR, O.; GONÇALVES, B. R.; SILVA, V. M.; RICARDO, I. A.; STARLING, M. C. V. M.; AMORIM, C. C.; TROVÓ, A. G. A review towards contaminants of emerging concern in Brazil: occurrence, impact and their degradation by advanced oxidation process in aquatic matrices. **Sci. Total Environ.**, 836, 2022, 155605.

MARTIN, A.; LECAMP, L.; LABIB, H.; ALOUI, F.; KÉBIR, N.; BUREL, F. Synthesis and properties of allyl terminated renewable non-isocyanate polyurethanes (NIPUs) and polyureas (NIPUreas) and study of their photo-crosslinking. **Eur. Polym. J.**, 84, p. 828-836, 2016.

MARTÍN-POZO, L.; ALARCÓN-GÓMEZ, B.; RODRÍGUEZ-GÓMEZ, R.; GARCÍA-CÓRCOLES, M. T.; ÇIPA, M.; ZAFRA-GÓMEZ, A. Analytical methods for the determination of emerging contaminants in sewage sludge samples. A review. **Talanta**, 192, p. 508-533, 2018.

MARTINS, L; S.; MONTICELLI, F. M.; MULLINARI, D. R. Influence of the granulometry and fiber content of palm residues on the diesel S-10 oil sorption in polyurethane /palm fiber biocomposites. **Results Mater.** 8, 2020, 100143.

MASINI, J. C. e ABATE, G. Guidelines to study the adsorption of pesticides onto clay minerals aiming at a straightforward evaluation of their removal performance. **Minerals**, 11, 1282, 2021.

MATIAS, T. P.; BRAGA, J. K.; DAMASCENO, L. H. S.; BRUCHA, G. Aspectos envolvidos na biodegradação da atrazina sob diferentes condições de oxirredução. **Res. Soc. Dev.**, 10, 8, 2021a, e59910817689.

MATIAS, T. P.; CASTRO NETO, T. Z.; BOTEZELLI, L.; IMPERADOR, A. M. Os agrotóxicos mais vendidos no Brasil: Implicações em meio ambiente e saúde. **Res. Soc. Dev.**, 10, 8, 2021b, e12110817082.

MATTIA, J.; PAINTER, P. A comparison of hydrogen bonding and order in a polyurethane and poly(urethane-urea) and their blends with poly(ethylene glycol). **Macromolecules**, 40, p. 1546-1554, 2007.

MEDINA, G. S.; ACQUAVIVA, A.; RETA, M. Development of monolithic sorbent cartridges (m-SPE) for the extraction of non-steroidal anti-inflammatory drugs from surface waters and their determination by HPLC. **Microchem. J.**, 159, 2020, 105447.

MEHRABI, F. e GHAEDI, M. Magnetic nanofluid based on green deep eutectic solvent for enrichment and determination of chloramphenicol in milk and chicken samples by high-performance liquid chromatography-ultraviolet: optimization of microextraction. **J. Chromatogr. A**, 1689, 2023, 463705.

MERCK. **Ficha de Informações de Segurança de Produtos Químicos – FISPQ.** Polietilenoglicol 400 para síntese. 2017.

MILANETTI, E.; CARLUCCI, G.; OLIMPIERI, P. P.; PALUMBO, P.; CARLUCCI, M.; FERRONE, V. Correlation analysis based on the hydrophobic properties of non-steroidal anti-inflammatory drugs in solid-phase extraction (SPE) and reversed-phase high performance liquid chromatography (HPLC) with photodiode array detection and their applications to biological samples. **J. Chromatogr. A**, 1605, 2019, 360351.

MILLETT, P. C. Mesoscopic simulations of coarsening kinetics within block-copolymer/homopolymer thin films. **Comp. Mater. Sci.**, 125, p. 20-27, 2016.

MOAWED, E. A.; ABULKIBASH, A. B.; EL-SHAHAT, M. F. Synthesis of tannic acid azo polyurethane sorbent and its application for extraction and determination of atrazine and prometryn pesticides in foods and water samples. **Environ. Nanotechnol. Monitor. Managem.**, 3, p. 61-66, 2015.

MOAWED, E. A. e EL-SHAHAT, M. F. Extraction of triazine herbicides by polyhydroxyl-polyurethane foam in environmental samples. **J. Chromatogr. Sci.**, 52, p. 12-18, 2012.

