

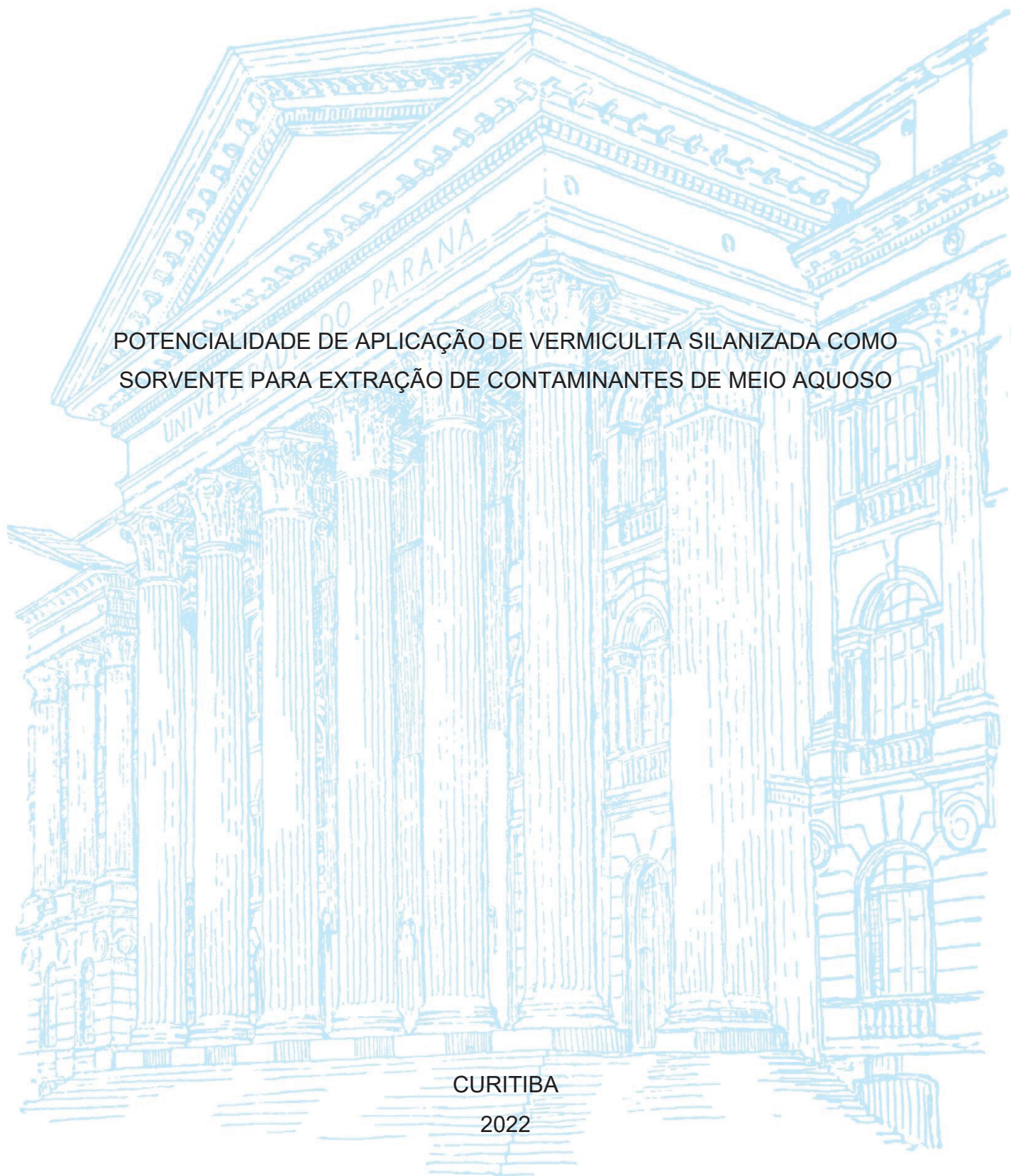
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

MICHELE CHRISTINE WOO SILVÉRIO

POTENCIALIDADE DE APLICAÇÃO DE VERMICULITA SILANIZADA COMO
SORVENTE PARA EXTRAÇÃO DE CONTAMINANTES DE MEIO AQUOSO

CURITIBA

2022



MICHELE CHRISTINE WOO SILVÉRIO

POTENCIALIDADE DE APLICAÇÃO DE VERMICULITA SILANIZADA COMO
SORVENTE PARA EXTRAÇÃO DE CONTAMINANTES DE MEIO AQUOSO

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

Orientador: Prof. Dr. Gilberto Abate

CURITIBA

2022

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

Silvério, Michele Christine Woo

Potencialidade de aplicação de vermiculita silanizada como sorvente para extração de contaminantes de meio aquoso / Michele Christine Woo Silvério. – Curitiba, 2022.

1 recurso on-line : PDF.

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

Orientador: Gilberto Abate

1. Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos. 2. Vermiculita. 3. Fenóis. I. Universidade Federal do Paraná. II. Programa de Pós-Graduação em Química. III. Abate, Gilberto. IV . Título.

Bibliotecário: Leticia Priscila Azevedo de Sousa CRB-9/2029

TERMO DE APROVAÇÃO



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

TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação QUÍMICA da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da dissertação de Mestrado de **MICHELE CHRISTINE WOO SILVÉRIO** intitulada: **POTENCIALIDADE DE APLICAÇÃO DE VERMICULITA SILANIZADA COMO SORVENTE PARA EXTRAÇÃO DE CONTAMINANTES DE MEIO AQUOSO**, sob orientação do Prof. Dr. GILBERTO ABATE, que após terem inquirido a aluna e realizada a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua APROVAÇÃO no rito de defesa.

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

CURITIBA, 25 de Novembro de 2022.

Assinatura Eletrônica

25/11/2022 18:30:45.0

GILBERTO ABATE

Presidente da Banca Examinadora

Assinatura Eletrônica

01/12/2022 10:50:33.0

MARCO TADEU GRASSI

Avaliador Interno (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

Assinatura Eletrônica

13/12/2022 17:20:31.0

MARCUS VINICIUS DE LIZ

Avaliador Externo (UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ)

Dedico esse trabalho aos meus pais, aos meus irmãos e ao meu marido.

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar gostaria de agradecer aos meus pais pelo apoio, confiança e incentivo que foi me dado durante todos esses anos;

Aos meus irmãos pela amizade, paciência comigo e por todas as risadas e momentos de descontração;

Ao meu marido Gabriel Lucio Silvério por todo o apoio e incentivo que tem me dado desde a graduação, e especialmente por fazer parte da minha vida, além da paciência, compreensão e ajuda durante o desenvolvimento deste trabalho;

Ao meu orientador, Prof. Dr. Gilberto Abate por todos os conhecimentos transmitidos, dedicação e pela disponibilidade em me ajudar durante a realização mestrado;

Ao Dr. Rafael Garrett Dolatto que me auxiliou no desenvolvimento dos métodos cromatográficos e compartilhou comigo muito de seus conhecimentos na área. Além da disposição em me ajudar sempre que precisei e pelos momentos de descontração;

Ao Prof. Dr. Marco Tadeu Grassi pelas discussões, sugestões, participação na banca de qualificação e por aceitar participar da banca de defesa deste trabalho;

Ao Prof. Dr. Bruno José Gonçalves da Silva pela importante contribuição no exame de qualificação;

Ao Prof. Dr. Marcus Vinícius de Liz por aceitar participar da banca de defesa desse trabalho;

Aos amigos e colegas do Laboratório de Química Analítica Ambiental (LQAA) pelo companheirismo e troca de conhecimento. Em especial a Danieli Sayuri Hakoyama e ao Luís Fernando Amorim Batista pela amizade e por todos os momentos de descontração, conversas e risadas que tornaram o mestrado mais leve, além do apoio em diversos momentos durante o desenvolvimento desse trabalho;

Aos amigos e colegas do Grupo de Química Ambiental (GQA) que sempre me emprestaram equipamentos e reagentes durante o desenvolvimento desse trabalho.

Ao Centro de Microscopia Eletrônica (CME) da UFPR, pelas caracterizações dos materiais;

A Maria Aparecida do Laboratório de Mineralogia do Solo, localizado no Setor de Ciências Agrárias da UFPR, pela disponibilidade em realizar os as caracterizações dos materiais;

Ao Prof. Dr. Guinther Kellermann do Departamento de Física pelas caracterizações dos materiais;

A CAPES pela concessão da bolsa de estudos e ao CNPQ;

Ao Instituto Nacional de Ciências e Tecnologias Analíticas Avançadas (INCTAA), pelo apoio financeiro;

A todos que contribuíram de forma direta ou indiretamente para a realização desta dissertação.

“Tu deviens responsable pour toujours de ce que tu as apprivoisé”
(O pequeno príncipe)

RESUMO

Excessivas quantidades de contaminantes são lançados diariamente no meio ambiente por meio do descarte de efluentes contaminados, resultando em contaminações no solo e no meio aquático e por consequência exposição dos seres vivos a esses contaminantes e seus metabólitos causando efeitos tóxicos. Tais compostos não são monitorados atualmente, contudo, apresentam potenciais efeitos toxicológicos quando presentes no meio aquático mesmo em baixas concentrações. Assim, o desenvolvimento de fases sorventes alternativas para remover esses compostos do meio aquoso é de grande interesse. Em virtude das características como elevada capacidade de troca catiônica, área superficial e capacidade de sorção, os argilominerais do tipo 2:1 são materiais promissores a serem aplicados como fase sorvente para a remoção de inúmeras classes de contaminantes. Contudo, apesar dos vários estudos empregando argilominerais, poucos estudos são voltados para a vermiculita (Vt). Nesse sentido, no presente trabalho teve-se como foco avaliar o desempenho de materiais híbridos orgânicos-inorgânicos como potenciais sorventes para a extração e concentração de Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (PAH) e Compostos Fenólicos (PC) frente a Vt *in natura* e da Vt modificada com diferentes agentes silanizantes tais como (3-aminopropil)trimetoxisilano (APTMS), (3-cloropropil)trimetoxisilano (CPTMS), Clorotrimetilsilano (TMSCI) e Ortosilicato de tetraetila (TEOS) por técnica de microextração em fase sólida dispersiva (d- μ -SPE). Os argilominerais modificados foram caracterizados por diferentes técnicas tais como espectroscopia de absorção na região do infravermelho, difração de Raios-x, análises termogravimétricas, microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de dispersão de energia que confirmaram o sucesso na modificação do material. As quantificações foram realizadas por técnicas de cromatografia a gás acoplada ao espectrômetro de massas e por cromatografia a líquido com detecção por arranjo de diodos. Com base nas curvas analíticas obtidas os limites de quantificação variaram na faixa de 1,26 - 33,50 $\mu\text{g L}^{-1}$ para os PAH e 3,19 - 13,64 $\mu\text{g L}^{-1}$ para os PC. O estudo de sorção foi conduzido para os PAH utilizando 10 mg do material sorvente com 30 minutos de contato sendo observado que os melhores materiais para a sorção foram a Vt-APTMS e Vt-TEOS com recuperações de 99,3% e 91,1 % para os PAH de maior massa molar, respectivamente. Em virtude desses resultados, avaliou-se o material para contaminantes com valores de $\log K_{ow}$ inferiores, tais como os PC. O estudo para os PC foi conduzido empregando 60 mg do material sorvente em contato com a solução aquosa contendo fenóis durante 45 minutos sob agitação em pH 3,0, proporcionando recuperações de 14,7% a 85,3% e desvio padrão relativo de 0,23 a 3,58%. Com base nos resultados obtidos, pode-se inferir que as fases de Vt modificadas apresentaram resultados bastante satisfatórios para atuar como fases sorventes para PAH e PC, o que é indicativo que poderia ser empregada para uma vasta gama de contaminantes com diferentes polaridades para aplicações analíticas.

Palavras-chave: d- μ SPE. Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos. Alquilfenóis. Argilomineral. Vermiculita. Agente Silanizante. Silanização.

ABSTRACT

Excessive amounts of contaminants are released into the environment on a daily basis through the disposal of contaminated effluents. This leads to soil and aquatic contamination, exposing living beings to these harmful substances and their metabolites, resulting in toxic effects. Currently, these substances are not monitored, despite their potential toxicological effects even at low concentrations in the aquatic environment. Therefore, there is a need for the development of new techniques and analytical methods to concentrate and quantify these compounds. In this context, numerous reports in the literature have explored the application of 2:1 mineral clays as potential sorbent materials for the removal of various classes of contaminants. These clays possess characteristics such as high cation exchange capacity, surface area, and sorption capacity. However, there is a lack of studies focused on vermiculite (Vt) as a sorbent phase. To address this gap, this study aims to evaluate the performance of inorganic-organic hybrid materials as potential sorbents for the extraction and preconcentration of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) and Phenolic Compounds (PCs), comparing them against in natura VT and modified VT with different silane coupling agents including (3-aminopropyl)trimethoxysilane (APTMS), (3-chloropropyl)trimethoxysilane (CPTMS), Chlorotrimethylsilane (TMSCl), and tetraethyl orthosilicate (TEOS). The sorbent phases were characterized using various techniques such as Fourier-Transform Infrared Spectroscopy, X-ray diffraction analysis, Thermogravimetric analysis, scanning electron microscope, and Energy-dispersive X-ray spectroscopy. These analyses indicated that the silane groups were covalently grafted onto the surface of acid vermiculites. Quantification of the contaminants was performed using gas chromatography coupled with mass spectrometry and liquid chromatography coupled with a diode-array detector. The limits of quantification obtained through the analytical curve ranged from 0.91 to 64.11 $\mu\text{g L}^{-1}$ for PAHs and 3.19 to 13.64 $\mu\text{g L}^{-1}$ for PCs. The sorption study for PAHs involved the use of 10 mg of the sorbent material with a contact time of 30 minutes. The results showed that the most effective materials for sorption were Vt-APTMS and Vt-TEOS, which achieved recoveries of 99.30% and 91.09% for high-molecular-weight PAHs, respectively. Based on these results, the sorbent material was further evaluated for contaminants with lower values of $\log K_{ow}$, such as PCs. The study for PCs was carried out using 60 mg of the sorbent material in contact with an aqueous solution containing phenols for 45 minutes under agitation at pH 3. The recoveries obtained ranged from 14.70% to 85.29%, with standard deviations of 0.23 and 3.58%. In conclusion, the modified Vt phases demonstrated satisfactory results and show promise as sorbent materials for a wide range of contaminants with varying polarities for analytical applications.

Keywords: d- μ SPE. Polycyclic aromatic hydrocarbons. Alkylphenol. Mineral Clay. Vermiculite. Silane Coupling Agent. Silylation.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1: ESTRUTURA QUÍMICA DOS 16 PAH CONSIDERADOS POLUENTES PRIORITÁRIOS PELA USEPA.....	20
FIGURA 2: REAÇÃO DE DISSOCIAÇÃO DE FENOL EM ÁGUA.....	25
FIGURA 3: ILUSTRAÇÃO ESQUEMÁTICA DE UMA MICROEXTRAÇÃO EM FASE SÓLIDA DISPERSIVA	31
FIGURA 4: REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA ESTRUTURA DO ARGILOMINERAL (A) ESTRUTURA DA UNIDADE TETRAÉDRICA (B) ESTRUTURA DA UNIDADE OCTAÉDRICA (C) ARRANJO DAS UNIDADES OCTAÉDRICAS E TETRAÉDRICAS	36
FIGURA 5: ESTRUTURA CRISTALINA DE ARGILOMINERAL DO TIPO a) 1:1 b) 2:1	37
FIGURA 6: REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA ATIVAÇÃO ÁCIDA EM ARGILOMINERAIS DO TIPO 2:1.....	40
FIGURA 7: REPRESENTAÇÃO DE UM DOS MECANISMOS DA INTERAÇÃO DE UM AGENTE SILANIZANTE COM AS SUPERFÍCIES DE UM ARGILOMINERAL EM MEIO AQUOSO.....	43
FIGURA 8: REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA SILANIZAÇÃO EM ARGILOMINERAIS POR FORMAÇÃO DE LIGAÇÃO COVALENTE.....	44
FIGURA 9: REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DAS POSSÍVEIS INTERAÇÕES DOS AGENTES SILANIZANTE	45
FIGURA 10: DIFERENTES TIPOS DE ORGANOSILANOS	46
FIGURA 11: ESTRUTURAS DOS AGENTES SILANIZANTES: TEOS (A), CPTMS (B), APTMS (C) E TMSCI (D) EMPREGADOS PARA MODIFICAÇÃO DA Vt.....	52
FIGURA 12: REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DAS ETAPAS ENVOLVIDAS NA SORÇÃO DOS PAH.....	58
FIGURA 13: ESPECTROS POR FTIR DA Vt E DAS FASES MODIFICADAS.	62
FIGURA 14: ESTIRAMENTO DA LIGAÇÃO R-O-Si DA Vt E DAS FASES MODIFICADAS.	63
FIGURA 15: DIFRATOGRAMAS DE RAIOS-X OBTIDO PARA A Vt E AS FASES MODIFICADAS.	65

FIGURA 16: CURVAS DE TGA/DTG OBTIDAS PARA Vt in natura (A), Vt-Ativada (B) Vt-APTMS (C), Vt- CPTMS(D), Vt- TMSCI (E), Vt-TEOS (F).....	68
FIGURA 17: MICROGRAFIAS DA Vt in natura (A), Vt-Ativada (B) Vt-APTMS (C), Vt- CPTMS (D), Vt- TMSCI (E), Vt-TEOS (F) COM AMPLIAÇÃO DE 6.000 VEZES.	72
FIGURA 18: CROMATOGRAMAS OBTIDOS POR GC-MS NO MODO FULL SCAN DA SOLUÇÃO PADRÃO DO MIX DE PAH NA CONCENTRAÇÃO DE 1000 $\mu\text{g.L}^{-1}$	76
FIGURA 19: CROMATOGRAMAS OBTIDOS POR GC-MS NO MODO SIM DA SOLUÇÃO PADRÃO DO MIX DE PAH NA CONCENTRAÇÃO DE 2,5 $\mu\text{g L}^{-1}$, SOLUÇÃO DE PAH DEUTERADO E PADRÃO INTERNO.....	76
FIGURA 20: CROMATOGRAMA PARA CADA ÍON MONITORADO DO FLUORENO.	78
FIGURA 21: ESPECTRO DE MASSAS DO NAFTALENO E NAFTALENO d-8.	80
FIGURA 22: CURVAS ANALÍTICAS PARA PAH OBTIDAS POR GC-MS.....	82
FIGURA 23: ESPECTROS DE ABSORÇÃO DOS PC (1000 $\mu\text{g L}^{-1}$) NA REGIÃO DO UV	88
FIGURA 24: CROMATOGRAMA DOS COMPOSTOS FENÓLICOS	89
FIGURA 25: CURVAS ANALÍTICAS PARA PC OBTIDAS POR LC-DAD.....	90
FIGURA 26: ARGILOMINERAL (A) <i>IN NATURA</i> (B) Ativado (C) Vt- APTMS (D) Vt-CPTMS (E) Vt- TMSCI(F) Vt-TEOS EM ÁGUA.....	92
FIGURA 27: ARGILOMINERAL (A) <i>IN NATURA</i> (B) Ativado (C) Vt- APTMS (D) Vt- TMSCI (E) Vt- CPTMS (F) Vt- TEOS	93
FIGURA 28: RECUPERAÇÕES OBTIDAS ($n = 3$) APÓS A SORÇÃO DOS PADRÕES DOS PAH NAS FASES SORVENTES.....	94
FIGURA 29: TEMPO DE EXTRAÇÃO DOS PAH UTILIZANDO Vt-APTMS ($n = 3$).....	95
FIGURA 30: TEMPO DE DESSORÇÃO DOS PAH UTILIZANDO Vt-APTMS ($n = 3$).....	96
FIGURA 31: TEMPO DE EXTRAÇÃO DOS PAH UTILIZANDO Vt-TEOS ($n = 3$)	97
FIGURA 32: TEMPO DE DESSORÇÃO DOS PAH UTILIZANDO Vt-TEOS ($n = 3$).....	98

FIGURA 33: PERCENTUAIS DE SORÇÃO OBTIDOS DOS PC NAS FASES SORVENTES	101
FIGURA 34: PERCENTUAIS DE SORÇÃO OBTIDOS DOS PC NAS FASES SORVENTES APÓS A ADIÇÃO DE NaCl (25 % m v ⁻¹)	103

LISTA DE TABELAS

TABELA 1: PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICA DOS PAH CONSIDERADOS PRIORITÁRIOS PELA USEPA	21
TABELA 2: PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DE ALGUNS COMPOSTOS FENÓLICOS.....	26
TABELA 3: VARIAÇÕES DA DISTÂNCIA INTERLAMELAR PARA Vt <i>in natura</i> , Vt-Ativada, Vt-APTMS, Vt-CPTMS, Vt-TMSCI E Vt-TEOS.....	67
TABELA 4: DADOS DE PERDAS DE MASSA OBTIDAS POR ANÁLISES TERMOGRAVIMÉTRICAS (TGA/DTG) PARA OS MATERIAIS Vt, Vt-Ativada, Vt-APTMS, Vt-CPTMS, Vt-TMSCI E Vt-TEOS.....	70
TABELA 5: DETERMINAÇÃO DE CARBONO E NITROGÊNIO PARA OS MATERIAIS Vt, Vt-Ativada, Vt-APTMS, Vt-CPTMS, Vt-TMSCI E Vt-TEOS.	71
TABELA 6: COMPOSIÇÃO ELEMENTAR (%) DAS AMOSTRAS DE ARGILOMINERAIS.	73
TABELA 7: HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS EM ESTUDO E COMPOSTOS DEUTERADOS DO PADRÃO INTERNO, COM OS RESPECTIVOS ÍONS PRINCIPAIS E TEMPO DE RETENÇÃO.	75
TABELA 8: RESOLUÇÃO DOS PICOS REFERENTES AOS COMPOSTOS DEUTERADOS.	79
TABELA 9: PADRÕES SUB-ROGADOS PARA CADA ANALITO.	81
TABELA 10: PARÂMETROS OBTIDOS PARA A CURVA ANALÍTICA DOS PAH.	84
TABELA 11: LIMITE DE DETECÇÃO E QUANTIFICAÇÃO PARA PAH POR GC-MS.....	86
TABELA 12: PARÂMETROS OBTIDOS PARA AS CURVAS ANALÍTICAS DOS PC	91
TABELA 13: LIMITE DE DETECÇÃO E QUANTIFICAÇÃO DOS PC POR LC-DAD.....	91
TABELA 14: FATOR DE ENRIQUECIMENTO DOS PAH EMPREGANDO Vt-APTMS e Vt-TEOS.....	98
TABELA 15: COMPARAÇÃO DO MATERIAL SORVENTE PROPOSTO COM OUTROS MATERIAIS ALTERNATIVOS PARA REMOÇÃO DE PAH	99

TABELA 16: COMPARAÇÃO DO MATERIAL SORVENTE PROPOSTO COM OUTROS MATERIAIS ALTERNATIVOS PARA REMOÇÃO DE PC	104
---	-----

LISTA DE ABREVIATURAS OU SIGLAS

2,4-DMF	2,4-Dimetilfenol
ACD10	Acenaftaleno deuterado
ACE	Acenafteno
ACI	Acenaftileno
ANT	Antraceno
A _P	Área de pico do padrão
A _P / A _{PI} interno	Razão da Área de pico do padrão por Área de pico do padrão
APTMS	(3-Aminopropil)trimetoxissilano
BghiD12	Perileno
BPA	Bisfenol A
C ₁₈	Octadecilsilano
CAR	Carboxen
CH ₃ CN	Acetonitrila
CHD12	Criseno deuterado
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
CPTES	(3-cloropropil)triethoxissilano
CPTMS	(3-Cloropropil)trimetoxissilano
d	Distância interlamelar
DCM	Diclorometano
XRD	Difração de raios-x
DTG	Termogravimetria derivativa
DVB	Divinilbenzeno
d-μ-SPE	Microextração em fase sólida dispersiva
SEM-EDS	Espectroscopia de raios- X por energia dispersiva
FLT	Fluoranteno
FTIR	Espectroscopia de absorção na região do infravermelho
GC	Cromatografia a gás
GC-MS	Cromatógrafo a gás hifenado com espectrômetro de massas sequencial
K _d	Coeficiente de partição
K _{ow}	Coeficiente de partição octanol-água

LC	Cromatografia a Líquido
LC-DAD	Cromatografia a líquido com detector de arranjo de diodo
LLE	Extração Líquido-líquido
LOD	Limite de detecção
LOQ	Limite de quantificação
m/z	Razão massa carga
MCPA	Ácido 4-cloro-2-metilfenoxiacético
m-Cr	Meta-cresol
<i>n</i>	Número de replicatas
NAP	Naftaleno
NAPHD8	Naftaleno deuterado
ND	Não detectado
o-Cr	Orto-cresol
OMS	Organização mundial da saúde
PA	Poliacrilato
PAH	Hidrocarboneto Policíclico Aromático
PC	Compostos fenólicos
p-Cr	Para-cresol
PDMS	Polidimetilsiloxano
Ph	Fenol
PHEND10	Fenantreno deuterado
PHEN	Fenantreno
p-terfenilD14	p-terfenila deuterada
PTFE	Politetrafluoretileno
PYR	Pireno
R^2	Coeficiente de determinação
Rpm	Rotação por minuto
RSD	Desvio padrão relativo
SIM	Monitoramento seletivo de íons
SEM	Microscopia eletrônica de varredura
SPE	Extração em fase sólida
TEOS	Ortosilicato de tetraetila
TGA	Análise termogravimétrica
TMSCI	Clorotrimetilsilano

T_R	Tempo de retenção
U.A.	Unidade arbitrária
USEPA	Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos
UV	Ultravioleta
Vt	Vermiculita
Vt-APTMS	Vermiculita modificada com (3-Aminopropil)trimetoxisilano
Vt-Ativada	Vermiculita Ativada
Vt-CPTMS	Vermiculita modificada com (3-Cloropropil)trimetoxisilano
Vt-TEOS	Vermiculita modificada com ortosilicato de tetraetila
Vt-TMSCl	Vermiculita modificada com clorotrimetilsilano
λ	Comprimento de onda

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	16
2 OBJETIVOS	18
2.1 OBJETIVO GERAL	18
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	18
3 REVISÃO DA LITERATURA	19
3.1 HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS	19
3.2 COMPOSTOS FENÓLICOS	23
3.3 EXTRAÇÃO DE CONTAMINANTES DE MEIO AQUOSO	28
3.3.1 Extração em fase sólida miniaturizada dispersiva	30
3.4 ARGILOMINERAIS – ASPECTOS GERAIS E MODIFICAÇÕES	35
3.4.1 Ativação ácida	39
3.4.2 Reações de silanização	42
4 METODOLOGIA	51
4.1 MATERIAIS, REAGENTES E AMOSTRAS	51
4.2 EQUIPAMENTOS	53
4.3 TRATAMENTO E CARACTERIZAÇÃO DO ARGILOMINERAL	54
4.3.1 Modificação da vermiculita	54
4.3.2 Caracterizações	54
4.3.2.1 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR)	54
4.3.2.2 Difração de raios-X (XRD)	55
4.3.2.3 Análise termogravimétrica (TGA)	55
4.3.2.4 Análise elementar	55
4.3.2.5 Microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia por energia dispersiva (SEM e EDS)	55
4.4 DETERMINAÇÕES CROMATOGRÁFICAS	56
4.5 ESTUDOS DE SORÇÃO	57
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	60
5.1 CARACTERIZAÇÃO DA FASE SORVENTE	60
5.1.1 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho	61
5.1.2 Difração de raios-X	65
5.1.3 Análise termogravimétrica (TGA)	68
5.1.4 Análise elementar	71

5.1.5 Microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de dispersão de energia (SEM e EDS).....	72
5.2 MÉTODO CROMATOGRÁFICO POR GC-MS	74
5.2.1 Linearidade.....	81
5.2.2 Limite de detecção e quantificação instrumental.....	85
5.3 MÉTODO CROMATOGRÁFICO POR LC-DAD	87
5.3.1 Linearidade.....	90
5.3.2 Limite de detecção e quantificação	91
5.4 ESTUDOS DE SORÇÃO NOS SÓLIDOS MODIFICADOS.....	92
5.4.1 Estudos de sorção de PAH	92
5.4.2 Estudos de sorção de PC.....	100
6 CONCLUSÕES E CONSIDERAÇÕES FINAIS	106
REFERÊNCIAS.....	108

1 INTRODUÇÃO

Questões relacionadas à preocupação ambiental têm ganhado destaque no campo da pesquisa em função da sua importância na qualidade e manutenção da vida no planeta. O aumento populacional acelerado, aliado ao progresso no desenvolvimento no campo industrial e tecnológico tem impulsionado a síntese de inúmeros compostos novos levando ao agravamento de problemas ambientais, uma vez que atividades antrópicas resultam na geração de contaminantes orgânicos, que juntamente aos seus produtos de transformação e metabólitos podem alcançar as matrizes aquosas ambientais. Os contaminantes orgânicos têm atraído um grande interesse em função dos efeitos tóxicos e adversos nos ecossistemas e seres humanos, contudo, esses contaminantes não possuem regulamentação e, dessa maneira, não são monitorados. Estes contaminantes compreendem uma ampla classe de compostos derivados tanto de fontes antrópicas quanto naturais, entre eles estão compostos fenólicos (PC, *phenolic compounds*) e seus derivados, e hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (PAH, *polycyclic aromatic hydrocarbons*). Normalmente esses compostos são encontrados em concentrações de traços, ou seja, $\mu\text{g L}^{-1}$ ou ng L^{-1} (MONTAGNER et al., 2017; GWENZI et al., 2018; RIZZO et al., 2019; ROUT et al., 2021; SOUSA et al., 2022).

Dada à preocupação dos efeitos adversos que estes contaminantes podem causar nos seres vivos e ecossistema, além do fato de que são encontrados em concentrações de nível traço, cujos valores são inferiores ao limite de detecção dos instrumentos analíticos comumente empregados (SAJID et al., 2021), estudos acerca do desenvolvimento de novas técnicas e métodos analíticos para extrair, concentrar e determinar esses micropoluentes em diversas matrizes ambientais utilizando materiais de baixo custo são promissores e de grande relevância no cenário atual. Fundamentado na química verde, nas últimas décadas tem-se buscado adaptar métodos pré-existentes de preparação de amostras e desenvolver novas técnicas de modo a torná-la mais eficiente, rápida e minimizar o uso de solventes (REZAEE et al., 2010), assim técnicas clássicas de extração tem sido substituída por técnicas miniaturizadas de preparo de amostras. Neste contexto diferentes métodos analíticos têm sido

investigados como alternativa aos convencionais, dentre eles se destaca a microextração em fase sólida dispersiva (d- μ -SPE). A microextração em fase sólida dispersiva é baseada na dispersão de micro ou nanosorventes na amostra e, posteriormente, o sorvente com o analito é isolado por filtração, centrifugação ou magneticamente e, por último o analito é dessorvido por um solvente orgânico (XIAN et. al., 2017). Um dos requisitos para uma boa extração por essa técnica, está diretamente relacionado com a escolha do material sorvente, que deve apresentar elevada capacidade de sorção, além de grande área superficial, bem como alta capacidade de dispersão. Levando em consideração todos esses requisitos, diversos estudos têm empregado argilominerais como sorvente na extração de diferentes grupos de compostos (MOYAKAO et al., 2018; CHISVERT et al., 2019; EL- OUARDI et al., 2019; SARKAR et al., 2019; SAJID et al., 2021; ZARABI et al., 2021; KRAWCZYK-CODA, 2022).

Neste sentido, no Grupo de Química Ambiental da UFPR (GQA-UFPR), vêm sendo conduzidos estudos relacionados com a extração de contaminantes de meio aquoso utilizando argilominerais *in natura* ou modificados organicamente, por abordagens como o uso de colunas miniaturizadas, d- μ -SPE e Extração sortiva em barra de agitação (SBSE, *stir bar sorptive extraction*), com resultados bastante atrativos. Neste contexto, no presente trabalho tem-se como propósito sintetizar e caracterizar argilominerais modificados por diferentes agentes silanizantes. Com base na literatura, essa síntese propicia ligações covalentes com os argilominerais e o consequente aumento da lipofilicidade. Dessa forma, há a hipótese que esses materiais poderiam constituir adequadas fases sorventes para extrair contaminantes orgânicos do meio aquoso, utilizando a abordagem baseada em d- μ -SPE. Foi avaliado o processo de interação entre as fases sólidas sintetizadas, com compostos de diferentes polaridades como PAH e PC.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

No presente trabalho tem-se como principal propósito, conduzir a síntese de híbridos orgânicos-inorgânicos a partir de reações de silanização da vermiculita com aplicação na extração e concentração de Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (PAH) e compostos fenólicos (PC) em matrizes ambientais aquosas pela técnica de d- μ -SPE.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Efetuar um pré-tratamento da vermiculita por ativação ácida;
- Modificar o argilomineral com diferentes agentes silanizantes;
- Caracterizar o material sintetizado e o natural por técnicas como: espectroscopia de absorção na região do infravermelho, difração de raios-X, termogravimetria, análise elementar, microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia por dispersão de energia;
- Avaliar protocolo analítico para a quantificação de PAH pela técnica de GC;
- Avaliar protocolo analítico para a quantificação de PC pela técnica de LC;
- Avaliar o desempenho do argilomineral modificado na sorção de PAH e PC, em comparação com as fases minerais sem tratamento.

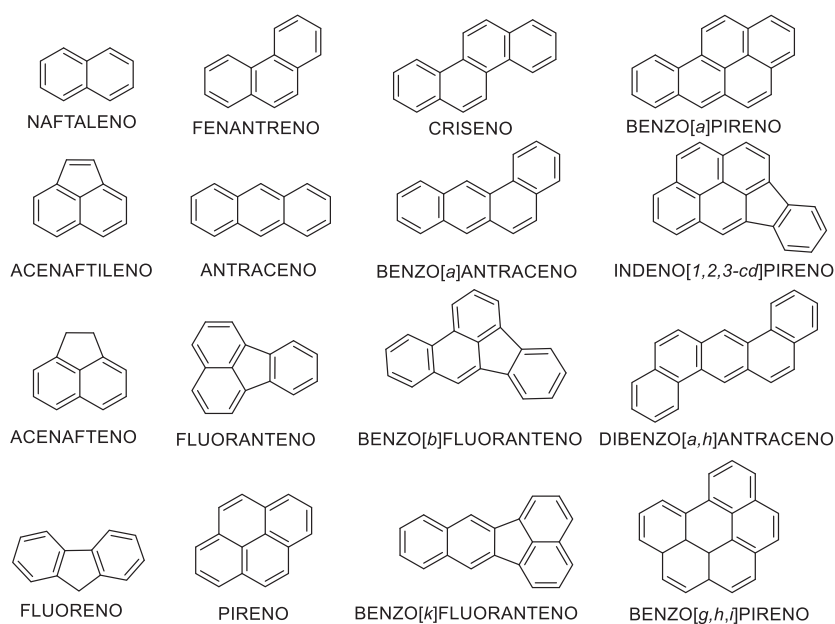
3 REVISÃO DA LITERATURA

3.1 HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS

Os PAH são contaminantes orgânicos oriundos de fontes antrópicas associadas à industrialização e urbanização, bem como por atividades naturais. Contaminações por fontes naturais de emissão, tais como erupções vulcânicas, incêndios florestais naturais são menos significantes se comparadas com as contaminações decorrentes de fontes de emissão antrópicas como, por exemplo, combustão incompleta de substâncias orgânicas como carvão, petróleo, óleo e gás; derramamento de petróleo, queima de biomassa e incineração de resíduos sólidos (ABDEL-AHAFY e MANSOUR, 2016; MOJIRI et al., 2019; HAN et al., 2020; OKORO et al., 2020; SAKSHI, 2020). Estes poluentes podem chegar no sistema aquático através de efluentes industriais, agrícolas e domésticos, escoamento de águas pluviais, deposição de materiais particulados e derramamento de petróleo em ambientes aquáticos (HONDA e SUZUKI, 2020; PATEL et al., 2020; SAKSHI et al., 2020; ZHANG et al., 2020). Os PAH podem ser de origem pirogênica, petrogênica e biológica. No primeiro caso, os PAH são formados a partir da combustão incompleta de matéria orgânica exposta a elevadas temperaturas e baixas concentrações de oxigênio. No segundo, os compostos são devido ao armazenamento e uso difundido de petróleo e derivados de petróleo bruto. Por último os PAH de origem biológica incluem aqueles formados por plantas, algas, microrganismos e fitoplâncton durante a degradação da matéria orgânica (MOJIRI et al., 2019; HONDA e SUZUKI, 2020; OKORO et al., 2020; PATEL et al., 2020). Os PAH são compostos formados por dois ou mais anéis aromáticos fundidos contendo apenas átomos de carbono e hidrogênio. O arranjo molecular dos anéis aromáticos no espaço pode ser linear, angular ou agrupado, sendo classificados conforme o número de anéis aromáticos como de baixa massa molar (LMW, *low molecular weight*) para os compostos que apresentam até três anéis aromáticos, enquanto aqueles com mais de quatro anéis são classificados como de alta massa molar (HMW, *high molecular weight*) (ABDEL-SHAIFY e MANSOUR, 2016; NAS et al., 2020; SAKSHI, 2020; SENGAR et al., 2021; ZHAO et al., 2021). A elevada estabilidade desses compostos no meio ambiente está relacionada ao sistema de ligações π -

π conjugado da estrutura molecular. Estudos indicam que PAH de baixa massa molar permanecem pouco tempo no meio ambiente em virtude da volatilidade desses compostos, bem como a ligeira solubilidade em água, com menor potencial carcinogênico. Entretanto, apresentam riscos de bioacumulação e biomagnificação em organismos aquáticos. Por outro lado, os PAH de alta massa molar são compostos persistentes no meio ambiente devido à sua baixa volatilidade e elevada resistência a oxidação, podendo causar efeitos adversos a saúde humana (OFORI et al., 2020; QU et al., 2020; WANG et al., 2020; ZHANG et al., 2020). Dentre os inúmeros PAH existentes, a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA) classificou 16 PAH como poluentes prioritários baseado na toxicidade, ocorrência no meio ambiente e potencial de exposição humana. Foram incluídos na lista prioritária de poluentes o acenafteno, benzo[ghi]perileno, criseno, acenaftileno, benzo[a]antraceno, benzo[b]fluoranteno, antraceno, benzo[k]fluoranteno, benzo[a]pireno, fluoranteno, Indeno[1,2,3-cd]pireno, naftaleno, fenantreno, dibenzo[a,h]antraceno, fluoreno e pireno, Figura 1 (MOJIRI et al., 2019; QU et al., 2020).

FIGURA 1: ESTRUTURA QUÍMICA DOS 16 PAH CONSIDERADOS POLUENTES PRIORITÁRIOS PELA USEPA



FONTE: A autora (2022).

As características físico-químicas dos PAH variam conforme a massa molar, Tabela 1. Essas substâncias são pouco solúveis em água e, em geral, a solubilidade decresce conforme aumenta o número de anéis. Além disso, apresentam elevado coeficiente de partição octanol-água (K_{ow}), cujo valor aumenta com o aumento da molécula, proporcionando uma baixa afinidade desses compostos com a água, acompanhada pelo aumento da resistência à oxidação e redução. Em contrapartida, a volatilidade diminui com o aumento do número de anéis condensados, sendo assim moléculas com menores massas molares são mais voláteis apresentando maiores valores de pressão de vapor. Além disso, esses compostos apresentam elevados pontos de fusão e ebulição que aumentam à medida que aumenta a massa molar (PATEL et al., 2020; SAKSHI, 2020; ZHANG et al., 2020; GAURAV et al., 2021). Em temperatura ambiente os PAH são compostos cristalinos apresentando a coloração que varia de incolor, branco ou pálido a amarelo, entretanto na temperatura de 500-800 K a cor varia para vermelho ou marrom em função da desidrogenação e fusão das moléculas com a formação da ligação C-C. Em temperatura de 800 -1000 K, o composto passa a adquirir a coloração marrom ou preta devido à diminuição da distância intermolecular e policondensação do anel aromático (ALI et al., 2021).

TABELA 1: PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICA DOS PAH CONSIDERADOS PRIORITÁRIOS PELA USEPA

Composto	Massa molar (g mol ⁻¹)	Log K_{ow}	Solubilidade em água (mg L ⁻¹ a 25 °C)	Ponto de fusão (°C)	Pressão de vapor (mPa a 25 °C)
Naftaleno	128,17	3,5	31,7	80,5	11960
Acenafteno	154,21	4,33	3,42	95	594
Acenaftileno	152,19	4,07	3,93	93	8900
Fluoreno	166,22	4,18	1,98	116,5	94,7
Fenantreno	178,23	4,5	1,29	101	90,7
Antraceno	178,23	4,5	0,045	216	25
Pireno	202,26	4,9	0,135	156	0,91,4
Fluoranteno	202,25	5,1	0,26	111	1,2
Criseno	228, 29	5,3	0,088	158	$82,23 \times 10^{-6}$
Benzo[a]antraceno	228,29	5,6	0,0057	162	$14,7 \times 10^{-3}$
Benzo[a]pireno	252,26	6,0	0,0038	179	$0,37 \times 10^{-6}$
Benzo[b]fluoranteno	252,31	6,06	0,014	168	$0,13 \times 10^{-5}$
Benzo[k]fluoranteno	252,31	6,06	0,0043	217	$7,9 \times 10^{-5}$
Indeno[1,2,3-cd]pireno	276,33	6,4	0,00053	164	$1,3 \times 10^{-5}$
Benzo[g,h,i]perileno	276,33	5,8	0,003	152	$3,5 \times 10^{-5}$
Dibenzo[a,h]antraceno	278,31	5,2	0,0008	176	$1,1 \times 10^{-5}$

FONTE: Forsgren (2015).

O efeito dessas diferenças está na variação e distribuição desses poluentes no meio ambiente e no ambiente aquático. A maior taxa de deposição de PAH é encontrada nos solos e sedimentos em função da baixa solubilidade em água e ao caráter hidrofóbico (Tabela 1). A solubilidade, distribuição e o transporte dependem da interação com substâncias húmicas e minerais inorgânicos. Os PAH são compostos não polares e hidrofóbicos; sendo assim, ao aportar em ambientes aquáticos, permanecem próximos às suas fontes, ou seja, localizam-se na fase oleosa residual podendo ser sorvidos em outras fases orgânicas como, por exemplo, na matéria orgânica do sedimento. Além disso, materiais particulados de PAH no ar podem entrar no solo por deposição atmosférica (HUSSAIN et al., 2018; HASSAN et al., 2019; WU, 2019; NI et al., 2021). Uma vez em ambiente aquático, o contaminante pode entrar em contato com organismos marinhos pela via digestiva, cutânea ou respiratória levando ao processo de bioacumulação visto que os PAH se acumulam com facilidade nos organismos devido às suas características lipossolúveis e resistência à degradação. Dessa forma, são transferidos ao longo da cadeia alimentar, causando efeitos carcinogênicos, teratogênicos e mutagênicos (YU et al., 2019; OFORI et al., 2020; ZHAO et al., 2021).

Geralmente, a carcinogenicidade dos PAH aumenta conforme aumenta a massa molar. De acordo com a organização mundial da saúde (OMS), 8 dos 16 PAH são potenciais poluentes cancerígenos, entre eles o benzo[*a*] antraceno, criseno, benzo[*b*]fluoranteno, benzo[*k*]fluoranteno, benzo[*a*]pireno, indeno[1,2,3-*cd*] pireno, dibenzo[*a,h*]Antraceno e benzo[*ghi*]peri-leno. No Brasil, o Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), por meio da Resolução 357 de 2005, lista sete PAH que devem ser monitorados em águas doces de classe I, estabelecendo que a máxima concentração deve ser de 0,05 µg L⁻¹. A mesma resolução estabelece que a concentração máxima desses PAH em águas doces de pesca ou cultivo de organismos para fins de consumo deve ser de 0,018 µg L⁻¹. A Resolução CONAMA número 420/2009, dispõe os critérios e concentrações máximas permitidas para 10 PAH em águas subterrâneas e no solo, além de diretrizes para o gerenciamento ambiental de áreas contaminadas por atividades antrópicas. Para as águas subterrâneas são estipulados valores máximos de 140 µg L⁻¹ para o naftaleno e fenantreno.