MOAWED, E. A. e RADWAN, A. M. application of acid modified polyurethane foam surface for detection and removing of organochlorine pesticides from wastewater. **J. Chromatogr. B.**, 1044-1045, p. 95-102, 2017.

MOKHTARI, N.; KHATAEI, M. M.; DINARI, M.; MONJEZI, B. H.; YAMINI, Y.; HATAMI, M. Solid-phase extraction and microextraction of chlorophenols and triazine herbicides with a novel hydrazone-based covalent triazine polymer as the adsorbent. **Microchem. J.**, 160, 2021, 105634.

MORA-MURILLO, L. D.; OROZCO-GUTIERREZ, F.; VEJA-BAUDRIT, J.; GONZÁLEZ-PAZ, R. J. Thermal-mechanical characterization of polyurethane rigid foams: effect of modifying bio-polyol content in isocyanate prepolymers. **J. Renew. Mater.**, 5, p. 3-4, 2017

MORIBE, H.; KITAYAMA, Y.; SUZUKI, T.; OKUBO, M. Effect of stirring rate on particle formation in emulsifier-free, organotellurium-mediated living radical emulsion polymerization (emulsion TERP) of styrene. **Polymer**, 52, 13, p. 2729-2734, 2012.

MORIN-CRINI, N.; LICHTFOUSE, E.; FOURMENTIN, M.; RIBEIRO, A. R. L.; NOUTSOPOULOS, C.; MAPELLI, F.; FENYVESI, É.; VIEIRA, M. G. A.; PICOS-CORRALES, L. A.; MORENO-PIRAJÁN, J. C.; GIRALDO, L.; SOHAJDA, T.; HUQ, M. M.; SOLTAN, J.; TORRI, G.; MAGUREANU, M.; BRADU, C.; CRINI, G. Removal of emerging contaminants from wastewater using advanced treatments. A review. **Environ. Chem. Let.**, 20, p. 1333-1375, 2022.

MORRISON, G.; FATOKI, O. S.; PERSSON, L.; EKBERG, A. Assessment of the impact of point source pollution from the Keiskammahoek Sewage Treatment Plant on the Keiskamma River - pH, electrical conductivity, oxygen- demanding substance (COD) and nutrients. **Water SA.**, 27, 4, p. 475-480, 2001.

MOUSAVI, K. Z.; YAMINI, Y.; KARIMI, B.; MANSOURI, F. A magnetic solid-phase extraction sorbent based on ionic liquid-derived nitrogen and sulfur co-doped ordered mesoporous carbon for the analysis of triazine herbicides in fruit juices. **Microchem. J.**, 187, 2023, 108415.

MÜZEL, F. R.; ROSSINI, E. L.; PEZZA, H. R. A green analytical method using polyurethane foam for the extraction and determination of lauryl ether sulfate in personal care hygiene products. **J. Braz. Chem. Soc.**, 33, 7, p. 693-700, 2022.

NAGAPUDI, K.; HUNT, J.; SHEPHERD, C.; BAKER, J.; BECKHAM, H. W. Synthesis, dynamic mechanical, and solid-state NMR spectroscopy of crown-ether-based linear aliphatic polyurethane rotaxanes. **Macromol. Chem. Phys.**, 200, p. 2541-2550, 1999.

NAIDU, R.; ESPANA, V. A. A.; LIU, Y.; JIT, J. Emerging contaminants in the environment: risk-bases analysis for better management. **Chemosphere**, 154, p. 350-357, 2016.

NASROLLAHI, N.; YOUSEFPOOR, M.; KHATAEE, A.; VATANPOUR, V. Polyurethane-based separation membranes: A review on fabrication techniques, applications, and future perspectives. **J. Ind. Eng. Chem.**, 116, p. 99-119, 2022.

NATIONAL CENTER FOR BIOTECHNOLOGY INFORMATION. "**PubChem Compound Summary for CID 7570, 4,4'-Diphenylmethane diisocyanate**". PubChem, https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/4_4_-Diphenylmethane-diisocyanate. Accessed on November 8th, 2021.

NATIONAL CENTER FOR BIOTECHNOLOGY INFORMATION. "**PubChem Compound Summary for CID 887, Methanol**". PubChem, <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Methanol>. Accessed on February 1st, 2023.