A exposição pode ocorrer por meio de três vias principais: ingestão, inalação e exposição dérmica. A exposição ocupacional pode ocorrer através da inalação de gases de exaustão ou fumaça (GAO et al., 2018; VASUDEVAN et al., 2018). Por ser altamente lipossolúvel, a biodisponibilidade desses compostos após a ingestão, inalação ou exposição dérmica é significativa. Esses compostos podem ficar armazenados em quase todos os órgãos internos até serem gradativamente liberados. Após a introdução de PAH no organismo, é necessária uma ativação metabólica pela enzima oxidase de função mista. A primeira reação é uma epoxidação, gerando epóxidos que podem ser conjugados com a glutathione, já os epóxidos não conjugados são convertidos em fenóis e dióis. Embora os PAH não metabolizados possam gerar efeitos tóxicos, a maior complicação está nos metabólitos reativos dos PAH, como epóxidos e dióis, visto que estes se ligam a proteínas celulares e DNA causando perturbações bioquímicas a células e induzindo a ocorrência de mutações, tumores e câncer. (ABDEL-SHAFFY et al., 2016; GAO et al., 2018; GITIPOUR et al., 2018; GHANAVATI et al., 2019; SAKSHI et al., 2020; ILYAS et al., 2021).

Na literatura são relatados diversos métodos de tratamento para degradar os PAH em solo, sedimento e águas contaminados, incluindo processos físicos, químicos, fotoquímicos, térmicos, biológicos e fitorremediação. Entre os métodos de remediação, destaca-se o tratamento biológico, baseado na transformação e degradação microbiana, entretanto, a capacidade de degradação dos PAH de elevada massa molar é limitada, para esses PAH. Considera-se a aplicação de outra técnica promissora, altamente eficaz e ambientalmente amigável, a degradação fotocatalítica. No entanto, estes métodos apresentam desvantagens tais como elevados custos no investimento, na manutenção e operação complicada. Somado a isso, durante os processos de tratamento pode haver a formação de subprodutos cancerígenos e mutagênicos mais tóxicos do que o composto orgânico de origem (MOJIRI et al., 2019; NAS et al., 2020; NGUYEN et al., 2020; OKORO et al., 2020; ZHANG et al., 2021; ZHAO et al., 2021).

3.2 COMPOSTOS FENÓLICOS

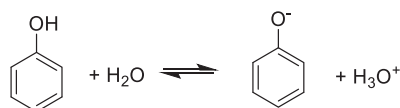
PC são definidos como compostos que apresentam um grupamento hidroxila ligado diretamente a um ou mais anéis aromáticos conjugados, além

disso, os anéis aromáticos podem ser clorados, nitrados e alquilados para a geração de novos compostos (ALARA et al., 2021; SUN et al., 2022). Trata-se de uma ampla classe de moléculas que pode ser de origem natural ou sintética. Os PC de origem natural, como flavonoides, estilbenos e ligninas, são metabólitos secundários da maioria dos tecidos vegetais, incluindo frutas e vegetais. Esses compostos atuam na defesa vegetal contra radiação ultravioleta (UV), patógenos e outros predadores. Além disso, esses compostos apresentam funções biológicas em seres humanos tais como anticarcinogênico, antioxidante, antidiabético, antiproliferante além de propriedades imuno-estimulantes (DOLATTO et al., 2021; ALARA et al., 2021). Os compostos fenólicos de origem sintética, por sua vez, são utilizados como intermediários nas indústrias químicas, petroquímicas, tintas, carvão ou farmacêuticas (ERYILMAZ, C. e GENÇ, A., 2020; SMITH e EL-HITI et al., 2021). A presença desses compostos em sistemas aquáticos se deve a fenômenos naturais com a decomposição de plantas e animais mortos ou através do descarte de efluentes domésticos, agrícolas e industriais, de modo que, indústrias petroquímicas; forno de coque; mineração de carvão e refinarias de petróleo são os principais emissores de compostos fenólicos para o ambiente. A ocorrência desses micropoluentes também pode ocorrer por meio do derramamento químico e vazamento durante acidentes no ambiente marinho (EL-NAGGAR et al., 2022; PANIGRAHY et al., 2022). Além disso, a água residual contaminada pode se infiltrar no solo e contaminar rios adjacentes, lagos e reservatórios de água. No meio ambiente esses contaminantes de origem sintética podem causar efeitos nocivos aos animais e seres humanos, em função da sua elevada estabilidade, potenciais tóxicos e cancerígenos (OKORO et al., 2022). Em organismos vivos, esses compostos sofrem uma transformação mediada pelo citocromo P450 gerando metabólitos eletrofílicos mais tóxicos. Esses metabólitos podem se ligar ao DNA ou outros sistemas enzimáticos vitais acarretando no desacoplamento da fosforilação oxidativa mitocondrial e inibindo a síntese de ATP em células vivas, além de causar efeitos mutagênicos e carcinogênicos (BARIK et al., 2021; PANIGRAHY et al., 2022). Considerando a toxicidade e o risco de contaminação em água e solo por esses compostos, a agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA) estabeleceu que a concentração máxima de fenóis em águas destinadas para o consumo humano deve ser

inferior a $1 \mu\text{g L}^{-1}$. Da mesma forma, a OMS estabeleceu os limites permitidos em água potável para fenol e p-cresol em $0,2 \text{ mg L}^{-1}$ e $0,001 \text{ mg L}^{-1}$, respectivamente (SAS et al., 2019; CAO et al., 2021; PRIYADARSHINI et al., 2021 SAID et al., 2021). No Brasil, a Resolução número 430 de 2011 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) dispõe valores de concentração máxima de $0,5 \text{ mg L}^{-1}$ de fenóis totais presentes em efluentes. Com relação às águas subterrâneas, a Resolução número 396 de 2008 complementada na Resolução 430 de 2011, estabelece a concentração máxima de 3 mg L^{-1} para fenóis totais em águas destinadas ao consumo humano. A Resolução 420 de 2009 estipula a concentração máxima de $175 \mu\text{g L}^{-1}$ de cresóis em água subterrânea.

O composto mais simples dessa classe de compostos é o fenol. O fenol em temperatura ambiente é um sólido incolor, higroscópico e cristalino. É um composto polar, dessa maneira é solúvel em água e em outros solventes orgânicos, tal como metanol. A possibilidade de doar e receber ligações de hidrogênio dos fenóis confere aos fenóis solubilidade em água, enquanto que a presença de grupos metila nos derivados substituídos do fenol aumentam o caráter hidrofóbico e dessa maneira reduzindo a solubilidade (SOBIESIAK et al., 2017; SOLOMONS, 2018). Em solução aquosa o fenol é um ácido fraco (pK_a 9,89), sendo determinado pela estabilidade do íon fenolato, conforme Figura 2 (HOUSECROFT e CONSTABLE, 2006; CLYDEN et al., 2012; YADAV e AHMARUZZAMAN, 2022).

FIGURA 2: REAÇÃO DE DISSOCIAÇÃO DE FENOL EM ÁGUA



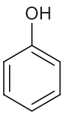
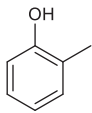
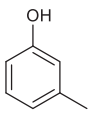
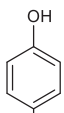
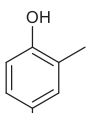
FONTE: Solomons (2018).

Como pode ser observado na Tabela 2, os valores de pK_a dos fenóis estão na faixa de 9 a 10, e dessa maneira, são ácidos mais fortes que a água que possui o pK_a de 15,7, contudo são mais fracos que os ácidos carboxílicos com pK_a em torno de 6,4. A elevada acidez desses compostos está relacionada com a deslocalização da carga negativa no anel aromático

estabilizando o íon fenolato por ressonância. A presença de um grupo doador de elétrons ($-\text{CH}_3$) no anel, desestabiliza a base conjugada, tornando o fenol alquilado menos ácido (BRUICE, 2016). De modo geral, os fenóis são estáveis e apresentam forte resistência à biodegradação enzimática em função da deslocalização dos pares de elétrons do anel aromático. No ar atmosférico, o tempo de meia vida do fenol é de aproximadamente 15 horas, contudo em meio aquoso pode permanecer estável por um período consideravelmente prolongado, com tempo de meia vida de 96 dias. O tempo de meia-vida estimado para os cresóis em água superficial e sedimentos é em torno de algumas horas a poucos dias. Na atmosfera, o cresol sofre degradação fotocatalítica, e o tempo de meia-vida é de aproximadamente 9,6 horas (CETESB, 2022; YADAV e AHMARUZZAMAN, 2022).

No geral, as pressões de vapor são baixas, em comparação com outros compostos orgânicos, o que sugere que os compostos são pouco voláteis a temperatura ambiente. Derivados do fenol contendo grupos metila apresentam maior ponto de ebulição e menor pressão de vapor em função da maior massa molar (DANG et al., 2019; SOLOMONS, 2018).

TABELA 2: PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DE ALGUNS COMPOSTOS FENÓLICOS.

Composto					
	Fenol Ph	o-Cresol o-Cr	m-Cresol m-Cr	p-Cresol p-Cr	2,4-Dimetilfenol 2,4-DMF
Massa molar (g mol ⁻¹)	94,11	108,14	108,14	108,14	122,16
Pressão de vapor (mm Hg a 25 °C)	0,36	0,31	0,49	0,11	0,97
Solubilidade (g L ⁻¹ a 25 °C)	93,0	26	22,7	21,5	5
pK _a (25 °C)	9,99	10,1	10,1	10,3	10,60
Log K _{ow} (25 °C)	1,46	1,95	1,96	1,94	2,30

FONTE: PubChem (2022).

Na literatura, técnicas como a degradação fotocatalítica, a oxidação química, métodos eletroquímicos, degradação biológica, filtragem de membrana, adsorção/biossorção bem como a extração com uso de solventes são técnicas

convencionais empregados para a remoção de compostos fenólicos (FRANCHI et al., 2018; PRIYADHARSHINI et al., 2019; SAID et al., 2021; MEZA-ESCALANTE et al., 2022; PANIGRAHY et al., 2022; SARANAVAN et al., 2022). Os métodos baseados em processos físico-químicos são complexos e de elevado custo, além disso, alguns métodos geram subprodutos mais nocivos que os materiais de partida. A vista disso, se destacam as técnicas por biodegradação por ser ambientalmente amigável somado a viabilidade econômica e prática. Entretanto sua eficiência depende de inúmeros fatores, tais como, a classe e a concentração do poluente, a biodisponibilidade e as características físico-químicas do meio (SURKATTI e Al-ZUHAIR, 2018; LI et al., 2019; TIAN et al., 2020; Li et al., 2021; ZHAO et al., 2021). Entre essas abordagens, vale destacar a extração por sorção em função das vantagens econômicas, da facilidade de operação e eficiência na remoção de contaminantes inorgânicos e orgânicos em maior escala. Como no trabalho de Abussaud et al. (2016) que investigaram a capacidade de sorção do fenol pelo carvão ativo modificado por nanopartículas de óxido de ferro, alumínio e titânio, de modo que a capacidade de adsorção para o carvão ativo modificado apresentou um aumento de três vezes na capacidade de sorção frente ao carvão ativo sem modificação. Além disso, vale citar o trabalho de Seyed et al. (2019) que buscou a modificação da montmorilonita K10 ácida por CPTMS ((3-Cloropropil)trimetoxisilano) seguida de imidazol, posteriormente o material foi caracterizado por técnicas tais como difração de raios-x (XRD), espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR), Método de Brunauer, Emmett, Teller (BET), Microscopia eletrônica de varredura de emissão de campo (FESEM) e Espectroscopia por dispersão em energia (EDS) que confirmaram a modificação do argilomineral. O material foi aplicado na sorção de pentaclorofenol, sendo observado que a funcionalização do material com CPTMS aumentou a capacidade de sorção em 43% frente à montmorilonita *in natura*. Nesse trabalho também foi constatado que a sorção teve um incremento de 76,5% quando o argilomineral foi modificado com CPTMS e imidazol. Os autores também avaliaram o efeito da massa de material sorvente, tempo de contato, concentração do composto fenólico, pH e velocidade de agitação na capacidade de sorção da fase sorvente. A máxima capacidade de sorção de 95%

foi verificada quando a extração foi realizada em pH 4 utilizando 50 mg do material sorvente durante 45 minutos.

Os valores de log de K_{ow} dos compostos fenólicos são inferiores aos dos compostos menos polares tais como PAH, desta maneira, esses contaminantes tem a tendência de permanecer, majoritariamente, na fase aquosa e em menor concentração em material particulado e sedimentos. Assim, a compreensão das propriedades físico-químicas dos compostos auxilia na interpretação do comportamento em águas e solos por essas espécies, e direciona na determinação dos métodos mais adequados para a extração de meio aquoso.

3.3 EXTRAÇÃO DE CONTAMINANTES DE MEIO AQUOSO

Dada a preocupação dos efeitos adversos que os PAH e PC podem causar nos seres vivos e meio ambiente, somado ao fato de que esses contaminantes são encontrados em concentrações em nível traço em meio aquoso, cujos valores são geralmente inferiores ao limite de detecção dos instrumentos analíticos comumente empregados (SAJID et al., 2021), estudos acerca do desenvolvimento de novas técnicas e métodos analíticos para extrair, concentrar e determinar esses micropoluentes em diversas matrizes ambientais utilizando materiais de baixo custo são promissores e de grande relevância no cenário atual. Nesse sentido, diferentes técnicas miniaturizadas de extração e concentração de PAH e PC vêm sendo investigadas na literatura, dentre as quais pode-se citar: SBSE, SPME, d-SPE e d- μ -SPE (BOONTONGTO et al., 2018; ASFARAM et al., 2020; MOLLAHOSSEINI et al., 2020; ZANG et al., 2020; ARCOLEO et al., 2021; SAJID et al., 2021).

Os métodos analíticos envolvem processos de amostragem, preparo e análise da amostra. A etapa de preparo da amostra é a mais crítica e morosa durante uma análise química sendo a principal responsável pelos erros em função de perdas e contaminações (BORGES et al., 2015, JALILI et al., 2019). Essa etapa consiste em minimizar a complexidade da amostra através do *clean-up* (limpeza) da amostra visando a eliminação de interferentes da matriz e concentração do analito antes de serem realizadas análises instrumentais. Em se tratando de análises cromatográficas, como a cromatografia a gás (GC, *Gas Chromatography*) e cromatografia a líquido (LC, *Liquid Chromatography*), a

etapa de preparo de amostra minimiza a coeluição de interferentes presentes na matriz com os analitos e dessa maneira, permite prolongar a vida útil das colunas e minimizar a necessidade de limpezas constantes no sistema de injeção (JARDIM, 2010; BURATO et al., 2019; JALILI et al., 2019, NASIRI et al., 2020; TANG et al., 2020). As propriedades da matriz e dos analitos são relevantes para se obter sucesso nesta etapa, uma vez que na amostra pode haver espécies com propriedades químicas semelhantes às do analito gerando um resultado falso positivo com porcentagens de recuperação maiores que 100%. Nesse sentido, o incremento de métodos analíticos envolvendo pré-tratamento de amostras tem sido alvo de estudos objetivando minimizar os erros associados a presença de interferentes na matriz e consequentemente aumentando a sensibilidade, seletividade e precisão dos resultados (CABRERA et al., 2012; BURATO et al., 2019). Além disso, muitas análises envolvem componentes traços, ou seja, na ordem de $\mu\text{g L}^{-1}$ ou ng L^{-1} , assim as técnicas de extração possibilitam a determinação destes compostos com confiabilidade adequada (ROZAINI et al., 2019; KNOLL et al., 2020; WEN et al., 2020).

Os principais métodos convencionais de preparo de amostras são extração líquido-líquido (LLE, *liquid-liquid extraction*) e extração em fase sólida (SPE, *solid-phase extraction*) (NAING e LEE, 2020). A LLE é fundamentada no princípio da distribuição de um analito entre duas fases líquidas imiscíveis ou parcialmente miscíveis, essa distribuição pode ser expressa pelo coeficiente de partição (K_d). O coeficiente de partição, é indicativo da razão da concentração do analito em cada fase após ser atingido o estado de equilíbrio entre as fases. De modo geral, um dos solventes é a água ou uma mistura aquosa e o outro um solvente orgânico (SU et al., 2017, BOKHARY et al., 2021, KLEMZ et al., 2021). Os compostos de interesse devem ser solúveis na fase extratora e, idealmente, apresentar elevados coeficientes de partição. Esta técnica apresenta a vantagem de ser simples e, ao mesmo tempo, apresentar uma vasta disposição de solventes que podem ser utilizados, no entanto, existem limitações tais como a necessidade de o solvente ser imiscível em água no caso da LLE tradicional e não formar emulsões. Além disso, geralmente se utilizam grandes volumes de solventes gerando resíduos tóxicos ao ambiente e, por ser uma operação manual pode ser demorada, tediosa, perder parte do analito e ocorrência de contaminação (KYLE, 2017; BERK, 2018; URKUDE et al., 2019; RUTKOWSKA

et al., 2019). Em função das desvantagens apresentadas pela técnica, buscou-se por substituí-la por técnicas alternativas, tal como a SPE.

A SPE é uma das técnicas mais empregadas na extração e/ou concentração em amostras complexas. Esta técnica é fundamentada na partição dos analitos entre uma fase líquida e um sorvente sólido empacotado no cartucho ou na forma de discos (HASHEMI et al., 2018). Dentre as vantagens apresentadas pela SPE frente a LLE pode se destacar o alto fator de recuperação, a possibilidade de automação e a redução do consumo de solventes orgânicos (CUTIGNANO, 2019; URKUDE et al., 2019). Por outro lado, essa técnica exige tempos relativamente elevados de análise e os dispositivos comerciais multivias (*manifold*) e cartuchos ou discos de extração apresentam custo elevado, visto que estes são utilizados apenas uma vez dependendo do tipo de sorvente, eficiência das interações entre analitos e sorventes, eficiência de eluição e efeito de memória (BANFORUZI et al., 2017; FARAJI et al., 2019; FARAJZADEH et al., 2020; WEN, 2020). Tendo em vista a problemática mencionada, estratégias miniaturizadas de extração líquido-líquido, tais como a microextração em fase líquida (LPME, *liquid-phase microextraction*)(MOGADDAM et al., 2020), microextração em fase líquida dispersiva (DLPME, *dispersive liquid phase microextraction*) (HUI et al., 2020) ou de microextração em fase sólida, como: microextração em fase sólida (SPME, *solid-phase microextraction*) (SAJID, 2018; JALILI et al., 2020; MO et al., 2021), extração sortiva com barra de agitação (SBSE, *stir bar sorptive extraction*) (JAFARI et al., 2018; DAVID et al., 2019; PENA-PEREIRA et al., 2021) e microextração em fase sólida dispersiva (d- μ -SPE, *dispersive micro solid-phase extraction*) (ASFARAM et al., 2020; TRUJILLO-RODRÍGUEZ et al., 2020; XU et al., 2020) por diferentes estratégias têm sido propostas. Em virtude do interesse do presente estudo, será dado foco somente à principais abordagens de extração em fase sólida miniaturizadas dispersiva.

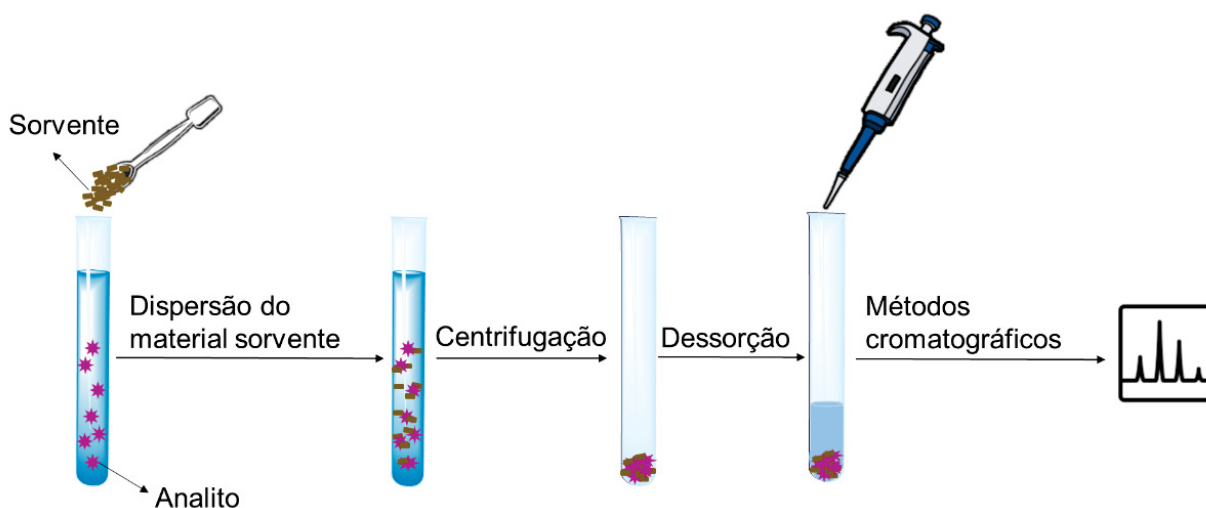
3.3.1 Extração em fase sólida miniaturizada dispersiva

Seguindo a tendência da química verde, tem-se buscado adaptar métodos pré-existentes de preparo de amostra e desenvolver novas técnicas direcionadas ao uso de volumes reduzidos de solventes e fases de extração por meio da

miniaturização das dimensões dos dispositivos de extração e acoplamento com instrumentos analíticos. Além disso, possibilita reduzir o tempo da etapa de preparo de amostra e aumenta a sensibilidade, seletividade, fatores de enriquecimento e desempenho de extração (SAJID e PLOTKA-WASYLKA, 2018).

A microextração em fase sólida dispersiva ($d\text{-}\mu\text{-SPE}$, *dispersive micro solid-phase extraction*) é uma modificação da extração em fase sólida dispersiva ($d\text{-SPE}$, *Dispersive solid phase extraction*) e foi desenvolvida como uma técnica simples e miniaturizada na qual combina a etapa de extração e limpeza em uma única etapa. A $d\text{-}\mu\text{-SPE}$ é uma técnica de extração baseada na dispersão de micro ou nanosorventes na amostra aquosa com o auxílio de fontes externas de energia como vórtice, agitação ou ultrassom. Em seguida a fase extratora é recuperada por centrifugação, filtração ou separação magnética e feita a dessorção do analito com solvente orgânico para posterior análise. O processo de dispersão da fase extratora torna a interação entre o analito e o material sorvente mais rápida e eficiente, por consequência aumenta a precisão do método além de reduzir o tempo de extração. Na Figura 3 é esquematizado o procedimento usual.

FIGURA 3: ILUSTRAÇÃO ESQUEMÁTICA DE UMA MICROEXTRAÇÃO EM FASE SÓLIDA DISPERSIVA



FONTE: Adaptado de KHEZELI e DANESHFAR (2017).

A sorção do analito ocorre por diversos processos, incluindo ligações de hidrogênio, van der Waals e interações π - π . Na d- μ -SPE as propriedades físico-químicas do sorvente são fatores relevantes na determinação de seletividade, sensibilidade e precisão da técnica. Os requisitos para a escolha de um sorvente são: sorção e dessorção rápidas e quantitativas; elevada área superficial e alta capacidade de dispersão em amostras líquidas. Além da afinidade com os analitos, o sorvente deve ser facilmente dispersível na matriz, uma vez que o sorvente não disperso pode agregar, em suspensão sobre a superfície ou aderir no frasco da amostra, gerando dificuldades operacionais adicionais. Dessa forma, inúmeras classes de materiais sorventes têm sido utilizadas, incluindo nanotubos de carbono, sílica funcionalizada, grafeno, nanopartículas inorgânicas, sorventes à base de polímeros e estruturas metalorgânicas. Visto que a grande maioria dos materiais empregados apresentam elevado custo, diversos estudos são direcionados para a busca de materiais alternativos de origem natural ou artificial que sejam de baixo custo e ambientalmente seguros.

No trabalho proposto por Wahib et al. (2018) foi utilizado um polímero natural modificado com magnetita e 3-cianopropiltrietoxissilano para a extração de fármacos em amostras aquosas, e após a otimização do método foi obtida faixa linear entre 1,0 e 1000 $\mu\text{g L}^{-1}$ para o cetoprofeno e o ibuprofeno enquanto o diclofenaco e o ácido mefenâmico apresentaram faixa linear de 0,8–500 $\mu\text{g L}^{-1}$. Os resultados indicaram bons limites de detecção para os fármacos estudados variando de 0,21–0,51 $\mu\text{g L}^{-1}$, sendo obtidas taxas de recuperação de 85,1% a 106,4 %.

Xia et al. (2018) realizaram a determinação de sete PAH por cromatografia a líquido empregando um método de microextração em fase sólida dispersiva. Os autores realizaram a extração de naftaleno (NAP), acenafteno (ACE), acenaftileno (ACI), fenantreno (PHEN), antraceno (ANT), fluoranteno (FLT) e pireno (PYR) empregando uma estrutura metal-orgânica mesoporosa. Foram avaliados parâmetros como massa de sorvente, o solvente e o volume empregado para a dessorção, bem como o tempo de sorção e dessorção. Sob as condições otimizadas, para a faixa linear de 0,068 a 50 ng mL^{-1} o LOD variou no intervalo de 0,021–0,13 ng mL^{-1} . As precisões *interday* e *intraday* variaram de 3,1 a 4,3% e de 1,6 a 2,4%, respectivamente. Segundo os autores, o método

apresentou alta eficiência e sensibilidade para a determinação dos PAH de menor massa molar em amostras de água. As recuperações dos sete PAH no método proposto variaram de 85,8 a 109,55% para amostras reais.

No estudo de Shi et al. (2019), foi avaliada a extração de antraceno, acenaftileno e fenantreno em amostras de infusão de chá por d- μ SPE empregando fibras de carbono como fase sorvente e determinação por GC-MS. O método apresentou uma adequada linearidade para a faixa de trabalho com uma faixa de recuperação de 89 a 110%, LOD na faixa de 0,012 a 0,014 $\mu\text{g L}^{-1}$, precisão *intraday* superior a 6,7% e precisão *interday* acima de 7,8%.

No trabalho de Yazdanpanah e Nojavam (2021), por sua vez, foi proposta a produção de um gel de amido contendo ciclodextrina como sorvente e potencial aplicação na concentração e extração de PAH de amostras ambientais de água e após a otimização do método foi obtido faixa linear entre 0,10 e 1000 ng mL^{-1} com $r^2 > 0,991$. O LOD foi de 0,01 a 0,07 ng mL^{-1} . Além disso, o fator de enriquecimento do método foi de 84,1 e 94,8 vezes.

No trabalho de Boontongto e Burakham (2019), foi avaliado a sorção de compostos fenólicos utilizando técnica de d- μ -SPE, de modo que a fase sorvente utilizada foram estruturas metalorgânicas funcionalizadas com amina e a quantificação por cromatografia líquida de alta eficiência com detector de arranjo de fotodiodos. O método desenvolvido apresentou um desvio padrão relativo intra e interday de 13,9% e 12,2%, respectivamente. Foram obtidos altos fatores de enriquecimento com valores de até 120%. O método desenvolvido foi aplicado com sucesso na determinação de resíduos de fenóis em amostras de águas ambientais, com recuperações que variaram de 68,4 a 114,4% (Boontongto e Burakham, 2019).

Comparado a técnica SPE convencional, a extração por d- μ -SPE requer menor quantidade de sorvente (ordem de μg ou mg), além de volumes reduzidos de solvente e amostra. Somado a isso, a d- μ -SPE dispensa o empacotamento do sorvente em colunas SPE (KHEZELI e DANESHFAR, 2017; GAO et al., 2018; MOYAKAO et al., 2018; NASCIMENTO et al., 2019; ASFARAM et al., 2020; TRUJILLO-RODRÍGUEZ et al., 2020; XU et al., 2020).

Em vista da dificuldade adicional de separação da fase sorvente da fase aquosa, a d- μ -SPE utilizando nanopartículas magnéticas, também conhecida por

extração em fase sólida magnética dispersiva (d-MSPE, *dispersive magnetic solid-phase extraction*) emprega nanopartículas magnéticas (MNP). As MNP são dispersas na amostra para a sorção dos analitos e posteriormente estas partículas com o analito são isoladas da amostra com o auxílio de um campo magnético externo, dessa maneira etapas de centrifugação ou filtração não são necessárias, reduzindo o tempo da etapa de preparo de amostras (FERRONE et al., 2018). Essa técnica também apresenta a vantagem de ser de baixo custo uma vez que o material sorvente pode ser reutilizado (HAMIDI et al., 2017; JING et al., 2019). Entretanto, esta técnica apresenta limitações tais como dificuldade no manuseio do material magnético, inviabilidade no uso de agitadores magnéticos durante o procedimento, bem como o prolongado tempo de equilíbrio necessário para extração (GHAREHBAGHI et al., 2014).

Com base no que foi exposto, fica claro o interesse no estudo de materiais sorventes alternativos, e assim tem-se buscado desenvolver novas fases sorventes de menor custo e de alta eficiência. Materiais naturais como os argilominerais, vem sendo investigados como uma estratégia para aplicações ambientais, tais como a remoção de íons de metais tóxicos, corantes de águas residuais e poluentes orgânicos e inorgânicos (GU et al., 2019; AWAD et al., 2019; LAZARATOU et al., 2020). Todavia, são escassas as aplicações analíticas utilizando argilominerais para abordagens baseadas em extração em fase sólida dispersiva.

Moyakao et al., (2018) avaliaram a capacidade de sorção da montmorilonita na sorção de inseticidas neonicotinóides por microextração em fase sólida dispersiva assistida por vórtice (VA-d- μ -SPE). A quantificação e determinação de resíduos de inseticidas neonicotinóides, incluindo tiametoxam, clotianidina, imidacloprido, acetamiprido e tiacloprido foi realizada por cromatografia líquida de alta eficiência com detecção por arranjo de fotodiodos. Os resultados indicam que a montmorilonita pode ser reutilizada pelo menos 4 vezes para extração/pré-concentração de resíduos de inseticidas neonicotinóides. Após a otimização do método, as faixas lineares obtidas variaram entre 0,5 e 1000 ng mL⁻¹ com coeficiente de determinação (R^2) superior a 0,99. O limite de detecção (LOD) variou de 0,005 a 0,065 ng mL⁻¹. O fator de enriquecimento (EF) variou de 8 a 176 vezes.

Mateos et al., (2019) avaliaram a possibilidade de aplicar a sepiolita modificada com grafeno como nanosorvente na técnica de d- μ -SPE para a extração de quatro PAH. Foram obtidas recuperações de 50, 92, 83 e 76 % de naftaleno, fenantreno, pireno e benzo[a]pireno, respectivamente. O método desenvolvido apresentou alta sensibilidade, robustez e precisão, além de baixos limites de detecção e quantificação, com LOD na faixa de 0,096 – 0,22 $\mu\text{g L}^{-1}$ para o pireno e benzo[a]pireno, respectivamente.

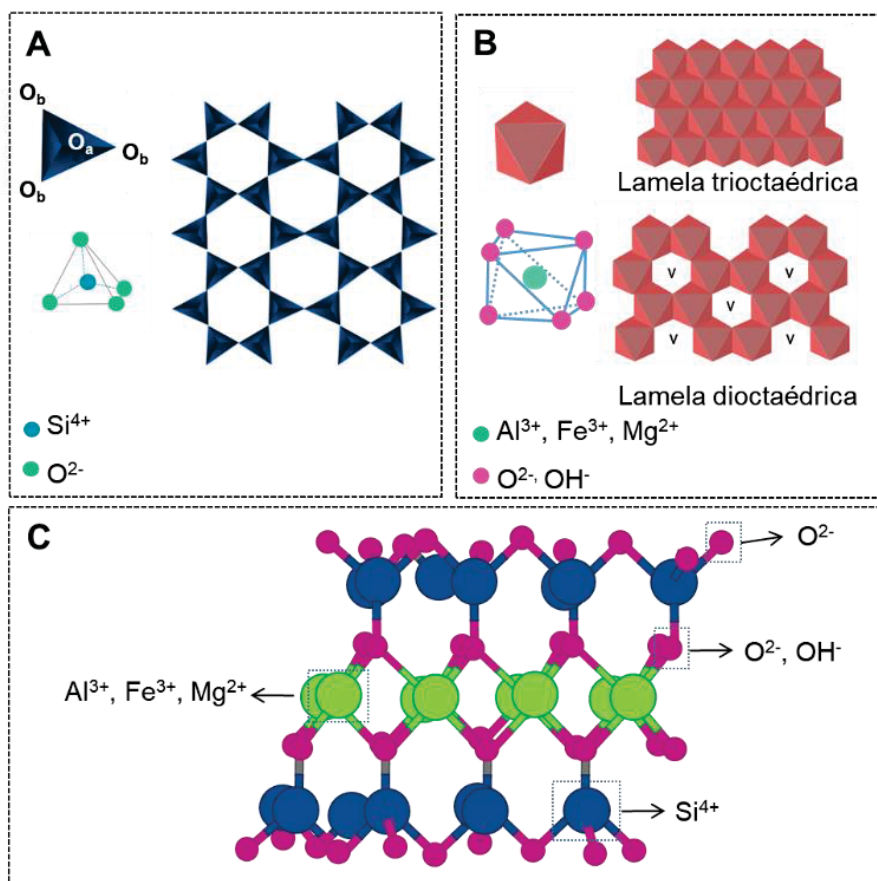
Uygun et al. (2020) aplicaram bionanocompósitos de quitosana-poli(metacrilato)-argilomineral (CTS-pHEMA-MMT) como sorvente de zinco por microextração em fase sólida dispersiva (d- μ -SPE). Sob as condições otimizadas, o método apresentou uma faixa de trabalho linear de 10 a 1000 ng mL^{-1} com R^2 de 0,996 e LOD de 3,1 ng mL^{-1} . O fator de enriquecimento e a capacidade de sorção foram de 100 e 5,04 mg g^{-1} , respectivamente.

3.4 ARGILOMINERAIS – ASPECTOS GERAIS E MODIFICAÇÕES

Todas as rochas expostas na superfície sofrem intemperismo, nesse caso minerais formados por processos geológicos sofrem alterações físico-químicas e biológicas levando a formação de minerais secundários denominados argilominerais (MANA et al., 2017; THIEBAULT, 2019; OUYANG et al., 2021). Os argilominerais são silicatos de alumínio, ferro e magnésio hidratados, pertencentes ao grupo dos minerais filossilicatos, com estruturas cristalinas em camadas formadas por unidades tetraédricas e octaédricas. As unidades tetraédricas são formadas por pequenos cátions como Si^{4+} , e eventualmente Al^{3+} e Fe^{3+} , tetracoordenados com quatro átomos de oxigênio em um arranjo hexagonal, a unidade octaédrica por sua vez é composta por um cátion central, podendo ser de Al^{3+} , Fe^{3+} ou Mg^{2+} hexacoordenado com átomos de oxigênio e hidroxilas (DOS ANJOS et al., 2014; KOTAL e BHOWMICK, 2015; MADEJOVÁ et al., 2017, HUGGET, 2019). As folhas tetraédricas são formadas a partir do compartilhamento de três átomos de oxigênio basais de uma unidade tetraédrica com outra unidade adjacente. Na folha octaédrica, as ligações entre as unidades octaédricas ocorrem pelo compartilhamento de arestas, como pode ser observado nas Figuras 4a e 4b. Existem dois tipos de folhas octaédricas, octaedros cujo cátion central é formado por um cátion bivalente tal como Mg^{2+} e

Fe^{2+} todas as posições octaédricas são ocupadas de modo a manter a neutralidade elétrica, a folha é denominada trioctaédrica. Se o cátion central é um metal trivalente como Al^{3+} e Fe^{3+} , é chamado de dioctaédrico (BIBI et al., 2016; THENG, 2019, ARABMOFRAD et al., 2020).

FIGURA 4: REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA ESTRUTURA DO ARGILOMINERAL (A) ESTRUTURA DA UNIDADE TETRAÉDRICA (B) ESTRUTURA DA UNIDADE OCTAÉDRICA (C) ARRANJO DAS UNIDADES OCTAÉDRICAS E TETRAÉDRICAS

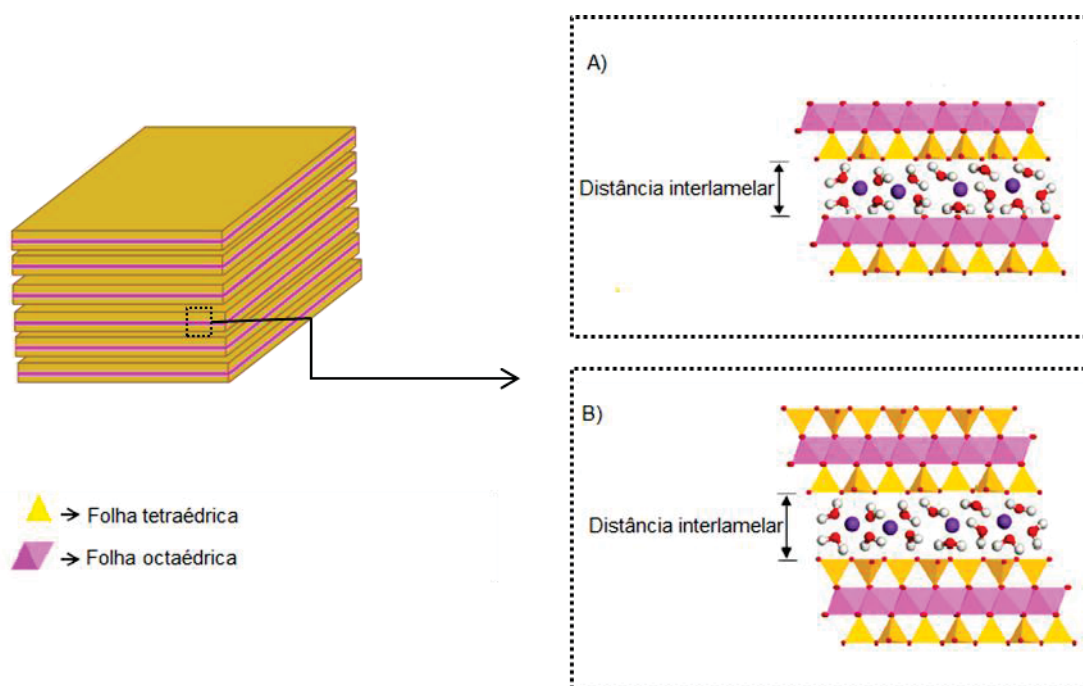


FONTE: Adaptado de Wypych et al. (2018).

Essas unidades se interligam formando folhas hexagonais e o espaço entre as lâminas corresponde ao espaço interlamelar sendo ocupado por moléculas de água ou contra íons. Os filossilicatos são classificados conforme o arranjo das folhas formadoras das lamelas de duas maneiras, tipo 1:1 e 2:1. O tipo 1:1 é composto pelos argilominerais do grupo do caulim, incluindo caulinita, haloisita e dickita cuja estrutura é composta por uma folha tetraédrica sobreposta a uma octaédrica, exemplificado na Figura 5a. Já os argilominerais do tipo 2:1 apresentam uma camada octaédrica entre duas tetraédricas como, por exemplo,

a vermiculita (Vt), bem como o grupo das esmectitas, como a montmorilonita, como esquematizado na Figura 5b.

FIGURA 5: ESTRUTURA CRISTALINA DE ARGILOMINERAL DO TIPO a) 1:1 b) 2:1



FONTE: Adaptado de Zhu et al. (2016) e Berthonneau et al. (2017).

De maneira geral, os argilominerais do tipo 2:1 apresentam elevada capacidade de troca catiônica, área superficial e capacidade de sorção, em função da maior substituição isomórfica das folhas tetraédricas e octaédricas, dessa maneira possuem características mais atrativas como sorventes em comparação com os argilominerais do tipo 1:1 (ZHU et al., 2016; PARK et al., 2019, MAO et al., 2021).

Dentre os diversos argilominerais do tipo 2:1, merece destaque a Vt. O Brasil detém um dos maiores depósitos de Vt no mundo, possuindo aproximadamente 14,1% dos recursos minerais mundiais, sendo o terceiro maior produtor mundial com produção anual de 15%, com destaque para as jazidas presentes nos estados da Paraíba, Goiás e Piauí, possuindo diversas aplicações, especialmente na indústria, construção civil e agricultura (PAULA, 2014; ALVES, 2019, MME, 2020).

Este argilomineral com composição $[(\text{Mg}, \text{Al}, \text{Fe}^{2+})_3 (\text{Si}, \text{Al})_4 \text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}]$, pertence ao grupo dos filossilicatos hidratado expansível do tipo 2:1 cuja

estrutura é semelhante às biotitas (LIU et al., 2019; HALDAR, 2020). As propriedades físicas são semelhantes às das micas, no que se refere à clivagem típica, sendo um material de origem hidrotermal e supérgena, ou seja, derivado do intemperismo químico da mica, mais comumente a biotita (HUGGETT, 2019). Em decorrência das alterações incompletas durante a formação da vermiculita, é comum a ocorrência de interestratificação com biotita ou clorita. A capacidade de troca catiônica (CEC, *Cation Exchange Capacity*) da Vt é relativamente superior àquelas dos demais argilominerais, variando de 0,6 a 0,9 por fórmula unitária, sendo essa característica uma consequência da substituição isomórfica, ou seja, os cátions centrais das unidades estruturais são substituídos por íons de valência inferior, no caso da Vt ocorre a substituição do Si^{4+} por Al^{3+} nas unidades tetraédricas e Al^{3+} por Mg^{2+} nas posições octaédricas. Tais substituições induzem a formação de uma carga negativa permanente na superfície do argilomineral que pode ser balanceada por contra-íons catiônicos, tais como Ca^{2+} e Mg^{2+} , no espaço interlamelar (DOS ANJOS et al., 2014; PADILLA-ORTEGA et al., 2015; ZHU et al., 2016; AHMED et al., 2020; LAZARATOU et al., 2020; OTUNOLA e OLOLADE 2020). Além disso, em função da carga mais elevada nas folhas tetraédricas, a Vt apresenta um menor inchamento em comparação com as esmectitas em meio aquoso.

Em função de suas propriedades intrínsecas tais como alto valor de CEC, alta capacidade de sorção, elevada área superficial, estrutura porosa, boa estabilidade química e mecânica, a Vt e outros argilominerais podem ser empregados como sorventes naturais de baixo custo, adequados para aplicações industriais e ambientais. Somado a isso são materiais fáceis de manusear e não tóxicos, o que os torna ambientalmente amigáveis. Contudo, a composição química de um mesmo argilomineral pode variar de um depósito para outro em decorrência de diferentes condições de intemperismo, formação ou devido a diferenças na composição da rocha originária, sendo refletido na CTC, decorrentes da substituição isomórfica na estrutura da camada (DOS ANJOS et al., 2014; HE et al., 2014; CHEN et al., 2018; ALEKSEEVA et al., 2019; KHALIFA et al., 2020; OTUNOLA e OLOLADE et al., 2020).