NJUGUNA, J. K.; MUCHIRI, P.; MWEMA, F. M.; KARURI, N. W.; HERZOG, M.; DIMITROV, K. Determination of thermo-mechanical properties of recycled polyurethane from glycolysis polyol. **Sci. Afric.**, 12, 2021, e00755.

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

NOURI, N.; KHORRAM, P.; DUMAN, O.; TUNÇ, S.; SERESHTI, H. Overview of nanosorbents used in solid phase extraction techniques for the monitoring of emerging organic contaminants in water and wastewater samples. **Trends Anal. Chem.**, 25, 2020, e00081.

OCAÑA-GONZÁLEZ, J. A.; ARANDA-MERINO, N.; PÉREZ-BERNAL, J. L.; RAMOS-PAYÁN, M. Solid supports and supported liquid membranes for different liquid phase microextraction and electromembrane extraction configurations. A review. **J. Chromatogr. A**, 191, 2023, 463825.

OJEMAYE, C. Y.; ONWORDI, C. T.; PAMPANIN, D. M.; SYDNES, M. O.; PETRIK, L. Presence and risk assessment of herbicides in the marine environment of Camps Bay (Cape Town, South Africa). **Sci. Total Environ.**, 738, 2020, 140346.

OLIVEIRA, D. M.; AGOSTINETTO, L.; SIEGLOCH, A. E. Comparison of the drinking water standard for pesticides of the Brazil with other countries. **Heliyon**, 9, 2023, e13783.

PAN, S.; ZHANG, J.; HE, Q.; CHEN, X.; JIN, M. Fabrication of benzenesulfonic acid groups modified magnetic microspheres as an MSPE adsorbent for fast determination of paraquat and diquat in human urine combined with UPLC-HRMS. **J. Chromagr. B**, 1136, 2020, 121880.

PANCHAL, J.; JAIN, S.; JAIN, P. K.; KISHORE, D.; DWIVEDI, J. Greener approach toward synthesis of biologically active s -Triazine (TCT) derivatives: A recent update. **J. Heterocycl. Chem.**, 1, p. 2049-2066, 2021.

PARLAPIANO, M.; AKYOL, Ç.; FOGLIA, A.; PISANI, M.; ASTOLFI, P.; EUSEBI, A. L.; FATONE, F.; Selective removal of contaminants of emerging concern (CECs) from urban

water cycle via Molecularly Imprinted Polymers (MIPs): Potential of upscaling and enabling reclaimed water reuse. **J. Environ. Chem. Eng.** **9**, 2021, 105051.

PERUZZO, F. T.; SILVA, D. R. O.; SILVA, A. A. A.; NOVELLO, B. D. P.; CUCHI, M. L. Efeito do residual de atrazina e atrazina + simazina em soja. **Revista de Ciências Agroveterinárias**, 19, 1, p. 64-72, 2020.

PHENOMENEX. The complete guide to Solid Phase Extraction (SPE). **A method development and application guide**. 2017.

PIELICHOWSKA, K.; NOWAK, M.; SZATKOWSKI, P.; MACHERZYŃSKA, B. The influence of chain extender on properties of polyurethane-based phase change materials modified with graphene. **Appl. Energy**, 162, p. 1024-1033, 2016.

PIGNATI, W. A.; LIMA, F. A. N. S.; LARA, S. S.; CORREA, M. L. M.; BARBOSA, J. R.; LEÃO, L. H. C.; PIGNATTI, M. G. Distribuição especial do uso de agrotóxicos no Brasil: uma ferramenta para a vigilância em saúde. **Ciência & Saúde Coletiva**, 22, 10, p. 3281-3293, 2017.

PINTO, M. L.; PIRES, J.; CARVALHO, A. P.; CARVALHO, M. B.; BORDADO, J. C. Sorption isotherms of organic vapors on polyurethane foams. **J. Phys. Chem. B.**, 108, p. 13813-13820, 2004.

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. **Anal. Bioanal. Chem.**, 409, 2037-2049, 2017.

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**, 77, p. 765-773, 2008.

PRISACARIU, C. e SCORTANU, E. Influence of the type of chain extender and urethane group content on the mechanical properties of polyurethane elastomers with flexible hard segments. **High Perform. Polym.**, 23, 4, p. 308-313, 2011.

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. **Agric. Ecosyst. Environ.**, 232, p. 59-72, 2016.

RAJMOHAN, K. S.; CHANDRASEKARAN, R.; VARJANI, S. A review on occurrence of pesticides in environmental and current technologies for their remediation and management. **Indian J. Microbiol.**, 60, 2, p. 125-138, 2020.

QIAO, Q.; SINGH, S.; LO, S.-L.; SRIVASTAVA, V. C.; JIN, J.; YU, Y.; WANG, L. Sorption/desorption of aqueous mercury ions [Hg²⁺] onto/from sulfur-impregnated attapulgite: Process optimization, co-existing anions and regeneration studies. **J. Taiwan Institute Chem. Eng.**, 119, p. 204-212, 2021.

RAO, D. S.; KUMAR, G. V. P.; POOJA, B.; HARIKA, G.; KUMAR, Y. A.; RAO, G. S. An extensive review on 1,2,3 and 1,2,4-triazines scaffold-valuable lead molecules with potent and diverse pharmacological activities. **Der Chemica Sinica**, 7, 2, p. 101-130, 2016.

RASK, M. B.; KNOPP, M. M.; OLESEN, N. E.; HOLM, R.; RADES, T. Comparison of two DSC-based methods to predict drug-polymer solubility. **Int. J. Pharm.**, 540, p. 98-105, 2018.

REIS, J. M. L. Effect of temperature on the mechanical properties of polymer mortars. **Mater. Res.**, 15, 4, p. 645-649, 2012.

RIZZUTO, S.; JONES, K. C.; ZHANG, H.; BAHU, D. L.; LEU, E.; NIZZETTO, L. Critical assessment of an equilibrium-based method to study the binding of waterborne organic contaminants to natural dissolved organic matter (DOM). **Chemosphere**, 285, 2021, 131524.

ROCHA, F. R. P.; BATISTA, A. D.; MELCHERT, W. R.; ZAGATTO, E. A. G. Solid-phase extractions in flow analysis. *Anais da Academia Brasileira de Ciências*, 90, 1, p. 803-824, 2018.

RODRIGUEZ-NARVAEZ, O. M.; PERALTA-HERNANDEZ, J. M.; GOONETILLEKE, A.; BANDALA, E. R. Treatment technologies for emerging contaminants in water: a review. **Chem. Eng. J.**, 323, p. 361-380, 2017.

RONKA, S. Removal of triazine-based herbicides on specific polymeric sorbent: batch studies. **Pure Appl. Chem.**, 88, 12, p. 1167-1177, 2016.

RUBIO-VARGAS, D. Á.; RIBEIRO C. A. O.; FILIPAK NETO, F.; CORDEIRO, A. L.; CESTARI, M. M.; SOUZA, A. C.; MARTINS, C. C.; SILVA, C. P.; CAMPOS, S. X.; GARCIA, J. R. E.; PRODOCIMO, M. M. Exposure to pollutants present in Iguaçu River Southern Brazil affect the health of *Oreochromis niloticus* (Linnaeus, 1758): Assessment histological, genotoxic and biochemical. **Environ. Toxicol. Pharmacol.**, 87, 2021, 103682.

RUSINA, T. P.; SMEDES, F.; BRBORIĆ, M.; VRANA, B. Investigating levels of organic contaminants in Danube River sediments in Serbia by multi-ratio equilibrium passive sampling. **Sci. Total. Environ.**, 696, 2019, 133935.

SANDÍN-ESPAÑA, P.; SEVILLA-MORÁN, B.; LÓPEZ-GOTI, C.; MATEO-MIRANDA, M. M.; ALONSO-PRADOS, J. L. Rapid photodegradation of clethodim and sethoxydim herbicides in soil and plant surface model systems. **Arabian J. Chem.**, 9, 5, p. 694–703, 2016.

SANTIAGO, M. A. P. A.; dos ANJOS, J. P.; NASCIMENTO, M. M.; da ROCHA, G. O.; de ANDRADE, J. B. A miniaturized simple binary solvent liquid phase microextraction (BS-LPME) procedure for pesticides multiresidues determination in red and rosè wines. **Microchem. J.**, 167, 2021, 106306.