Apesar da estrutura porosa natural dos argilominerais possibilitar a remoção de contaminantes em soluções aquosas, estudos indicam que tais materiais não são tão eficientes na remoção de compostos não iônicos e

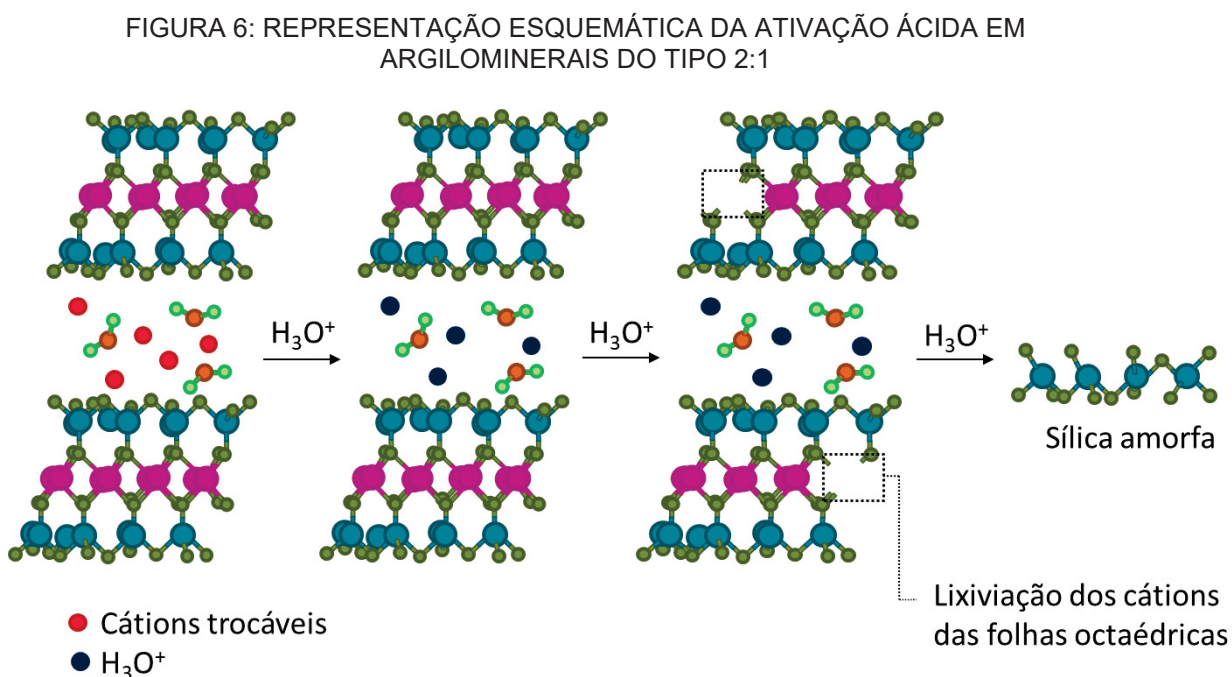
hidrofóbicos ou poluentes orgânicos não polares. Isto é consequência da carga permanente negativa que confere características hidrofílicas à superfície do material (HE et al., 2014; KOSTENKO et al., 2019; SARKAR et al., 2019; AHMED et al., 2020; LAZARATOU et al., 2020; ABBASSI et al., 2021; GAFOOR et al., 2021). Neste contexto, diversos estudos têm sido propostos na literatura, visando um aprimoramento na capacidade de sorção dos argilominerais e diferentes aplicações. Diversas rotas são empregadas na modificação de argilominerais, entre elas: tratamento com ácidos, pilarização com oligômeros metálicos, organofilização, adsorção ou interações íon-dipolo, troca de íons com cátions inorgânicos e complexos catiônicos, polimerização interlamelar ou intra-partícula, desidroxilação e tratamento térmico, delaminação, tratamentos físicos (liofilização, ultra-som e plasma) e silanização (BASALEH et al., 2019; SARKAR et al., 2019; LAZARATOU et al., 2020; THENG et al., 2020). Em virtude do interesse no presente estudo, será dado enfoque ao processo de ativação ácida e de silanização.

3.4.1 Ativação ácida

A ativação ácida é um tratamento químico que consiste na exposição do argilomineral à ácidos inorgânicos tais como ácido sulfúrico, clorídrico, nítrico e fosfórico ou ácidos orgânicos tais como acético, cítrico, oxálico, láctico e p-toluenossulfônico por um determinado tempo sob agitação. Essa forma de ativação é frequentemente utilizada para a remoção de impurezas e modificação da superfície do argilomineral para diversas aplicações. Durante a ativação ácida, os contra íons presentes no espaço interlamelar são substituídos por prótons e a estrutura cristalina do argilomineral é parcialmente dissolvida, lixiviando cátions da folha octaédrica como Mg^{2+} , Al^{3+} ou Fe^{2+} , gerando sítios ácidos de Lewis e Brönsted-Lowry responsáveis pela atividade catalítica nestes materiais e levando a um aumento na área superficial. Este tratamento aumenta a acidez, a área superficial e a porosidade, além da formação de novos centros ativos, aumentando a capacidade de sorção. Como consequência dessas mudanças estruturais, pode-se estender os campos de aplicação desses sólidos porosos para questões ambientais. A extensão com que essas modificações ocorrem depende do tipo e origem do argilomineral e das condições utilizadas

na ativação ácida, tais como a concentração do ácido, força do ácido, razão ácido/argilomineral, tempo e temperatura da reação (KOOLI et al., 2015; AMARI et al., 2018; FONSECA et al., 2018; WEGRZYN et al., 2018; ESPAÑA et al., 2019; SARKAR et al., 2019; OTUNOLA e OLOLADE, 2020; CHAARI et al., 2021).

Uma representação esquemática da ativação ácida de argilominerais do tipo 2:1 é apresentada na Figura 6.



FONTE: Adaptado de Komadel (2016), Horri (2020) e Yang (2020).

Em uma primeira etapa os cations trocáveis hidratados são substituídos por íons hidrônio (H_3O^+). Estes prótons podem se difundir entre as lamelas atacando as hidroxilas da estrutura do argilomineral levando a quebra das ligações das hidroxilas com o alumínio, magnésio e ferro. Além disso, cations das lamelas octaédricas tais como, Al^{3+} , Mg^{2+} , Fe^{3+} e Fe^{2+} são lixiviados para a fase aquosa enquanto as estruturas SiO_4 são mantidas sem modificação, proporcionando como produto final, um sólido de sílica amorfa, porosa e protonada. Neste tratamento, a dissolução das lamelas ocorre mais rapidamente nas bordas do material, sendo que a velocidade da reação é limitada pela quebra das ligações com o oxigênio (KOMADEL et al., 2016; LU et al., 2019).

Inúmeros estudos e artigos de revisão abordam o uso de argilomineral ativado por ácido com aplicação na sorção de poluentes orgânicos. No trabalho de Mouzdahir et al. (2010), foi investigada a ativação ácida de um argilomineral marroquino (Rhassoul) com ácido nítrico. O material modificado apresentou um aumento na sorção do corante azul de metileno de 350 mg g⁻¹ para 500 mg g⁻¹. Gao et al. (2016) estudaram a ativação ácida de caulinita com ácido sulfúrico. O argilomineral ativado apresentou um aumento significativo na área de superfície específica e volume de poros, aumentando de 13,6 para 257,8 m² g⁻¹ e 0,045 a 0,25 cm³ g⁻¹, respectivamente. A capacidade máxima de sorção do corante azul de metileno aumentou de 78,01 para 101,5 mg g⁻¹. Da mesma forma, Chaari et al. (2021) relataram que a ativação ácida de um argilomineral extraído na Tunísia com ácido sulfúrico levou a um incremento na área superficial do material, somado a uma maior afinidade de sorção do corante azul de metileno.

Stawinski et al. (2016) avaliaram a influência de diferentes tratamentos ácidos da Vt na sorção de corantes catiônicos. Os resultados mostraram que a Vt ativada com ácido nítrico e posteriormente com ácido cítrico tem maior capacidade de sorção frente a Vt *in natura*, a capacidades máximas de sorção do corante vermelho astrazon aumentou de 46 mg g⁻¹ enquanto que para o azul de metileno foi observado um incremento de 95 mg g⁻¹.

Dentre as modificações mencionadas, merece destaque a modificação do mineral com espécies orgânicas. De modo geral, a funcionalização da superfície do argilomineral pode ser através de uma modificação física ou química. Uma das abordagens mais convencionais aplicadas para a obtenção de argilas organofílicas é através da reação de troca catiônica utilizando tensoativos, como, por exemplo, surfactante de amônio quaternário. Tendo em vista a propriedade hidrofílica dos argilominerais em função da presença de cátions hidratados em seu espaço interlamelar, nesse tipo de modificação todos ou parte dos cátions presentes nos argilominerais são substituídos por cátions orgânicos tornando os materiais com características mais hidrofóbicas. Esta abordagem permite a expansão da distância interlamelar do argilomineral e consequentemente aumenta a capacidade de sorção (BEE et al., 2018; GUÉGAN, 2019; SARKAR et al., 2019; FUNES et al., 2020; OTUNOLA e OLOLADE, 2020). Uma desvantagem apresentada por esta rota é o fato de que esta reação é reversível visto que os surfactantes são ligados ao argilomineral eletrostaticamente não

envolvendo nenhuma ligação, dessa maneira, o material é instável termicamente e o surfactante pode ser facilmente lixiviado em meio aquoso. Esse problema poderia ser evitado se os substratos orgânicos estivessem ligados ao argilomineral por ligações covalentes (BEE et al., 2018; FUNES et al., 2020; ABBASSI et al., 2021). Tal propósito é alcançado quando se realiza a modificação do argilomineral por silanização.

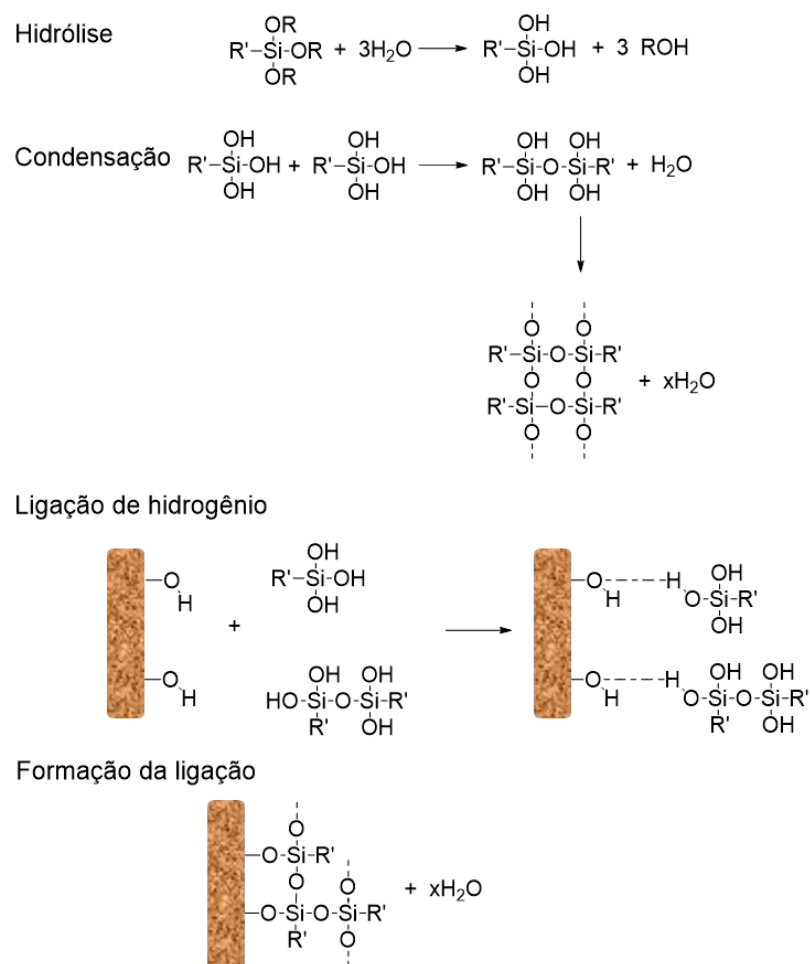
3.4.2 Reações de silanização

A silanização envolve a formação de uma ligação covalente entre a superfície do argilomineral e o agente silanizante, evitando a lixiviação durante a aplicação. O agente de acoplamento de silano apresenta pelo menos dois grupos funcionais que pode ser representado pela seguinte fórmula geral: $[R-(CH_2)_n-Si-X_3]$, sendo X um grupo hidrolisável podendo ser um alcóxi, acilóxi ou halogênio, que sofrem hidrólise para gerar grupos Si-OH e posteriormente reagir com materiais inorgânicos ou serem sorvidos na superfície dos minerais. O grupamento R é um grupo orgânico funcionalizado, tal como $-NH_2$, $-COOH$, $-SH$, que confere as características desejadas para o material (CHUANG et al., 2018; GIL et al., 2021; SIVAKUMAR et al., 2021).

Nas reações de silanização de argilominerais, dois métodos podem ser destacados: via hidrólise ou através da ligação covalente via condensação. A funcionalização por hidrólise ocorre na presença de água proveniente do próprio material, da atmosfera ou gerado *in situ*. O silano $R_nSiR'_{(n-4)}$ sofre hidrólise seguido de condensação formando ligações siloxano com outros silanóis na superfície do argilomineral e na solução formando polímeros siloxanos, denominados silsesquioxanos oligoméricos, que interagem com a superfície do material por ligações de hidrogênio, como exemplificado na Figura 7. Neste método, ocorre elevado grau de ligações cruzadas levando a formação de multicamadas de silano na superfície do mineral. Uma alternativa para contornar o problema da silanização em multicamadas seria a utilização de organosilanos com apenas um grupo hidrolisável, no entanto o material final apresentaria características do material de origem visto que há presença de hidroxilas remanescentes. Além disso, este método possui o inconveniente de ser difícil de controlar a oligopolimerização gerando materiais não reprodutíveis (DA

FONSECA e AIROLDI, 2003; COELHO et al., 2007; FASCE et al., 2005; BAUER et al., 2017, ASGARI et al., 2018; MÁKOVÁ et al., 2021).

FIGURA 7: REPRESENTAÇÃO DE UM DOS MECANISMOS DA INTERAÇÃO DE UM AGENTE SILANIZANTE COM AS SUPERFÍCIES DE UM ARGILOMINERAL EM MEIO AQUOSO

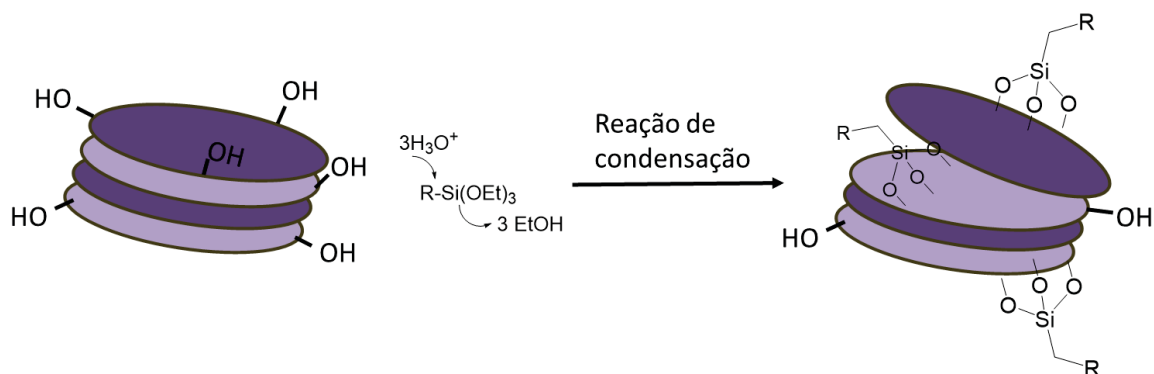


FONTE: Adaptado de Wei (2020).

A silanização por ligação covalente via condensação envolve a hidrólise do agente de acoplamento organossilano em meio ácido ou alcalino, seguida de uma condensação do produto de hidrólise com um grupo silanol da superfície do argilomineral, como esquematizado na Figura 8 (BEE et al., 2018; THENG et al., 2019; ABBASSI et al., 2021). Vale salientar, que para que possa ocorrer a interação e resultar em ligações covalentes, a reação deve prosseguir em uma atmosfera anidra. Dessa maneira, antes da reação de silanização é necessário um tratamento térmico no material como, por exemplo, a Vt que é um

argilomineral que possui a característica de sorver água em sua superfície (FONSECA e AIROLDI, 2003; HE *et al.*, 2014).

FIGURA 8: REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA SILANIZAÇÃO EM ARGILOMINERAIS POR FORMAÇÃO DE LIGAÇÃO COVALENTE

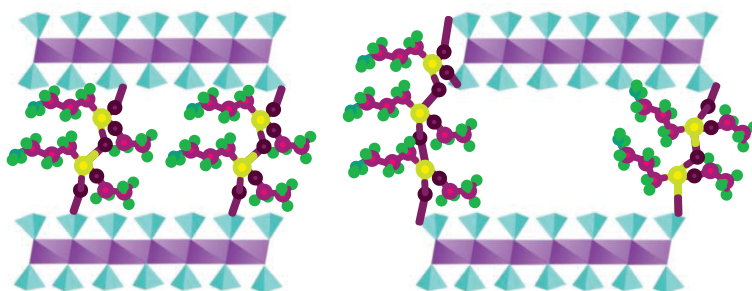


FONTE: Adaptado de Asgari et al. (2017).

A presença de grupamentos (-OH) nas bordas quebradas e nos defeitos estruturais nas camadas dos silicatos, possibilita que os organossilanos possam se ligar em três locais distintos entre eles as superfícies externas, no espaço interlamelar e principalmente nas bordas quebradas. Conforme trabalhos relatados na literatura, nos casos de silanização no espaço interlamelar e nas bordas quebradas os materiais obtidos apresentam um aumento na distância interlamelar, o que não é observado quando a reação ocorre nas superfícies externas (ASGARI et al., 2017; FUNES et al., 2020; ABBASSI et al., 2021).

Com base em estudos já realizados, é indicativo que diferentes reações entre o argilomineral e o agente silanizante ocorrem simultaneamente. O argilomineral modificado através da reação de condensação pode sofrer outras reações tal como a condensação entre moléculas do agente silanizante ancorado no material na região interlamelar, bem como a condensação de moléculas da cadeia orgânica de silano presentes nas bordas irregulares, Figura 9 (GIANNI et al., 2008; JIA e FAN, 2019).

FIGURA 9: REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DAS POSSÍVEIS INTERAÇÕES DOS AGENTES SILANIZANTE



FONTE: Adaptado de Gianni et al. (2008), He et al. (2013) e Raji et al. (2018).

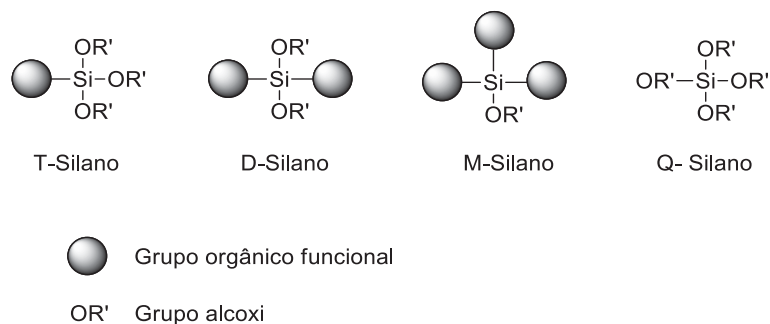
Vários parâmetros influenciam no sucesso da silanização de argilominerais, entre eles a temperatura, o tempo, a natureza do solvente e do organossilano, superfície do argilomineral (número e densidade de grupos hidroxila na superfície) e do pré-tratamento realizado no material previamente a reação (QUEIROGA et al., 2019; GIL et al., 2021). A temperatura do meio reacional e concentração de agente silanizante desempenham um papel importante no processo da silanização, visto que estudos indicam que um aumento na temperatura e na quantidade de agente silanizante no meio é acompanhado por um aumento das interações entre as moléculas do organossilano e as hidroxilas da superfície (HE et al., 2013; WAMBA et al., 2018).

Outro fator relevante no sucesso da reação de silanização está na escolha do agente silanizante, o agente de acoplamento de silano deve conter a quantidade apropriada de grupos hidrolisáveis para garantir a inserção do silano no argilomineral. Somado a isso, o tamanho da cadeia do silano deve corresponder à distância interlamelar do material precursor (YANG et al., 2021). Contudo, o comprimento da cadeia orgânica do organossilano não é proporcional ao espaçamento interlamelar do material final quando o agente silanizante empregado apresenta grupos funcionais tais como amina e epóxi, uma vez que a presença de grupos funcionais na cadeia orgânica possibilita interações hidrofóbicas ou ligações de hidrogênio.

O número de grupos funcionais no organossilano também tem influência na estrutura final do material. O número de grupamentos alcoxi ligado ao Si determina o potencial de formar múltiplas ligações com o material. Desse modo, esses compostos orgânicos podem ser classificados com base nos grupos alcoxi

em trialcoxissilano monofuncional (T), dialcoxissilano difuncional (D), monoalcoxissilano trifuncional ou tetraalcoxissilano (Q), Figura 10.

FIGURA 10: DIFERENTES TIPOS DE ORGANOSILANOS



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

Estudos indicam que a silanização com organosilanos trifuncionais permitem obter argilominerais com um arranjo em monocamadas, visto que, a molécula tem apenas duas maneiras possíveis de reagir, ou seja, condensação com a hidroxila do argilomineral ou com outra molécula do organosilano hidrolisado. Contudo, a silanização a partir de agentes silanizantes monofuncionais, conduz a formação de materiais finais com arranjo em bicamada, uma vez que para esses compostos apresentam mais de dez maneiras possíveis de condensação podendo ocorrer entre o agente silanizante e o argilomineral, e entre moléculas de silano hidrolisadas, resultando em materiais híbridos orgânicos-inorgânicos complexos. (HE et al., 2013; ZAHARIA et al., 2015; BEE et al., 2018).

A polaridade do solvente é um fator significativo durante a reação de silanização. A capacidade de solvatação dos solventes interfere na extensão com que ocorre a funcionalização. No caso de solvente prótico polar, os grupos silanóis do argilomineral são solvatados pelo solvente, desse modo, estes grupos estão menos disponíveis para reagir com os organosilanos, consequentemente menos silanos se ligam ao argilomineral. Por outro lado, ao utilizar solventes apolares, a baixa solvatação resulta em uma maior extensão na reação de silanização. Além disso, o uso de solventes polares favorece a formação de polímeros de siloxano. O solvente apolar, por sua vez, favorece a intercalação, hidrólise e condensação de moléculas de silano que resultam na

formação de oligômeros de polissiloxano no espaço interlamelar. Outro fator que influencia na funcionalização do argilomineral é a constante dielétrica do solvente, visto que há formação de ligações de hidrogênio entre o solvente e os grupos funcionais presentes nos organosilanos cuja força varia conforme a constante dielétrica. Dessa forma, quanto maior a constante dielétrica maior a força da ligação de hidrogênio, conseqüentemente uma forte ligação entre o solvente e o organosilano impede que o agente silanizante se aproxime dos silanóis presentes na superfície do filossilicato, resultando em uma quantidade menor de grupos funcionais no produto. (SU et al., 2013; VARADWAJ et al., 2016; DOUFNOUNE et al., 2019; KOSTENKO et al., 2019).

O sucesso da silanização está fortemente relacionado com a reatividade das superfícies do argilomineral, incluindo superfícies internas, superfícies externas e bordas irregulares. Os filossilicatos apresentam superfície de siloxano e superfície de hidroxila. Os argilominerais do tipo 2:1 contêm apenas superfícies de siloxano, enquanto os argilominerais do tipo 1:1 contêm ambos os tipos de superfícies. De modo geral a superfície de siloxano que não sofreu nenhuma substituição isomórfica é a menos reativa, uma vez que a existência de defeitos cristalinos resulta em uma maior reatividade dos grupos siloxanos. Contudo, as superfícies de hidroxila são locais reativos para a silanização, visto que as hidroxilas podem se condensar com grupo de alcóxila do agente silanizante hidrolisado (HE et al., 2013; QIN et al., 2014).

Uma das principais vantagens associada a esse tratamento está na formação das ligações covalentes entre a molécula orgânica e a superfície do argilomineral, resultando em sorventes mais estáveis. Além disso, a obtenção de sólidos híbridos inorgânico-orgânico por meio da introdução de grupos orgânicos constitui uma classe importante de materiais por apresentarem inúmeras aplicações. Pode-se destacar estudos direcionados na aplicação desses materiais em processos de remediação ambiental como, por exemplo, a remoção de contaminantes de preocupação emergente de água, além da obtenção de materiais com maior estabilidade mecânica e térmica (SU et al 2013; JALILI et al., 2016; VARADWAJ et al., 2016; SEYEDI et al., 2019; BALDAN JUNIOR et al., 2020; THIEBAULT et al., 2020; GIL et al., 2021). Por outro lado, após a reação de silanização o material final apresenta CEC inferior ao argilomineral *in natura*, uma vez que, a cadeia de organosilano ocupa a região

antes ocupada pelos contra-íons (BREINER et al., 2006; BELHADRI et al., 2021). Tendo em vista a baixa eficiência dos argilominerais *in natura* na sorção de contaminantes orgânicos, diversos estudos acerca da modificação envolvendo processos de silanização, visando aumentar o caráter hidrofóbico dos argilominerais são encontrados na literatura.

Li et al. (2017) modificaram zeólita com diferentes agentes silanizantes tais como viniltrimetoxissilano (VTMO), trimetoxissilano (TMS) e trimetilclorosilano (TMSCl) com aplicação na sorção de naftaleno. O material híbrido orgânico-inorgânico apresentou maior capacidade de sorção frente a zeólita sem modificação. Para confirmar o êxito da modificação, os materiais foram caracterizados por XRD, sendo observado que tanto a zeólita *in natura* quanto a zeólita modificada apresentaram picos de difração característicos de SiO_2 e Al_2O_3 indicando que a estrutura cristalina do argilomineral foi mantida após a silanização. Pela técnica de FTIR foram observados dois picos referentes a vibrações da ligação C-H. O material também foi caracterizado por técnicas termogravimétricas, sendo constatada perda de massa superior dos materiais modificados frente a zeólita sem modificação.

Baldan Junior et al. (2020), funcionalizaram a sepiolita com (3-cloropropil)triethoxissilano e 3-(Triethoxysilil)propil]ureia como sorvente para o herbicida glifosato e cafeína. Os materiais foram caracterizados por XRD, FTIR, análises térmicas, SEM e adsorção de nitrogênio a -196°C . Os resultados obtidos através do difratograma indicam que a organofuncionalização com os dois agentes silanizantes não alterou significativamente a estrutura do argilomineral mantendo a distância interlamelar inalterada. A caracterização por adsorção de nitrogênio indicou que a funcionalização diminuiu a área superficial do material sugerindo que os grupos orgânicos na superfície do argilomineral impediram o acesso das moléculas de nitrogênio aos poros da sepiolita. Pelo FTIR foi possível a confirmação da presença dos agentes silanizantes no material em função das bandas de vibração de ligações do C-H e C-Cl.

Apesar da vantagem apresentada por essa rota, esse tratamento tem sido menos empregado do que a troca catiônica, visto que a reação ocorre principalmente nas bordas. A baixa relação borda-superfície, ou seja, dado o número pequeno de bordas de silanol disponíveis para a reação, além da densidade relativamente baixa de grupos hidroxila superficiais e/ou energia

coesiva elevada entre as camadas, torna inviável o acesso à região interlamelar, o que justifica uma preferência pela reação de troca catiônica. Na literatura são relatados estudos aplicando a ativação ácida como um método de modificação de argilominerais previamente à silanização, levando à formação de sítios reativos adicionais sem destruir a estrutura original. O primeiro trabalho utilizando esta abordagem foi reportado por Mercier e Detellier em 1995, sendo que nesse estudo a montmorilonita foi tratada com um ácido, com a finalidade de gerar grupos silanóis no espaço interlamelar, seguido pela silanização com um silano tiolado. Este material exibiu elevado desempenho na remoção dos íons Pb(II) e Hg(II). Embora essa estratégia seja eficaz, apresenta algumas limitações, visto que apesar da geração de novos sítios ativos no espaço interlamelar, eles permanecem pouco disponíveis durante a reação de silanização (SANTOS et al., 2016; GU et al., 2018; FUNES et al., 2020; MBOKANA et al., 2020). Alternativamente, há relatos na literatura de funcionalização dupla combinando a reação de troca catiônica por surfactantes com a silanização como, por exemplo, o trabalho de Bee et al. (2018) cujo objetivo foi investigar o efeito da montmorilonita funcionalizada apenas pela silanização e a montmorilonita silanizada e intercalada com sal de amônio quaternário na morfologia, características mecânicas e térmicas dos nanocompósitos resultantes.

Outra alternativa é a pilarização seguida de silanização, sendo que esta metodologia possibilitou a síntese de nanomateriais multifuncionais e maior disponibilidade aos grupos reativos. A pilarização envolve a intercalação de oligômeros de alumínio, ferro ou titânio na camada interlamelar por troca catiônica e subsequente calcinação transformando os oligômeros em pilares de óxido de metal (SANZ e MASSIOT, 2013; QIN et al., 2014; FUNES et al., 2020). Um trabalho que abordou tal metodologia foi o estudo desenvolvido por Pazos et al. (2020), onde a mica sintética foi modificada com cátions octilamônio de modo a expandir o espaço interlamelar e dessa maneira possibilitar a inserção de cátions volumosos tal como o cátion de Keggin e posteriormente, as hidroxilas do cátion oligomérico de alumínio foram silanizados com 3-(mercaptopropiltrimeto-xissilano). Por fim, foi avaliada a sorção de zinco e ácido 4-cloro-2-metilfenoxiacético (MCPA) pelo material sorvente. O material

sintetizado apresentou alto desempenho na sorção de íons Zn^{2+} (PAZOS et al., 2020).

Com base nos relatos descritos, no presente estudo foi dada ênfase para a modificação do argilomineral Vt por ativação ácida e por tratamento com diferentes agentes silanizantes, visando investigar a interação com PAH. Adicionalmente, foi avaliado também o processo de interação com compostos altamente polares como PC. O estudo foi focado para a extração desses dois grupos de contaminantes do meio aquoso, e a possível aplicação como fases sorventes para d- μ -SPE.

4 METODOLOGIA

4.1 MATERIAIS, REAGENTES E AMOSTRAS

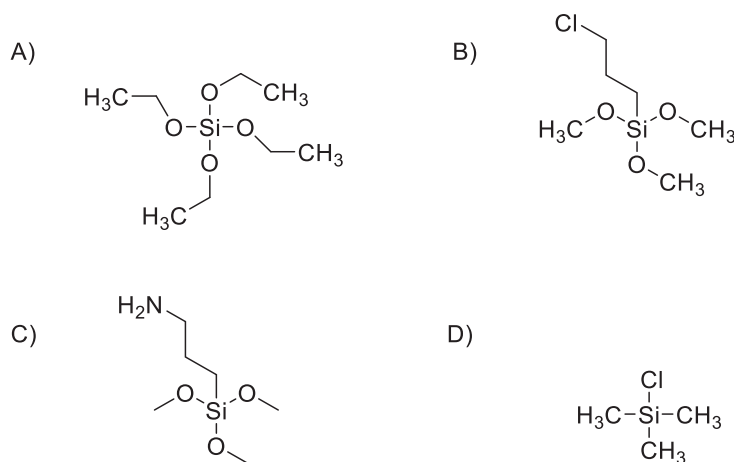
O argilomineral do tipo 2:1 utilizado no trabalho foi a vermiculita (Vt), procedente da empresa Eucatex Química e Mineral Ltda, com tamanho de grãos de aproximadamente 1,0 mm.

Foram utilizados padrões de PAH da marca Sigma-Aldrich fornecida em uma solução mix contendo 16 PAH considerados prioritários pela USEPA em concentração de 2000 mg L⁻¹ em benzeno:diclorometano (50:50). As soluções intermediárias foram preparadas em diclorometano (DCM) em concentrações de 80 mg L⁻¹ e armazenadas em congelador. Os padrões internos e padrão sub-rogado também foram da marca Sigma-Aldrich, e foram preparados de forma similar. A solução mix com os padrões composta por naftaleno, acenaftileno, acenafteno, fluoreno, fenantreno, antraceno, fluoranteno, pireno, benzo[a]antraceno, criseno, benzo[b]fluoranteno, benzo[k]fluoranteno, benzo[a]pireno, indeno[1,2,3-cd]pireno, dibenzo[a,h]antraceno e benzo[g,h,i]perileno. O padrão sub-rogado utilizado foi uma solução mix de padrão-interno deuterado composto por naftaleno (NAPHD8); acenafteno (ACD10); fenantreno (PHED10); criseno (CHD12) e perileno (BgHiD12). O padrão interno utilizado foi a p-terfenila deuterada (p-terfenil-D14). Todos esses padrões estão disponíveis no Grupo de Química Ambiental da UFPR (GQA-UFPR). As soluções aquosas foram preparadas em concentrações inferiores à solubilidade de cada um dos PAH em meio aquoso.

Os padrões analíticos das cinco espécies fenólicas empregados neste trabalho, fenol (Ph), o-cresol (o-Cr), m-cresol (m-Cr), p-cresol (p-Cr) e 2,4-dimetil-fenol (2,4-DMF) foram da marca Sigma-Aldrich, todos de alta pureza (≥ 99,0%). As soluções intermediárias foram preparadas em metanol em concentrações de 10,0 mg L⁻¹, armazenadas em frasco âmbar e mantidas no congelador. A fase móvel foi previamente filtrada em membrana de Politetrafluoretileno ou Teflon® (PTFE) de 0,45 µm (47 mm), enquanto as amostras foram filtradas com membrana de PTFE descartável de 0,45 µm (13 mm). A avaliação da capacidade de sorção por efeito *salting out* foi realizada com NaCl da marca Sigma-Aldrich (≥99,0%).

Foram utilizados os agentes silanizantes mais utilizados na literatura, entre eles: ortosilicato de tetraetila (TEOS) 97,5%; (3-cloropropil) trimetoxisilano (CPTMS) 97%; (3-aminopropil) trimetoxisilano (APTMS) 97% e Clorotrimetilsilano (TMSCI) 98%, todos da marca Sigma-Aldrich. Suas estruturas podem observadas na Figura 11. E para a ativação ácida foi utilizado o ácido sulfúrico (> 98%) da marca Supelco.

FIGURA 11: ESTRUTURAS DOS AGENTES SILANIZANTES: TEOS (A), CPTMS (B), APTMS (C) E TMSCI (D) EMPREGADOS PARA MODIFICAÇÃO DA Vt



FONTE: A autora (2022).

Para o preparo de soluções e limpeza de vidraria foram empregados solventes como diclorometano, acetona, metanol, clorofórmio, tolueno, xileno e acetonitrila todos de grau cromatográfico, fornecido por empresas como Merck, Carlo Erba, J.T. Baker, ou outras, cujos solventes fossem de qualidade similar. Para as determinações cromatográficas por cromatografia a gás, utilizou-se o gás hélio como fase móvel, com pureza de 99,999%. Para a cromatografia a líquido, o solvente foi previamente filtrado em membrana de PTFE da marca Millipore com abertura de poro de 0,45 μm .

A vidraria utilizada foi previamente lavada com detergente neutro 1,5% (v v⁻¹) enxaguada abundantemente com água de torneira e água ultrapura (resistividade superior a 18 M Ω cm), por pelo menos 5 vezes. Em seguida, a vidraria foi seca em estufa e todo o material foi lavado com acetona (3 vezes), sendo guardado em local protegido de poeira para o uso posterior. As vidrarias

não volumétricas foram submetidas à aquecimento a 400 °C durante 24 h para eliminação total de matéria orgânica.

4.2 EQUIPAMENTOS

Para as determinações cromatográficas a gás foi empregado um cromatógrafo a gás hifenado com espectrômetro de massas sequencial (GC-MS, *gas chromatography-mass spectrometry*) marca Shimadzu, modelo GC-2010 Plus, sendo esse equipamento institucional e disponível no Departamento de Química da UFPR (DQUI-UFPR). O processamento dos dados foi realizado com o auxílio do software GCMS Postrun Analysis (Labsolutions- Shimadzu).

Para as determinações por cromatografia a líquido, foi empregado um equipamento institucional e disponível no Departamento de Química da UFPR (DQUI-UFPR), da marca Waters, constituído de um controlador (Waters 600 Controler) e bomba quaternária de duplo pistão recíproco (Waters 600E Pump), degaseificador (in Line AF), controlador de Temperatura (Module II), amostrador automático 711 plus, módulo para aquecimento de colunas e detector de arranjo de diodo modelo Waters 2998. A integração e processamento dos dados foi realizada com o auxílio do software Empower 2 Pro.

Um sistema de purificação de água por osmose reversa da marca Quimis, modelo Q842-210 foi utilizado para fornecer água para o purificador da marca Millipore, modelo Simplicity UV, proporcionando água com resistividade superior a 18 MΩ cm (água ultrapura). Esses equipamentos estão disponíveis no GQA-UFPR. Essa água foi empregada no preparo de soluções, bem como para a lavagem final da vidraria.

Uma balança analítica da marca BEL engineering modelo MG214Ai com precisão de 4 casas foi empregada para todas as pesagens das amostras de Vt e Vt- modificada, assim como a pesagem dos padrões de PC.

A concentração das amostras foi realizada em evaporador rotativo da Christ, RVC modelo 2-18 CDplus.

Utilizou-se ainda equipamentos auxiliares, como estufa da marca odontobrás modelo MOD-EL-1.3, agitador magnético com aquecimento da edutec modelo EEQ-9008, agitador orbital e centrífuga da SOLAB e banho

ultrassônico da SolidSteel. Para a síntese dos materiais também foi utilizado um banho termostático da QUIMIS.

4.3 TRATAMENTO E CARACTERIZAÇÃO DO ARGILOMINERAL

4.3.1 Modificação da vermiculita

O argilomineral foi submetido ao processo de moagem objetivando obter uma distribuição granulométrica entre 200-100 mesh. A Vt foi ativada através da reação de 5 g do argilomineral em 150 mL de água ultrapura e 5 mL de ácido sulfúrico (> 98%), mantendo sob agitação magnética em temperatura ambiente por 1 h. Posteriormente a solução foi centrifugada por 15 min a 3000 rpm e a fase sólida separada do sobrenadante e lavada 5 vezes com água destilada para a eliminação do excesso de ácido. Os sólidos com e sem ativação ácida foram secos em estufa por 24 h em 100 °C e mantidos em dessecador sob vácuo.

Para a modificação do argilomineral por agentes silanizantes foi utilizado um balão de fundo redondo com três bocas, onde foi adicionado 30 mL de tolueno anidro, 1,5 g do argilomineral ativado e por último 5,0 mL do agente silanizante. O sistema foi mantido sob agitação magnética e refluxo a temperatura de 100 °C em atmosfera de argônio (95%) por 48 horas. O sólido obtido foi filtrado a vácuo e lavado com tolueno e posteriormente com etanol. Os sólidos obtidos foram secos em estufa por 24 h em 100 °C e armazenados em dessecador sob vácuo (SEYEDI et al., 2019).

Após a obtenção dos materiais modificados, visando verificar se o procedimento de modificação foi bem-sucedido, as fases sorventes foram caracterizadas por diferentes técnicas conforme segue.

4.3.2 Caracterizações

4.3.2.1 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR)

Os espectros de absorção na região do infravermelho foram obtidos em espectrofotômetro marca modelo VERTEX 70, da marca Bruker, pertencente ao Departamento de Química da UFPR, utilizando pastilhas de KBr com 1,0 % (m

m⁻¹) de amostra, na região de 4000 a 400 cm⁻¹, com resolução 4 cm⁻¹ e 32 acumulações.

4.3.2.2 Difração de raios-X (XRD)

Com o auxílio do Prof. Dr. Guinther Kellermann do Departamento de Física, as amostras de Vt *in natura* e Vt modificadas com os agentes silanizantes foram caracterizados por difração de raios-X utilizando um difratômetro da marca Shimadzu, modelo XRD7000, pertencente ao Departamento de Física da UFPR, aplicando uma diferença de potencial no tubo de 40 kV e uma corrente elétrica de 20 mA. A radiação utilizada foi de K α Cu com energia de 8,04 keV no comprimento de onda 1,5406 Å. A varredura foi feita na faixa de $2\theta = 1,5-80^\circ$ na velocidade de 2° min⁻¹.

4.3.2.3 Análise termogravimétrica (TGA)

As amostras de Vt e as fases modificadas foram submetidas à análise termogravimétrica (TGA) e termogravimetria derivativa (DTG), utilizando um equipamento da marca Shimadzu, modelo DTG-60, localizado no Setor de Ciências Agrárias da UFPR, a uma razão de aquecimento programada em 0,16 K s⁻¹, sob atmosfera de nitrogênio. A faixa de temperatura utilizada foi de 300-1200 K. Esta técnica foi utilizada para avaliação da estabilidade térmica da Vt natural e modificada e confirmação das reações sugeridas.

4.3.2.4 Análise elementar

Os teores de carbono para as amostras modificadas foram determinados empregando um analisador elementar modelo Vario EL II pertencente ao Laboratório de Ciências do solo.

4.3.2.5 Microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia por energia dispersiva (SEM e EDS)

A Vt *in natura* e as fases modificadas foram caracterizadas por microscopia eletrônica de varredura (SEM) no Centro de Microscopia Eletrônica

da UFPR (CME-UFPR) utilizando o microscópio TESCAN modelo VEGA3 LMU. As amostras foram depositadas em porta amostra com fita adesiva de carbono e recobertas com ouro. As micrografias foram adquiridas com ampliações de 150, 1000 e 6000 vezes. As amostras também tiveram a composição química analisada pela técnica de espectroscopia por energia dispersiva (EDS) com software AZ Tech (Advanced) e detector tipo SDD de 80 mm².

4.4 DETERMINAÇÕES CROMATOGRÁFICAS

As determinações cromatográficas foram efetuadas de acordo com o protocolo já estabelecido pelo GQA-UFPR, contendo os procedimentos operacionais padrão, os quais são descritos a seguir de forma resumida.

No sistema cromatográfico GC-MS, foi utilizado o gás hélio como gás de arraste, em vazão constante de 1,20 mL min⁻¹ a linha de transferência e fonte de íons foram operados a 280 e 230 °C, respectivamente. Os padrões ou amostras foram injetados em volume de 1 µL, em modo *splitless*, com o injetor em 270 °C, sem pulso de pressão e tempo de amostragem de 4 min. A programação de temperatura iniciou em 40 °C com aumento à taxa de 50 °C min⁻¹ até 80 °C, aumento da temperatura na razão de 10 °C min⁻¹ até 240 °C, sendo mantida por 2 min e aumento da temperatura na razão de 4 °C min⁻¹ até 260 °C por 5 min e finalmente a rampa de 20 °C min⁻¹ até 300 °C por 7 min. Visando maior seletividade e detectabilidade foi utilizado o modo de quantificação por monitoramento seletivo de íons (SIM, *selected ion monitoring*). O monitoramento dos íons se deu pelo modo SCAN na faixa da razão m/z de 45-500. O método para a quantificação dos analitos foi realizado empregando a padronização interna utilizando como padrão interno o p-terfenil e o padrão sub-rogado que foi empregado para avaliar o protocolo de extração dos analitos pelo material sorvente. A coluna empregada foi DB-5ms, da marca Sigma-Aldrich, com dimensões de 30 m x 0,25 mm com 0,25 µm de espessura do filme e fase estacionária de polímero de arileno fenil.

No cromatógrafo à gás foram feitas injeções em triplicata de 1,0 µL de soluções padrão contendo os 16 PAH prioritários em diclorometano, nas concentrações de: 2,5-150 µg L⁻¹ e o padrão interno p-terfenil na concentração

fixa de 200 $\mu\text{g L}^{-1}$. As soluções foram preparadas no dia do uso a partir da diluição da solução estoque de 80 mg L^{-1} em diclorometano.

Nas determinações cromatográficas por cromatografia à líquido com detector por arranjo de diodo (LC-DAD) foi empregada uma coluna analítica marca Phenomenex com fase estacionária de octadecilsilano (C_{18}) de dimensões de 25,0 cm de comprimento, 0,46 cm de diâmetro interno, tamanho de partículas de 4 μm acoplada a uma pré coluna da mesma fase C_{18} . As corridas cromatográficas foram realizadas com injeções de 20 μL em triplicata de padrões aquosos mix das cinco espécies fenólicas em modo isocrático em concentrações de 50 - 500 $\mu\text{g L}^{-1}$, com vazão de 1,00 mL min^{-1} , utilizando como fase móvel acetonitrila (CH_3CN) e água (40:60, v v⁻¹). Essas soluções foram preparadas no dia do uso a partir da diluição da solução estoque de 10 mg L^{-1} em CH_3CN : H_2O (40:60). A coluna analítica foi mantida em 40,0 °C em todas as determinações. Para a detecção na região do UV foi selecionado o comprimento de onda de 220 nm baseado em Vrsaljko et al. (2012).

Visando avaliar os principais parâmetros como limites de detecção e de quantificação (LOD e LOQ), coeficiente de determinação das curvas (R^2), exatidão e precisão para os diferentes analitos foram preparadas curvas analíticas ($n = 3$) utilizando as concentrações de 2,5, 10, 50, 100 e 150 $\mu\text{g L}^{-1}$ para os PAH e 50, 75, 100, 200, 300 e 500 $\mu\text{g L}^{-1}$ para os fenóis, seguindo o protocolo de quantificação mencionado anteriormente. No presente trabalho os parâmetros de mérito foram avaliados de acordo com a Resolução RDC nº 166, de 24 de julho de 2017, da ANVISA, e DOQ-CGCRE-008 do INMETRO.

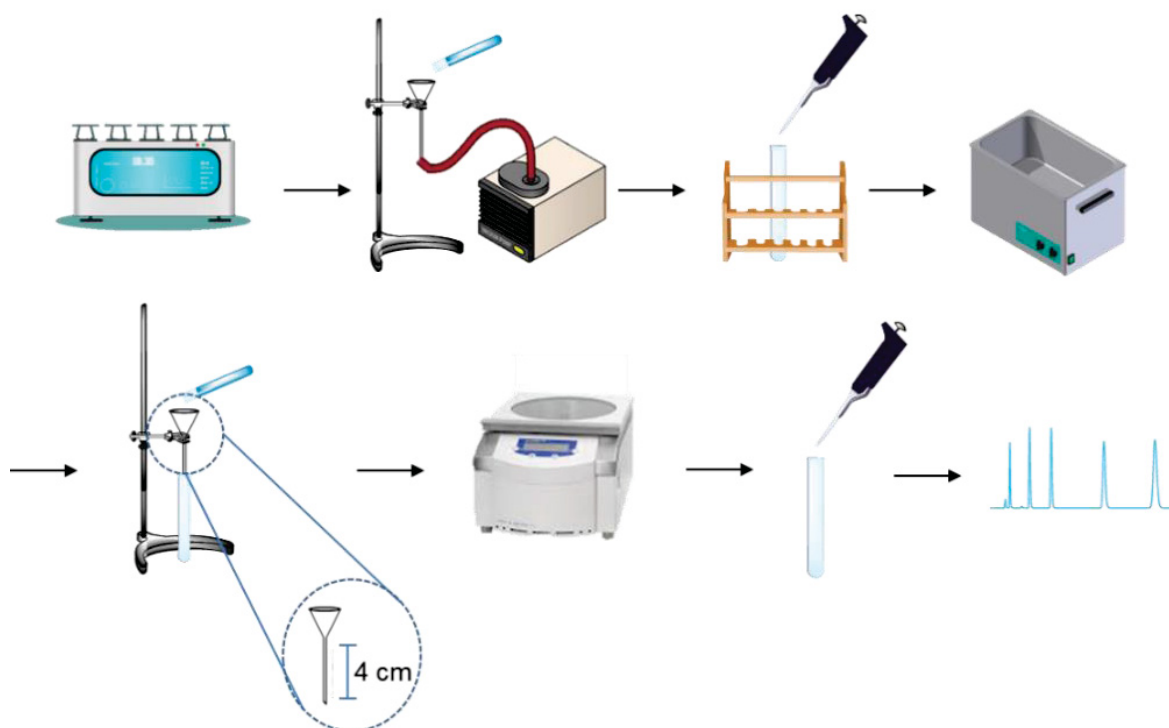
4.5 ESTUDOS DE SORÇÃO

Após a modificação dos argilominerais, foram realizados experimentos de sorção entre a V_t original, ativada em meio ácido ou modificadas com os diferentes agentes silanizantes, com a finalidade de avaliar qual ou quais materiais apresentariam o melhor desempenho na sorção de PAH e PC.

Para o experimento de sorção de PAH foram empregados 10 mg de sorvente em solução aquosa de 5,0 mL e 200 μL de uma solução intermediária dos padrões de PAH na concentração de 50 $\mu\text{g L}^{-1}$. Considerando a solubilidade

de cada composto foi feita a adição de 200 μL do padrão no frasco de modo que cada PAH estava com 2 $\mu\text{g L}^{-1}$ e aguardou-se a volatilização do solvente em temperatura ambiente por cerca de 1 h, em seguida foi feita a adição da água e por último o argilomineral, as amostras foram agitadas em mesa orbital em 240 rpm durante 30 min. Posteriormente o material sorvente foi separado da solução por filtração a vácuo. Em seguida à fase sorvente foi feita a adição de 1,0 mL diclorometano e levada ao ultrassom por 15 min. Para eliminar a possível presença de água que poderia estar presente no material sorvente, foi feita a percolação do DCM contendo os PAH por uma coluna de 4 cm de sulfato de sódio anidro. Em seguida o DCM coletado foi concentrado em evaporador rotativo em 60 °C durante 30 min. Logo após, os analitos foram ressolubilizado em 300 μL de DCM, como representado na Figura 12. A determinação das concentrações dos PAH nos extratos finais foi efetuada por GC-MS, conforme subitem 4.4.

FIGURA 12: REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DAS ETAPAS ENVOLVIDAS NA SORÇÃO DOS PAH.



FONTE: A autora (2022).

Os experimentos comparativos de sorção dos PC foram realizados a partir de um método já otimizado por Seyedi et al. (2019). No presente trabalho, foi utilizada uma massa de 60 mg do material sorvente em contato com 5,0 mL de uma solução contendo os PC na concentração de $25 \mu\text{g L}^{-1}$ em pH 3,0 durante 40 minutos sob agitação orbital. Posteriormente o material sorvente foi separado por centrifugação em 3000 rpm durante 15 min. A determinação das concentrações dos PC nos extratos finais foi efetuada por LC-DAD, conforme subitem 4.4.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 CARACTERIZAÇÃO DA FASE SORVENTE

O argilomineral Vt foi escolhido para esse estudo em virtude dos relatos disponíveis na literatura serem efetuados empregando em sua grande maioria, a montmorilonita para a extração de contaminantes orgânicos (QIN et al., 2014; SEYEDI et al., 2019, HOU et al., 2020), e também pelo fato de ter esse material disponível no GQA-UFPR, e com diversas caracterizações já efetuadas em estudos anteriores, como no trabalho de Abate e Masini em 2003 e dos Anjos et al., (2014). Além disso, não existem trabalhos disponíveis na literatura sobre a silanização da Vt direcionado para a extração de PAH e PC o que justifica este estudo.

Em função do caráter hidrofílico dos argilominerais, de modo geral, a Vt não é um sorvente muito eficiente para compostos pouco polares como o caso de alguns compostos orgânicos. Dessa maneira, a fim de melhorar a capacidade de sorção é necessário modificar o material com grupos orgânicos. Além disso, estudos indicam que além dos efeitos hidrofóbicos, os PAH são ricos em elétrons π deslocalizados, e, portanto, podem interagir com espécies deficientes em elétrons ou carregadas positivamente via interações doador-aceptor de elétrons ou atrações eletrostáticas (ligação cátion- π). Tais interações resultam na formação de um complexo de transferência de carga e dessa maneira podem possibilitar a extração de compostos aromáticos

Nesse contexto, no presente estudo os agentes silanizantes foram selecionados com base nos grupos funcionais. A amina do 3-(aminopropil)trimetoxisilano possibilita uma forte interação entre o grupo amino funcional do sorvente e o sistema de elétrons π deslocado do anel aromático dos PAH. Além disso, a sorção de contaminantes aromáticos pode ser incrementada protonando a amina, visto que os orbitais π aromáticos se sobrepõem gerando uma nuvem de elétrons deslocalizados, criando uma região negativa e dessa maneira interagir com o grupo amina carregado positivamente ($-\text{NH}_3^+$). Somado a isso, a disponibilidade de grupos orgânicos da estrutura do aminossilano na superfície do material modificado contribui para o aumento do caráter

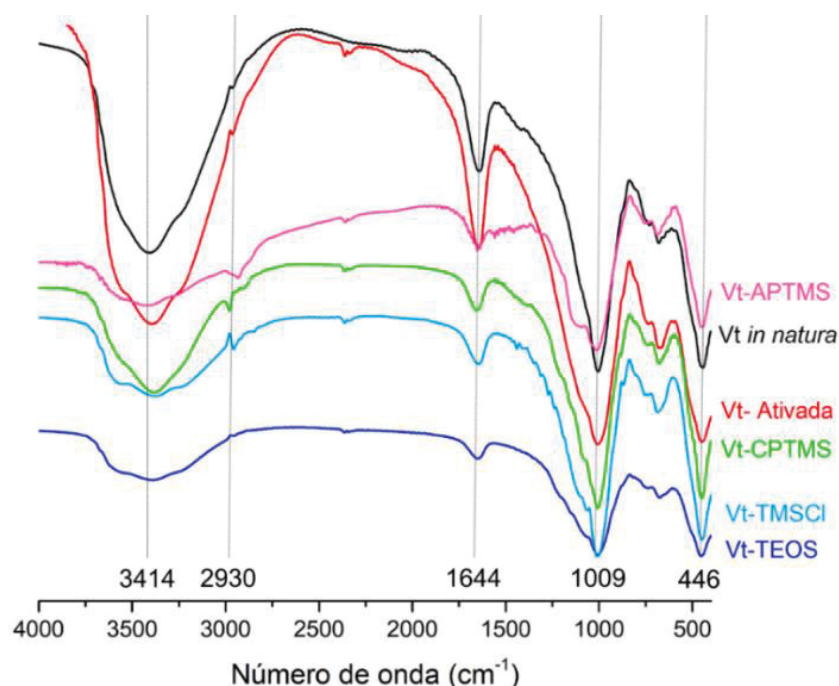
hidrofóbico, possibilitando interações de van der Waals com as moléculas aromáticas (QU et al., 2008; BALATI et al., 2015; NCUB et al., 2017). Já a inserção de cadeias carbônicas na estrutura do argilomineral contribui para o aumento do caráter hidrofóbico da Vt possibilitando a extração de PAH (LI et al., 2017, NAH et al., 2018). Além da modificação da Vt por reações de silanização, o argilomineral foi submetido a uma ativação ácida com ácido sulfúrico (>98%) com a finalidade de aumentar a quantidade de grupos (-OH) na superfície do mineral (SANTOS et al., 2015), visto que a silanização ocorre nas hidroxilas do argilomineral. Dessa forma, havia a hipótese de que a silanização da Vt poderia gerar um material com propriedades adequadas para a sorção de PAH e PC do meio aquoso, visando aplicações analíticas por d- μ -SPE.

Após a síntese da Vt modificada foi realizada a caracterização por XRD, FTIR, TGA, DTG, SEM e EDS com a finalidade de verificar a modificação da Vt.

5.1.1 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho

Os espectros da Vt *in natura* e modificada pelos agentes silanizantes são apresentados na Figura 13.

FIGURA 13: ESPECTROS POR FTIR DA Vt E DAS FASES MODIFICADAS.



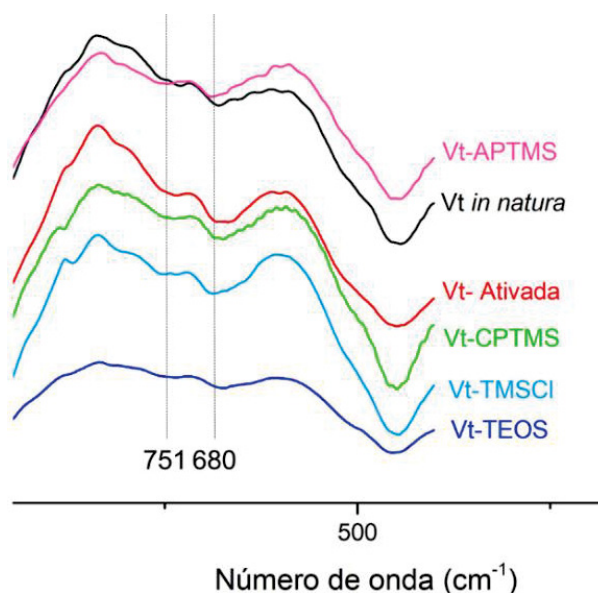
Vt-Ativada: Vt ativada com ácido H_2SO_4 ; Vt-APTMS: Vt modificada com (3-aminopropil)trimetoxissilano; Vt-CPTMS: Vt modificada com (3-cloropropil)trimetoxissilano; Vt-TMSCl: Vt modificada com clorotrimetilsilano; Vt-TEOS: Vt modificada com Ortosilicato de tetraetila.

FONTE: A autora (2021).

Com base na Figura 13, pode-se constatar uma grande similaridade das bandas na região de 400-4000 cm^{-1} para a Vt *in natura* em relação às fases que foram modificadas. As bandas de absorção presentes no infravermelho do argilomineral estão relacionadas às vibrações fundamentais de estiramento e deformação angular dos grupos funcionais básicos presentes no argilomineral, ou seja, grupos OH e Si-O. A banda larga na região 3414 cm^{-1} está relacionada ao estiramento dos grupamentos OH presentes na superfície da Vt, além de moléculas de água sorvidas por ligações de hidrogênio e, também, na região interlamelar. A banda na região de 1644 cm^{-1} é característica da deformação angular da ligação O-H das moléculas de águas presentes na Vt. Essas vibrações são afetadas pelos átomos da unidade octaédrica coordenados por grupos OH, pelos contra-íons presentes na camada interlamelar e pela distribuição de cargas na rede tetraédrica. Na região 1009 cm^{-1} encontra-se uma banda intensa referente ao estiramento assimétrico das ligações Si-O-Si e Si-O-Al fora do plano das folhas tetraédricas e octaédricas dos argilominerais. A banda forte na região de 446 cm^{-1} pode ser atribuída ao dobramento da ligação Si-O (sílica livre) das unidades Si_2O_5 . As bandas fracas em 751 e 680 cm^{-1} estão

associadas ao estiramento da ligação R-O-Si (R= Mg, Fe, Al) no plano, detalhadas na Figura 14 (ALVES et al., 2007; SANTOS et al., 2015; DE QUEIROGA et al., 2016; DING et al., 2018; AHMED et al., 2020).

FIGURA 14: ESTIRAMENTO DA LIGAÇÃO R-O-Si DA Vt E DAS FASES MODIFICADAS.



FONTE: A autora (2021).

De modo geral nota-se que há uma grande similaridade com relação às bandas do material precursor e o argilomineral ativado em meio ácido, dessa forma, o tratamento foi suave gerando apenas uma modificação superficial da estrutura do material. A Vt ativada por ácido apresentou um pequeno deslocamento da banda de 3414 cm^{-1} para 3404 cm^{-1} (Figura 13) referente ao estiramento da ligação OH e a banda intensa em 1644 cm^{-1} referente à deformação angular da ligação O-H das moléculas de água que estão fracamente sorvidas. Além disso, duas bandas adicionais bastante suaves na forma de ombros foram observadas em 3244 e 3532 cm^{-1} , as quais podem ser atribuídas à vibração de estiramento de grupos hidroxila coordenados com Al^{3+} e Mg^{2+} (STAWINSKI et al., 2016; CHAARI et al., 2021). A banda na região de 446 cm^{-1} , associada ao estiramento da ligação Si-O sendo característica de vibrações de sílica amorfa, se tornou mais intensa (CHMIELARZ et al., 2010). Também pode ser observado que após a lixiviação ácida houve um aumento da intensidade da banda de estiramento da ligação OH indicando que a quantidade

de grupos silanóis no argilomineral aumentou após o tratamento ácido (YU et al., 2012).

O sucesso da silanização com o APTMS foi confirmado pela presença de uma banda em 2930 cm^{-1} e bandas fracas na região de $1400\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$ relativo à vibração da ligação C-H do APTMS sugerindo a incorporação da cadeia orgânica do agente silanizante à estrutura inorgânica da vermiculita e uma banda em 1540 cm^{-1} referente a deformação angular da ligação N-H. A banda de deformação axial da ligação C-N se encontra na região de 1128 cm^{-1} . Entretanto, a banda referente ao estiramento da amina na faixa de $3500\text{--}3300\text{ cm}^{-1}$ não foi observada uma vez que a banda larga de OH se sobrepõe a banda referente a ligação N-H (ALVES et al., 2013; BERTUOLI et al., 2014; BALATI et al., 2015; ALI et al., 2020; THIEBAULT et al., 2020). Além disso, pode-se observar que após a incorporação da cadeia orgânica na Vt a banda referente ao estiramento da ligação O-H diminui, indicando a reação do APTMS com as hidroxilas.

A silanização com o CPTMS e TMSCI foi confirmada pela presença de 3 bandas em 871 , 700 , 2979 cm^{-1} que estão associadas aos grupos funcionais do TMSCI e CPTMS. A banda em 2979 está relacionada ao estiramento da ligação C-H e uma banda pequena em torno de 1445 cm^{-1} , relativa ao dobramento da ligação C-H, confirmando a inserção da molécula orgânica no material inorgânico. A banda associada a vibração da ligação C-Cl em aproximadamente 700 cm^{-1} pode estar sobreposta com as vibrações dos grupos relacionados à estrutura inorgânica e dessa maneira, não foi evidenciada no espectro. (YU et al., 2012; SANTOS et al., 2016; TERCHI et al., 2016; NAH et al., 2018). Para a Vt-CPTMS e Vt-TMSCI também se percebe uma redução na intensidade da banda de O-H.

Observando o espectro de infravermelho do argilomineral modificado com TEOS pode-se inferir que a organofuncionalização aumentou o caráter hidrofóbico do material de modo que as bandas referentes a vibrações da água tiveram a intensidade reduzida frente aos demais materiais. Além disso, a presença de bandas pouco intensas em 2930 cm^{-1} e na região de $1400\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$ relativo à vibração da ligação C-H do TEOS dão indícios de incorporação da cadeia orgânica do agente silanizante à estrutura inorgânica do argilomineral.

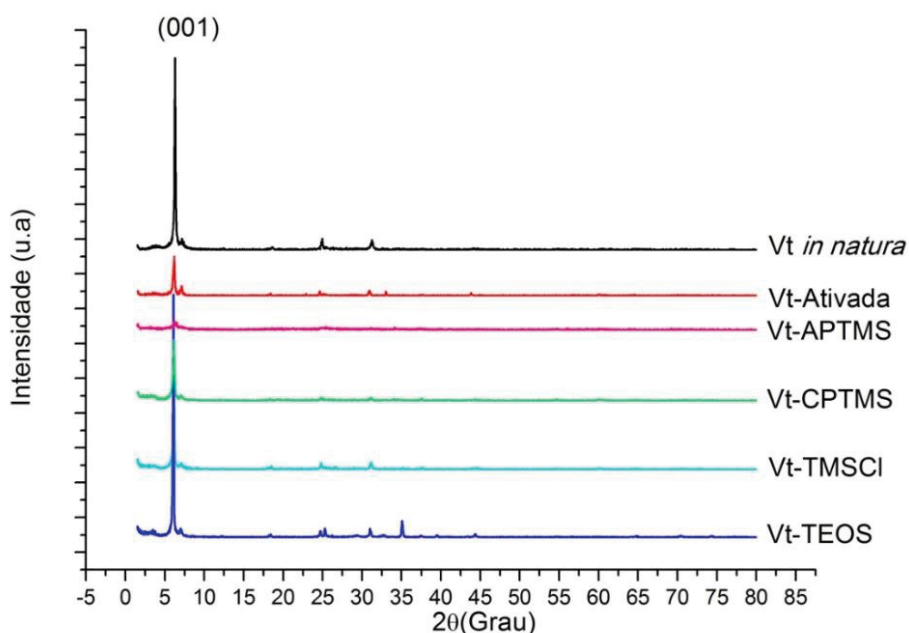
Pelos espectros obtidos por FTIR pode-se inferir que a Vt foi modificada com sucesso pelos agentes silanizantes, de modo que a modificação ocorreu de

forma parcial, mantendo o esqueleto inorgânico do argilomineral intacto, sugerindo a formação de um material híbrido.

5.1.2 Difração de raios-X

As amostras de Vt, Vt- Ativada, Vt- APMS, Vt-TEOS, Vt-CPTMS e Vt-TMSCI foram caracterizadas por Difração de raios-X (XRD) a fim de verificar as modificações da Vt quando em contato com o agente silanizante, dessa maneira, foi empregada a Lei de Bragg, $n.\lambda = 2.d.\text{sen}\theta$, para o pico mais intenso. Onde $n = 1$; λ corresponde ao comprimento de onda da radiação de raio-X empregada neste estudo, sendo utilizado $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$, d corresponde a distância interlamelar e $\text{sen } \theta$ corresponde ao seno do ângulo de incidência dos raios-X sobre a amostra. Os difratogramas obtidos podem ser observados na Figura 15.

FIGURA 15: DIFRATOGRAMAS DE RAIOS-X OBTIDO PARA A Vt E AS FASES MODIFICADAS.



FONTE: A autora (2022).

A técnica possibilita obter informações sobre possíveis modificações na cristalinidade e no espaçamento basal da Vt frente a diferentes reações que visam a modificação do material. O pico mais intenso em $2\theta = 6,14^\circ$, é característico da Vt e corresponde a reflexão no plano (001) apresentando uma distância interlamelar de 1,44 nm, em concordância com os valores

estabelecidos na literatura (QUEIROGA et al., 2016; HUGGETT et al., 2019). Para os argilominerais hidratados do tipo 2:1 a distância interlamelar está relacionada com a quantidade de pseudo-camadas de água presente no espaço interlamelar, a V_t com d em torno de 1,4 a 1,5 nm é característico da presença de duas camadas de água, como é o caso do material em estudo (VALÁŠKOVÁ e MARTYNKOVÁ, 2012; BIBI et al., 2016; BERTHONNEAU et al., 2017; MA et al., 2019). Os picos em 2θ igual a $18,64^\circ$; $24,92^\circ$; $31,21^\circ$ foram indexados, respectivamente, aos planos (006) $d = 0,48$ nm; (008) $d = 0,35$ nm; (0010) $d = 0,28$ nm de acordo com a carta ICDD 00-016-0613. O pico em $2\theta = 7,15^\circ$ com $d = 1,23$ nm é atribuído a fase interestratificada do mineral mica- V_t e também atribuído a uma ou duas camadas de água (SANTOS et al., 2015). A estrutura das folhas octaédricas é ditada pelo arranjo das hidroxilas e pela ocupação dos sítios pelos contra íons dentro da folha octaédrica. A presença de cátions trivalentes gera uma distorção da folha octaédrica em função da vacância apresentada na estrutura dioctaédrica levando ao encurtamento da dimensão da rede. No caso de estrutura trioctaédrica, onde todos os sítios estão ocupados por cátions divalentes, a dimensão da rede aumenta. O pico referente a reflexão no plano (060) possibilita a distinção entre minerais dioctaédricos e trioctaédricos, visto que a dimensão do parâmetro b na célula unitária é influenciado pelo tamanho dos cátions que ocupam os sítios da folha octaédrica. Dessa maneira, a V_t dioctaédrica apresenta um espaço interlamelar entre 1,49 e 1,50 Å, já a V_t trioctaédrica apresenta um espaço interlamelar entre 1,51 e 1,53 Å. A V_t em estudo apresentou $d = 1,53$ Å, indicando que o material estudado neste trabalho é do tipo trioctaédrico com base na literatura correlata (MOORE, 1997; VALÁŠKOVÁ e MARTYNKOVÁ, 2012, BIBI et al., 2016; BERTHONNEAU et al., 2017)

No difratograma relacionado a V_t -ativada, Figura 15, nota-se uma pequena diminuição do espaçamento basal e decréscimo na intensidade do pico com reflexão no plano (001), indicando perda da cristalinidade do material devido a desordem estrutural causada pelo tratamento com ácido. Esse comportamento pode ser atribuído a possíveis alterações nas folhas octaédricas do material em função da lixiviação dos íons metálicos presentes na estrutura da V_t , e dessa forma a ruptura da ligação R–O–Si (R = Al, Mg, Fe) contribuindo para a perda da cristalinidade associada a desorganização da estrutura da V_t (QUEIROGA et al.,

2016, SANTOS et al., 2016). O pico em $2\theta = 7,15$, referente a fase interestratificada apresentou uma diminuição da intensidade menos pronunciada que os demais picos indicando que a presença de íons K^+ da mica não são facilmente lixiviados e substituídos por íons H_3O^+ , em função do tamanho do íon (PERALTA et al., 2018).

Pode-se observar pelo difratograma apresentado na Figura 15 que os materiais resultantes da silanização apresentaram mudanças na intensidade dos picos em relação ao seu precursor. Além disso, vale ressaltar que as alterações nas distâncias interlamelares não foram tão significativas, como pode ser observado na Tabela 3. Desta maneira, sugere-se que grande parte do agente silanizante foi ancorada na superfície externa do argilomineral ou nas bordas quebradas, sem entrada na região interlamelar. Esse fato já era esperado, visto que estudos propostos por He et al. (2005), Tran et al. (2015), Tao et al. (2016), e Ali et al. (2020) sugeriram que as bordas irregulares dos argilominerais são os locais mais reativos para a reação com o agente silanizante. De modo geral, a entrada da cadeia orgânica na estrutura da Vt prosseguiu acompanhada de um aumento na intensidade dos picos, o que pode estar relacionado à organização dos planos esfoliados durante o processo de ativação ácida. Entretanto, nota-se que para a Vt-APTMS a intensidade do pico diminuiu de forma considerável, indicando a presença do agente silanizante, possivelmente no interior dos poros. Além disso, a redução da intensidade dos picos pode estar relacionada com a maneira como o agente silanizante está arranjado no espaço interlamelar e dessa maneira, indicando que a introdução do grupo orgânico promoveu a desorganização da estrutura cristalina (ALI et al., 2020).

TABELA 3: VARIAÇÕES DA DISTÂNCIA INTERLAMELAR PARA Vt *in natura*, Vt-Ativada, Vt-APTMS, Vt-CPTMS, Vt-TMSCI E Vt-TEOS.

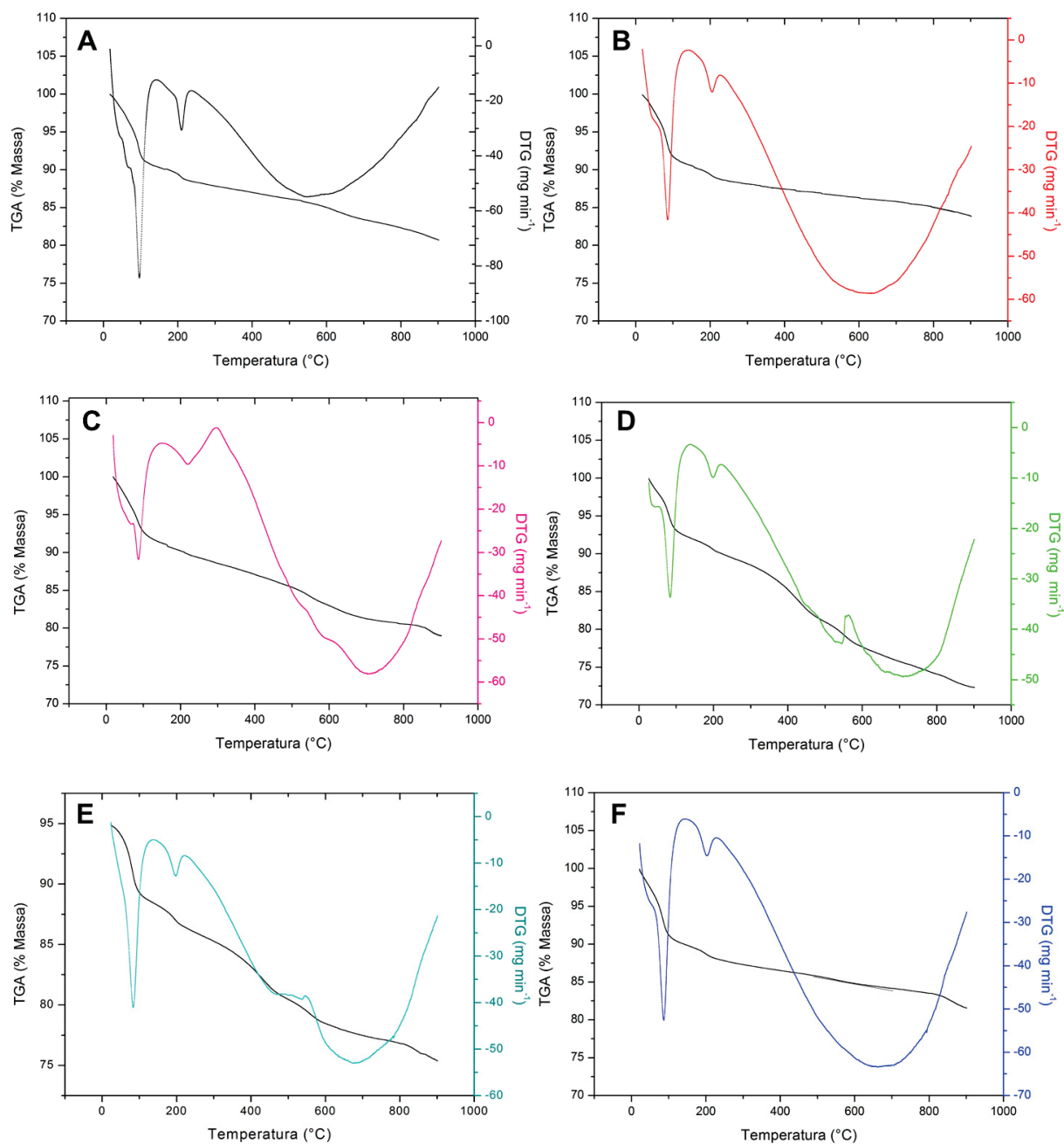
Material	2θ	d (nm)
Vt <i>in natura</i>	6,14	1,44
Vt-Ativada	6,28	1,41
Vt-APTMS	6,18	1,43
Vt-CPTMS	6,17	1,43
Vt-TMSCI	6,16	1,43
Vt-TEOS	6,06	1,45

FONTE: A Autora (2022).

5.1.3 Análise termogravimétrica (TGA)

As amostras foram submetidas à análise termogravimétrica (TGA) e termogravimetria derivativa (DTG), que visam avaliar as perdas de massa da amostra em função da temperatura. Os gráficos de perda de massa são apresentados na Figura 16.

FIGURA 16: CURVAS DE TGA/DTG OBTIDAS PARA Vt in natura (A), Vt-Ativada (B) Vt-APTMS (C), Vt- CPTMS(D), Vt- TMSCI (E), Vt-TEOS (F).



Fonte: A autora (2022).

Como pode ser observado na Figura 16 para a Vt *in natura*, a curva de TGA apresentou três eventos de perdas de massa e com base na curva do DTG nota-se que todos os eventos foram endotérmicos, de modo que o primeiro evento é referente a desidratação de água fisicamente sorvida na superfície desse material através de ligações de hidrogênio e da primeira esfera de coordenação da água com os cátions metálicos na faixa de temperatura entre 33,29 – 131,33 °C (BALEK et al., 2007; MAQUEDA et al., 2012; SU et al., 2016). O segundo evento ocorreu no intervalo entre 190,97 – 233,58 °C que pode ser atribuído ao restante de água presente na região interlamelar a qual está coordenada com os cátions presentes naquela região (KUPKOVA et al., 2015 e MAQUEDA et al., 2012). Foi observada ainda uma última perda de massa na faixa de temperatura entre 233,58 – 907,52 °C relacionada à condensação de grupos silanóis da Vt, levando a formação de grupos siloxanos (Si – O – Si).

Para a Vt-Ativada as curvas de TGA e DTG apresentaram comportamentos semelhantes ao da Vt *in natura*. O primeiro evento endotérmico em 35,29 – 133,33 °C associado a eliminação da água fisicamente sorvida, entretanto, nota-se que houve uma redução no teor de água perdida uma vez que durante o processo de ativação ocorre a saída da água interlamelar e durante o tratamento com ácido os cátions presentes na região interlamelar são substituídos por íons H_3O^+ , o que justifica a menor perda de água na segunda etapa em 180,45 – 231,58 °C. Entretanto, a Vt-Ativada apresentou maior perda de massa na terceira etapa, podendo estar associada ao aumento da quantidade de hidroxilas na Vt-Ativada, podendo ser evidenciado pelo aumento do pico relacionado a condensação de grupos silanóis, além disso, com o aumento de hidroxilas e área superficial na estrutura da Vt, o material se torna mais hidrofílico e dessa forma ocorre uma maior sorção de água (MA et al., 2019; ALEXANDRE et al., 2021).

Os materiais silanizados apresentaram quatro eventos de perda de massa endotérmico. O primeiro ocorreu na faixa de 20,55 – 148,37 °C correspondendo a saída da água fisicamente sorvida no material. Na região entre 148,37 – 220 °C, a perda de massa está associada principalmente a decomposição dos grupos orgânicos ancorados após a reação de silanização, em razão de que a contribuição da perda de massa por eliminação da água

coordenada aos cátions metálicos é mínima, visto que durante a ativação ácida os cátions interlamelares são lixiviados e substituídos por H_3O^+ . A terceira perda está associada a eliminação de resquícios da matéria orgânica. Contudo para o Vt-TEOS foram observada apenas três etapas, o que pode estar associado a ocorrência de duas etapas sobrepostas. E a última etapa foi atribuído tanto à condensação dos grupos silanóis, quanto a saída de possíveis grupos orgânicos ainda presentes no material (SILVA et al., 2013; BERTUOLI et al., 2014; ALI et al., 2020). Os dados da curva termogravimétrica estão apresentados na Tabela 4.

TABELA 4: DADOS DE PERDAS DE MASSA OBTIDAS POR ANÁLISES TERMOGRAVIMÉTRICAS (TGA/DTG) PARA OS MATERIAIS Vt, Vt-Ativada, Vt-APTMS, Vt-CPTMS, Vt-TMSCI E Vt-TEOS.

Material	Evento	Temperatura (°C)	Perda de massa (%)	Perda de massa total (%)
Vt	I	33,29 – 131,33	10,02	16,37
	II	190,97 – 233,58	1,57	
	III	233,58 – 907,52	4,78	
Vt-Ativada	I	35,29 – 133,33	9,54	18,42
	II	180,45 – 231,58	1,00	
	III	231,58 – 903,26	7,88	
Vt-APTMS	I	20,55 – 148,37	8,68	22,28
	II	148,37 – 184,71	3,06	
	III	515,29 – 624,06	4,54	
	IV	624,06 – 905,51	6,00	
Vt-CPTMS	I	26,82 – 137,59	6,82	19,94
	II	169,67 – 223,06	2,02	
	III	400 – 544,86	6,72	
	IV	544,86 – 903,25	4,38	
Vt-TMSCI	I	25,81 – 139,85	8,25	23,34
	II	182,46 – 227,31	1,21	
	III	434,09 – 559,90	5,44	
	IV	559,90 – 903,26	8,52	
Vt-TEOS	I	21,05 – 136,09	5,16	21,65
	II	171,43 – 234,33	7,66	
	III	293,73-907,77	8,63	

FONTE: A autora (2022).

Os resultados da análise termogravimétrica corroboram os indícios de sucesso na silanização da Vt, conforme constatado para os estudos por FTIR e XRD, sendo observados menores valores de perda de massa referente à eliminação de água para as amostras silanizadas em comparação ao material precursor, visto que após a organofuncionalização, o material apresentou um

caráter mais hidrofóbico. Além disso, os materiais funcionalizados apresentaram perdas de massa totais superiores a Vt e Vt ativada.

5.1.4 Análise elementar

A análise elementar permitiu avaliar o ancoramento dos agentes silanizantes na superfície ou na região interlamelar do argilomineral. A Tabela 5 apresenta os percentuais de carbono. A partir dos percentuais de carbono, foi possível determinar o teor de grupos orgânicos ancorado na vermiculita.

TABELA 5: DETERMINAÇÃO DE CARBONO E NITROGÊNIO PARA OS MATERIAIS Vt, Vt-Ativada, Vt-APTMS, Vt-CPTMS, Vt-TMSCI E Vt-TEOS.

Material	C%	Qf (mmol g ⁻¹)
Vt-APTMS	3,4112	2,84
Vt-CPTMS	6,3561	5,2
Vt-TMSCI	2,2770	1,89
Vt-TEOS	2,0514	1,71

Qf: Densidade de moléculas imobilizadas

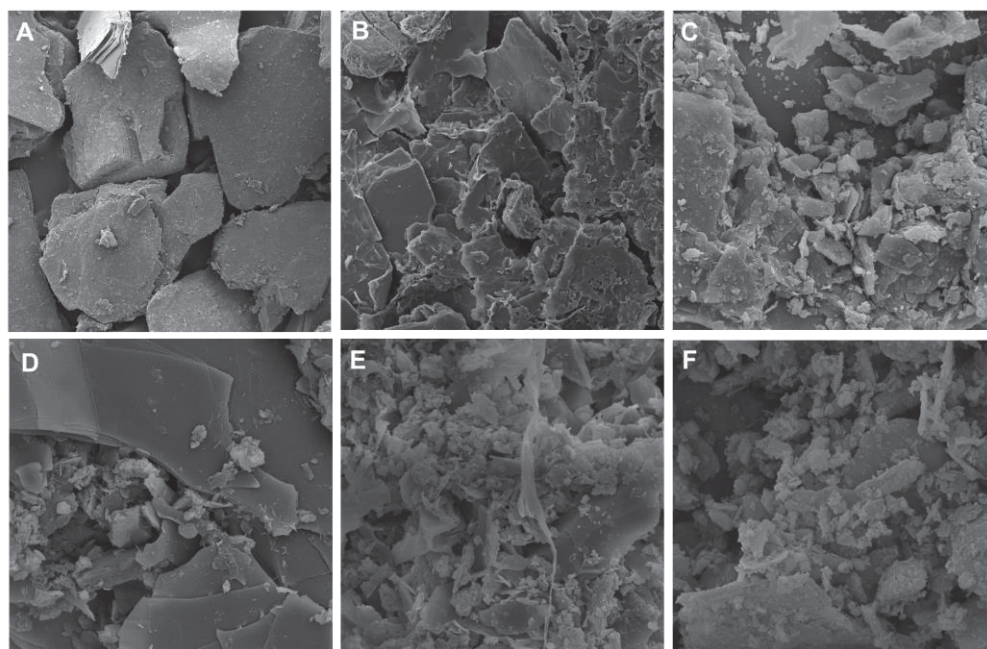
Fonte: A autora (2022).

De acordo com a Tabela 5, pode-se inferir que houve uma imobilização efetiva dos grupos orgânicos na superfície do material, de modo que a ativação ácida aumentou a reatividade da vermiculita frente aos organosilanos, o que pode estar associada a maior quantidade de grupos silanóis na superfície do material, formados durante a ativação ácida. Além disso, foi observado que maiores quantidades de carbono foram observadas para os materiais modificados com agente silanizantes que apresentam maior cadeia carbônica. A quantidade de agente silanizante imobilizado nos sólidos foi determinada a partir do teor de carbono em porcentagem. Desse modo, com base na análise elementar, é indicativo que 3,41, 6,35, 2,27 e 2,05% de carbono estavam presentes na Vt-APTMS, Vt-CPTMS, Vt-TMSCI e Vt-TEOS, respectivamente, indicando que imobilizou 2,8, 5,2, 1,89 e 1,71 mmol de agente silanizante APTMS, CPTMS, TMSCI e TEOS por grama de vermiculita ativada, respectivamente.

5.1.5 Microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de dispersão de energia (SEM e EDS)

Após as modificações com os agentes silanizantes foram realizadas análises visando observar possíveis alterações físicas nas amostras de Vt finais após reações de silanização. Algumas modificações morfológicas puderam ser observadas com o auxílio da técnica de microscopia eletrônica de varredura (SEM), Figura 17.

FIGURA 17: MICROGRAFIAS DA Vt *in natura* (A), Vt-Ativada (B) Vt-APTMS (C), Vt- CPTMS (D), Vt- TMSCI (E), Vt-TEOS (F) COM AMPLIAÇÃO DE 6.000 VEZES.



FONTE: A autora (2022).

Com base nas micrografias das partículas da Vt *in natura* e suas formas organofuncionalizadas (Figura 17), pode-se observar que não houve alteração perceptível na textura dos sólidos sendo a estrutura lamelar mantida após as reações de ativação e silanização. Além disso, após a lixiviação ocasionada pelo ácido, a estrutura em placas permaneceu. Todavia, nota-se uma irregularidade e aglomeração das partículas nos materiais silanizados, somadas à aparente diminuição relativa do tamanho das mesmas, o que pode ocasionar a formação de sólidos com áreas superficiais mais elevadas, como discutido anteriormente. Além disso, as partículas apresentaram uma superfície rugosa em comparação

com o material precursor o que pode estar associado a lixiviação dos óxidos mais susceptíveis ao ataque ácido presentes na superfície da Vt (SYRMANOVA et al., 2017; WEGRZYN et al., 2018; BOONSIRIWIT et al., 2021). As fases sorventes após a modificação, apresentaram uma superfície aparentemente mais rugosa em função da deposição dos agentes silanizantes na superfície da Vt.

As amostras foram submetidas à avaliação por espectroscopia de raios-X por energia dispersiva (SEM-EDS), para verificação da composição elementar aproximada, visto a capacidade dessa técnica de determinar tal parâmetro de materiais, de maneira qualitativa e semi-quantitativa. A determinação dos elementos foi realizada em análises pontuais, desse modo, em um ponto da imagem selecionada foi direcionado um feixe de elétrons, que, então, forneceu um sinal de resposta, o qual indicou a composição elementar naquela região. Em vista disso, foi possível determinar a composição elementar superficial dos materiais, obtendo-se os percentuais em massa de cada elemento, bem como as estimativas de desvio padrão das determinações fornecidas pelo equipamento no mesmo ponto ($n = 10$). A composição elementar percentual de cada material é apresentada na Tabela 6.

TABELA 6: COMPOSIÇÃO ELEMENTAR (%) DAS AMOSTRAS DE ARGILOMINERAIS.

Elemento	Vt	Vt-Ativada	Vt-APTMS	Vt-CPTMS	Vt-TMSCI	Vt-TEOS
C	5,1 ± 0,4	5,9 ± 0,5	13,2 ± 0,5	12,3 ± 0,7	13,7 ± 0,5	11,6 ± 0,4
O	50,2 ± 0,5	50,3 ± 0,5	58,2 ± 0,7	55,3 ± 0,7	56,9 ± 0,5	55,1 ± 0,5
Si	18,1 ± 0,2	17,8 ± 0,2	12,0 ± 0,2	11,7 ± 0,2	11,6 ± 0,1	13,1 ± 0,2
Mg	12,5 ± 0,2	9,7 ± 0,1	5,5 ± 0,1	5,5 ± 0,1	4,8 ± 0,1	6,8 ± 0,1
Fe	8,1 ± 0,1	8,1 ± 0,2	4,1 ± 0,2	6,4 ± 0,2	2,9 ± 0,1	4,8 ± 0,2
Al	6,7 ± 0,1	5,3 ± 0,1	3,1 ± 0,1	2,6 ± 0,1	2,5 ± 0,1	3,1 ± 0,1
K	1,8 ^b	1,9 ± 0,1	0,7 ^b	1,0 ± 0,1	0,6 ^b	0,9 ± 0,1
Ca	1,2 ± 0,1	0,4 ± 0,1	0,8 ^b	1,3 ± 0,1	0,4 ^b	1,0 ± 0,1
Cl	ND ^a	ND ^a	ND ^a	3,2 ± 0,1	4,0 ± 0,1	ND ^a
N	ND ^a	ND ^a	0,4 ^b	ND ^a	ND ^a	ND ^a

^a Não detectado; ^b não foram observados valores de estimativa de desvio-padrão.