SANTOS, M. C.; ANTONIN, V. S.; SOUZA, F. M.; AVEIRO, L. R.; PINHEIRO, V. S.; GENTIL, T. C.; LIMA, T. S.; MOURA, J. P. C.; SILVA, C. R.; LUCCHETTI, L. E. B.; CODOGNOTO, L.; ROBLES, I.; LANZA, M. R. V. Decontamination of wastewater containing contaminants of emerging concern by electrooxidation and Fenton-based processes – A review on the relevance of materials and methods. **Chemosphere**, 307, 2022, 135763.

SANTOS, L. B. O. e MASINI, J. C. Sequential Injection analysis with Square Wave Voltammetry (SI-SWV) detection for investigation of adsorption of picloram on a clay soil. **J. Braz. Chem. Soc.**, 26, 10, p. 2063-2068, 2015.

SCHMIEGE, D.; EVERS, M.; ZÜGNER, V.; RICKERT, B. Comparing the German enabling environment for nationwide Water Safety Plan implementation with international experiences: Are we still thinking big or already scaling up?. **Int. J. Hyg. Environ. Health**, 228, 2020, 113553.

SELVASEMBIAN, R.; GWENZI, W.; CHAUKURA, N.; MTHEMBU, S. Recent advances in the polyurethane-based adsorbents for the decontamination of hazardous wastewater pollutants. **J. Hazard. Mater.**, 417, 2021, 125960.

SHAH, M.; SRINIVASAN, H.; ARUMUGAM, H.; KRISHNASAMY, B.; MUTHUKARUPPAN, A. Synthesis and characterisation of cycloaliphatic and aromatic amines based cardanol benzoxazines: A comparative study. **J. Mol. Structure**, 1277, 2023, 134802.

SHAHARI, M. S. B. e DOLZHENKO, A. V. A closer look at N²,6-substituted 1,3,5-triazine-2,4-diamines: advances in synthesis and biological activities. **Eur. J. Medicin. Chem.**, 241, 2022, 114645.

SHEN, Y.; HE, J.; XIE, Z.; ZHOU, X.; FANG, C.; ZHANG, C. Synthesis and characterization of vegetable oil based polyurethanes with tunable thermomechanical performance. **Ind. Crops Prod.**, 140, 2019, 111711.

SHI, W.; DAI, B.; SHEN, W.; SUN, Y.; ZHAO, K.; ZHANG, Y. Automatic estimation of dairy cow body condition score based on attention-guided 3D point cloud feature extraction. **Comput. Electron. Agric.**, 206, 2023, 107666.

SHRESTHA, M.; PIMAN, T.; GRÜNHÜBEL, C. Prioritizing key biodiversity areas for conservation based on threats and ecosystem services using participatory and GIS-based modeling in Chindwin River Basin, Myanmar. **Ecosys. Serv.**, 48, 2021, 101244.

SI, W.; WANG, S.; BAI, B.; WU, N.; YE, T.; XU, F.; KONG, C. Zeolite H-Beta as a Dispersive Solid-Phase Extraction sorbent for the determination of eight neonicotinoid insecticides using Ultra-High-Performance Liquid Chromatography—Tandem Mass Spectrometry. **Appl. Sci.**, 12, p. 4316-4326, 2022.

SILVA, A. L. e BORDADO, J. C. Recent developments in polyurethane catalysis: catalytic mechanisms review. **Catalys. Rev.**, 46, p. 31-51, 2004.

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**, 6, 3, p. 175-185, 2014.

SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J. **Fundamentos de química analítica**. 8 ed. São Paulo: Cengage Learning, 2009.

SONNENSCHNEIN, M. **Polyurethanes science, technology, markets, and trends**. The Dow Chemical Company, Midland, Michigan, USA, 2014.

SOUSA, D. N. R.; MOZETO, A. A.; CARNEIRO, R. L.; FADINI, P. S. Electrical conductivity and emerging contaminant as markers of surface freshwater contamination by wastewater. **Sci. Total Environ.**, 484, p. 19-26, 2014.

SOUSA, J. S.; NASCIMENTO, H. O.; GOMES, H. O.; NASCIMENTO, R. F. Pesticide residues in groundwater and surface water: recent advances in solid-phase extraction and solid-phase microextraction sample preparation methods for multiclass analysis by gas chromatography-mass spectrometry. **Microchem. J.**, 168, 2021, 106359.