FONTE: A autora (2022).

Os dados apresentados na Tabela 6 indicam que a composição majoritária de elementos corresponde a silício, oxigênio, magnésio, ferro e alumínio. Tal composição é característica da Vt, visto que a sua estrutura é de

um filossilicato, cujos espaços interlamelares são preenchidos, principalmente por íons de metais alcalinos e alcalinos terrosos (VALÁŠKOVÁ et al., 2018). De modo geral, a Vt e a Vt Ativada apresentaram composição química semelhante, porém observou-se uma diminuição da quantidade de Mg^{2+} , Ca^{2+} e Al^{3+} em função da lixiviação ácida. Em contrapartida, o percentual de ferro se manteve e um ligeiro aumento de potássio foi observado, o que pode ser explicado pela concorrência entre a lixiviação dos cátions das camadas do argilomineral e sua sorção na superfície da amostra. Assim, é possível que a ativação ácida tenha ocasionado a lixiviação parcial do ferro das folhas octaédricas e sua deposição na forma de cátions ou aglomerados de óxido de metal oligoméricos no espaço interlamelar e na superfície do material (CHMIELARZ et al., 2010; WEGRZYN et al., 2018).

Pela técnica de EDS foi possível identificar a presença de carbono na Vt, contudo o argilomineral não apresenta carbono em sua composição e a presença desse elemento se deve a fita adesiva de carbono aplicada na fixação da amostra no porta-amostra, o que explica o teor de carbono observado para a Vt. Dessa maneira, a determinação do teor de carbono pela técnica de EDS não é precisa; contudo, pode-se utilizá-la para fins comparativos. Apesar da análise por EDS ser semi-quantitativa, todas as fases modificadas apresentaram teor de carbono superior ao da Vt somado a um leve incremento no teor de oxigênio, o que sugere a presença dos agentes silanizantes na estrutura da Vt. Outro aspecto indicativo foi uma redução dos percentuais de Si, Mg, Fe e Al nas amostras modificadas frente à Vt *in natura*, em função do aumento percentual de carbono. Cabe ainda comentar a presença de Cl nas fases tratadas com os dois agentes silanizantes clorados e a presença de N para o material modificado com agente silanizante contendo grupamento amina.

5.2 MÉTODO CROMATOGRÁFICO POR GC-MS

A maior parte dos métodos relatados na literatura para a determinação de PAH fazem uso da técnica de GC-MS, como, por exemplo, os trabalhos descritos por YAN et al. 2018, MUELLER et al. 2019 e WANG et al. 2019. Dessa forma, as determinações cromatográficas foram efetuadas por GC-MS de acordo com o protocolo já estabelecido pelo GQA-UFPR. Os PAH em estudo, bem como os

compostos deuterados e o padrão interno (p-terfenil), com os respectivos íons principais, tempo de retenção e segmento de aquisição por CG-MS, estão apresentados na Tabela 7.

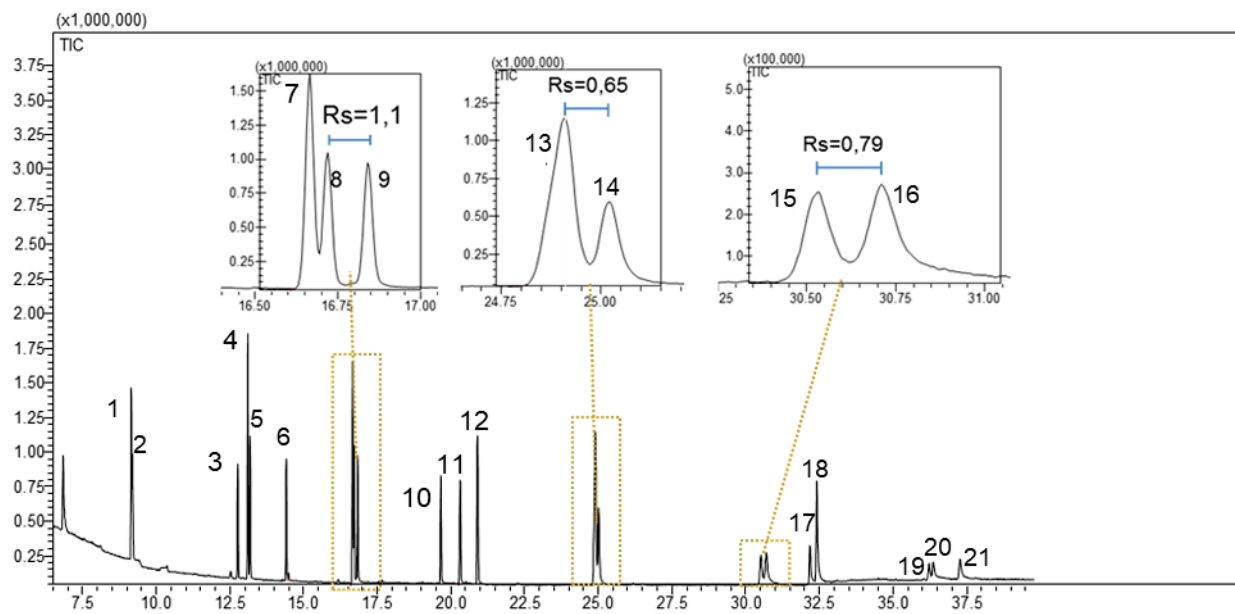
TABELA 7: HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS EM ESTUDO E COMPOSTOS DEUTERADOS DO PADRÃO INTERNO, COM OS RESPECTIVOS ÍONS PRINCIPAIS E TEMPO DE RETENÇÃO.

Compostos	Fórmula molecular	Massa Molar (g mol ⁻¹)	m/z	Tr (min)
Naftaleno-D8	C ₁₀ ² H ₈	136,22	136, 137, 134	9,15
Naftaleno	C ₁₀ H ₈	128,17	128, 127, 129	9,04
Acenaftileno	C ₁₂ H ₈	152,20	152, 151, 150	12,58
Acenafteno-D10	C ₁₂ ² H ₁₀	164,27	164, 162, 160	12,92
Acenafteno	C ₁₂ H ₁₀	154,21	153, 154, 152	12,99
Fluoreno	C ₁₃ H ₁₀	166,22	166, 165, 164	14,22
Fenantreno-D10	C ₁₄ ² H ₁₀	188,30	188, 184, 189	16,47
Fenantreno	C ₁₄ H ₁₀	178,23	178, 176, 179	16,52
Antraceno	C ₁₄ H ₁₀	178,23	178, 176, 179	16,64
Fluoranteno	C ₁₆ H ₁₀	202,26	202, 200, 203	19,49
Pireno	C ₁₆ H ₁₀	202,26	202, 200, 201	20,04
p-Terfenil-D14	C ₁₈ ² H ₁₄	244,39	244, 243, 245	20,63
Benzo[a]antraceno	C ₁₈ H ₁₂	228,29	228, 226, 229	24,48
Criseno-D12	C ₁₈ ² H ₁₂	240,36	240, 236, 239	24,52
Criseno	C ₁₈ H ₁₂	228,19	228, 226, 229	24,62
Benzo[b]fluoranteno	C ₂₀ H ₁₂	252,31	252, 250, 253	29,85
Benzo[k]fluoranteno	C ₂₀ H ₁₂	252,31	252, 250, 253	30,02
Benzo[a]pireno	C ₂₀ H ₁₂	252,30	252, 250, 253	31,75
Perileno-D12	C ₂₀ ² H ₁₂	264,38	264, 260, 265	32,03
Indeno[1,2,3-cd]pireno	C ₂₂ H ₁₂	276,33	276, 277, 274	35,71
Dibenzo[a,h]antraceno	C ₂₂ H ₁₄	278,35	278, 279, 276	35,86
Benzo[ghi]perileno	C ₂₂ H ₁₂	276,34	276, 274, 277	36,70

Fonte: A autora (2022).

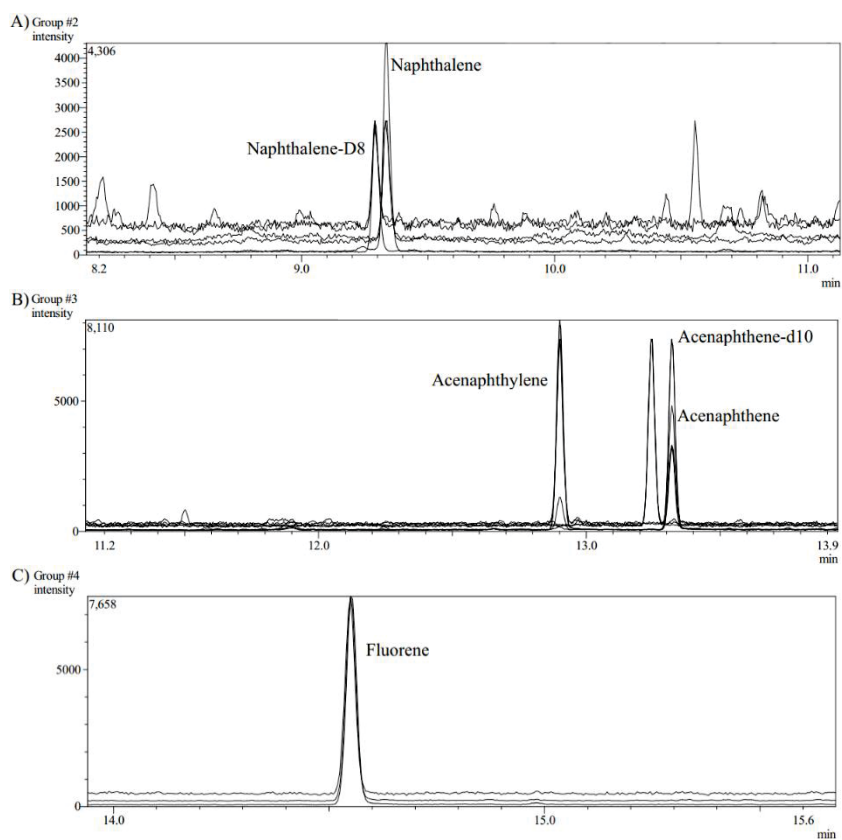
A Figura 18 apresenta o cromatograma da mistura de padrões deuterados e a mistura dos 16 PAH prioritários na concentração de 1000 µg L⁻¹ no modo *full scan* de aquisição, no qual todos os fragmentos de íons são observados. Pode ser constatado com base no cromatograma, que no modo *full scan* não foi possível a resolução entre os picos para alguns PAH. Desse modo, após a identificação dos picos referentes aos PAH com o auxílio da biblioteca NIST, foram selecionados os intervalos de monitoramento seletivo de íons e feita a avaliação da quantificação dos analitos pelo modo SIM, Figura 19.

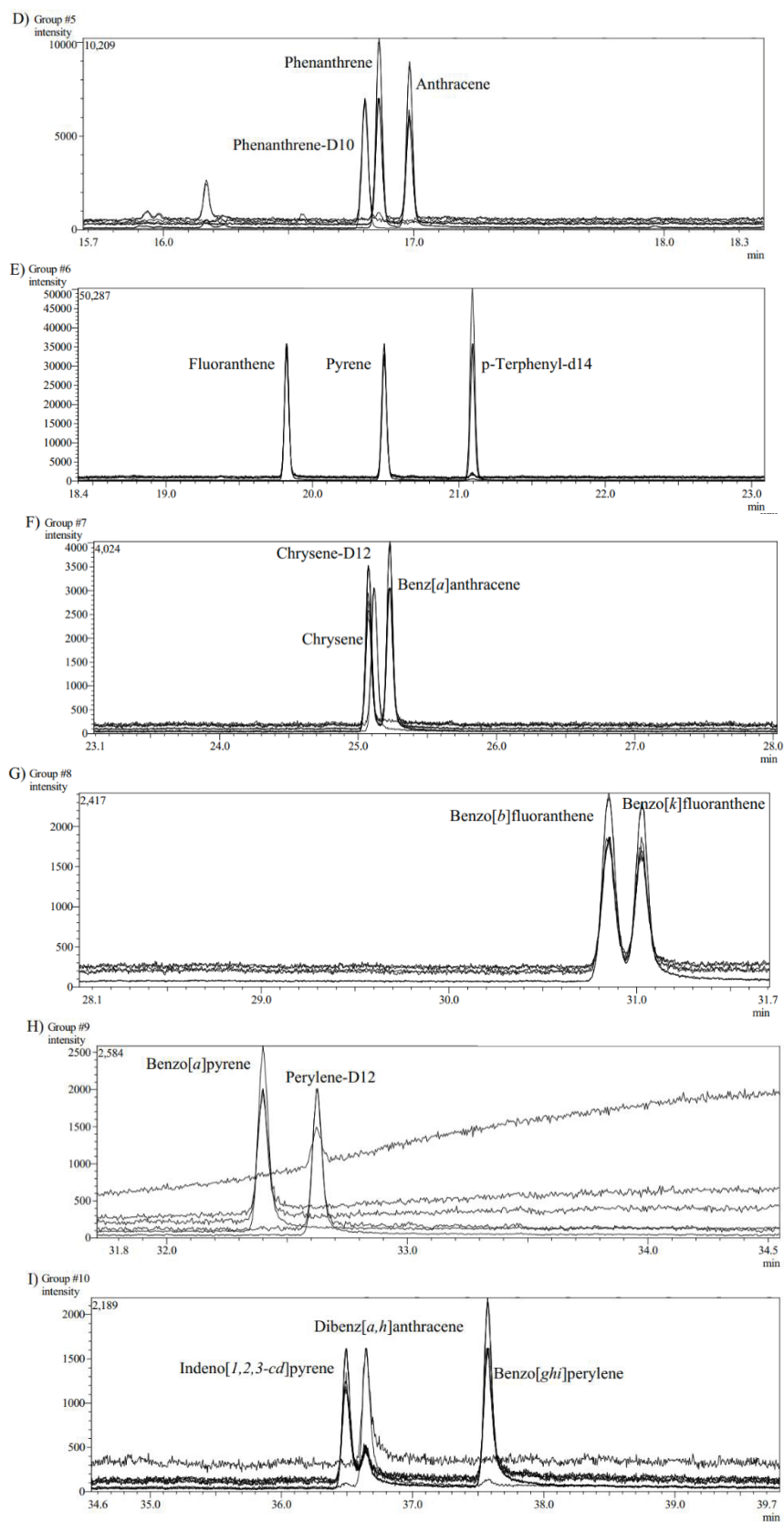
FIGURA 18: CROMATOGRAMAS OBTIDOS POR GC-MS NO MODO FULL SCAN DA SOLUÇÃO PADRÃO DO MIX DE PAH NA CONCENTRAÇÃO DE 1000 $\mu\text{g L}^{-1}$.



FONTE: A autora (2022).

FIGURA 19: CROMATOGRAMAS OBTIDOS POR GC-MS NO MODO SIM DA SOLUÇÃO PADRÃO DO MIX DE PAH NA CONCENTRAÇÃO DE 2,5 $\mu\text{g L}^{-1}$, SOLUÇÃO DE PAH DEUTERADO E PADRÃO INTERNO.



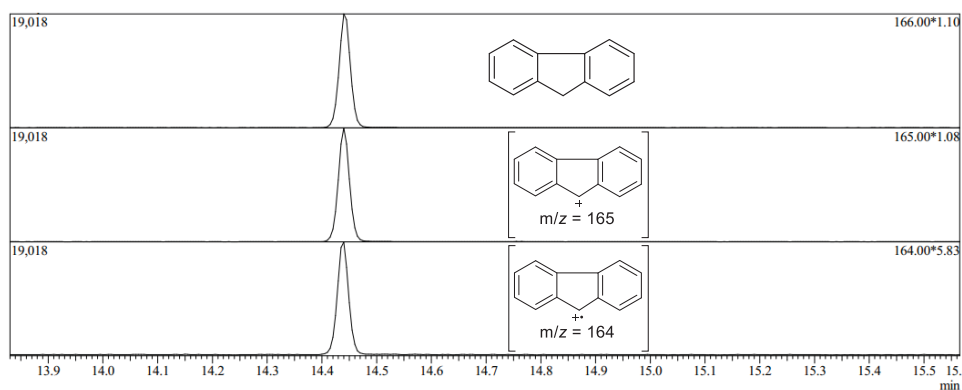


FONTE: A autora (2022).

Nos cromatogramas (Figura 19) é possível observar que para a menor concentração da curva a razão sinal/ruído foi maior que três, desse modo, foi

efetuada a integração dos picos. É possível observar a presença de picos de interferentes, contudo, visto que não apresentaram o mesmo tempo de retenção dos analitos em estudo, não influenciou na quantificação dos PAH. Além disso, para cada composto foi observado mais de um pico de modo que cada pico é um cromatograma de uma determinada razão m/z , visto que a aquisição dos dados foi realizada no modo SIM, o método avaliado faz o uso de um íon para quantificação e, de modo simultâneo, faz-se o monitoramento de dois outros íons de referência para a confirmação do composto em estudo, apresentado na Tabela 6. Na Figura 20 é possível observar os picos referentes a razão m/z do íon quantificação e os dois íons de confirmação para o fluoreno.

FIGURA 20: CROMATOGRAMA PARA CADA ÍON MONITORITADO DO FLUORENO.



FONTE: A autora (2022).

Observando os cromatogramas apresentados na Figura 19, nota-se que o método SIM apresentou uma boa resolução para diferentes PAH, proporcionando a resolução (R_s) entre os picos referentes ao fenantreno e antraceno com um valor de $R_s = 1,09$, o que indica uma separação satisfatória, de acordo com Collins et al. (2006); contudo, para os picos referentes ao criseno e benzo[a]antraceno foi obtido $R_s = 0,89$ e para os isômeros benzo[b]fluoranteno e benzo[k]fluoranteno foi obtido $R_s = 0,79$, indicando uma possível coeluição o que poderia ser resolvido aumentando o tempo de corrida, contudo, haveria um alargamento da base do pico resultando na redução da intensidade dos picos. Desse modo optou-se por manter o tempo de corrida em 40 minutos uma vez que mesmo com a coeluição foi possível a quantificação com boa repetibilidade para o benzo[b]fluoranteno e benzo[k]fluoranteno com precisão *interday* de RSD

máximo de 7,08 e 9,23% ($n = 10$) e precisão *intraday* de 7,14 e 8,24% ($n = 10$), respectivamente.

Com base nos cromatogramas (Figura 19), é possível verificar que compostos mais voláteis se encontram no início do cromatograma, o que seria esperado baseado nos valores de pontos de ebulição dos mesmos. Além disso, o método foi adequado o suficiente para a separação dos isômeros benzo[*b*]fluoranteno e benzo[*k*]fluoranteno, como pode ser observado na Figura 20 G. Entretanto, como pode ser observado na Figura 19 A, B, D e F, houve uma sobreposição parcial dos picos devido à separação deficiente da coluna uma vez que os compostos deuterados apresentam características semelhantes aos dos compostos em estudo, e dessa forma, o tempo de retenção de ambos é muito próximo, estes são distinguidos a partir da razão m/z , Tabela 6. Além disso, pode-se observar que os picos alusivos aos PAH de maior massa molar apresentaram menor intensidade e perderam resolução. Isso ocorre em função da permanência desses compostos por tempo relativamente longo na coluna, e, dessa maneira, favorecendo os equilíbrios entre a fase móvel e a estacionária, aumentando o tempo de saída entre a primeira e a última molécula de um composto que elui na corrida cromatográfica.

Com relação às resoluções cromatográficas (R_s) dos PAH deuterados, os valores se encontram na Tabela 8.

TABELA 8: RESOLUÇÃO DOS PICOS REFERENTES AOS COMPOSTOS DEUTERADOS.

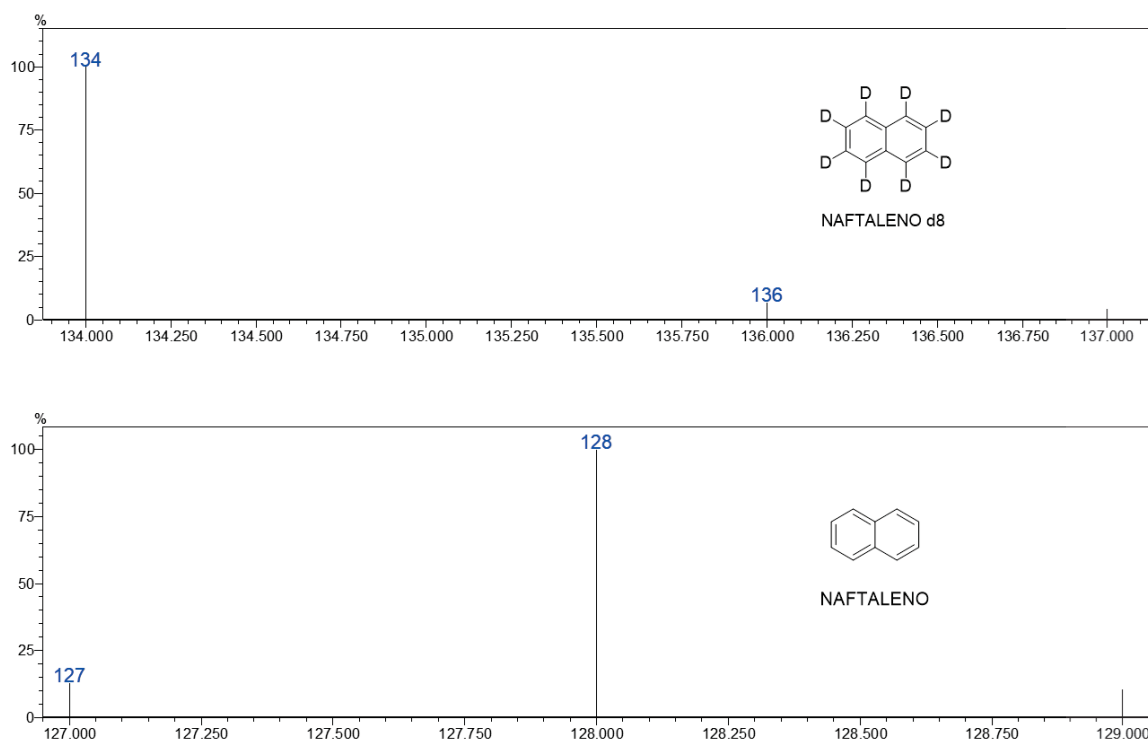
PICOS	R_s
Naftaleno e naftaleno D-8	0,13
Acenafteno e acenafteno D-10	0,2
Fenantreno e fenantreno D-10	0,15
Criseno e Criseno D-12	0,02
Benzo[<i>a</i>]pireno e perileno D-12	0,78

FONTE: A autora (2022).

Os picos foram identificados com base nas informações do banco de dados da biblioteca de espectro de massas *Nist*. Por exemplo, os picos 1 e 2 nos tempos de retenção 9,15 e 9,04 minutos referentes ao naftaleno deuterado e naftaleno, respectivamente, apresentaram porcentagem de 95% de correspondência para o composto deuterado enquanto que para o naftaleno foi de aproximadamente 98%. Além disso, pelos espectros de massa (Figura 21) foi

possível a confirmação dos compostos através do pico de quantificação 136 para o naftaleno-D8 e 128 para o naftaleno, além dos picos de confirmação 134 e 127 naftaleno-D8 e naftaleno, respectivamente

FIGURA 21: ESPECTRO DE MASSAS DO NAFTALENO E NAFTALENO d-8.



Fonte: A autora (2022).

Neste estudo, os compostos deuterados foram utilizados como padrões sub-rogados para avaliar o protocolo de extração dos analito pelo material sorvente, visto que os compostos deuterados apresentam propriedades físico-químicas que se assemelham aos dos compostos estudados, este padrão é adicionado em quantidade conhecida à amostra e à prova em branco antes dos processos de extração e determinação. Dessa forma a recuperação e quantificação do padrão sub-rogado permitem monitorar os efeitos de matriz, erros grosseiros durante a etapa de preparo da amostra e avaliar o desempenho do método de extração contemplando tanto os PAH de menor massa molar como os PAH de maior massa molar. Os padrões sub-rogados correspondentes a cada analito estão apresentados na Tabela 9.

TABELA 9: PADRÕES SUB-ROGADOS PARA CADA ANALITO.

Padrão sub-rogado	Padrões PAH
Naftaleno D-8	Naftaleno
Acenafteno D-10	Acenaftileno
	Acenafteno
	Fluoreno
Fenantreno D-10	Fenantreno
	Antraceno
	Fluoranteno
Criseno D-12	Pireno
	Criseno
	Benzo[a]antraceno
Perileno D-12	Benzo[b]fluoranteno
	Benzo[k]fluoranteno
	Benzo[a]pireno
	Indeno[1,2,3-c,d]pireno
	Dibenzo[a,h]antraceno
	Benzo[ghi]perileno

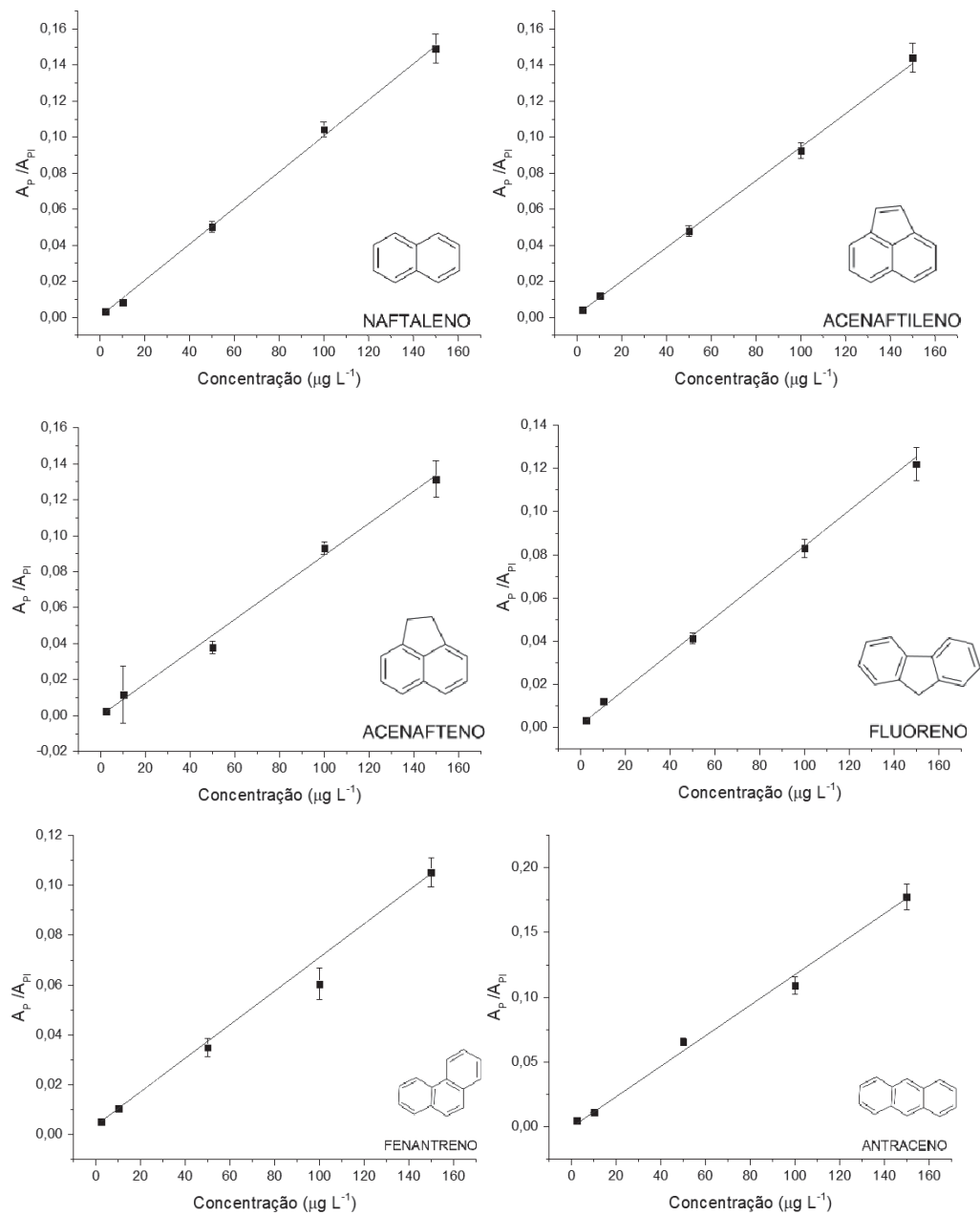
FONTE: A autora (2022).

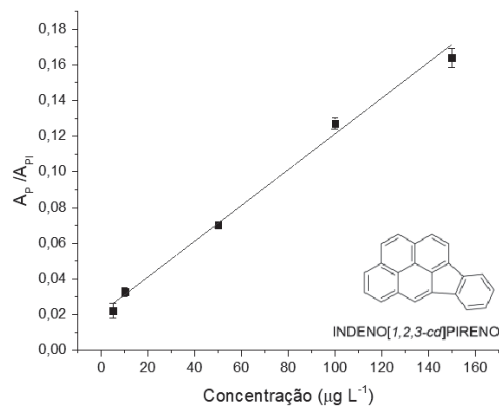
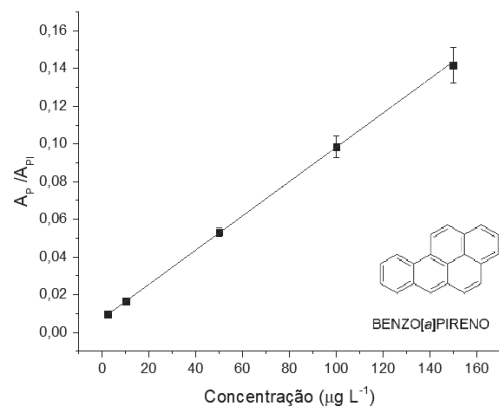
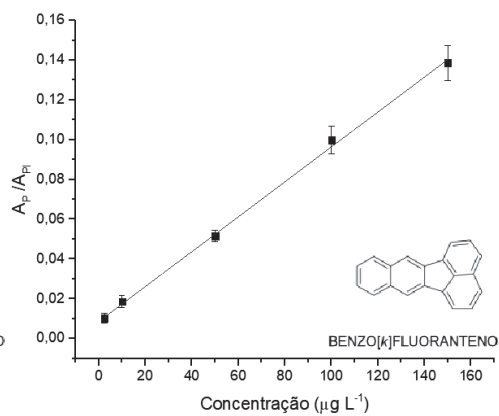
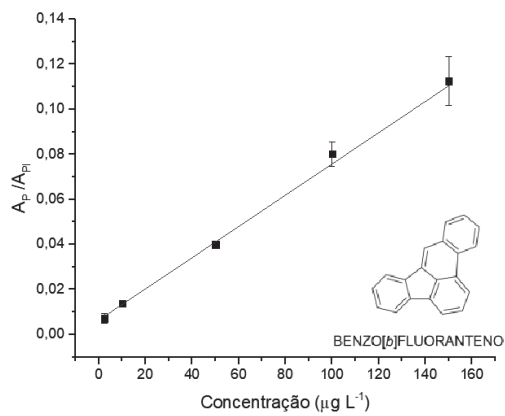
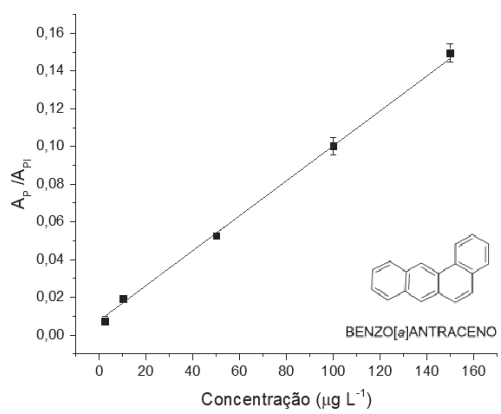
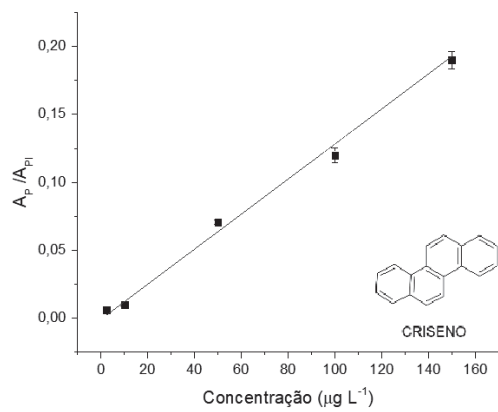
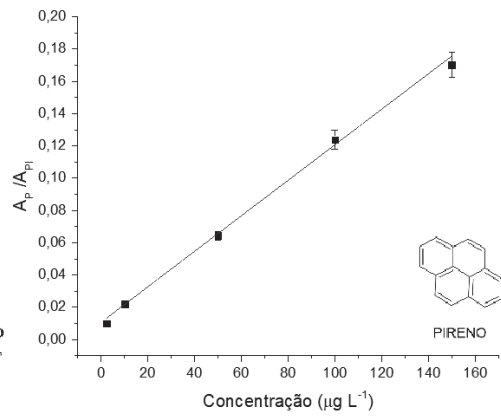
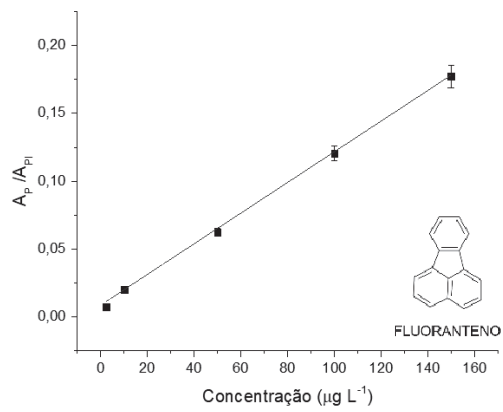
5.2.1 Linearidade

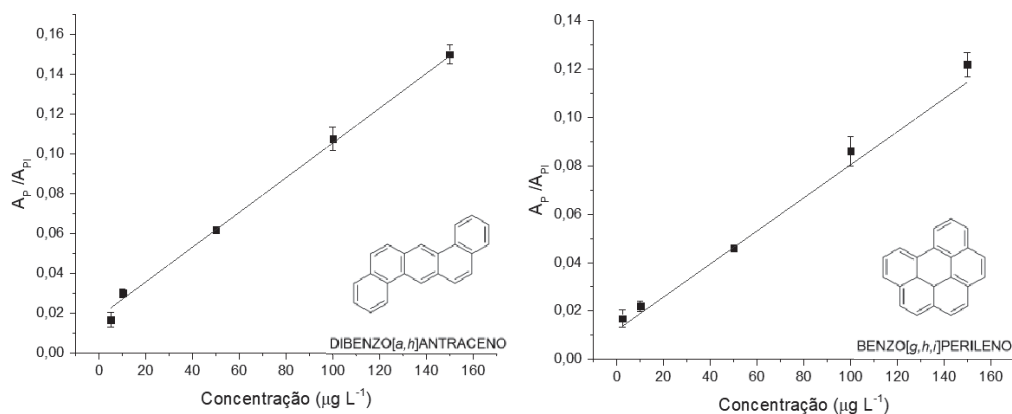
A linearidade estabelece uma relação entre a concentração do analito com a resposta instrumental, dentro de uma faixa específica de concentração. No presente trabalho, este parâmetro foi avaliado a partir das respostas instrumentais fornecidas pelo CG-MS, modo SIM, mediante injeção em triplicata de 1,0 μL de soluções padrão contendo os 16 PAH prioritários em diclorometano, nas concentrações de: 2,5; 10; 50; 100; 150 $\mu\text{g L}^{-1}$ e o padrão interno p-terfenil na concentração fixa de 200 $\mu\text{g L}^{-1}$. A linearidade foi avaliada a partir da razão da área do pico cromatográfico do padrão pela área de pico do padrão interno (p-terfenil) *versus* as respectivas concentrações, sendo verificada a linearidade através do coeficiente de determinação (R^2). Para cada curva analítica dos PAH (Figura 22) foram determinados os valores de coeficientes angular, linear e R^2 obtidos para as diversas curvas analíticas, apresentados na Tabela 10, sendo utilizadas as faixas de concentração entre 2,5 e 150 $\mu\text{g L}^{-1}$, em triplicata. Vale ressaltar que foram realizadas diversas curvas analíticas, porém os resultados não foram favoráveis em termos de RSD, LOD e LOQ, com valores de RSD na faixa de 18,79 - 44,18% e além disso, para quase todos os compostos foram verificados valores de LOQ calculados superiores à concentração dos primeiros

pontos das curvas analíticas. Após a manutenção do equipamento e troca de coluna, foi possível obter resultados mais satisfatórios.

FIGURA 22: CURVAS ANALÍTICAS PARA PAH OBTIDAS POR GC-MS.







A_P/A_{PI} = Área de pico do padrão / Área de pico do padrão interno

FONTE: A autora (2022).

TABELA 10: PARÂMETROS OBTIDOS PARA A CURVA ANALITICA DOS PAH.

Padrões PAH	Equação	R^2	Faixa linear (mg L^{-1})	RSD (%)
Naftaleno	$A=0,001C + 5,49 \cdot 10^{-4}$	0,9947	2,5-150	4,54
Acenaftileno	$A=9,35 \cdot 10^{-4}C + 0,0017$	0,9991	2,5-150	4,40
Acenafteno	$A=8,90 \cdot 10^{-4}C + 1,33 \cdot 10^{-4}$	0,9994	2,5-150	4,60
Fluoreno	$A=8,27 \cdot 10^{-4}C + 0,0013$	0,9935	2,5-150	5,17
Fenantreno	$A=6,74 \cdot 10^{-4}C + 0,0037$	0,9957	2,5-150	5,81
Antraceno	$A=0,0012C - 3,27 \cdot 10^{-4}$	0,9978	2,5-150	5,08
Fluoranteno	$A=0,0011C + 0,0087$	0,9916	2,5-150	4,74
Pireno	$A=0,0011C + 0,0106$	0,9900	2,5-150	4,77
Criseno	$A=0,0013C - 0,0014$	0,9924	2,5-150	6,70
Benzo[a]antraceno	$A=9,26 \cdot 10^{-4}C + 0,0077$	0,9949	2,5-150	4,74
Benzo[b]fluoranteno	$A=6,93 \cdot 10^{-4}C + 0,0064$	0,9945	2,5-150	6,88
Benzo[k]fluoranteno	$A=8,78 \cdot 10^{-4}C + 0,0086$	0,9978	2,5-150	6,84
Benzo[a]pireno	$A=9,09 \cdot 10^{-4}C + 0,0074$	0,9998	2,5-150	13,88
Indeno[1,2,3-c,d]pireno	$A=0,001C + 0,0211$	0,9905	2,5-150	12,67
Dibenzo[a,h]antraceno	$A=8,72 \cdot 10^{-4}C + 0,0184$	0,9912	2,5-150	10,64
Benzo[ghi]perileno	$A=6,84 \cdot 10^{-4}C + 0,0121$	0,9827	2,5-150	9,83

A = Área de pico do padrão / Área de pico do padrão interno; C = Concentração ($\mu\text{g L}^{-1}$); R^2 = coeficiente de determinação

FONTE: A autora (2022).

A linearidade das curvas analíticas foi verificada por intermédio dos valores de R^2 . Segundo a ANVISA um coeficiente de determinação deve ser igual ou superior a 0,99 e para o INMETRO, um valor acima de 0,90 deve ser

observado (ANVISA, 2017; INMETRO, 2020). As curvas analíticas obtidas indicaram uma resposta linear para todo o intervalo de trabalho (2,5 a 150 $\mu\text{g L}^{-1}$), os coeficientes de determinação (R^2) ficaram na faixa de 0,9994 a 0,9900, dentro do intervalo considerado adequado para a determinação de PAH (ANVISA, 2017), com exceção do Benzo[ghi]perileno cujo valor foi de 0,9827. Observando os valores da Tabela 10, pode-se inferir a respeito da sensibilidade do método com base nos coeficientes angulares, desse modo quanto maior a inclinação, mais sensível o método para um dado analito. Desta maneira, o PAH que apresentou uma maior sensibilidade de resposta com a variação de concentração foi o criseno, enquanto o fenantreno apresentou menor sensibilidade com coeficiente angular igual a $6,74 \cdot 10^{-4} \text{ L } \mu\text{g}^{-1}$. Além disso, nota-se que os maiores desvios da linearidade foram constatados em concentrações mais elevadas, bem como os maiores valores de RSD, como 13,88 % para o benzo[a]pireno. Utilizando-se dos parâmetros fornecidos pela curva analítica foi possível determinar os valores de LOD e LOQ do equipamento.

5.2.2 Limite de detecção e quantificação instrumental

O LOD é definido como a menor concentração que pode ser detectada com um certo nível de confiança, sem necessariamente ser quantificada. Esse parâmetro pode ser determinado a partir da razão da estimativa do desvio padrão do coeficiente linear (s) pelo coeficiente angular (*slope*) da curva analítica, como segue a equação abaixo:

$$LOD = \frac{3,3 \times s}{S}$$

O limite de quantificação é definido como a menor concentração que pode ser quantificada na amostra com exatidão e precisão. O valor de LOQ também é obtido pela razão da estimativa do desvio padrão do coeficiente linear (s) pelo coeficiente angular (*slope*) da curva analítica:

$$LOQ = \frac{10 \times s}{S}$$

Os parâmetros calculados são mostrados na Tabela 11.

TABELA 11: LIMITE DE DETECÇÃO E QUANTIFICAÇÃO PARA PAH POR GC-MS.

Padrões PAH	LOD ($\mu\text{g L}^{-1}$)	LOQ ($\mu\text{g L}^{-1}$)
Naftaleno	0,62	1,88
Acenaftileno	0,42	1,26
Acenafteno	0,90	2,71
Fluoreno	1,68	5,09
Fenantreno	1,40	4,23
Antraceno	2,82	8,56
Fluoranteno	2,21	6,68
Pireno	2,30	6,98
Criseno	1,89	5,74
Benzo[a]antraceno	5,63	17,06
Benzo[b]fluoranteno	5,33	16,15
Benzo[k]fluoranteno	3,24	9,81
Benzo[a]pireno	6,20	18,80
Indeno[1,2,3-c,d]pireno	9,67	29,30
Dibenzo[a,h]antraceno	7,84	23,74
Benzo[ghi]perileno	11,05	33,50

FONTE: A autora (2022).

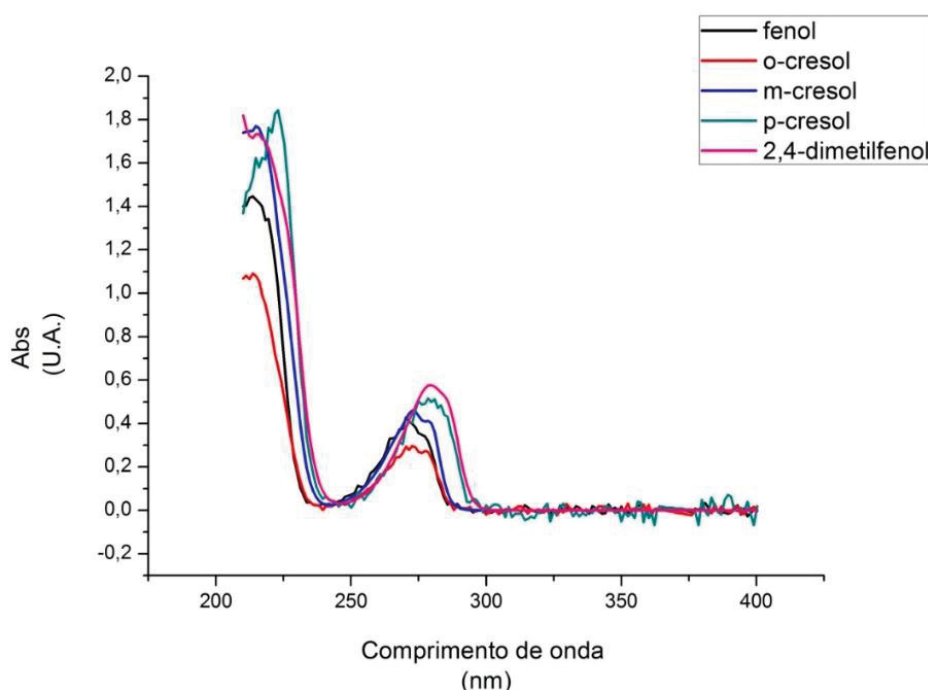
O LOD variou entre 0,42 e 11,05 $\mu\text{g L}^{-1}$, de modo que foram observados valores de LOD e LOQ inferiores para os PAH de menores massas molares. Entretanto, para quase todos os compostos, foram constatados valores de LOQ superiores à primeira concentração das curvas analíticas (2,5 $\mu\text{g L}^{-1}$), atingindo o valor de 33,50 mg L^{-1} para o analito benzo[ghi]perileno. Isso provavelmente está relacionado com uma interação mais pronunciada dos compostos de maior massa molar com a fase estacionária da coluna, com isso é observado o alargamento dos picos e dessa maneira tem uma menor detectabilidade e maiores valores de RSD, com o maior valor sendo 15,09 % para o benzo[k]fluoranteno na concentração de 150 $\mu\text{g L}^{-1}$. Apesar dessa limitação, cabe informar que o maior valor de RSD observado para a concentração de 2,5 $\mu\text{g L}^{-1}$ foi 13,88 % para o indeno[1,2,3-cd]pireno.