SOUZA, I. D.; OLIVEIRA, I. G. C.; QUEIROZ, M. E. C. Innovative extraction materials for fiber-in-tube solid phase microextraction: A review. **Anal. Chim. Acta**, 1165, 2021, 238110.

SOUZA-BASTOS, L. R.; BASTOS, L. P.; CARNEIRO, P. C. F.; GUILOSKI, I. C.; ASSIS, H. C. S.; PADIAL, A. A.; FREIRE, C. A. Evaluation of the water quality of the upper reaches of the main Southern Brazil river (Iguaçu river) through in situ exposure of the native siluriform *Rhamdia quelen* in cages. **Environ. Pol.**, 231, p. 1245-1255, 2017.

SUN, M.; BU, Y.; XIN, X.; FENG, J. Polyurethane functionalized silica aerogel for in-tube solid-phase microextraction of estrogens prior to high performance liquid chromatography detection. **Microchem. J.**, 181, 2022, 107699.

SUSEELA, M. N. L.; VISWANADH, M. K.; MEHATA, A. K.; PRIYA, V.; VIKAS; SETIA, A.; MALIK, A. K.; GOKUL, P.; SELVIN, J.; MUTHU, M. S. Advances in solid-phase extraction techniques: Role of nanosorbents for the enrichment of antibiotics for analytical quantification. **J. Chromatogr. A**, 1695, 2023, 463937.

SZYNKIEWICZ, D.; GEORGIEV, P.; ULENBERG, S.; BĄCZEK, T.; BELKA, M. Dispersive solid-phase extraction facilitated by newly developed, fully 3D-printed device. **Microchem. J.**, 187, 2023, 108367.

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**, 38, 2020.

TAMÁS, K.; WACHTER-KISS, E.; KORMÁNY, R. Hydrazine determination in allopurinol using derivatization and SPE for sample preparation. **J. Pharmaceut. Biomed. Anal.**, 152, p. 25-30, 2018.

TAN, C.; TIRRI, T.; WILEN, C.-E. Investigation on the influence of chain extenders on the performance of one-component moisture-curable polyurethane adhesives. **Polymer**, 9, 5, p. 184-202, 2017.

TANAKA, Y.; GONG, J. P.; OSADA, Y. Novel hydrogels with excellent mechanical performance. **Prog. Polym. Sci.**, 30, p. 1-9, 2005.

TANG, Q. e GAO, K. Structure analysis of polyether-based thermoplastic polyurethane elastomers by FTIR, ^1H NMR and ^{13}C NMR. **Int. J. Pol. Analys. Charac.**, 22, 7, p. 569-574, 2017.

TEIXEIRA, R. A.; DINALI, L. A. F.; OLIVEIRA, H. L.; SILVA, A. T. M.; BORGES, K. B. Efficient and selective extraction of azamethiphos and chlorpyrifos residues from mineral water and grape samples using magnetic mesoporous molecularly imprinted polymer. **Food Chem.**, 361, 2021, 130116.

TEODORO, M.; BRIGUGLIO, G.; FENGA, G.; COSTA, C. Genetic polymorphisms as determinants of pesticide toxicity: recent advances. **Toxicol. Rep.**, 6, p. 564-570, 2019.

THIO, B. J. R.; CLARK, K. K.; KELLER, A. A. Magnetic pollen grains as sorbents for facile removal of organic pollutants in aqueous media. **J. Hazard. Mater.**, 194, p. 53-61, 2011.

TIKHOMIROVA, T. I.; RAMAZANOVA, G. R.; APYARI, V. V. Effect of nature and structure of synthetic anionic food dyes on their sorption onto different sorbents: Peculiarities and prospects. **Microchem. J.**, 143, 305-311, 2018.

TORABI, E.; MIRZAEI, M.; BAZARGAN, M.; AMIRI, A. A critical review of covalent organic frameworks-based sorbents in extraction methods. **Anal. Chim. Acta**, 1226, 2022, 340207.