Em comparação com os dados obtidos por Al-Thaiban et al. (2018) cujos valores de LOD variaram de 0,24 a 7,60 $\mu\text{g L}^{-1}$ para o acenaftileno e benzo[b]fluoranteno, respectivamente. De modo geral, pode-se considerar que os valores aqui obtidos foram satisfatórios para a maioria dos PAH com exceção dos compostos de maior massa molar.

5.3 MÉTODO CROMATOGRÁFICO POR LC-DAD

Em se tratando de compostos polares como os compostos fenólicos a quantificação dos analitos por GC-MS é mais complicada, uma vez que esses compostos são pouco voláteis; além disso, a detectabilidade desses analitos é baixa visto que não apresentam interação suficiente com a coluna cromatográfica, o que compromete a precisão do processo. Nesse sentido, a determinação de fenóis por GC-MS requer uma etapa adicional no protocolo analítico, a etapa de derivatização, que consiste na modificação química da estrutura do composto substituindo grupos funcionais polares por outro de menor polaridade, garantindo volatilidade, estabilidade térmica e interação com a coluna cromatográfica. Desse modo, optou-se por determinar os compostos fenólicos por LC-DAD.

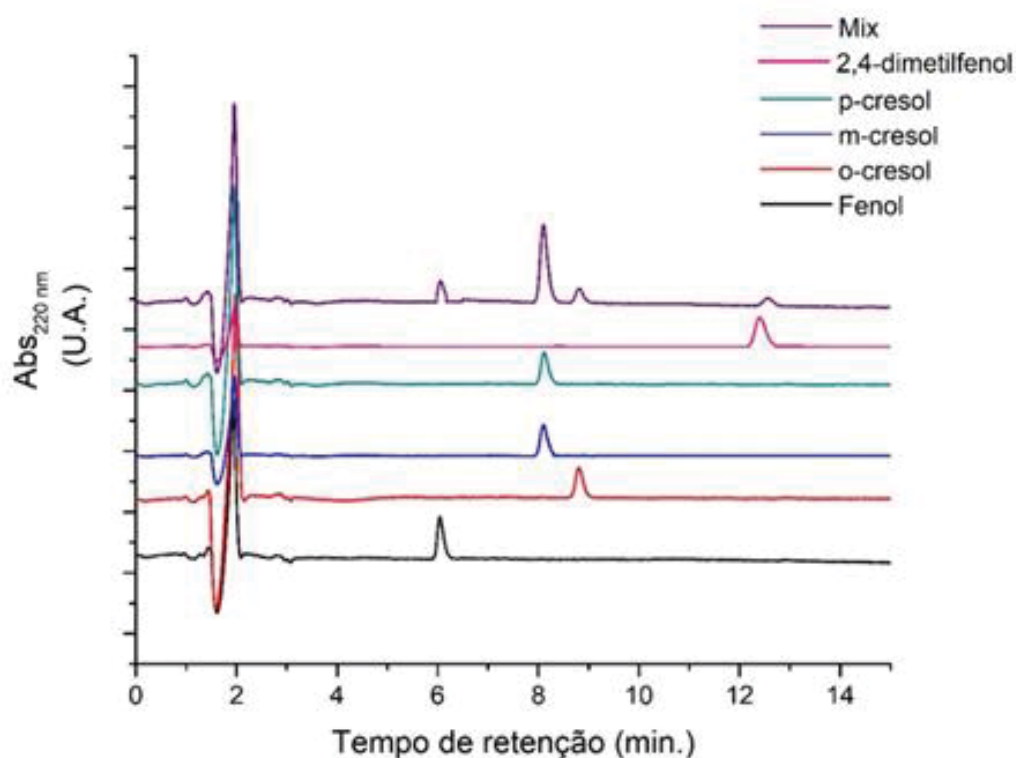
Inicialmente foram avaliados os comprimentos de onda de máxima absorção para cada analito, desse modo, foram obtidos os espectros de absorção por LC-DAD para os padrões individuais dos fenóis na concentração de $1000 \mu\text{g L}^{-1}$ com o objetivo de confirmar a identidade dos analitos na amostra, a partir da comparação do espectro obtido com os espectros dos padrões. Assim, foram obtidos os espectros de absorção na região do UV (220 a 400 nm) apresentados na Figura 23.

FIGURA 23: ESPECTROS DE ABSORÇÃO DOS PC ($1000 \mu\text{g L}^{-1}$) NA REGIÃO DO UV

FONTE: A autora (2022).

De acordo com os espectros apresentados na Figura 23, pode-se observar que os cinco PC apresentaram bandas de absorção características semelhantes, de modo que bandas na região de 200 a 230 nm apresentaram maior absorvidade molar se comparada com as bandas de 230 a 290 nm, dessa maneira essas bandas seriam as mais indicadas para a quantificação dos analito. Foram feitas injeções dos padrões aquosos individuais e da mistura dos mesmos, visando identificar os tempos de retenção e condições para separação, Figura 24. As determinações cromatográficas foram efetuadas de acordo com o método otimizado no trabalho de Dolatto et al. (2016).

FIGURA 24: CROMATOGRAMA DOS COMPOSTOS FENÓLICOS



NOTA: padrões em concentrações de $500 \mu\text{g L}^{-1}$ e mix dos padrões em concentração de $500 \mu\text{g L}^{-1}$ de cada compostos fenólicos: corrida em modo isocrático, fase móvel $\text{CH}_3\text{CN}:\text{H}_2\text{O}$, 40:60 (v v⁻¹), vazão $1,00 \text{ mL min}^{-1}$, temperatura da coluna = $40,0 \text{ }^\circ\text{C}$, detecção em λ de 220 nm e volume de injeção $20,0 \mu\text{L}$.

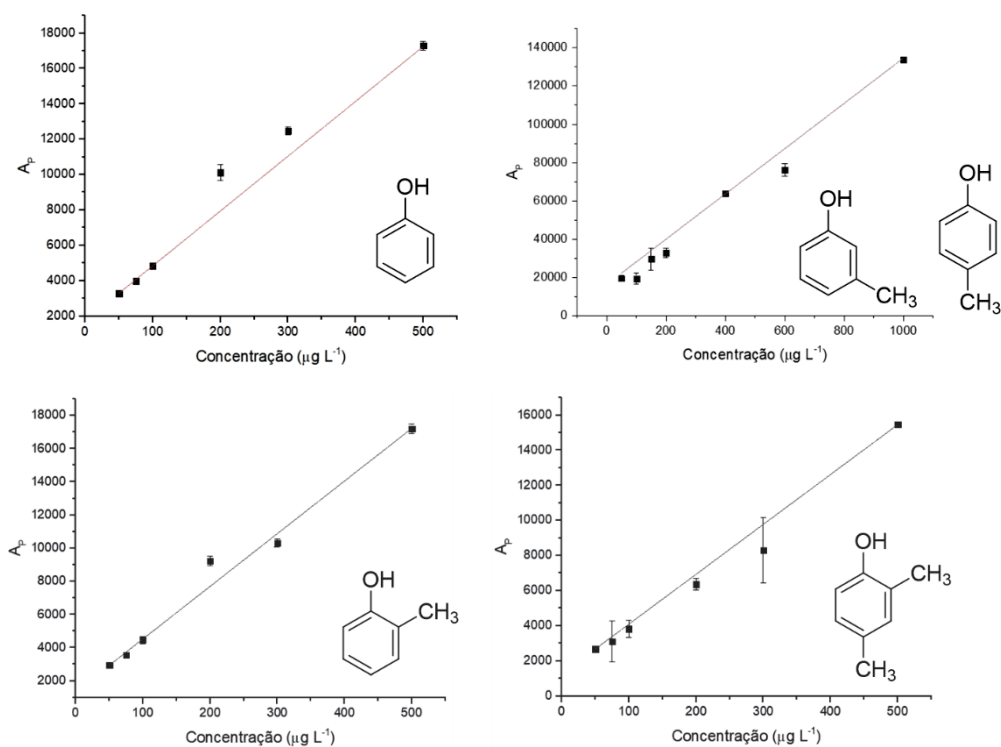
FONTE: A autora (2022).

Como pode ser observado nos cromatogramas apresentado na Figura 24, utilizando o comprimento de onda de 220 nm para a análise dos resultados, na condição cromatográfica empregada os compostos eluíram conforme os valores de $\log K_{ow}$, ou seja, Ph ($t_R = 6,0 \text{ min}$) < m-Cr + p-Cr ($t_R = 8,0 \text{ min}$) < o-Cr ($t_R = 8,8 \text{ min}$) < 2,4-DMF ($t_R = 12,5 \text{ min}$). Contudo, nas condições empregadas não foi possível realizar a separação dos isômeros m-Cr e p-Cr, visto que os valores de $\log K_{ow}$ são muito próximos. Tendo em vista o objetivo principal do estudo, optou-se por efetuar a quantificação dos isômeros m-Cr e p-Cr em conjunto para o posterior estudo de sorção. Com relação à resolução cromatográfica calculada para os picos referentes ao m-Cr e p-Cr foi obtido o $R_s = 1,47$, valor este satisfatório, confirmando que não há coeluição (COLLINS et al., 2006).

5.3.1 Linearidade

A avaliação da linearidade foi conduzida a partir da relação entre a área do pico cromatográfico e a concentração, com base nos valores de R^2 , desse modo, foi realizada a injeção em triplicata de 20,0 μL de soluções padrão contendo os compostos fenólicos em água, nas concentrações de: 50, 75, 100, 200, 300 e 500 mg L^{-1} . Para a mistura de isômeros a curva variou nas concentrações de 100, 150, 200, 400, 600 e 1000 mg L^{-1} . Para cada curva analítica dos PC, apresentados na Figura 25, foram determinados os valores de coeficiente angular, linear e R^2 , os quais estão apresentados na Tabela 12.

FIGURA 25: CURVAS ANALÍTICAS PARA PC OBTIDAS POR LC-DAD



A_p = Área de pico do padrão

FONTE: A autora (2022).

TABELA 12: PARÂMETROS OBTIDOS PARA AS CURVAS ANALÍTICAS DOS PC

Padrão	Equação	R^2	Faixa linear (mg L ⁻¹)	RSD (%)
Ph	A= 31,02C + 1740,81	0,9998	50-500	2,96
m-Cr + p-Cr	A=118,05C + 16449,64	0,9942	100-1000	5,67
o-Cr	A= 31,77C + 1346,40	0,9892	50-500	9,52
2,4-DMP	A= 28,40C + 1257,71	0,9997	50-500	15,01

A= área de pico do padrão; C = Concentração

FONTE: A autora (2022).

Conforme observado na Tabela 12, todos os compostos apresentaram valores de R^2 satisfatórios para a faixa de trabalho. Tendo em vista a sobreposição dos picos dos isômeros m-Cr e p-Cr em decorrência da separação ineficiente, foi observada a maior sensibilidade da curva para esses isômeros. A menor sensibilidade foi observada para o 2,4-DMF, podendo estar associada ao alargamento do pico, uma vez que esse composto permanece mais tempo na coluna.

5.3.2 Limite de detecção e quantificação

Os valores de LOD e LOQ foram determinados por equações mencionadas anteriormente no subitem 5.2.2. Os parâmetros calculados são mostrados na Tabela 13.

TABELA 13: LIMITE DE DETECÇÃO E QUANTIFICAÇÃO DOS PC POR LC-DAD

Composto	LOD	LOQ
Fenol	3,19	9,66
m-cresol + p-cresol	11,89	36,02
o-cresol	6,24	18,92
2,4-dimetilfenol	13,64	41,33

FONTE: A autora (2022).

Conforme a Tabela 13 os valores de LOD e LOQ foram coerentes e inferiores ao primeiro ponto das curvas analíticas. No que diz respeito as concentrações dos fenóis totais em matrizes aquosas os valores obtidos para

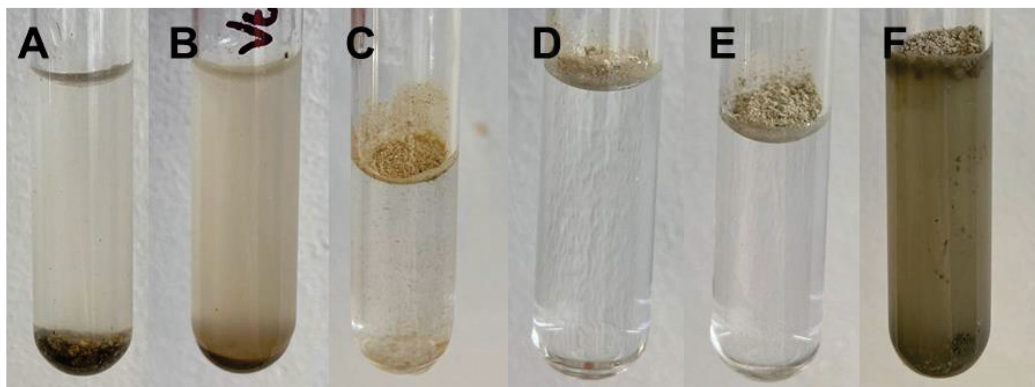
ambos os parâmetros estão relativamente elevados, contudo essas foram as melhores condições obtidas no equipamento no presente momento.

5.4 ESTUDOS DE SORÇÃO NOS SÓLIDOS MODIFICADOS

5.4.1 Estudos de sorção de PAH

Para os experimentos de sorção foram utilizadas soluções padrão dos PAH na concentração de $2,0 \mu\text{g L}^{-1}$. Os ensaios foram realizados utilizando 10 mg do material sorvente sendo avaliado o processo de extração do argilomineral *in natura*, do argilomineral ativado e do argilomineral modificado com grupos orgânicos. Durante o procedimento foi constatado que os argilominerais silanizados apresentaram em parte, uma densidade inferior ao do argilomineral *in natura*, e aquele submetido à ativação ácida, como apresentado na Figura 26, na qual é possível constatar a flotação parcial dos mesmos, indicando que os tratamentos orgânicos foram bem sucedidos.

FIGURA 26: ARGILOMINERAL (A) *IN NATURA* (B) Ativado (C) Vt- APTMS (D) Vt-CPTMS (E) Vt- TMSCl(F) Vt-TEOS EM ÁGUA



FONTE: A autora (2022).

Como pode ser observado na Figura 27, em conformidade com os resultados sugeridos pelo EDS das matrizes modificadas, foi possível observar visivelmente alterações no aspecto e coloração dos materiais silanizados e ativado. Os materiais silanizados apresentaram perda do brilho metálico e da coloração característica da Vt, corroborando com os apontamentos do processo

de dissolução de constituintes da camada do argilomineral durante o ataque ácido e as reações de silanização (YU et al., 2012; SANTOS et al., 2015).

FIGURA 27: ARGILOMINERAL (A) *IN NATURA* (B) Ativado (C) Vt- APTMS (D) Vt- TMSi (E) Vt- CPTMS (F) Vt- TEOS

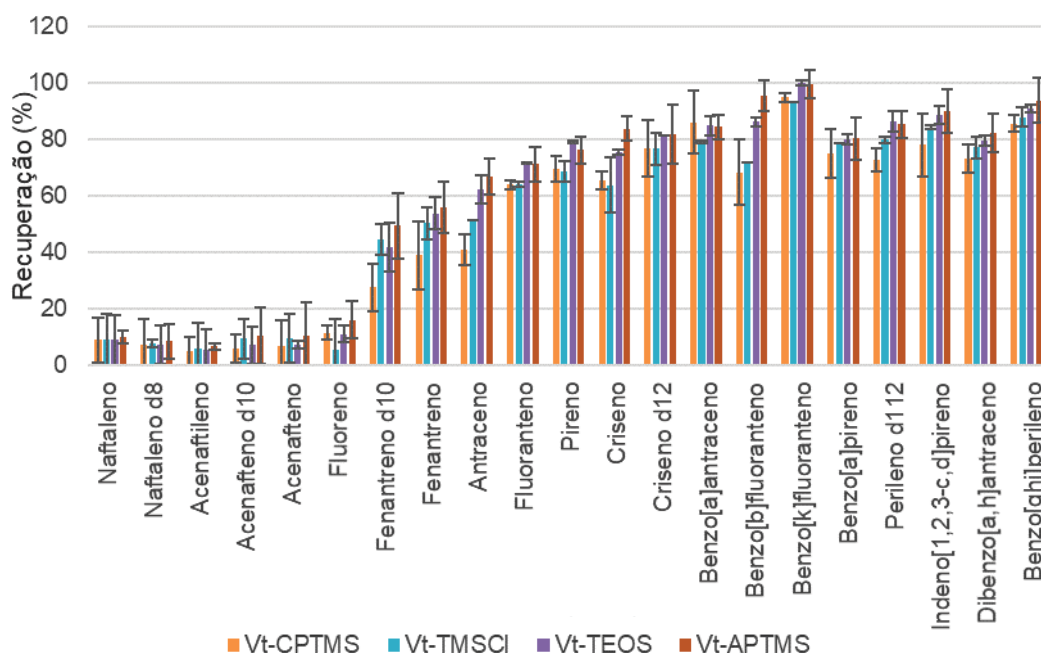


FONTE: A autora (2022).

Os resultados de recuperação foram obtidos por meio da área de pico do padrão após a sorção, e com o auxílio da curva analítica foi determinada a concentração de cada um dos PAH sorvido pelo material, os valores são apresentados na Figura 28.

Inicialmente avaliou-se o potencial do material sorvente na sorção de PAH, fixando o tempo de extração em 45 min sob agitação orbital e de dessorção em 15 minutos em ultrassom, empregando 10 mg do material sorvente em 5 mL de solução aquosa contendo PAH na concentração de $2 \mu\text{g L}^{-1}$.

FIGURA 28: RECUPERAÇÕES OBTIDAS ($n = 3$) APÓS A SORÇÃO DOS PADRÕES DOS PAH NAS FASES SORVENTES.

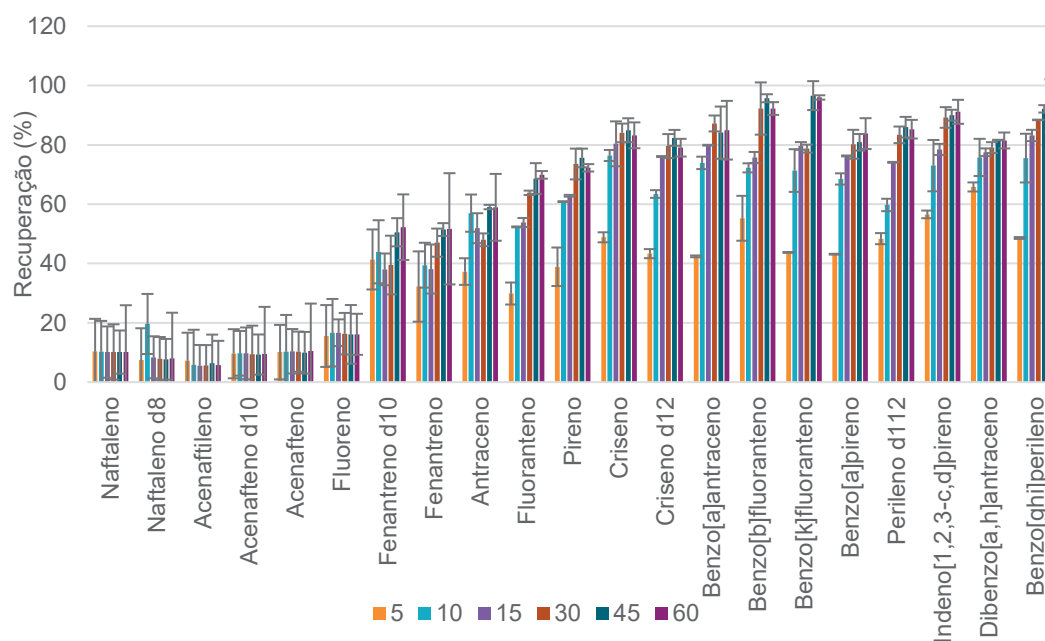


FONTE: A autora (2022).

Com base na Figura 28, os PAH estão classificados em ordem crescente de acordo com o número de anéis aromáticos, de modo que pode se observar uma redução da pressão de vapor da esquerda (naftaleno) para a direita (Benzo[*g,h,i*]perileno). Foram constatados maiores desvios para os compostos mais voláteis, sugerindo maior perda por volatilização dos PAH de menores massas molares. Seguindo o disposto na legislação da ANVISA, os valores das recuperações, devem estar dentro do intervalo de 80% a 120% da concentração teórica. Em relação aos materiais em estudo, valores dentro dessa faixa foram observados para os compostos de maior massa molar extraídos com a Vt-APTMS, exceto para os PAH de menor massa molar que pode estar associado com perdas por volatilização durante as etapas de extração e concentração, para os quais os resultados foram inferiores a 50%. O mesmo comportamento pode ser observado para os argilominerais modificados com TMSCI, CPTMS e TEOS, de modo que as taxas de recuperação foram inferiores para a maioria dos compostos com exceção dos PAH de maior massa molar. De modo geral, a recuperação observada estatisticamente para os materiais modificados foi: Vt-APTMS > Vt-TEOS > Vt-TMSCI > Vt-CPTMS. Logo, pode-se inferir que a sorção dos PAH pode ser descrita pelas interações hidrofóbicas e principalmente pela

interação da nuvem de elétrons dos compostos aromáticos (BALATI et al., 2015). Em função da presença grupo metóxi do agente silanizante CPTMS, o material apresenta caráter polar, nesse sentido, dentre os materiais modificados, a Vt-CPTMS apresentou menor eficiência na sorção dos PAH com valores na faixa de 5,56 – 93,45%. A extração utilizando a Vt *in natura* e ativada não apresentou um bom desempenho, não sendo possível a integração das áreas de pico do cromatograma para a maioria dos compostos. Com base nos resultados, decidiu-se prosseguir para a etapa de otimização do tempo de sorção com o Vt-APTMS e Vt-TEOS (Figuras 29 e 31) e tempo de dessorção (Figuras 30 e 32). Para verificar o melhor tempo de sorção, fixou-se o tempo de dessorção em 15 minutos, após definir o melhor tempo de sorção, o valor foi fixado e variou-se o tempo de dessorção.

FIGURA 29: TEMPO DE EXTRAÇÃO DOS PAH (5 A 60 MIN), UTILIZANDO Vt-APTMS ($n = 3$)



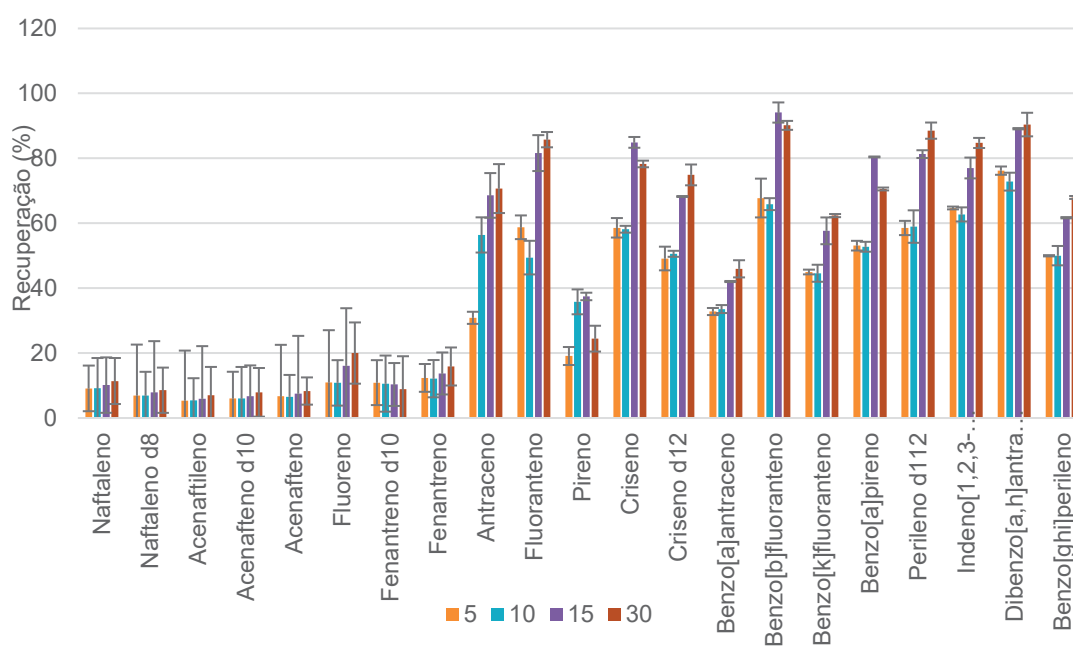
FONTE: A autora (2022).

O tempo de sorção foi avaliado a partir de 10 mg do material sorvente em contato com uma solução contendo os 16 PAH na concentração de $2 \mu\text{g L}^{-1}$ sob agitação em mesa orbital variando o tempo de sorção em 5, 10, 15, 30, 45 e 60 min. Posteriormente o material sorvente foi separado da solução por filtração a vácuo e feita a dessorção com 1,0 mL de diclorometano no ultrassom com o tempo fixo de 15 min. A solução de PAH em diclorometano foi percolada por uma

coluna contendo sulfato de sódio anidro e o solvente foi coletado e injetado no GC-MS.

Os resultados obtidos de sorção dos PAHs em 60 min ficaram na faixa de 10,18 – 95,98% para o naftaleno deuterado e benzo[k]fluoranteno, respectivamente, ao passo que para o tempo de 45 min os valores variaram de 10,13 - 95,71% para os mesmos analitos. De modo geral, para esses dois tempos a eficiência de sorção foi melhor, o que foi confirmado pelos valores de sorção obtidos para os padrões sub-rogados, visto que é um composto com estrutura e propriedades físico-químicas semelhantes aos analitos. Dessa forma, o tempo de extração foi fixado em 45 minutos e o mesmo procedimento foi realizado para avaliar o tempo de dessorção, conforme Figura 30.

FIGURA 30: TEMPO DE DESSORÇÃO DOS PAH (5 A 30 MIN), UTILIZANDO Vt-APTMS ($n = 3$)



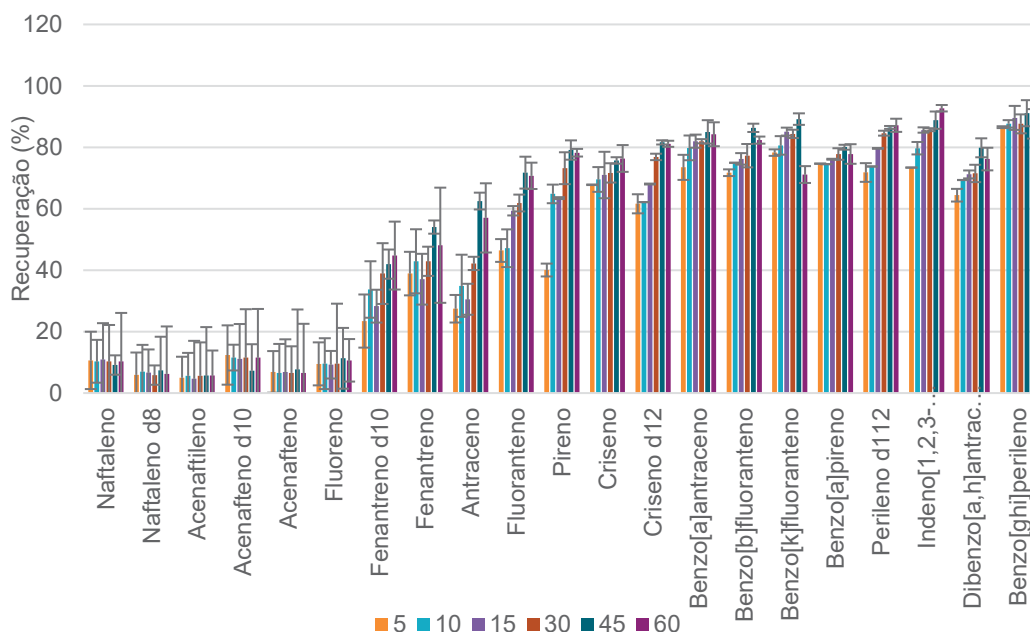
Fonte: A autora (2022).

As etapas de dessorção apresentaram percentuais entre 5,34 e 94,10%, com RSD inferiores a 20% para todos os compostos, sendo observado que o melhor tempo de dessorção foi de 30 min, o que sugere que o aumento do tempo de dessorção poderia aumentar os valores obtidos na etapa de extração.

Para o Vt-TEOS, também foi observada pouca diferença do tempo de extração em 45 min frente ao tempo de 60 min. De modo que para tempo de

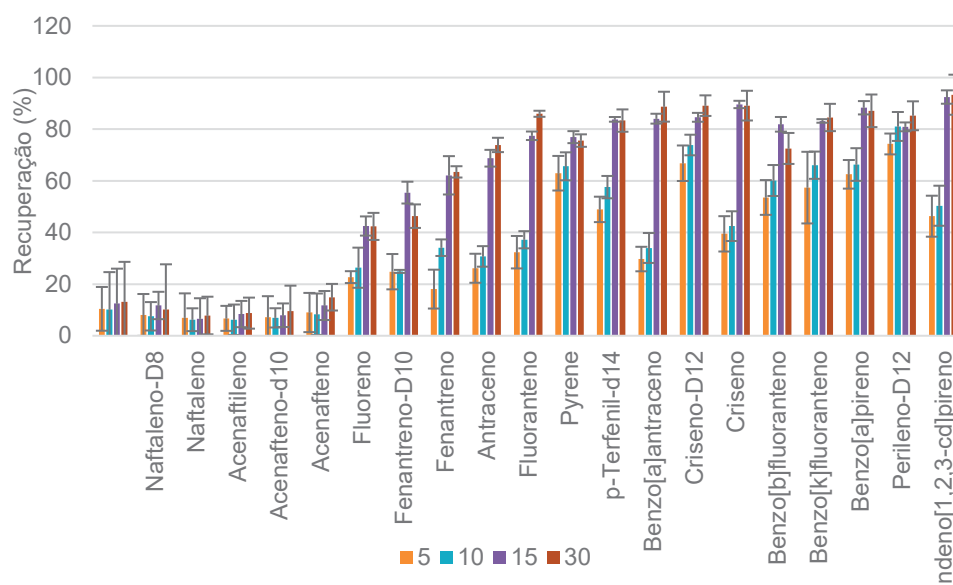
extração em 45 min foram obtidas eficiências de extração de 5,72 - 91,09% para o acenaftileno e Benzo[*g,h,i*]perileno. Para 60 min de tempo de contato foram obtidos valores na faixa de 5,67 – 87,62% com RSD inferior a 20%.

FIGURA 31: TEMPO DE EXTRAÇÃO DOS PAH (5 A 60 MIN), UTILIZANDO Vt-TEOS ($n = 3$)



FONTE: A autora (2022).

Com base nos resultados apresentados na Figura 32, as etapas de dessorção apresentaram percentuais entre 6,21 e 93,33%, com RSD inferiores a 20% para todos os compostos, sendo observado que o melhor tempo de dessorção foi de 30 min.

FIGURA 32: TEMPO DE DESSORÇÃO DOS PAH (5 A 30 MIN) UTILIZANDO Vt-TEOS ($n = 3$)

FONTE: A autora (2022).

O valor teórico do fator de enriquecimento foi calculado com base na razão das áreas de pico cromatográficas na concentração de $2 \mu\text{g L}^{-1}$ em relação à área cromatográfica após as etapas de sorção. Os valores obtidos estão dispostos na Tabela 14.

TABELA 14: FATOR DE ENRIQUECIMENTO DOS PAH EMPREGANDO Vt-APTMS e Vt-TEOS

Analito	EF (Vt-APTMS) ^a	EF (Vt-TEOS) ^a
Naftaleno	0,1±0,2	0,1 ±0,3
Naftaleno d8	0,2 ±0,3	0,3 ±0,8
Acenaftileno	2,9 ±0,05	0,4 ±0,2
Acenafteno d10	5,5 ±0,7	1,2 ±0, 1
Acenafteno	4,9 ±0,3	1,2 ±0,02
Fluoreno	6,6 ±0,5	2,6 ±0,02
Fenantreno d10	17,1±0,2	10 ±0,05
Fenantreno	10 ±0,01	5,3 ±0,1
Antraceno	8,9 ±0,01	7,9 ±0,7
Fluoranteno	15,7± 0,2	12,9 ±0,1
Pireno	15,1 ±0,2	10,3 ±0,2
Criseno	15,4 ±0,1	13,9±0,2
Criseno d12	15,2 ±0,1	14 ±0,7
Benzo[a]antraceno	15,4 ±0,3	14,7±0,03
Benzo[b]fluoranteno	15,4±0,01	14,4±0,1
Benzo[k]fluoranteno	13,7±0,01	13,9±0,1
Benzo[a]pireno	12,6±0,02	11,1±0,04
Perileno d12	16,3±0,2	15,9±0,3
Indeno[1,2,3-c,d]pireno	14,2±0,1	14,4±0,2
Dibenzo[a,h]antraceno	14,9±0,01	16,7±0,01
Benzo[ghi]perileno	14,2±0,01	15,9±0,05

^a Fator de enriquecimento; $n=3$.

FONTE: A autora (2022).

O valor teórico do fator de enriquecimento seria de 16,7 vezes, visto que inicialmente a sorção dos PAH foram realizados em 5,0 mL de solução aquosa e o volume final foi de 300 μL em DCM. Nesse sentido, o padrão de PAH em concentração na fase aquosa de 2,0 $\mu\text{g L}^{-1}$, comparando com a curva analítica, após a sorção o fator de enriquecimento real determinado foi de 16,3 e 0,1 para o perileno d12 e naftaleno, respectivamente, para o Vt-APTMS. Para o Vt-TEOS para os mesmos composto foi determinado o fator de enriquecimento de 15,9 e 0,1, respectivamente, e o maior fator de 16,7% foi observado para o dibenzo[a]antraceno

Por fim, os resultados obtidos com o material sorvente proposto foram comparados com outros sorventes alternativos reportados na literatura, de acordo com a Tabela 15.

TABELA 15: COMPARAÇÃO DO MATERIAL SORVENTE PROPOSTO COM OUTROS MATERIAIS ALTERNATIVOS PARA REMOÇÃO DE PAH

Analitos	Sorvente	Matriz	Remoção de PAH	Referência
15 PAH prioritários	Nanocompósitos magnéticos à base de porfirina	Água subterrânea e rio	71,1%-106,0% para amostras de água subterrânea e 73,7%–107,1% para amostras de água do rio	Yu et al. (2018)
16 PAH prioritários	Filme polimérico poroso	Meio aquoso	19,0 – 40,6%	Shahhoseini et al.(2020)
16 PAH prioritários	filme de hidrogel MXene/óxido de grafeno reduzido	Meio aquoso	80,3 – 109,9%	Qu et al. (2019)
16 PAH prioritários	Biofilme	Meio aquoso e sedimentos	97 – 100%	Balu et al. (2020)
16 PAH prioritários	C ₁₈ modificado com Fe ₃ O ₄ /SiO ₂	água deionizada	PAH de baixa massa molar (<80%) PAH de maior massa molar (<90%)	Pilnaj et al. (2021)
16 PAH prioritários	micropartículas moleculares impressas	Água do mar	76-104% para os PAHs de baixo peso molecular e de 95-101% para os PAHs de alto peso molecular	Benedetti et al. (2022)
16 PAH prioritários	aerogéis de grafeno/quitosana	Água da torneira, água do rio e leite	85,9 - 113%	Gao et al. (2020)

Fonte: A autora (2022).

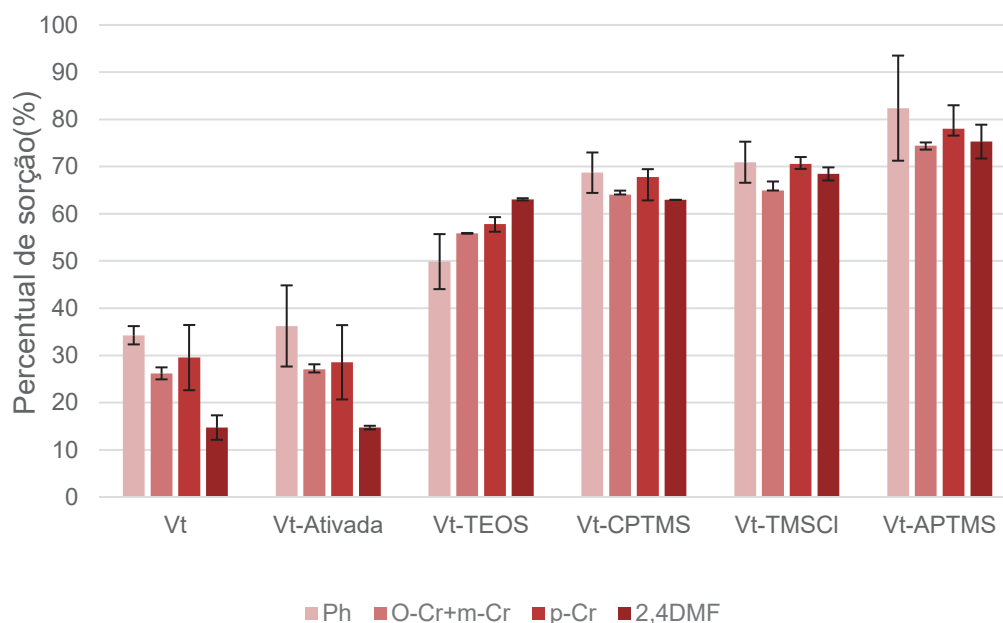
Em comparação com os estudos apresentados na Tabela 15, pode ser observado que as recuperações obtidas foram comparáveis a outros trabalhos empregando diferentes materiais alternativos. É importante notar que os valores de recuperação para os compostos mais leves foram relativamente menores do que os outros trabalhos, provavelmente devido à elevada perda por volatilização durante os procedimentos analíticos.

De modo geral, foi possível constatar que os materiais silanizados apresentaram um desempenho altamente satisfatório para o processo de sorção com PAH mais apolares. Além disso, é provável que a ineficiência observada para os compostos de menor massa molar esteja atrelada às questões por perda por volatilização, o que, contudo, não foi avaliado.

5.4.2 Estudos de sorção de PC

Para os experimentos de sorção de fenóis foram utilizadas soluções padrão de fenóis na concentração de $25 \mu\text{g L}^{-1}$ em 5,00 mL de água com base na metodologia otimizada por Seyedi e colaboradores (2019). A extração prosseguiu com 60 mg de material sorvente em contato com a solução aquosa contendo os fenóis em pH 3 sob agitação em mesa agitadora sem o controle de temperatura durante 45 minutos. Em seguida a fase aquosa foi separada do material sorvente por centrifugação. Posteriormente a fase aquosa foi filtrada em filtros de PTFE e feita a injeção no LC-DAD. Os resultados obtidos de recuperação são apresentados na Figura 33.

FIGURA 33: PERCENTUAIS DE SORÇÃO OBTIDOS DOS PC NAS FASES SORVENTES



FONTE: A autora (2022).

Como pode ser observado na Figura 33, a Vt *in natura* e Vt ativada em meio ácido apresentaram percentuais de sorção semelhantes, de modo que a melhor recuperação foi obtida para o fenol visto que apresenta o menor valor de K_{ow} e a menor recuperação foi obtido para o composto mais apolar, o 2,4-DMF. Para a Vt e a Vt-ativada os percentuais máximos de sorção foram de 34,3% e 36,3% para o fenol, respectivamente, enquanto que os menores valores observados foram para o 2,4-DMF com 14,7% e 14,8%, respectivamente. A sorção de fenol no argilomineral é resultante de interações de ligação de hidrogênio entre o oxigênio na superfície de siloxano da Vt e a hidroxila do fenol, e, dessa maneira, o processo de sorção levemente superior da Vt-ativada, pode ser justificado pelo aumento de hidroxilas no material com o tratamento ácido (AWAD et al., 2019).

Após as reações de silanização foi possível observar um aumento dos percentuais de sorção de tal maneira que Vt-TEOS < Vt-TMSCI < Vt-CPTMS < Vt-APTMS. O aumento na interação entre os PC pelo Vt-TEOS frente a Vt *in natura* e a Vt-ativada está associado às interações hidrofóbicas com o anel aromático, sendo observado que a melhor extração foi obtida para o composto com maior valor de $\log K_{ow}$ com valor de sorção de 63,0%. A melhor performance do material modificado com TMSCI frente ao CPTMS pode estar relacionada ao

grupo metóxi presente no CPTMS, que torna o material mais hidrofílico, sendo observado que para este material a capacidade de sorção decresce conforme aumenta as substituições por grupos metil (SOBIESIAK, 2017).

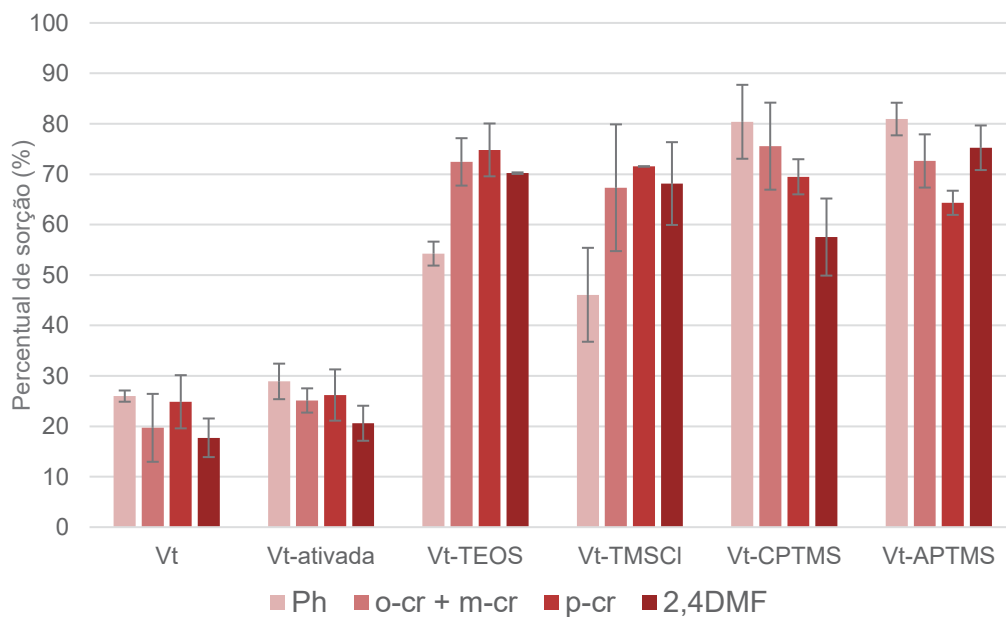
Tendo em vista o caráter polar dos fenóis, esses compostos formam ligações de hidrogênio em solução aquosa, o que dificulta a extração. A funcionalização da Vt com o grupamento amino presente no APTMS aumentou a eficiência de extração, em razão de os grupos amino formarem fortes ligações de hidrogênio com as hidroxilas fenólicas. Além disso, o valor de pH da solução de extração tem influência tanto na dissociação dos fenóis, como no desempenho de sorção pelos grupos funcionais presentes no agente silanizante. A sorção dos PC com o material sorvente pode ocorrer por três maneiras de interação, incluindo interação eletrostática, ligações de hidrogênio ou interações com os elétrons π .