TRAN, N. H.; LI, Y.; REINHARD, M.; GOH, K. C.; SUKARJI, N. H. B.; YOU, L.; HE, Y.; GIN, K. Y.-H. Quantification of cylindrospermopsin, anatoxin-a and homoanatoxin-a in cyanobacterial bloom freshwater using direct injection/SPE coupled with UPLC-MS/MS. **Sci. Total. Environ.**, 731, 2020, 139014.

URSELER, N.; BACHETTI, R.; BIOLÉ, F.; MORGANTE, V.; MORGANTE, C. Atrazine pollution in groundwater and raw bovine milk: Water quality, bioaccumulation and human risk assessment. **Sci. Total Environ.**, 852, 2022, 158498.

USEPA. **National Primary Drinking Water Regulations**, 2009.

USGS. Emerging Contaminants. **Water Resource Missions Area**, 2019.

UWAYEZU, J.-N.; YEUNG, L. W. Y.; BÄCKSTRÖM, M. Sorption of Perfluorooctane sulfonate (PFOS) including its isomers on hydrargillite as a function of pH, humic substances and Na_2SO_4 . **J. Environ. Sci.**, 111, p. 263-272, 2022.

UZUNOK, S.; SONMEZ, H. B. Reusable polycaprolactone based sorbents with different cross-linking densities for the removal of organic pollutants. **J. Environ. Chem. Eng.**, 11, 2023, 109287.

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). **Helyion**, 7, 2021, e07878.

VERDOLOTTI, L.; OLIVIEIRO, M.; LAVORGNA, M.; SANTILLO, C.; TALLIA, F.; IANNACE, S.; CHEN, S.; JONES, J. R. "Aerogel-like" polysiloxane-polyurethane hybrid

foams with enhanced mechanical and thermal-insulating properties. **Composites Sci. Technol.**, 213, 2021, 108917.

VILAR, W.D. **Química e tecnologia dos poliuretanos**. Rio de Janeiro: Vilar, 1999.

VINHAL, J. O.; LIMA, C. F.; CASSELLA, R. J. Polyurethane foam loaded with sodium dodecylsulfate for the extraction of 'quat' pesticides from aqueous medium: optimization of loading conditions. **Ecotoxicol. Environ. Safety**, 131, p. 72-78, 2016.

VON ANGERER, S. Product Subclass 3: 1,3,5-Triazines and Phosphorus Analogues. **Category 2, Hetarenes and Related Ring Systems**. Weinreb, & Schaumann (Eds.), (2004).

WANG, C.; JIANG, A.; LIU, X.; KOH, K. Y.; YANG, Y.; CHEN, J. P.; LI, K. Amorphous metal-organic framework UiO-66-NO₂ for removal of oxyanion pollutants: Towards improved performance and effective reusability. **Separ. Purif. Technol.**, 295, 2022, 121014.

WANG, K.; CAI, M.; SUN, J.; CHEN, H.; LIN, Z.; WANG, Z.; NIU, Q.; JI, T. Atrazine exposure can dysregulate the immune system and increase the susceptibility against pathogens in honeybees in a dose-dependent manner. **J. Hazard. Mater.**, 452, 2023, 131179.

WANG, M.; LI, G.; XIA, C.; JING, X.; WANG, R.; LIU, Q.; CAI, X. Facile preparation of cyclodextrin polymer materials with rigid spherical structure and flexible network for sorption of organic contaminants in water. **Chem. Eng. J.**, 411, 2021, 128489.

WANG, S.; SHE, Y.; HONG, S.; DU, X.; YAN, M.; WANG, Y.; QI, Y.; WANG, M.; JIANG, W.; WANG, J. Recent advances in the polyurethane-based adsorbents for the decontamination of hazardous wastewater pollutants. **J. Hazard. Mater.**, 367, p. 686-693, 2019.

WANG, W.; FENG, D.; ZHANG, Y.; LIN, L.; MAO, H. Development of azobenzene-functionalized eco-friendly waterborne polyurethane with halochromic property. **Mater. Let.**, 268, 2020, 127561.

WANG, W. e WANG, J. Comparative evaluation of sorption kinetics and isotherms of pyrene onto microplastics. **Chemosphere**, 193, p. 567-573, 2018.

WATERS. Oasis sample extraction products: chemistry & formats. **Technical Note**, 2010.