Quando o pH da solução é maior que o pK_a dos PC os compostos se encontram na forma dissociada, aumentando a solubilidade em solução aquosa. Tendo isso em vista, os estudos de sorção foram realizados em pH 3,0, de maneira que o $pH < pK_a$ assim, os compostos se encontram na forma molecular levando a redução da solubilidade desses analitos em água e por consequência aumentando a eficiência de sorção dos fenóis pelos materiais sorventes, além disso em pH ácido a amina se encontra protonada visto que o pK_a da amina é em torno de 10. Dessa maneira, o fenol pode ser sorvido tanto por ligações de hidrogênio como por interações com os elétrons π . Os derivados alquilados do fenol, por sua vez, podem ser sorvidos por ligações de hidrogênio, por interações com os elétrons π do anel aromático bem como por interações eletrostáticas. O efeito induzido gerado pelo grupo metil doador de elétrons aumenta a densidade eletrônica no anel aromático de modo a aumentar a interação eletrostática da amina carregada positivamente com a nuvem eletrônica, o que é consistente com a ordem observada no processo de sorção obtido para a Vt-APTMS, indicando a sorção por interações eletrostáticas entre os fenóis alquilados e o material sorvente (YANG et al., 2014; ZHANG et al., 2021).

Com a finalidade de aprimorar o processo de sorção dos PC pelas fases sorventes, foi avaliado o efeito da adição de NaCl, com o intuito de prover o efeito *salting out*. A adição de um eletrólito no meio de extração faz com que as

moléculas de água tenham maior afinidade pela esfera de coordenação dos íons resultantes da dissolução do sal, de modo a solvatar os cátions e ânions do NaCl, diminuindo a solubilidade dos fenóis em solução. Nesse sentido, foi empregado NaCl 25% (m v⁻¹). Os resultados são apresentados na Figura 34.

FIGURA 34: PERCENTUAIS DE SORÇÃO OBTIDOS DOS PC NAS FASES SORVENTES APÓS A ADIÇÃO DE NaCl (25 % m v⁻¹)



FONTE: A autora (2022).

Como pode ser observado, os resultados obtidos em alguns casos foram um pouco inferiores àqueles verificados na ausência de NaCl. A mesma tendência foi reportada por Al-ASHEH et al. (2003) ao avaliar o efeito de eletrólitos na sorção de fenóis empregando bentonitas modificadas com sais de aquilamônio; foi observado pelos autores que a adição de sal não apresentou nenhum efeito significativo na sorção dos analitos. Contudo, Dolatto et al. (2016) relataram que a adição de 20 % de NaCl aumentou o desempenho de extração dos compostos fenólicos por microextração em fase líquida (LPME) para alguns PC. De modo geral, não há um consenso quanto ao efeito do sal no processo de sorção de compostos polares, para alguns trabalhos é relatado que a adição de sais não afetou o processo de extração embora outros autores demonstraram um desempenho significativamente melhor em função do efeito *salting out*.

Tendo em vista que concentração inicial dos PC no volume de 5,00 mL foi de $25 \mu\text{g L}^{-1}$, se a dessorção fosse realizada em 500 μL , o EF teórico seria de dez vezes. Com base nas recuperações obtidas e admitindo que todo o composto sorvido fosse dessorvido em 500 μL , é possível estimar que o EF real variou de 4,5 a 8 vezes para o fenol pelos sorventes Vt-TEOS e Vt-APTMS, respectivamente. Em virtude da dificuldade de extração de compostos polares de meios aquosos em função da elevada solubilidade desses contaminantes em água, o desenvolvimento de novos materiais alternativos capazes de extrair e concentrar esses contaminantes do meio aquoso vem sendo relatados na literatura, como pode ser observado na Tabela 16, contudo poucos trabalhos são direcionados para a sorção de PC, de modo que grande parte dos dos mesmos abordam a remoção de PC por biodegradação. Comparando com o trabalho de outros autores utilizando materiais alternativos para remoção de PC, é possível constatar que os resultados são comparáveis e, apesar de preliminares, a sorção de compostos fenólicos pelos materiais silanizados denotam resultados promissores sendo observado a versatilidade da Vt modificada por agentes silanizante na sorção de compostos apolares a compostos altamente polares.

TABELA 16: COMPARAÇÃO DO MATERIAL SORVENTE PROPOSTO COM OUTROS MATERIAIS ALTERNATIVOS PARA REMOÇÃO DE PC

Analitos	Sorvente	Matriz	Remoção de PC	Referência
Derivados de Cresol	Nanopartícula de quitosana magnética	Solução aquosa	49%	Meena e Jassal (2017).
p-Cresol	Nanotubos de carbono revestidos com Al_2O_3	Solução aquosa	98,50%	Jaafari et al. (2018)
2,4-dimetilfenol	Biocarvão derivado da macroalga <i>Sargassum boveanum</i>	Água salina	65%	Nazal et al. (2020)
Fenol	misturas de carbono e diatomácea natural	Solução aquosa	90%	Hadjar et al.(2021)
Fenol e p-nitrofenol	óxido de grafeno dopado com nitrogênio	Solução aquosa	98-93%	Zhao et al. (2021)
2,4-dimetilfenol e 2,4-diclorofenol	carvão ativo derivado de resíduos <i>Halodule uninervis</i>	efluente sintético	90- 97%	Nazal et al. (2021)

Fonte: A autora (2022).

Considerando os resultados de sorção obtidos tanto para compostos com log K_{ow} elevados quanto para os compostos com log K_{ow} baixos os materiais

híbridos orgânicos-inorgânicos apresentaram um potencial de ser aplicado como sorvente para diferentes aplicações.

6 CONCLUSÕES E CONSIDERAÇÕES FINAIS

A Vt *in natura* foi submetida a ativação ácida e diferentes materiais híbridos orgânicos-inorgânicos foram obtidos através de reações de organofilização da Vt com diferentes agentes silanizantes e confirmados por diferentes técnicas de caracterização. Os resultados obtidos pelo FTIR aliado ao EDS indicam a presença do agente silanizante no argilomineral em decorrência da presença de bandas de vibração de ligações C-H e pela composição qualitativa dos materiais. Para o Vt-TEOS o espectro FTIR indicou que a silanização aumentou o caráter hidrofóbico da Vt de modo que bandas referentes a vibrações da água são pouco intensas, corroborando com os resultados obtidos pelas análises termogravimétricas. Os dados do XRD indicaram que a entrada da cadeia orgânica na estrutura da Vt ocorreu nas bordas irregulares e levou ao rearranjo da estrutura cristalina antes desordenada pelo tratamento ácido, sendo que para a Vt-APTMS o mesmo não foi observado, o que pode estar relacionado com a entrada do agente silanizante nos poros. De modo geral, os resultados obtidos com base nas diferentes técnicas de caracterização, indicaram que a modificação proposta foi bem sucedida.

Os PAH estudados foram sorvidos significativamente pela Vt modificada frente a Vt *in natura*, sugerindo que o material obtido apresenta potencial em ser aplicado como material sorvente para diferentes aplicações, com especial enfoque no âmbito da química analítica. A ordem de melhores desempenhos observados foi: Vt-APTMS > Vt-TEOS > Vt-TMSCI > Vt-CPTMS, com máximas recuperações de 99,7% para o APTMS e 95,0 % para o TMSCI, em função do caráter polar do material devido ao grupo metóxi presente no TMSCI, sugerindo que o processo sortivo seja governado principalmente por interações hidrofóbicas. Além disso, vale salientar que a eficiência de extração poderia ser aprimorada através da extração múltipla.

Tendo em vista os valores obtidos na sorção de PAH, decidiu-se avaliar a capacidade de sorção das fases sorventes silanizadas para compostos com valores de K_{ow} inferiores ao menor K_{ow} dos PAH. Nesse sentido, foram realizados estudos de sorção de PC, os quais proporcionaram sorção máxima de 82,4% do Ph para o Vt- APTMS, sugerindo que os fenóis são sorvidos por ligações de hidrogênio da hidroxila do fenol e da amina do APTMS. Também é indicativo que

poderiam ser sorvidos por interações com a nuvem de elétrons deslocalizados do fenol pela amina protonada do material sorvente visto que a extração foi realizada em pH 3,0. A ordem de desempenho de sorção observada para as fases silanizadas pelos PC avaliados foi: Vt-APTMS > Vt-CPTMS > Vt-TMSCI > Vt-TEOS. Diferente dos PAH, para os PC os materiais de caráter mais polar exibiram maiores eficiência de sorção como o caso do CPTMS que apresentou uma sorção máxima de 70,9% para o fenol. Na proporção de sal testado, foi constatado não haver influência do efeito *salting out* no processo de sorção dos PC investigados.

De acordo com os resultados obtidos, pode-se inferir que a Vt modificada com os agentes silanizantes demonstrou características interessantes que permitiram a aplicação desses materiais como fases sorventes para uma ampla gama de contaminantes orgânicos com diferentes polaridades. As fases obtidas poderiam constituir materiais bastante promissores para aplicações em processos de extração em fase sólida miniaturizados, empregando pequenas quantidades de fase sorvente, e possivelmente permitiriam obter atrativos fatores de enriquecimento. Nesse sentido, seria importante a continuidade desse estudo, visando avaliar os processos de extração e de concentração dos analitos.

REFERÊNCIAS

- ABATE, G.; MASINI, J. C. Influence of pH and ionic strength on removal processes of a sedimentar humic acid in a suspension of Vermiculite. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects**, v.226, p.25-34, 2003.
- ABBASSI, H.; ABIDI, R.; ZAYANI, M. B.; CEDRIA, B. A Short Review on the Silylated Clays - Polymer Nanocomposites: Synthesis, Properties and. Application. **Journal Marocain de Chimie Hétérocyclique**, v. 20, n. 2, p. 117–134, 2021.
- ABDEL-SHAIFY, H. I.; MANSOUR, M. S. M. A review on polycyclic aromatic hydrocarbons: Source, environmental impact, effect on human health and remediation. **Egyptian Journal of Petroleum**, v.25, n.1, p. 107–123, 2016.
- ABUSSAUD, B.; ASMALY, H. A.; IHSANULLAH; et al. Sorption of phenol from waters on activated carbon impregnated with iron oxide, aluminum oxide and titanium oxide. **Journal of Molecular Liquids**, v. 213, p. 351–359, 2016.
- AHMED, Z.; WU, P.; JIANG, L.; LIU, J.; YE, Q.; YANG, Q.; ZHU, N. Enhanced simultaneous adsorption of Cd (II) and Pb (II) on octylamine functionalized vermiculite. **Colloids and Surfaces A**, v. 604, 125285, 2020.
- ALARA, O. R.; ABDURAHMAN, N. H.; UKAEGBU, C. I. Extraction of phenolic compounds: A review. **Current Research in Food Science**, v. 4, p. 200-214, 2021.
- AL-ASHEH, S.; BANAT, F.; ABU-AITAH, L. Adsorption of phenol using different types of activated bentonites. **Separation and Purification Technology**, v. 33, p.1-10, 2003.
- ALEKSEEVA, O. V.; RODIONOVA, A. N.; NOSKOV, A. V.; AGAFONOV, A. V. Bentonite/Magnetite Composite for Removal of Nitrofurazone. **Clays and Clay Minerals**, v. 67, n. 6, p. 471–480, 2019.
- ALEXANDRE, N. P.; OLIVEIRA, G. S.; ALVES, C. R. F.; DA SILVA, L. D. Acid matrix production from treated natural vermiculite-hydrobiotite. **Cerâmica**, v.67, 382, 2021.
- ALI, M. U.; SIYI, L.; YOUSAF, B.; ABBAS, Q.; HAMEED, R.; ZHENG, C.; KUANG, X.; WONG, M. H. Emission sources and full spectrum of health impacts of black carbon associated polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in urban environment: A review. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, v. 51, n. 9, p. 857–896, 2021.
- ALI, N.; ALI, F.; ULLAH, I.; ALI, Z.; DUCLAUX, L.; REINERT, L.; LEVEQUE, J. M.; FAROQ, A.; BILAL, M.; AHMAD, I. Organically modified micron-sized vermiculite and silica for efficient removal of Alizarin Red S dye pollutant from aqueous

ALI, N.; ALI, F.; ULLAH, I.; et al. Organically modified micron-sized vermiculite and silica for efficient removal of Alizarin Red S dye pollutant from aqueous solution. **Environmental Technology and Innovation**, v. 19, 101001, 2020.

AL-THAIBAN, H.; AL-TAMIMI, N.; HELALEH, M. Development of QuEChERS Method for the Determination of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Smoked Meat Products Using GC-MS from Qatar. **Journal of Analytical Methods in Chemistry**, v.2018, 9206237, 2018.

ALVES, A. P. M.; SILVA, A. L. P.; DA SILVA, O. G.; FONSECA, M.; ARAKAKI, L.; ESPÍNOLA, J. Synthesis and characterization of hybrids derived from vermiculite chloropropyl and aliphatic diamines. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 87, n. 3, p. 771–774, 2007.

ALVES, M.; Vermiculita é importante para o desenvolvimento de plantios. Agro 2.0, 2019. Disponível em: <https://agro20.com.br/vermiculita/#:~:text=Os%20dep%C3%B3sitos%20de%20vermiculita%20no%20Brasil%20est%C3%A3o%20localizados,considerado%20mais%20valioso%20e%20te%20melhor%20aproveitamento%20econ%C3%B4mico>. Acesso em: 22 set. 2022.

AMARI, A.; GANNOUNI, H. KHAN, M. I.; ALMESFER, M. K.; ELKHALEEF, A. M.; GANNOUNI, A. Effect of Structure and Chemical Activation on the Adsorption Properties of Green Clay Minerals for the Removal of Cationic Dye. **Applied Sciences**, v.8, n.11, 2018.

ANVISA. **Resolução da diretoria colegiada- RDC nº 166, de 24 de julho de 2017**. Disponível em: http://antigo.anvisa.gov.br/documents/10181/2721567/RDC_166_2017_COMP.pdf/d5fb92b3-6c6b-4130-8670-4e3263763401. Acesso em: 18 out. 2021.

ARABMOFRAD, S.; BAGHERI, M.; RAJABI, H.; JAFARI, S.M. Nanoadsorbents and nanoporous materials for the food industry. In: JAFARI, S. M. Handbook of Food Nanotechnology. Cambridge: Academic Press, 2020.p. 107-159.

ARCOLEO, A.; BIANCHI, F.; CARERI, M. A sensitive microextraction by packed sorbent-gas chromatography-mass spectrometry method for the assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons contamination in Antarctic surface snow. **Chemosphere**, v.282, 131082, 2021.

ARTHUR, C. L.; PAWLISZYN, J. Solid Phase Microextraction with Thermal Desorption Using Fused Silica Optical Fibers. **Analytical Chemistry**, v. 62, n. 19, p. 2145–2148, 1990.

ASFARAM, A.; DIL, E. A.; ARABKHANI, P.; SADEGHFAR, F.; GHAEDI, M. Magnetic Cu: CuO-GO nanocomposite for efficient dispersive micro-solid phase extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons from vegetable, fruit, and environmental water samples by liquid chromatographic determination, **Talanta**, v.218, 121131, 2020.

- ASGARI, M.; ABOUELMAGD, A.; SUNDARARAJ, U. Silane functionalization of sodium montmorillonite nanoclay and its effect on rheological and mechanical properties of HDPE/clay nanocomposites. **Applied Clay Science**, v. 146, n. March, p. 439–448, 2017.
- AWAD, A. M.; SHAIKH, S. M. R.; JALAB, R.; GULIED, M. H.; NASSER, M. S.; BENA, O. R, A.; ADHAM, S. Adsorption of organic pollutants by natural and modified clays: A comprehensive review. **Separation and Purification Technology**, v. 228, 115719, 2019.
- AZZOUZ, A.; KAILASA, S. K.; LEE, S. S.; et al. Review of nanomaterials as sorbents in solid-phase extraction for environmental samples. **TrAC - Trends in Analytical Chemistry**, v. 108, p. 347–369, 2018.
- BALATI, A.; SHAHBAZI, A.; AMINI, M. M.; HASHEMI, S. H. Adsorption of polycyclic aromatic hydrocarbons from wastewater by using silica-based organic–inorganic nanohybrid material. **Journal of Water Reuse and Desalination**, v.5, n.1, 2015.
- BALDAN JUNIOR, H.; DA SILVA, E.; SALTARELLI, M.; et al. Inorganic–organic hybrids based on sepiolite as efficient adsorbents of caffeine and glyphosate pollutants. **Applied Surface Science Advances**, v. 1, 100025, 2020.
- BALEK, V.; PÉREZ-RODRIGUEZ, J. PÉREZ-MAQUEDA, L.; SUBRT, J.; POYATO, J. Thermal behaviour of ground vermiculite. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v.88, 2007.
- BALTUSSEN, E.; SANDRA, P.; DAVID, F.; CRAMERS, C. Stir Bar Sorptive Extraction (SBSE), a Novel Extraction Technique for Aqueous Samples: Theory and Principles. **Journal of Microcolumn Separations**, v.11, n.10, p. 737–747, 1999.
- BALU, S.; BHUNIA, S.; GACHCHIU, R.; MUKHERJEE, J. Assessment of polycyclic aromatic hydrocarbon contamination in the Sundarbans, the world's largest tidal mangrove forest and indigenous microbial mixed biofilm-based removal of the contaminants. **Environmental Pollution**, v. 266, 115270, 2020.
- BANFORUZI, S. R.; HADJMOHAMMADI, M. R. Two-phase hollow fiber-liquid microextraction based on reverse micelle for the determination of quercetin in human plasma and vegetables samples. **Talanta**, v. 173, p. 14–21, 2017.
- BARIK, M.; DAS, C. P.; KUMAR VERMA, A.; SAHOO, S.; SAHOO, N. K. Metabolic profiling of phenol biodegradation by an indigenous *Rhodococcus pyridinivorans* strain PDB9T N-1 isolated from paper pulp wastewater. **International Biodeterioration and Biodegradation**, v. 158, p. 105168, 2021.
- BASALEH, A. A.; AL-MALACK, M. H.; SALEH, T. A. Methylene Blue removal using polyamide-vermiculite nanocomposites: Kinetics, equilibrium and

- thermodynamic study. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 7, n. 3, 2019.
- BAUER, F.; CZIHAL, S.; BERTMER, M.; et al. Water-based functionalization of mesoporous siliceous materials, Part 1: Morphology and stability of grafted 3-aminopropyltriethoxysilane. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 250, p. 221–231, 2017.
- BEE, S. L.; ABDULLAH, M. A. A.; BEE, S. T.; SIN, L. T.; RAHMAT, A. R. Polymer nanocomposites based on silylated-montmorillonite: A review. **Progress in Polymer Science**, v. 85, p. 57–82, 2018.
- BEE, S. L.; ABDULLAH, M. A. A.; MAMAT, M.; BEE, S. T.; SIN, L. T.; HUI, D.; RAHMAT, A. R. Characterization of silylated modified clay nanoparticles and its functionality in PMMA. **Composites Part B: Engineering**, v.110, p.83-95, 2017.
- BELHADRI, M. Adsorption Behavior of Cationic Dye on Bentonite Functionalized With 3-aminopropyltriethoxysilane. **Research Square**, 2021.
- BENEDETTI, B.; DI CARRO, M.; MAGI, E. Multivariate optimization of an extraction procedure based on magnetic molecular imprinted polymer for the determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in sea water. **Microchemical Journal**, v. 145, p.1199-1206, 2019.
- BERK, Z. Extraction. **Food Process Engineering and Technology**, p. 289–310, 2018.
- BERTHONNEAU, J.; HOOVER, C. G.; GRAUBY, O.; BARONNET, A.; PELLENQ, R. J. M.; ULM, F. Crystal-chemistry control of the mechanical properties of 2:1 clay minerals. **Applied Clay Science**, v. 143, p. 387–398, 2017.
- BERTUOLI, P. T.; PIAZZA, D.; SCIENZA, L. C.; ZATTERA, A. J. Preparation and characterization of montmorillonite modified with 3 aminopropyltriethoxysilane. **Applied Clay Science**, v.87, p.46-51,2014.
- BIBI, I.; ICENHOWER, J.; NIAZI, N. K.; NAZ, T.; SHAHID, M.; BASHIR, S. Clay Minerals: Structure, Chemistry, and Significance in Contaminated Environments and Geological CO₂ Sequestration. *In*: PRASAD, M. N. V.; SHIH, K. **Environmental Materials and Waste: Resource Recovery and Pollution Prevention**. Cambridge: Academic Press, 2016. p. 543-567.
- BOKHARY, A.; LEITCH, M.; LIAO, B. Q. Liquid–liquid extraction technology for resource recovery: Applications, potential, and perspectives. **Journal of Water Process Engineering**, v. 40, 101762, 2021.
- BOONSIRIWIT, A.; XIAO, Y.; KATHURIA, A.; LEE, Y. S. Effect of moisture-controlled packaging treatment with acid-modified expanded vermiculite–calcium chloride on the quality of fresh mushrooms (*Agaricus bisporus*) during

low-temperature storage. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 102, n. 7, p. 3029–3037, 2022.

- BOONTONGTO, T.; SIRIWONG, K.; BURAKHAM, R. Amine-Functionalized Metal–Organic Framework as a New Sorbent for Vortex-Assisted Dispersive Micro-Solid Phase Extraction of Phenol Residues in Water Samples Prior to HPLC Analysis: Experimental and Computational Studies. **Chromatographia**, v. 81, n. 5, p. 735–747, 2018.
- BORGES, K. B.; FIGUEIREDO, E. C.; QUEIROZ, M. E. C. Preparo de amostras para análises de compostos orgânicos. 1ª ed., **LTC**, 2015.
- BREINER, J. M.; ANDERSON, M. A.; TOM, H. W. K.; GRAHAM, R. C. Properties of surface-modified colloidal particles. **Clays and Clay Minerals**, v. 54, n. 1, p. 12–24, 2006.
- BRUICE, P. Y. Organic Chemistry. 8ª Ed. Reino Unido: Pearson, 2016.
- BURATO, J. S. S.; MEDINA, D. A. V.; DE TOFFOLI, A. L.; MACIEL, E. V. S.; LANÇAS, F. M. Recent advances and trends in miniaturized sample preparation techniques. **Journal of Separation Science**, v. 43, n. 1, p. 202–225, 2019.
- CABRERA, L.; MARTINS, M.; PRIMEL, E.; PRESTES, O.; ADAIME, M.; ZANELLA, R. Extração em fase sólida dispersiva na determinação de resíduos e contaminantes em alimentos. **Scientia Chromatographica**, v.4, n.3, p.227-240, 2012.
- CAO, X.; WANG, K.; FENG, X. Removal of phenolic contaminants from water by pervaporation. **Journal of Membrane Science**, v. 623, 119043, 2021.
- CARVALHO, W. A.; VIGNADO, C.; FONTANA, J. Ni (II) removal from aqueous effluents by silylated clays. **Journal of Hazardous Materials**, v. 153, p.1240–1247, 2008.
- CHAARI, I.; MEDHIOUB, M.; JAMOUSSE, F.; HAMZAOU, A. H. Acid-treated clay materials (Southwestern Tunisia) for removing sodium leuco-vat dye: Characterization, adsorption study and activation mechanism. **Journal of Molecular Structure**, v. 1223, 128944, 2021.
- CHEN, L.; WU, P.; CHEN, M.; LAI, X.; AHMED, Z.; ZHU, N.; DANG, Z.; BI, Y.; LIU, T. Preparation and characterization of the eco-friendly chitosan/vermiculite biocomposite with excellent removal capacity for cadmium and lead. **Applied Clay Science**, v. 159, p. 74–82, 2018.
- CHISVERT, A.; CÁRDENAS, S.; LUCENA, R. Dispersive micro-solid phase extraction. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, v.112, p. 226-233, 2019.

- CHMIELARZ, L.; KOWALCZYK, A.; MICHALIK, M.; DUDEK, B.; PIWOWARSKA, Z.; MATUSIEWICZ. Acid-activated vermiculites and phlogophites as catalysts for the DeNO_x process. **Applied Clay Science**, v.49, p.156-162, 2010.
- CHUANG, W.; GENG-SHENG, J.; LEI, P.; BAO-LIN, Z.; KE-ZHI, L.; JUN-LONG, W. Influences of surface modification of nano-silica by silane coupling agents on the thermal and frictional properties of cyanate ester resin. **Results in Physics**, v. 9, n. March, p. 886–896, 2018.
- CLYDEN, J.; GREEVES, N.; WARREN, S. Organic Chemistry. 2^a Ed. EUA: Oxford University Press, 2012.
- COELHO, A. C. V.; SANTOS, P. D. S.; SANTOS, H. D. S. Special clays: Chemically modified clays - A review. **Quimica Nova**, v. 30, n. 5, p. 1282–1294, 2007.
- COLLINS, C.H.; BRAGA, G. L.; BONATO, P. S. **Fundamentos de Cromatografia**. Campinas: Editora da UNICAMP, 2006.
- CUTIGNANO, A. Analytical Approaches for the Identification of Quorum Sensing Molecules. **Elsevier Inc.**, p.29-53, 2019.
- DA FONSECA, M. G.; AIROLDI, C. Inorganic-organic hybrids derived from the reaction of phyllosilicates with organosilanes. **Quimica Nova**, v. 26, n. 5, p. 699–707, 2003.
- DANG, C.; BANNAN, T.; SHELLEY, P.; PRIESTLEY, M.; WORRALL, S. D.; WATERS, J.; COE, H.; PERCIVAL, C. J.; TOPPING, D. The effect of structure and isomerism on the vapor pressures of organic molecules and its potential atmospheric relevance. **Aerosol Science and Technology**, v. 53, p. 1040–1055, 2019.
- DANIELS, K. D.; PARK, M.; HUANG, Z.; et al. A review of extraction methods for the analysis of pharmaceuticals in environmental waters. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, v. 50, n. 21, p. 2271–2299, 2020.
- DAVID, F.; OCHIAI, N.; SANDRA, P. Two decades of stir bar sorptive extraction: A retrospective and future outlook. **TrAC - Trends in Analytical Chemistry**, v. 112, p. 102–111, 2019.
- DE QUEIROGA, L. N. F.; SOARES, P. K.; FONSECA, M. G.; DE OLIVEIRA, F. J. V. E. Experimental design investigation for vermiculite modification: Intercalation reaction and application for dye removal. **Applied Clay Science**, v. 126, p. 113–121, 2016.
- DI GIANNI, A.; AMERIO, E.; MONTICELLI, O.; BONGIOVANNI, R. Preparation of polymer/clay mineral nanocomposites via dispersion of silylated montmorillonite in a UV curable epoxy matrix. **Applied Clay Science**, v. 42, n. 1–2, p. 116–124, 2008.

- DING, F.; GAO, M.; SHEN, T.; ZHENG, H.; XIANG, Y. Comparative study of organo-vermiculite, organo-montmorillonite and organo-silica nanosheets functionalized by an ether-spacer-containing Gemini surfactant: Congo red adsorption and wettability. **Chemical Engineering Journal**, v.348, p.388-396, 2018.
- DOLATTO, R. G.; BATISTA, L. F. A.; MESSERSCHMIDT, I.; PEREIRA, B. F.; MARTINAZZO, R.; SILVEIRA, C. A. P.; BAMBERG, A. L.; ABATE, G. Evaluation of polar phenolic compounds in water samples close to shale exploitation area: a case study. **International Journal of Environmental Science and Technology**, v.18, p.2459–2466, 2021.
- DOLATTO, R. G.; MESSERSCHMIDT, I.; FRAGA PEREIRA, B.; MARTINAZZO, R.; ABATE, G. Preconcentration of polar phenolic compounds from water samples and soil extract by liquid-phase microextraction and determination via liquid chromatography with ultraviolet detection. **Talanta**, v. 148, p. 292–300, 2016.
- DONGMO, L. M.; JIOKENG, S. L. C.; PECHEU, C. N.; WALCARIUS, A. Amino-grafting of montmorillonite improved by acid activation and application to the electroanalysis of catechol. **Applied Clay Science**, v.191, p. 1-10, 2020.
- DOS ANJOS, V. E.; ROHWEDDER, J. R.; CADORE, S.; ABATE, G.; GRASSI, M. T. Montmorillonite and vermiculite as solid phases for the preconcentration of trace elements in natural waters: Adsorption and desorption studies of As, Ba, Cu, Cd, Co, Cr, Mn, Ni, Pb, Sr, V, and Zn. **Applied Clay Science**, v. 99, p. 289–296, 2014.
- DOUFNOUNE, R.; RIAHI, F.; BOUCHAREB, S.; OURARI, A. Silanization of natural Na⁺-maghnite algerian clay pre-intercalated with a cationic alkylphosphonium salt. **Journal of Adhesion Science and Technology**, p.1–19, 2019.
- EL MOUZDAHIR, Y.; ELMCHAOURI, A.; MAHBOUB, R.; GIL, A.; KORILI, S. A. Equilibrium modeling for the adsorption of methylene blue from aqueous solutions on activated clay minerals. **Desalination**, v. 250, p. 335–338, 2010.
- EL- OUARDI, M.; LAABD, M.; OUALID, H. B.; BRAHMI, Y.; ABAAMRANE, A.; ELOUAHLI, A.; ADDI, A. A.; LAKNIFLI, A. Efficient removal of p-nitrophenol from water using montmorillonite clay: insights into the adsorption mechanism, process optimization, and regeneration. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 26, p.19615–19631, 2019.
- EL-NAGGAR, N. A.; MOAWAD, M. N.; AHMED, E. F. Toxic phenolic compounds in the Egyptian coastal waters of Alexandria: spatial distribution, source identification, and ecological risk assessment. **Water Science**, v. 36, n. 1, p. 32–40, 2022.
- EPA- United States Environmental Protection Agency, **Analytical Protocol for VX Using Gas Chromatography/Mass Spectrometry (GC/MS)**, 2016.

- ERYILMAZ, C. e GENÇ, A. Review of treatment Technologies for the removal of phenol from wastewaters. **Journal of Water Chemistry and Technology**, v. 43, p.145-154, 2021.
- ESPAÑA, V. A. A.; SARKAR, B.; BISWAS, B.; RUSMIN, R.; NAIDU, R. Environmental applications of thermally modified and acid activated clay minerals: Current status of the art. **Environmental Technology & Innovation**, v.13, p.383-397, 2019.
- FARAJI, M.; YAMINI, Y.; GHOLAMI, M. **Recent Advances and Trends in Applications of Solid-Phase Extraction Techniques in Food and Environmental Analysis**. Springer Berlin Heidelberg, 2019.
- FARAJZADEH, M. A.; MOHEBBI, A.; PAZHOHAN, A.; NEMATİ, M.; AFSHAR MOGADDAM, M. R. Air–assisted liquid–liquid microextraction; principles and applications with analytical instruments. **TrAC - Trends in Analytical Chemistry**, v. 122, 115734, 2020.
- FASCE, D. P.; DELL'ERBA, I. E.; WILLIAMS, R. J. J. Synthesis of a soluble functionalized-silica by the hydrolysis and condensation of organotrialkoxysilanes bearing (β -hydroxy) tertiary amine groups with tetraethoxysilane. **Polymer**, v. 46, n. 17, p. 6649–6656, 2005.
- FERRONE, V.; CARLUCCI, M.; ETTORE, V.; COTELLESE, R.; PALUMBO, P.; FONTANA, A.; SIANI, G.; CARLUCCI, G. Dispersive magnetic solid phase extraction exploiting magnetic graphene nanocomposite coupled with UHPLC-PDA for simultaneous determination of NSAIDs in human plasma and urine. **Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis**, v. 161, p. 280-288, 2018.
- FONSECA, C. G.; VAISS, V. S.; WYPYCH, F.; DINIZ, R.; LEITÃO, A. A. Investigation of the initial stages of the montmorillonite acid-activation process using DFT calculations. **Applied Clay Science**, v.165, p.170-178, 2018.
- FORSGREN, A. J. Wastewater Treatment: Occurrence and Fate of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) (Advances in Water and Wastewater Transport and Treatment). 1^a Ed. Nova York: CRC Press, 2015.
- FRANCHI, O.; ROSENKRANZ, F.; CHAMY, R. Key microbial populations involved in anaerobic degradation of phenol and p-cresol using different inocula. **Electronic Journal of Biotechnology**, v. 35, p. 33–38, 2018.
- FUNES, I. G. A.; PERALTA, M. E.; PETTINARI, G. R.; CARLOS, L.; PAROLO, M. E. Facile modification of montmorillonite by intercalation and grafting: The study of the binding mechanisms of a quaternary alkylammonium surfactant. **Applied Clay Science**, v. 195, 105738, 2020.

- GAFOOR, A.; DHANASEKAR; KUMAR, S.; SANKARAN; SIVARANJANI; BEGUM, S.; RAHMAN, Z. Elimination of nickel (II) ions using various natural/modified clay minerals: A review. **Materials Today: Proceedings**, v. 37, p. 2033–2040, 2021.
- GAO, G.; LI, S.; LI, S.; WANG, Y.; ZHAO, P.; ZHANG, X.; HOU, X. A combination of computational–experimental study on metal-organic frameworks MIL-53(Al) as sorbent for simultaneous determination of estrogens and glucocorticoids in water and urine samples by dispersive micro-solid-phase extraction coupled to UPLC-MS/MS. **Talanta**, v.180, p.358–367, 2018.
- GAO, J.; HUANG, C.; LIN, Y.; TONG, P.; ZHANG, L. In situ solvothermal synthesis of metal-organic framework coated fiber for highly sensitive solid-phase microextraction of polycyclic aromatic hydrocarbons. **Journal of Chromatography A**, v. 1436, p. 1–8, 2016.
- GAO, P.; HOU, L.; DENSLOW, N. D.; XIANG, P.; MA, L. Q. Human exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons: Metabolomics perspective. **Environment International**, v. 119, p. 466–477, 2018.
- GAO, W.; ZHAO, S.; WU, H.; DELIGEER, W.; ASUHA, S. Direct acid activation of kaolinite and its effects on the adsorption of methylene blue. **Applied Clay Science**, v. 126, p. 98–106, 2016.
- GAO, Y.; QIN, Y.; XIONG, F.; ZHAO, L. Determination of trace polycyclic aromatic hydrocarbons in water and milk using solid-phase extraction packed with graphene/chitosan composite aerogel prior to gas chromatography–mass spectrometry. **Journal of Separation Science**, v.43, p.3940– 3948, 2020.
- GAURAV, G. K.; MEHMOOD, T.; KUMAR, M.; CHENG, L.; SATHISHKUMAR, K.; KUMAR, A.; YADAV, D. Review on polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) migration from wastewater. **Journal of Contaminant Hydrology**, v. 236, n. August 2020, 103715, 2021.
- GHANAVATI, N.; NAZARPOUR, A.; WATTS, M. J. Status, source, ecological and health risk assessment of toxic metals and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in street dust of Abadan, Iran. **Catena**, v. 177, p. 246-256, 2019.
- GHAREHBAGHI, M.; FARAHANI, M. D.; SHEMIRANI, F. Dispersive magnetic solid phase extraction based on an ionic liquid ferrofluid. **Analytical Methods**, v.6, n.23, p. 9258–9266, 2014.
- GHORBANI, M.; AGHAMOHAMMADHASSAN, M.; CHAMSAZ, M.; AKHLAGHI, H.; PEDRAMRAD, T. Dispersive solid phase microextraction. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, v. 118, p. 793-809, 2019.
- GHORBANI, M.; AGHAMOHAMMADHASSAN, M.; GHORBANI, H.; ZABIHI, A. Trends in sorbent development for dispersive micro-solid phase extraction. **Microchemical Journal**, v. 158, 105250, 2020.

- GIL, A.; SANTAMARÍA, L.; KORILI, S. A.; VICENTE, M.A.; BARBOSA, L. V.; DE SOUZA, S. D.; MARÇAL, L.; DE FARIA, E. H.; CIUFFI, K. J. A review of organic-inorganic hybrid clay based adsorbents for contaminants removal: Synthesis, perspectives and applications. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 9, 105808, 2021.
- GITIPOUR, S.; SORIAL, G. A.; GHASEMI, S.; BAZYARI, M. Treatment technologies for PAH-contaminated sites: a critical review. **Environmental Monitoring and Assessment**, v.190, n. 546, p.1-17, 2018.
- GU, S.; KANG, X.; WANG, L.; LICHTFOUSE, E.; WANG, C. Clay mineral adsorbents for heavy metal removal from wastewater: a review. **Environmental Chemistry Letters**, v. 17, p.629-654, 2019.
- GU, S.; WANG, L.; MAO, X.; YANG, L.; WANG, C. Selective adsorption of Pb(II) from aqueous solution by triethylenetetramine-grafted polyacrylamide/vermiculite. **Materials**, v. 11, n. 4, p. 1–20, 2018.
- GUÉGAN, R. Organoclay applications and limits in the environment. **Comptes Rendus Chimie**, v.22, p.132-141, 2019.
- GWENZI, W.; MANGORI, L.; DANHA, C.; CHAUKURA, N.; DUNJANA, N.; SANGANYADO, E. Sources, behaviour, and environmental and human health risks of high-technology rare earth elements as emerging contaminants. **Science of The Total Environment**, v. 636, p.299-313, 2018.
- HADJAR, H.; HAMDİ, B.; BACHILLER-BAEZA, B.; DOÑA-RODRÍGUEZ, J. M. Efficient sorption performance of carbon-diatomaceous silica compounds towards phenol. **Surfaces and Interfaces**, v. 24, n. March, 2021.
- HALDAR, S. K. Basic mineralogy. **Introduction to Mineralogy and Petrology**, 2^a ed., Elsevier, 2020.
- HAMIDI, F.; HADJMOHAMMADI, M. R.; AGHAIE, A. B. G. Ultrasound-assisted dispersive magnetic solid phase extraction based on amino-functionalized Fe₃O₄ adsorbent for recovery of clomipramine from human plasma and its determination by high performance liquid chromatography: Optimization by experimental design. **Journal of chromatography B**, v. 1063, p. 18-24, 2017.
- HAN, F.; GUO, H.; HU, J.; ZHANG, J.; YING, Q.; ZHANG, H. Sources and health risks of ambient polycyclic aromatic hydrocarbons in China. **Science of the Total Environment**, v. 698, 134229, 2020.
- HASHEMI, B.; ZOHRABI, P.; SHAMSIPUR, M. Recent developments and applications of different sorbents for SPE and SPME from biological samples. **Talanta**, v. 187, p. 337–347, 2018.
- HASSAN, S. K.; MOHAMMED, A. M. F.; KHODER, M. I. Characterization and Health Risk Assessment of Human Exposure to PAHs in Dust Deposited on

- Leaves of Street Trees in Egypt. **Polycyclic Aromatic Compounds**, v. 40, n. 4, p. 1013–1027, 2020.
- HE, H.; DUCHET, J.; GALY, J.; GERARD, J. F. Grafting of swelling clay materials with 3-aminopropyltriethoxysilane. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 288, n. 1, p. 171–176, 2005.
- HE, H.; MA, L.; ZHU, J.; FROST, R. L.; THENG, B. K. G.; BERGAYA, F. Synthesis of organoclays: A critical review and some unresolved issues. **Applied Clay Science**, v. 100, p. 22–28, 2014.
- HONDA, M.; SUZUKI, N. Toxicities of polycyclic aromatic hydrocarbons for aquatic animals. **International Journal of Environmental Research and Public Health**, v. 17, n. 4, 2020.
- HOU, J.; SHI, W.; GAO, J. Investigating Adsorption of Naphthalene to Organo-Modified Montmorillonites and Influencing Factors. **Chinese Journal of Environment Science**, v.41,11, p.5133-5142 2020.
- HOUSECROFT, C. E. e CONSTABLE, E. C. Chemistry: An Introduction to Organic, Inorganic & Physical Chemistry. 3^a Ed. Nova Jersey: Prentice Hall, 2006.
- HUGGETT, J. M. Clay minerals. Reference Module in Earth Systems and Environmental Sciences, 2^o ed. **Elsevier Inc.**, 2019.
- HUSSAIN, K.; HOQUE, R. R.; BALACHANDRAN, S.; MEDHI, S.; IDRIS, M. G.; RAHMAN, M.; HUSSAIN, F. L. Monitoring and Risk Analysis of PAHs in the Environment. **Handbook of Environmental Materials Management**, p.1–35, 2018.
- ILYAS, M.; AHMAD, W.; KHAN, H. Utilization of activated carbon derived from waste plastic for decontamination of polycyclic aromatic hydrocarbons laden wastewater. **Water Science and Technology**, v. 84, n. 3, p. 609–631, 2021.
- INEA- Instituto Estadual do Ambiente. **Credenciamento de laboratório**. Disponível em: Acesso em 18 out. 2021.
- INMETRO. **Orientações sobre validação de métodos de ensaios químicos**. Disponível em: http://www.inmetro.gov.br/credenciamento/organismos/doc_organismos.asp?torganismo=calibensaio. Acesso em 18 out. 2021.
- 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. **International Journal of Analytical Chemistry**, p.1–16, 2017.
- JAAFARI, J.; GHOZIKALI, M. G.; AZARI, A.; et al. Adsorption of p-Cresol on Al₂O₃ coated multi-walled carbon nanotubes: Response surface methodology

and isotherm study. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 57, p. 396–404, 2018.

JAFARI, M. T.; REZAYAT, M. R.; MOSSADDEGH, M. Design and construction of an injection port for coupling stir-bar sorptive extraction with ion mobility spectrometry. **Talanta**, v. 178, p. 369–376, 2018.

JALALI, A. M.; AFSHAR TAROMI, F.; ATAI, M.; SOLHI, L. Effect of reaction conditions on silanisation of sepiolite nanoparticles. **Journal of Experimental Nanoscience**, v. 11, n. 15, p. 1171–1183, 2016.

JALALI, A. M.; TAROMI, F. A.; ATAI, M.; SOLHI, L. An Insight into the Silanization of Montmorillonite Nanoparticles. **Chemical Engineering Communications**, v. 204, n.2, p.176-181, 2016.

JALILI, V.; BARKHORDARI, A.; GHIASVAND, A. A comprehensive look at solid-phase microextraction technique: A review of reviews. **Microchemical Journal**, v. 152, 104319, 2019.

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

JALILI, V.; BARKHORDARI, A.; GHIASVAND, A. Solid-phase microextraction technique for sampling and preconcentration of polycyclic aromatic hydrocarbons: A review. **Microchemical Journal**, v. 157, 104967, 2020.

JARDIM, I. Extração em Fase Sólida: Fundamentos Teóricos e Novas Estratégias para Preparação de Fases Sólidas. **Scientia Chromatographica**, v.2, n. 1, p. 13-25, 2010.

JIA, S.; FAN, M. Silanization of heat-treated halloysite nanotubes using γ -aminopropyltriethoxysilane. **Applied Clay Science**, v. 180, 105204, 2019.

JING, W.; ZHOU, Y.; WANG, J.; NI, M.; BI, W.; CHEN, D. D. Y. Dispersive Magnetic Solid Phase Extraction Coupled to Direct Analysis in Real Time Mass Spectrometry for High Throughput Analysis of Trace Environmental Contaminants. **Analytical Chemistry**, v. 91, n.17, p. 11240-11246, 2019.

KHALIFA, A. Z.; CIZER, Ö.; PONTIKES, Y.; ANDREW, H.; PASCALINE, P.; BERNAL, S. A.; MARSH, A.T.M. Advances in alkali-activation of clay minerals. **Cement and Concrete Research**, v. 132, n. October 2019, 106050, 2020.

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

KLEMZ, A. C.; WESCHENFELDER, S. E.; NETO, S. L. C.; DAMAS, M. S. P.; VIVIANI, J. C. T.; MAZUR, L. P.; MARINHO, B. A.; PEREIRA, L. S.; SILVA, A.; VALLE, J. A. B.; SOUZA, A. A. U.; SOUZA, S. M. A. G. U. Oilfield

produced water treatment by liquid-liquid extraction: A review. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 199, 2021.

KNOLL, S.; RÖSCH, T.; HUHN, C. Trends in sample preparation and separation methods for the analysis of very polar and ionic compounds in environmental water and biota samples. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 412, n. 24, p. 6149–6165, 2020.

KOOLI, F.; LIU, Y.; AL-FAZE, R.; SUHAIMI, A. Effect of acid activation of Saudi local clay mineral on removal properties of basic blue 41 from an aqueous solution. **Applied Clay Science**, v. 116, p. 23–30, 2015.

KOSTENKO, L. S.; TOMASHCHUK, I. I.; KOVALCHUK, T. V.; ZAPOROZHETS, O. A. Bentonites with grafted aminogroups: Synthesis, protolytic properties and assessing Cu(II), Cd(II) and Pb(II) adsorption capacity. **Applied Clay Science**, v. 172, p. 49–56, 2019.

KOTAL, M.; BHOWMICK, A. K. Progress in Polymer Science Polymer nanocomposites from modified clays: Recent advances and challenges. **Progress in Polymer Science**, v. 51, p. 127–187, 2015.

KRAWCZYK-CODA, M.; GALINSKI, M.; PIETROWSKI, M.; STANISZ, E. Application of MgF₂ as a new sorbent for preconcentration and isolation of sulphur in food samples before the determination by molecular absorption spectrometry. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, 106547, 2022.

KUPKOVÁ, J.; HONĚK, D.; VALLOVÁ, S.; VALÁŠKOVÁ, M. Characterization of two low-charge vermiculites after hydrochloric acid treatment. **Acta Geodynamica et Geomaterialia**, v. 12, n. 3, p. 299–306, 2015.

KYLE, P. B. Toxicology: GCMS. **Mass Spectrometry for the Clinical Laboratory**, p. 131–163, 2017.

LASHGARI, M.; SINGH, V.; PAWLISZYN, J. A critical review on regulatory sample preparation methods: Validating solid-phase microextraction techniques. **TrAC - Trends in Analytical Chemistry**, v. 119, p. 115618, 2019.

LAZARATOU, C. V.; VAYENAS, D. V.; PAPOULIS, D. The role of clays, clay minerals and clay-based materials for nitrate removal from water systems: A review. **Applied Clay Science**, v. 185, 105377, 2020.

LEMO, V. A.; TEIXEIRA, L. S. G.; BEZERRA, M. DE A.; COSTA, A. C. S.; CASTRO, J. T.; CARDOSO, L. A. M.; JESUS, D. S.; SANTOS, E. S.; BALIZA, P. X.; SANTOS, L. N. New Materials for Solid-Phase Extraction of Trace Elements. **Applied Spectroscopy Reviews**, v. 43, n. 4, p. 303–334, 2008.

- LI, H.; MENG, F.; DUAN, W.; LIN, Y.; ZHENG, Y. Biodegradation of phenol in saline or hypersaline environments by bacteria: A review. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 184, 109658, 2019.
- LI, H.; MENG, F.; DUAN, W.; LIN, Y.; ZHENG, Y. Biodegradation of phenol in saline or hypersaline environments by bacteria: A review. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 184, 109658, 2019.
- LI, N.; CHENG, W.; PAN, Y. Adsorption of Naphthalene on Modified Zeolite. **Journal of Environmental Protection** v.8, 4, 2017.
- LI, Y.; JIANG, L.; WANG, R.; WU, P.; LIU, J.; YANG, S.; LIANG, J.; LU, G.; ZHU, N. Kinetics and mechanisms of phenolic compounds by Ferrate(VI) assisted with density functional theory. **Journal of Hazardous Materials**, v. 415, 125563, 2021.
- LIU, D.; DENG, S.; VAKILI, M.; DU, R.; TAO, L.; SUN, J.; WANG, B.; HUANG, J.; WANG, Y.; YU, G. Fast and high adsorption of Ni(II) on vermiculite-based nanoscale hydrated zirconium oxides. **Chemical Engineering Journal**, v. 360, p. 1150–1157, 2019.
- LIU, Y.; LIU, Z.; XU, Z.; LI, G. Stir Bar Sorptive Extraction Technology. **Progress in Chemistry**, v. 32, p.1334-1343, 2022.
- MA, J.; LIU, L.; WANG, X.; CHEN, L.; LIN, J.; ZHAO, R. Development of dispersive solid-phase extraction with polyphenylene conjugated microporous polymers for sensitive determination of phenoxycarboxylic acids in environmental water samples. **Journal of Hazardous Materials**, v. 381, p. 433-439, 2019.
- MA, L.; SU, X.; XI, Y.; et al. The structural change of vermiculite during dehydration processes: A real-time in-situ XRD method. **Applied Clay Science**, v. 183, 105332, 2019.
- MADEJOVÁ, J.; GATES, W. P.; PETIT, S. IR Spectra of Clay Minerals. In: GATES, W. P.; KLOPROGGE, J. T.; MADEJOVÁ, J.; BERGAYA, F. **Developments in Clay Science**. Elsevier, 1^a ed., v.8, p.107-149, 2017.
- MÁKOVÁ, V.; HOLUBOVÁ, B.; KRABICOVÁ, I.; KULHÁNKOVÁ, J.; ŘEZANKA, M. Hybrid organosilane fibrous materials and their contribution to modern science. **Polymer**, v. 228, 2021.
- MANA, S. C. A.; HANAFIAH, M. M.; CHOWDHURY, A. J. K. Environmental characteristics of clay and clay-based minerals. **Geology, Ecology, and Landscapes**, v. 1, n. 3, p. 155–161, 2017.
- MAO, S.; GAO, M. Functional organoclays for removal of heavy metal ions from water: A review. **Journal of Molecular Liquids**, v. 334, p. 116143, 2021.

MAQUEDA, C.; PEREZ-RODRIGUEZ, J. L.; ŠUBRT, J.; MURFA, N. Study of ground and unground leached vermiculite. **Applied Clay Science**, v. 44, n. 1–2, p. 178–184, 2009.

MATEOS, R.; VERA-LÓPEZ, S.; SAZ, M.; DÍEZ-PASCUAL, A. M.; ANDRÉS, M. P. Graphene/sepiolite mixtures as dispersive solid-phase extraction sorbents for the analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in wastewater using surfactant aqueous solutions for desorption. **Journal of Chromatography A**, v.1596, p. 30-40, 2019.

MBOKANA, J. G. Y.; DEDZO, G. K.; NGAMENI, E. Grafting of organophilic silane in the interlayer space of acid-treated smectite: Application to the direct electrochemical detection of glyphosate. **Applied Clay Science**, v. 188, 105513, 2020.

MEENA, J.; JASSAL, P. S. Cresol and its derivative organic pollutant removal from waste water by adsorption the magnetite-chitosan nanoparticle. **International Journal of Chemical Studies**, v.5, 3, p.850-854, 2017.

MERCIER, L.; DETELLIER, C. Preparation, Characterization, and Applications as Heavy Metals Sorbents of Covalently Grafted Thiol Functionalities on the Interlamellar Surface of Montmorillonite. **Environmental Science and Technology**, v. 29, n. 5, p. 1318–1323, 1995.

MEZA-ESCALANTE, E. R.; LEPE-MARTINIÉ, L.; DÍAZ-QUIROZ, C.; PALACIOS, D. S.; ÁLVAREZ-VALENCIA, L. H.; RENTERÍA-MEXÍA, A.; GORTÁRES-MOROYOQUI, P.; ULLOA-MERCADO, G. Capacity of Marine Microalga *Tetraselmis suecica* to Biodegrade Phenols in Aqueous Media. **Sustainability (Switzerland)**, v. 14, n. 11, p. 1–10, 2022.

MME (Ministério de Minas e Energia) Boletim do setor mineral 2013 - 2020, 2020. Disponível em: <https://www.gov.br/mme/pt-br/assuntos/secretarias/geologiamineracao-e-transformacao-mineral/publicacoes-1/boletim-do-setor-mineral/boletim-do-setor-mineral-2013-outubro-2020-dados-atualizados-ate-setembro-de-2020.pdf>. Acesso em: 22 set. 2022.

MO, Z.; PANG, Y.; YU, L.; SHEN, X. Membrane-protected covalent organic framework fiber for direct immersion solid-phase microextraction of 17β-estradiol in milk. **Food Chemistry**, v. 359, 129816, p. 129816, 2021.

MOHEBBI, A.; YARIPOUR, S.; FARAJZADEH, M. A.; AFSHAR MOGADDAM, M. R. Combination of dispersive solid phase extraction and deep eutectic solvent-based air-assisted liquid-liquid microextraction followed by gas chromatography-mass spectrometry as an efficient analytical method for the quantification of some tricyclic antidepressant drugs in biological fluids. **Journal of Chromatography A**, v.1571, pag. 84-93, 2018.

MOJIRI, A.; ZHOU, J. L.; OHASHI, A.; OZAKI, N.; KINDAICHI, T. Comprehensive review of polycyclic aromatic hydrocarbons in water sources, their effects and treatments. **Science of the Total Environment**, v. 696, 133971, 2019.

- MOLLAHOSSEINI, A.; RASTEGARI, M.; HATEFI, N. Electrospun Polyacrylonitrile as a New Coating for Mechanical Stir Bar Sorptive Extraction of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons from Water Samples. **Chromatographia**, v.83, p.549-558, 2020.
- MONTAGNER, C. C.; VIDAL, C.; ACAYABA, R. D. Contaminantes emergentes em matrizes aquáticas do Brasil: Cenário atual e aspectos analíticos, ecotoxicológicos e regulatórios. **Química Nova**, v. 40, n. 9, p. 1094–1110, 2017.
- MOORE D.; REYNOLDS J. X-ray diffraction and the identification and analysis of clay minerals. 2^a Ed. Oxford university press, 1997.
- MOYAKAO, K.; SANTALADCHAITAKIT, Y.; SRIJARANAI, S.; VICHAPONG, J. Preconcentration of Trace Neonicotinoid Insecticide Residues Using Vortex-Assisted Dispersive Micro Solid-Phase Extraction with Montmorillonite as an Efficient Sorbent. **Green Analytical Chemistry**, v.23, n.4, 2018.
- MUELLER A.; ULRICH, N.; HOLLMANN, J.; SANCHEZ, C. E. Z.; ROLLE-KAMPCZYK, U. E.; BERGEN, M. V. Characterization of a multianalyte GC-MS/MS procedure for detecting and quantifying polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and PAH derivatives from air particulate matter for an improved risk assessment. **Environmental Pollution**, v.255, p.1-12, 2019.
- NAH, H.; PARALE, V. G.; LEE, K.; CHOI, H.; KIM, T.; LIM, C.; SEO, J.; KU, Y. S.; PARK, J.; PARK, H. Silylation of sodium silicate-based silica aerogel using trimethylethoxysilane as alternative surface modification agente. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 87, p.319-330, 2018.
- NAING, N. N.; LEE, H. K. Microextraction and analysis of contaminants adsorbed on atmospheric fine particulate matter: A review. **Journal of Chromatography A**, v. 1627, 461433, 2020.
- NAS, B.; ARGUN, M. E.; DOLU, T.; ATES, H.; YEL, E.; KOYUNCU, S.; DINÇ, S.; KARA, M. Occurrence, loadings and removal of EU-priority polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in wastewater and sludge by advanced biological treatment, stabilization pond and constructed wetland. **Journal of Environmental Management**, v.268, 110560, 2020.
- NASCIMENTO, M. M.; OLÍMPIO DA ROCHA, G.; BITTENCOURT DE ANDRADE, J. Simple and effective dispersive micro-solid phase extraction procedure for simultaneous determination of polycyclic aromatic compounds in fresh and marine waters. **Talanta**, v. 204, p.776-791, 2019.
- NASIRI, M.; AHMADZADEH, H.; AMIRI, A. Sample preparation and extraction methods for pesticides in aquatic environments: A review. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, v. 123, 115772, 2020.

NAZAL, M. K.; GIJJAPU, D. R.; ABUZAID, N. Effective removal of methylated phenol and chlorinated phenol from aqueous solutions using a new activated carbon derived from Halodule uninervis waste. **Colloids and Interface Science Communications**, v. 41, 100370, 2021.

NAZAL, M. K.; RAO, D.; ABUZAID, N. The nature and kinetics of 2,4-dimethylphenol adsorption in aqueous solution on biochar derived from Sargassum boveanum macroalgae. **Journal of Water Supply: Research and Technology-Aqua**, v. 69, 5, p. 438–452, 2020.

NCUB, T.; REDDY, S. K.; SHOAIBI, A. A.; SRINIVASAKANNAM, C. Benzene, Toluene, m-Xylene Adsorption on Silica-Based Adsorbents. **Energy&fuels**, v.31, 2, 2017.

NGUYEN, V.; THI, L. P.; LE, Q. V.; SINGH, P.; RAIZADA, P.; KAJITVICHYANUKUL, P. Tailored photocatalysts and revealed reaction pathways for photodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in water, soil and other sources. **Chemosphere**, v. 260, 127529, 2020.

NI, Z.; ZHANG, C.; WANG, Z.; ZHAO, S.; FAN, X.; JIA, H. Performance and potential mechanism of transformation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) on various iron oxides. **Journal of Hazardous Materials**, v. 403, 123993, 2021.

NOGUEIRA, J. M. F. Stir bar sorptive extraction. In: IBANEZ, E.; CIFUENTES, A. **Principles, Advances and Applications**. 1^a ed. Elsevier, p. 463- 477, 2017.

OFORI, S. A. The occurrence and levels of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in African environments — a systematic review. **Environmental Science and Pollution Research**, p. 32389–32431, 2020.

OKORO, H. K.; ASAJU, R. O.; OGUNKUNLE, C. O.; BASHEERU, K. A. Sources, Fate and Degradation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Environment. **Nigerian Journal of Pharmaceutical and Applied Science Research**, v.9, n.2, p. 67-75, 2020.

OKORO, H. K.; PANDEY, S.; OGUNKUNLE, C. O.; NGILA, C. J.; ZVINOWANDA, C.; JIMOH, I.; LAWAL, I. A.; OROSUN, M. M.; ADENIYI, A. G. Nanomaterial-based biosorbents: Adsorbent for efficient removal of selected organic pollutants from industrial wastewater. **Emerging Contaminants**, v. 8, p. 46–58, 2022.

OTUNOLA, B. O.; OLOLADE, O. O. A review on the application of clay minerals as heavy metal adsorbents for remediation purposes. **Environmental Technology and Innovation**, v. 18, 100692, 2020.

OUYANG, N.; ZHANG, Y.; SHENG, H.; ZHOU, Q.; HUANG, Y.; YU, Z. Clay mineral composition of upland soils and its implication for pedogenesis and

- soil taxonomy in subtropical China. **Scientific Reports**, v. 11, n. 1, p. 1–16, 2021.
- PADILLA-ORTEGA, E.; DARDER, M.; ARANDA, P.; GOUVEIA, R. F.; LEYVA-RAMOS, R.; RUIZ-HITZKY. Ultrasound assisted preparation of chitosan–vermiculite bionanocomposite foams for cadmium uptake. **Applied Clay Science**, v. 130, p. 40–49, 2015.
- PANIGRAHY, N.; PRIYADARSHINI, A.; SAHOO, M.M.; VERMA, A.K.; DAVEREY, A.; SAHOO, N. K. A comprehensive review on eco-toxicity and biodegradation of phenolics: Recent progress and future outlook. **Environmental Technology & Innovation**, v. 27, 102423, 2022.
- PARK, S. M.; ALESSI, D. S.; BAEK, K. Selective adsorption and irreversible fixation behavior of cesium onto 2:1 layered clay mineral: A mini review. **Journal of Hazardous Materials**, v. 369, p. 569–576, 2019.
- PATEL, A. B.; SHAIKH, S.; JAIN, K. R.; DESAI, C.; MADAMWAR, D. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons: Sources, Toxicity, and Remediation Approaches. **Frontiers in Microbiology**, v. 11, 2020.
- PAULA, R. F. Vermiculita. Disponível em: <https://www.gov.br/anm/pt-br/centrais-de-conteudo/dnpm/sumarios/vermiculita-sumario-mineral-2014>. Acesso em: 22 set. 2022.
- PAZOS, M. C.; BRAVO, L. R.; RAMOS, S. E.; OSUNA, F. J.; PAVÓN, E.; ALBA, M. D. Multiple pollutants removal by functionalized heterostructures based on Na-2-Mica. **Applied Clay Science**, v. 196, 105749, 2020.
- PENA-PEREIRA, F.; BENDICHO, C.; PAVLOVIĆ, D. M.; MARTÍN- ESTEBAN, A.; DÍAZ-ALVAREZ, M.; PAN, Y.; COOPER, J.; YANG, Z.; SAFARIK, I.; POSPISKOVA, K.; SEGUNDO, M. A.; PSILLAKIS, E. Miniaturized analytical methods for determination of environmental contaminants of emerging concern – A review. **Analytica Chimica Acta**, v. 1158, 238108, 2021.
- PERALTA, M. M. C.; VIEIRA COELHO, A. C.; MACHADO DE SOUZA CARVALHO, F.; TOFFOLI, S. M. Effects of exchanged cation, acid treatment and high shear mechanical treatment on the swelling and the particle size distribution of vermiculite. **Applied Clay Science**, v. 155, p. 1–7, 2018.
- PHENOLIC COMPOUNDS SUMMARY. Disponível em: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Phenol>. Acesso em 21 maio 2011.
- PIERCE, K. M.; PARSONS, B. A.; SYNOVEC, R. E. Chapter 10 - Pixel-Level Data Analysis Methods for Comprehensive Two-Dimensional Chromatography. **Data Handling in Science and Technology**, v.29, p.427-463, 2015.

PILNAJ, D.; KURÁN, P.; ST'ASTNÝ, M.; PILAROVÁ, V.; JANOS, P.; KORMUNDA, M.; TOKARSKÝ. C18-functionalized Fe₃O₄/SiO₂ magnetic nano-sorbent for PAHs removal from water. **Environmental Technology & Innovation**, v. 24, 101905, 2021.

PRIYADARSHINI, A.; SAHOO, M. M.; RAUT, P. R.; MAHANTY, B.; SAHOO, N. K. Kinetic modelling and process engineering of phenolics microbial and enzymatic biodegradation: A current outlook and challenges. **Journal of Water Process Engineering**, v. 44, 102421, 2021.

PRIYADHARSHINI, D. S.; BAKTHAVATSALAM, A. K. Optimization of phenol degradation by the microalga *Chlorella pyrenoidosa* using Plackett-Burman Design and Response Surface Methodology. **Bioresource Technology**, v. 207, p. 150–156, 2016.

QIN, Z.; YUAN, P.; YANG, S.; LIU, D.; HE, H.; ZHU, J. Silylation of Al₁₃-intercalated montmorillonite with trimethylchlorosilane and their adsorption for Orange II. **Applied Clay Science**, v. 99, p. 229–236, 2014.

QU, X.; LIU, P.; ZHU, D. Enhanced Sorption of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons to Tetra-Alkyl Ammonium Modified Smectites via Cation- π Interactions. **Environmental Science Technology**, v.42, p.1109-1116, 2008.

QU, L.; WANG, S.; YANG, X.; SUN, C. MXene/reduced graphene oxide hydrogel film extraction combined with gas chromatography–tandem mass spectrometry for the determination of 16 polycyclic aromatic hydrocarbons in river and tap water. **Journal of Chromatography A**, v.1584, 2019.

QU, Y.; GONG, Y.; MA, J.; WEI, H.; LIU, Q.; LIU, L.; WU, H.; YANG, S.; CHEN, Y. Potential sources, influencing factors, and health risks of polycyclicaromatic hydrocarbons (PAHs) in the surface soil of urban parks in Beijing, China. **Environmental Pollution**, v.260, 114016, 2020.

QUEIROGA, L. N. F.; PEREIRA, M. B. B.; SILVA, L. S.; SILVA FILHO, E. C.; SANTOS, I. M. G.; FONSECA, M. G.; GEORGELIN, T.; JABER, M. Microwave bentonite silylation for dye removal: Influence of the solvent. **Applied Clay Science**, v. 168, p. 478–487, 2019.

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

RAJI, M.; MEKHZOUM, M. E. M.; RODRIGUE, D.; QAISS, A. EL KACEM; BOUHFD, R. Effect of silane functionalization on properties of polypropylene/clay nanocomposites. **Composites Part B: Engineering**, v. 146, p. 106–115, 2018.

Resolução CONAMA N° 454, DE 1º DE NOVEMBRO DE 2012. Estabelece as diretrizes gerais e os procedimentos referenciais para o gerenciamento do material a ser dragado em águas sob jurisdição nacional. Disponível em: <https://www.icmbio.gov.br/cepsul/images/stories/legislacao/Resolucao/>

2012/res_conama_454_2012_materialserdragadoemaguasjurisdicionaisbrasileiras.pdf. Acesso em 20 set. 2022.

Resolução CONAMA nº 237, 17 de Março de 2005. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento e as condições e padrões de lançamento de efluentes e dá outras providências. Disponível em: https://www.icmbio.gov.br/cepsul/images/stories/legislacao/Resolucao/2005/res_conama_357_2005_classificacao_corpos_agua_rtfcdaltrd_res_393_2007_397_2008_410_2009_430_2011.pdf. Acesso em 20 set. 2022.

Resolução CONAMA nº 396, 3 de Abril de 2008. Dispõe sobre a classificação e diretrizes ambientais para o enquadramento das águas subterrâneas e dá outras providências. Disponível em: <http://portalpnqa.ana.gov.br/Publicacao/RESOLU%C3%87%C3%83O%20CONAMA%20n%C2%BA%20396.pdf>. Acesso em 20 set. 2022.

Resolução CONAMA nº 420, 28 de Dezembro de 2009. Dispõe sobre critérios e valores orientadores de qualidade do solo quanto à presença de substâncias químicas no solo. Disponível em: https://cetesb.sp.gov.br/areas_contaminadas/wpcontent/uploads/sites/17/2017/09/resolucao-conama-420-2009gerenciamento-de-acrs.pdf. Acesso em 20 set. 2022.

Resolução CONAMA nº 430, 13 de Maio de 2011. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução nº 357, de 17 de março de 2005. Disponível em: <https://www.legisweb.com.br/legislacao/?id=114770>. Acesso em 20 set. 2022.

REZAEI, M.; YAMINI, Y.; FARAJI, M. Evolution of dispersive liquid-liquid microextraction method. **Journal of Chromatography**, v.1217, p.2342-2357, 2010.

RIZZO, L.; MALATO, S.; ANTAKYALI, D.; BERESTSOU, V. G.; DOLIC, M. B.; GERNJAK, W.; HEATH, E.; IVANCEV-TUMBAS, I.; KARAOLIA, P.; RIBEIRO, A. R.L.; MASCOLO, G.; McARDELL, C. S.; SCHAAR, H.; SILVA, A. M. T.; FATTA-KASSINOS, D. Consolidated vs new advanced treatment methods for the removal of contaminants of emerging concern from urban wastewater. **Science of The Total Environment**, v. 655, p.986-1008, 2019.

ROUT, P. R.; ZHANG, T. C.; BHUNIA, P.; SURAMPALLI, R.Y. Treatment technologies for emerging contaminants in wastewater treatment plants: A review. **Science of The Total Environment**, v.753, 141990, 2021.

ROZAINI, M. N. H.; SEMAIL, N. FARIHIN; SAAD, B.; et al. Molecularly imprinted silica gel incorporated with agarose polymer matrix as mixed matrix membrane for separation and preconcentration of sulfonamide antibiotics in water samples. **Talanta**, v. 199, p. 522–531, 2019.

- RUTKOWSKA, M.; PŁOTKA-WASYLKA, J.; SAJID, M.; ANDRUCH, V. Liquid-phase microextraction: A review of reviews. **Microchemical Journal**, v. 149, 103989, 2019.
- SAID, K. A. M.; ISMAIL, A. F.; ABDUL KARIM, Z.; ABDULLAH, M. S.; HAFEEZ, A. A review of technologies for the phenolic compounds recovery and phenol removal from wastewater. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 151, p. 257–289, 2021.
- SAJID, M. Porous membrane protected micro-solid-phase extraction: A review of features, advancements and applications. **Analytica Chimica Acta**, v. 965, p. 36–53, 2017.
- SAJID, M.; NAZAL, M. K.; IHSANULLAH, I. Novel materials for dispersive (micro) solid-phase extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons in environmental water samples: A review. **Analytica Chimica Acta**, v. 1141, p. 246-262, 2021.
- SAJID, M.; PŁOTKA-WASYLKA, J. Combined extraction and microextraction techniques: Recent trends and future perspectives. **TrAC - Trends in Analytical Chemistry**, v. 103, p. 74–86, 2018.
- SAKSHI; HARITASH, A. K. A comprehensive review of metabolic and genomic aspects of PAH-degradation. **Archives of Microbiology**, v. 202, n. 8, p. 2033–2058, 2020.
- SANTOS, S. S. G.; PEREIRA, M. B. B.; ALMEIDA, R. K. S.; SOUZA, A. G.; FONSECA, M. G.; JABER, M. Silylation of leached-vermiculites following reaction with imidazole and copper sorption behavior. **Journal of Hazardous Materials**, v. 306, p. 406–418, 2016.
- SANTOS, S. S. G.; SILVA, H. R. M.; DE SOUZA, A. G.; et al. Acid-leached mixed vermiculites obtained by treatment with nitric acid. **Applied Clay Science**, v. 104, p. 286–294, 2015.
- SANTOS, S. S. G.; SILVA, H. R. M.; SOUZA, A. G.; ALVEZ, A. P. M; SILVA FILHO, E. C.; FONSECA, M.G. Acid-leached mixed vermiculites obtained by treatment with nitric acid. **Applied Clay Science**, v.104, p.286-294, 2015.
- SANZ, J.; MASSIOT, D. Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy. Handbook of clay Science. In: BERGAYA, F.; LAGALY, G. **Handbook of Clay Science**, 2° ed. Elsevier Ltd., v. 5, p. 233-274, 2013.
- SARAVANAN, A.; KUMAR, P. S.; VO, D. V. N.; et al. Photocatalysis for removal of environmental pollutants and fuel production: a review. **Environmental Chemistry Letters**, v. 19, p. 441–463, 2021.
- SARKAR, B.; RUSMIN, R.; UGOCHUKWU, U. C.; MUKHOPADHYAY, R.; MANJIAH, K. M. Modified clay minerals for environmental applications. In:

- MERCURIO, M.; SARKAR, B.; LANGELLA, A. **Modified Clay and Zeolite Nanocomposite Materials**, Elsevier Inc., p. 113-127, 2019.
- SAS, O. G.; CASTRO, M.; DOMÍNGUEZ, Á.; GONZÁLEZ, B. Removing phenolic pollutants using Deep Eutectic Solvents. **Separation and Purification Technology**, v. 227, 115703, 2019.
- SENGAR, M. S.; SAXENA, S. Allium based green route synthesized silver nanoparticles for removal of polycyclic aromatic hydrocarbons, **Asian Journal of Green Chemistry**, v. 5, p. 206–218, 2021.
- SEYEDI, Z.; AMOOEY, A. A.; AMOUEI, A.; TASHAKKORIAN, H. Pentachlorophenol removal from aqueous solutions using Montmorillonite modified by Silane & Imidazole: Kinetic and isotherm study. **Journal of Environment Health Science and engineering**, v. 17, n. 989-999, 2019.
- SHAHHOSEINI, F.; AZIZI, A.; EGLI, S. N.; BOTTARO, C. S. Single-use porous thin film extraction with gas chromatography atmospheric pressure chemical ionization tandem mass spectrometry for high-throughput analysis of 16 PAHs. **Talanta**, v.207, 120320, 2020.
- SHI, Z.; JIANG, J.; PANG, W.; MA, H.; CHU X.; ZHOU, C.; ZHANG, H. Dispersive micro-solid phase extraction using cotton based carbon fiber sorbent for the determination of three polycyclic aromatic hydrocarbons in tea infusion by gas chromatography-quadrupole mass spectrometry. **Microchemical Journal**, v.151, 104209, 2019.
- SILVA, M.M.F.; SANTOS, S.S.; FONSECA M.G.; SOUSA, K.S.; ESPÍNOLA, J.G.P.; SILVA E. C. F. Synthesis and characterization of a silylated Brazilian clay mineral surface. **Chemical Papers**, v 68, p. 950–958, 2013.
- SIVAKUMAR, P.; DU, S. M.; SELTER, M.; DAYE, J.; CHO, J. Improved adhesion of polyurethane-based nanocomposite coatings to tin surface through silane coupling agents. **International Journal of Adhesion and Adhesives**, v. 110, 102948, 2021.
- SMITH, K.; EL-HITI, G. A. Development of Efficient and Selective Processes for the Synthesis of Commercially Important Chlorinated Phenols. **Organics**, v. 2, p.142-160, 2021.
- SOBIESIAK, M. Chemical Structure of Phenols and Its Consequence for Sorption Processes. Phenolic Compounds: Natural Sources, Importance and Applications. 1ª Ed. Reino Unido: InTechOpen, 2017.
- SOLOMONS, T. W. G. Química Orgânica - Vol. 1. 12ª Ed. Brasil: LTC, 2018.
- SOUSA, H.; SOUSA, C. A.; SIMOES, L. C.; SIMOES, M. Microalgal-based removal of contaminants of emerging concern. **Journal of Hazardous Materials**, v.423, 127153, 2022.

- STAWINSKI, W.; FREITAS, O.; CHMIELARZ, L.; WEGRZYN, A.; KOMEDERA, K.; BLACHOWSKI, A.; FIGUEIREDO, S. The influence of acid treatments over vermiculite based material as adsorbent for cationic textile dyestuffs. **Chemosphere**, v.153, p.115-129, 2016.
- SU, L.; TAO, Q.; HE, H.; ZHU, J.; YUAN, P.; ZHU, R. Silylation of montmorillonite surfaces: Dependence on solvent nature. **Journal of Colloid and Interface Science**, v.391, p.16–20, 2013.
- SU, X.; MA, L.; WEI, J.; ZHU, R. Structure and thermal stability of organo-vermiculite. **Applied Clay Science**, v. 132–133, p. 261–266, 2016.
- SU, Y.; XIA, S.; WANG, R.; XIAO, L. Phytohormonal quantification based on biological principles. **Hormone Metabolism and Signaling in Plants**, 1^a ed., p.431-470, Academic Press, 2017.
- SUN, J.; MU, Q.; KIMURA, H.; MURUGADOSS, V.; HE, M.; DU, W.; HOU, C. Oxidative degradation of phenols and substituted phenols in the water and atmosphere: a review. **Advanced Composites and Hybrid Materials**, v. 5, p.627–640, 2022.
- SURKATTI, R. e AL-ZUHAIR, S. Microalgae cultivation for phenolic compounds removal. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 25, p.33936–33956, 2018.
- SYRMANOVA, K. K.; SULEIMENOVA, M. T.; KOVALEVA, A. Y.; BOTABAYEV, N. Y.; KALDYBEKOVA, Z. B. Vermiculite absorption capacity increasing by acid activation. **Oriental Journal of Chemistry**, v. 33, n. 1, p. 509–513, 2017.
- TANG, S.; YAO, Y.; CHEN, T.; et al. Recent advances in the application of layered double hydroxides in analytical chemistry: A review. **Analytica Chimica Acta**, v. 1103, p. 32–48, 2020.
- TAO, Q.; FANG, Y.; LI, T.; et al. Silylation of saponite with 3-aminopropyltriethoxysilane. **Applied Clay Science**, v. 132–133, p. 133–139, 2016.
- TERCHI, S.; BOUGHERARA, H.; HAMRIT, S. Modification of the Thermally Exfoliated Vermiculite by Sonication and Grafting Methods. **Journal of New Technology and Materials**, v. 6, n. 2, p. 72–80, 2016.
- THENG, B. K. G. Clay mineral catalysis of organic reactions. 1^a ed. Nova York: CRC Press, 2020.
- THIEBAULT, T.; BRENDLÉ, J.; AUGÉ, G.; LIMOUSY, L. Cleaner Synthesis of Silylated Clay Minerals for the Durable Recovery of Ions (Co^{2+} and Sr^{2+}) from Aqueous Solutions. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 59, n. 5, p. 2104–2112, 2020.

- TIAN, H.; XU, X.; QU, J.; et al. Biodegradation of phenolic compounds in high saline wastewater by biofilms adhering on aerated membranes. **Journal of Hazardous Materials**, v. 392, 122463, 2020.
- TOFFOLI, A. L.; LANÇAS, F. M. Recentes avanços da microextração em fase sólida no tubo (in-tube SPME) e sua aplicação em análises ambientais e alimentícias. **Scientia Chromatographica**, v. 7, p. 297–315, 2015.
- TRAN, L.; WU, P.; ZHU, Y.; YANG, L.; ZHU, N. Highly enhanced adsorption for the removal of Hg(II) from aqueous solution by Mercaptoethylamine/Mercaptopropyltrimethoxysilane functionalized vermiculites. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 445, p. 348–356, 2015.
- TRUJILLO-RODRÍGUEZ, M. J.; PACHECO-FERNÁNDEZ, I.; TAIMAMANCERA, I.; DÍAZ, J. H. A.; PINO, V. Evolution and current advances in sorbent-based microextraction configurations. **Journal of Chromatography A**, v. 1634, 2020.
- URKUDE, R.; DHURVEY, V.; KOCHHAR, S. Pesticide Residues in Beverages. **Quality Control in the Beverage Industry**, v.17, p.529–560, 2019.
- UYGUN, H. D. E.; ANTEP, M.; DEMIR, M. N.; MERDIVAN, M. Dispersive micro-solid-phase extraction using chitosan/ polymethacrylate/clay bionanocomposite followed by UV–Vis spectrophotometry for determination of zinc. **Chemical Papers**, v.74, p.3399–3408, 2020.
- VALÁSKOVÁ, M.; KUPKOVÁ, J.; MARTYNKOVÁ, G. S.; SEIDLEROVÁ, J.; TOMÁSEK, V.; RITZ, M.; KOČI, K.; KLEMM, V.; RAFAJA, D. Comparable study of vermiculites from four commercial deposits prepared with fixed ceria nanoparticles. **Applied Clay Science**, v. 151, p. 164-174, 2018.
- VALKOV, M.; SIMHA, G. Vermiculite: Structural Properties and Examples of the Use. **Clay Minerals in Nature - Their Characterization, Modification and Application**, 2012.
- VARADWAJ, G. B. B.; PARIDA, K.; NYAMORI, V. O. Transforming inorganic layered montmorillonite into inorganic–organic hybrid materials for various applications: a brief overview. **Inorganic Chemistry Frontiers**, v.3, n.9, p.1100–1111, 2016.
- VASUDEVAN, V.; GAYATHRI, K. V.; KRISHNAN, M. E. G. Bioremediation of a pentacyclic PAH, Dibenzo(a,h)Anthracene- A long road to trip with bacteria, fungi, autotrophic eukaryotes and surprises. **Chemosphere**, v. 202, p.387-399, 2018.
- VRSALJKO, D.; HARAMIJA, V.; HADZI-SKERLEV, A. Determination of phenol, m-cresol and o-cresol in transformer oil by HPLC method. **Electric Power Systems Research**, v.93, p.24-31, 2012.
- WAHIB, S. M. A.; IBRAHIM, W. A. W.; SANAGI, M. M.; KAMBOH, M. A.; KEYON, A. S. A. Magnetic sporopollenin-cyanopropyltriethoxysilane-dispersivemicro-

solid phase extraction coupled with high performance liquid chromatography for the determination of selected non-steroidal anti-inflammatory drugs in water samples. **Journal of Chromatography A**, v.1532, p.50-57, 2018.

WAMBA, A. G. N.; KOFA, G. P.; KOUNGOU, S. N.; et al. Grafting of Amine functional group on silicate based material as adsorbent for water purification: A short review. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 6, n. 2, p. 3192–3203, 2018.

WANDERLEY, A. **Vermiculitas Reestruturadas por Tratamento Ácido como Suportes para Silanos, Aminas Alifáticas e Aromáticas para Fins Adsorptivos**. 2009. 140f. Tese de doutorado em Química, Centro de Ciências Exatas e da Natureza da Universidade Federal da Paraíba, UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA, João Pessoa, 2009.

WANG, Q.; CHU, L.; PENG, F.; LI, J.; CHEN, H.; JIN, L. Contribution of aquatic products consumption to total human exposure to PAHs in Eastern China: The source matters. **Environmental Pollution**, v. 266, 115339, 2020.

WEGRZYN, A.; STAWINSKI, W.; FREITAS, O.; KOMEDERA, K.; BLACHOWSKI, A.; JECZMIONEK, L.; DANKO, T.; MORDASKI, G.; FIGUEIREDO, S. Study of adsorptive materials obtained by wet fine milling and acid activation of vermiculite. **Applied Clay Science**, v.155, p.37-49, 2018.

WEI, H.; XIA, J.; ZHOU, W.; et al. Adhesion and cohesion of epoxy-based industrial composite coatings. **Composites Part B: Engineering**, v. 193, 108035, 2020.

WEN, Y. Recent advances in solid-phase extraction techniques with nanomaterials. In: HUSSAIN, C. M. **Handbook of Nanomaterials in Analytical Chemistry**, Elsevier Inc., 2020.

WU, B. Human health hazards of wastewater. **Elsevier Inc.**, 2019.

WYPYCH, F.; BERGAYA, F.; SCHOONHEYDT, R. A. From polymers to clay polymer nanocomposites. **Developments in Clay Science**, v. 9, p. 331–359, 2018.

XIA, L.; LIU, L.; DOU, Y.; GUO, L.; LI, G.; SUN, Z.; YOU, J. A stable mesoporous metal-organic framework as highly efficient sorbent of dispersive micro solid-phase extraction for the determination of polycyclic aromatic hydrocarbons by HPLC. **Journal of separation science**, v. 41, p.4331-4339, 2018.

XIAN, Y.; WU, Y.; DONG, H.; GUO, X.; WANG, B.; WANG, L. Dispersive micro solid phase extraction (DMSPE) using polymer anion exchange (PAX) as the sorbent followed by UPLC–MS/MS for the rapid determination of four bisphenols in commercial edible oils. **Journal of Chromatography A**, v. 1517, p.35–43, 2017.

- XU, Q.; QIAO, K.; YAN, C.; LIU, Z.; LU, R.; ZHOU, W. Dispersive micro-solid phase extraction based on a graphene/polydopamine composite for the detection of pyrethroids in water samples. **Analytical Methods**, v. 24, 2020.
- YADAV, G.; AHMARUZZAMAN, M. New generation advanced nanomaterials for photocatalytic abatement of phenolic compounds. **Chemosphere**, v. 304, 135297, 2022.
- YAN, J.; KIM, M.; HABERL, M.; KWOK, H.; BRUNSWICK, P.; MACLNNIS, C.; AGGELEN, G. V.; SHANG, D. Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in surface water using simplified liquid–liquid micro-extraction and pseudo-MRM GC/MS/MS. **Analytical Methods**, v.10, p.405-416, 2018.
- YANG, B.; CUI, T.; ZHOU, Y. Preparation of an extra-large pore titanosilicate with 14 × 12-ring channels and its catalytic performance in epoxidation. **Journal of Porous Materials**, v. 28, n. 1, p. 171–181, 2021.
- YAZDANPANA, M.; NOJAVAN, S. Cyclodextrin-starch hard gel as an efficient green sorbent for dispersive micro solid-phase extraction of eight polycyclic aromatic hydrocarbons from environmental water samples. **Microchemical Journal**, v.168, 106509, 2021.
- YU, J.; ZHU, S.; PANG, L.; CHEN, P.; ZHU, G. T. Porphyrin-based magnetic nanocomposites for efficient extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons from water samples. **Journal of Chromatography A**, v. 1540, p. 1-10, 2018.
- YU, X.; WEI, C.; KE, L.; WU, H.; CHAI, X.; HU, Y. Preparation of trimethylchlorosilane-modified acid vermiculites for removing diethyl phthalate from water. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 369, p.344-351, 2012.
- YU, Z.; LIN, Q.; GU, Y.; DU, F.; WANG, X.; SHI, F.; KE, C.; XIANG, M.; YU, Y. Bioaccumulation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in wild marine fish from the coastal waters of the northern South China Sea: Risk assessment for human health. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 180, p.742–748, 2019.
- ZAHARIA, A.; PERRIN, F. X.; TEODORESCU, M.; et al. New organophilic kaolin clays based on single-point grafted 3-aminopropyl dimethylethoxysilane. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 17, n. 38, p. 24908–24916, 2015.
- ZARABI, S.; HEYDARI, R.; MOHAMMADI, S. Z. Dispersive micro-solid phase extraction in micro-channel. **Microchemical Journal**, v.170, 106676, 2021.
- ZHANG, L.; QIU, X.; HUANG, L.; XU, J.; WANG, W.; LI, Z.; XU, P.; TANG, H. Microbial degradation of multiple PAHs by a microbial consortium and its application on contaminated wastewater. **Journal of Hazardous Materials**, v. 419, 126524, 2021.

- ZHANG, L.; YANG, L.; ZHOU, Q.; ZHANG, X.; XING, W.; WEI, Y.; HU, M.; ZHAO, L.; TORIBA, A.; HAYAKAWA, K; TANG, N. Size distribution of particulate polycyclic aromatic hydrocarbons in fresh combustion smoke and ambient air: A review. **Journal of Environmental Sciences (China)**, v. 88, p. 370–384, 2020.
- ZHANG, W.; QIAN, L.; OUYANG, D.; CHEN, Y.; HAN, L.; CHEN, M. Effective removal of Cr (VI) by attapulgite-supported nanoscale zero-valent iron from aqueous solution : Enhanced adsorption and crystallization. **Chemosphere**, v. 221, p. 683–692, 2019.
- ZHANG, X.; PANG, Y.; LI, H.; CHANG, Q.; ZHANG, S.; WANG, C.; WANG, Z. Microextração de fase sólida de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos de amostras de água por uma fibra revestida com nitreto de carbono grafítico modificado de estrutura orgânica covalente. **Journal of Chromatography A**, v.1628, 461428, 2020.
- ZHANG, Y.; ZHAO, Y.; MUHAMMAD, N.; YE, M.; ZHU, Y. Ultrasound-assisted synthesis of clover-shaped nano-titania functionalized covalent organic frameworks for the dispersive solid phase extraction of N-nitrosamines in drinking water. **Journal of Chromatography A**, v. 1618, 2020.
- ZHAO, C.; XU, J.; SHANG, D.; ZHANG, Y.; ZHANG, J.; XIE, H.; KONG, Q.; WANG, Q. Application of constructed wetlands in the PAH remediation of surface water: A review. **Science of the Total Environment**, v. 780, 146605, 2021.
- ZHAO, T.; GAO, Y.; YU, T.; et al. Biodegradation of phenol by a highly tolerant strain *Rhodococcus ruber* C1: Biochemical characterization and comparative genome analysis. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 208, 111709, 2021.
- ZHU, R.; CHEN, Q.; ZHOU, Q.; XI, Y.; ZHU, J.; HE, H. Adsorbents based on montmorillonite for contaminant removal from water: A review. **Applied Clay Science**, v. 123, p. 239–258, 2016.
- ZULOAGA, O.; ETXEBARRIA, N.; GONZÁLEZ-GAYA, B.; OLIVARES, M.; PRIETO, A.; USOBIAGA, A. Stir-bar sorptive extraction. In: POOLE, C. F. **Solid-phase extraction**, Elsevier p.493–530, 2020.