WEI, X.; CHEN, D.; WANG, L.; MA, Y.; YANG, W. Carboxylate-functionalized hollow polymer particles modified polyurethane foam for facile and selective removal of cationic dye. **Appl. Surf. Sci.**, 579, 2022, 152153.

WESTALL F. e BRACK, A. The Importance of Water for Life. **Space Sci. Rev.**, 214, 50, 2018.

WU, Y.; CHENG, H.; PAN, D.; ZHANG, L.; LI, W.; SONG, Y.; BIAN, Y.; JIANG, X.; HAN, J. Potassium hydroxide-modified algae-based biochar for the removal of sulfamethoxazole: Sorption performance and mechanisms. **J. Environ. Managem.**, 293, 2021, 112912.

YAMAMOTO, F. Y.; DIAMANTE, G. D.; SANTANA, M. S.; SANTOS, D. R.; BOMBARDELI, R.; MARTINS, C. C.; RIBEIRO, C. A. O.; SCHLENK, D. Alterations of cytochrome P450 and the occurrence of persistent organic pollutants in tilapia caged in the reservoirs of the Iguaçu River. **Environ. Pol.**, 240, p. 670-682, 2018

YAMAMOTO, F. Y.; GARCIA, J. R. E.; KUPSCO, A.; RIBEIRO, C. A. O. Vitellogenin levels and others biomarkers show evidences of endocrine disruption in fish species from Iguaçu River – Southern Brazil. **Chemosphere**, 186, p. 88-99, 2017.

YAVARI, S.; MALAKAHMAD, A.; SAPARI, N. B.; YAVARI, S. Sorption-desorption mechanisms of imazapic and imazapyr herbicides on biochars produced from agricultural wastes. **J. Environ. Chem. Eng.**, 4, p. 3981-3989, 2016.

YI, Y.; SUN, Y.; WANG, L.; XIAO, P. Impacts of moisture absorption on electrical properties of rigid polyurethane foam for composite post insulator of UHVDC transmission line. **Int. J. Electr. Power Energy Syst.**, 131, 2021, 107098.

ZENG, Y.; LI, H.; LI, J.; YANG, J.; CHEN, Z. Preparation and characterization of solvent-free anti-corrosion polyurethane-urea coatings. **Surf. Interf.**, 36, 2023, 102504.

ZHANG, Q. e OKOLI, C. P. Development of a solid-phase extraction method based on biocompatible starch polyurethane polymers for GC-MS analysis of polybrominated diphenyl ethers in ambient water samples. **Molecules**, 27, 10, p. 3253-3266, 2022.

ZHANG, Y.; LI, T.-T.; SHIU, B.-C.; SUN, F.; REN, H.-T.; ZHANG, X.; L., C.-W.; LIN, J.-H. Eco-friendly versatile protective polyurethane/triclosan coated polylactic acid nonwovens for medical covers application. **J. Clean. Prod.**, 282, 2021, 124455.

ZHAO, C.; WANG, Y.; WANG, X.; DIONYSIOU, D. D. Treatment of Contaminants of Emerging Concern and Pathogens using Electro-photocatalytic Processes: A Review. **Curr. Opin. Green Sustainable Chem.**, 32, 2021, 100527.

ZHAO, L.; YANG, M.; YU, X.; LIU, L.; GAO, C.; LI, H.; FU, S.; WANG, W.; WANG, J. Presence and distribution of triazine herbicides and their effects on microbial communities in the Laizhou Bay, Northern China. **Marine Pollut. Bul.**, 186, 2023, 114460.

ZHENG, F.; LI, T.; ZU, H.; HU, P.; WANG, R.; ZHANG, Z.; JIA, J. Long-lasting repellent activities of eco-friendly polyurethane system for controlled citral against melon fly. **Crop Protect.**, 148, 2021, 105745.

ZIA, K. M.; BHATTI, H. N.; BHATTI, I. A. Methods for polyurethane and polyurethane composites, recycling and recovery: A review. **React. Func. Polym.**, 67, p. 675-692, 2007.

ZOU, S.-W.; KOH, K. Y.; CHEN, Z.; WANG, Y.-Y.; CHEN, J. P.; ZHENG, Y.-M. Adsorption of organic and inorganic arsenic from aqueous solution: Optimization, characterization and performance of Fe – Mn – Zr ternary magnetic sorbent. **Chemosphere**, 288, 2022, 132634.