

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

MORGANA DE SOUZA CAMARGO

CARVÃO ATIVADO COMO FASE SORTIVA PARA CONTAMINANTES  
EMERGENTES EM DISPOSITIVOS  $\alpha$ -DGT

CURITIBA

2025

MORGANA DE SOUZA CAMARGO

CARVÃO ATIVADO COMO FASE SORTIVA PARA CONTAMINANTES  
EMERGENTES EM DISPOSITIVOS  $\alpha$ -DGT

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

Orientador: Prof. Dr. Marco Tadeu Grassi

CURITIBA

2025

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

Camargo, Morgana de Souza  
Carvão ativado como fase sortiva para contaminantes emergentes em dispositivos o-DGT / Morgana de Souza Camargo. – Curitiba, 2025.  
1 recurso on-line : PDF.

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

Orientador: Marco Tadeu Grassi

1. Dispositivos de amostragem passiva. 2. Carvão ativado. 3. Contaminantes emergentes na água. I. Universidade Federal do Paraná. II. Programa de Pós-Graduação em Química. III. Grassi, Marco Tadeu. IV. Título.

Bibliotecário: Elias Barbosa da Silva CRB-9/1894



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

## TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação QUÍMICA da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da tese de Doutorado de MORGANA DE SOUZA CAMARGO, intitulada: **Carvão Ativado como Fase Sorbiva para Contaminantes Emergentes em Dispositivos o-DGT**, sob orientação do Prof. Dr. MARCO TADEU GRASSI, 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 doutora 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, 26 de Fevereiro de 2025.

Assinatura Eletrônica  
31/03/2025 20:00:12.0  
MARCO TADEU GRASSI  
Presidente da Banca Examinadora

Assinatura Eletrônica  
01/04/2025 09:09:33.0  
VANESSA EGÉA DOS ANJOS  
Avaliador Externo (UNIVERSIDADE ESTADUAL DE PONTA GROSSA)

Assinatura Eletrônica  
02/04/2025 13:56:03.0  
AMAURI ANTONIO MENEGÁRIO  
Avaliador Externo (UNIVERSIDADE EST. PAULISTA JÚLIO DE  
MESQUITA FILHO/RIO CLARO)

Assinatura Eletrônica  
01/04/2025 08:21:33.0  
PATRICIO GUILLERMO PERALTA ZAMORA  
Avaliador Interno (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

## AGRADECIMENTOS

Primeiramente, gostaria de agradecer à minha filha, Vitória, que foi meu combustível diário ao longo dessa jornada no doutorado. Sua presença me dá forças para superar qualquer obstáculo. Que você sempre saiba o quanto é amada e admirada.

Agradeço à minha família, que sempre esteve ao meu lado durante esta jornada, pelos ensinamentos e por acreditarem em mim, mesmo nos momentos mais desafiadores.

Agradeço ao meu orientador, Prof. Dr. Marco Tadeu Grassi, por me ceder a oportunidade de desenvolver essa pesquisa no âmbito do Grupo de Química Ambiental e por todos os ensinamentos ao longo desses anos, inclusive os provenientes das broncas, pois com isso posso afirmar que cresci muito, não só profissionalmente, mas pessoalmente também.

Aos professores que, juntamente com meu orientador, compuseram a banca de qualificação: prof. Dr. Bruno José Gonçalves da Silva, prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Glaucia Pantano e prof. Dr. Gilberto Abate pelas sábias colocações e colaborações para a melhoria desse projeto.

Agradeço aos colegas do Grupo de Química Ambiental por todo apoio durante esse período de convivência, pelos conselhos e pelas motivações dadas a mim tanto nos bons quanto nos maus momentos.

Agradeço ao Dr. Rafael Garrett Dolatto por todo auxílio no uso do cromatógrafo a gás acoplado ao espectrômetro de massas e toda contribuição e compartilhamento de conhecimento ao longo desses anos para a finalização desse projeto.

Agradeço aos órgãos de fomento CNPQ, CAPES e INCTAA pelos recursos cedidos, pois foram de fundamental importância para a execução dessa pesquisa.

E, por fim, agradeço a todas as pessoas que, direta ou indiretamente, me auxiliaram nesses anos para que esse projeto pudesse ser concluído.

"O êxito da vida não se mede pelo caminho que você conquistou, mas sim pelas dificuldades que superou no caminho."

**Booker T. Washington**

## RESUMO

Contaminantes emergentes são substâncias químicas que podem causar danos ao ambiente e, inclusive, à saúde humana por serem suspeitos de atuar como desreguladores endócrinos. Essas substâncias não estão incluídas em programas de monitoramento ambiental e podem ser encontradas em fontes de abastecimento de água, águas subterrâneas e até mesmo na água potável. Devido a isso, estudos sobre a presença dessas substâncias, que são encontradas em baixas concentrações em matrizes aquosas, se fazem cada vez mais necessários. Os amostradores passivos baseados na Difusão em Filmes Finos por Gradiente de Concentração (DGT, do inglês *Diffusive Gradients in Thin Films*) têm ganhado notoriedade na sorção de substâncias orgânicas em matrizes aquosas, pois permitem o processo de pré-concentração, fornecem concentrações integradas no tempo e resolução espacial, além de se destacarem por não necessitarem de uma calibração prévia em laboratório. Portanto, o presente trabalho teve como objetivo investigar a potencialidade de aplicação de biocarvões como material sorvente em amostradores passivos do tipo o-DGT. A quantificação das substâncias estudadas foi realizada por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (*gas chromatography - mass spectrometry* – GC-MS). Para o desenvolvimento do estudo, alguns parâmetros que envolvem a eficiência da sorção foram avaliados, como porcentagem de carvão ativado utilizado na produção das fases ligantes, espessura da fase ligante, tempo de sonicação na etapa de dessorção e necessidade ou não de uma etapa de filtração. As melhores condições foram obtidas ao utilizar 13 % (m / v) de carvão ativado para a produção das fases ligantes de 0,8 mm de espessura, além de um tempo de sonicação de 5 minutos na etapa de dessorção. Os contaminantes emergentes estudados foram o ibuprofeno, 4-octilfenol, 4-nonilfenol, triclosan, estrona,  $\beta$ -estradiol, estriol, colesterol, coprostanol e estigmastanol. Os coeficientes de difusão para cada um dos compostos no gel de agarose foram determinados experimentalmente e, para a maioria deles, se encontravam próximo dos relatados na literatura para essa classe de contaminantes. Considerando esses aspectos, pode-se concluir que a metodologia aqui empregada pode ser utilizada na determinação de alguns contaminantes emergentes em matrizes aquosas.

Palavras-chave: Amostrador passivo. Carvão ativado. Contaminantes emergentes. o-DGT. GC-MS.

## ABSTRACT

Emerging contaminants are chemical substances that can cause harm to the environment and even to human health because they are suspected of acting as endocrine disruptors. These substances are not included in environmental monitoring programs and can be found in water supplies, groundwater, and even drinking water. Therefore, studies on the presence of these substances, which are found in low concentrations in aqueous matrices, are increasingly necessary. Passive samplers based on Diffusive Gradients in Thin Films (DGT) have gained notoriety in the sorption of organic substances in aqueous matrices, as they allow the pre-concentration process, provide concentrations integrated in time and spatial resolution, and stand out for not requiring prior calibration in the laboratory. Therefore, the present study aimed to investigate the potential application of activated carbon as a sorbent material in passive samplers of the o-DGT type. The quantification of the studied substances was performed by gas chromatography coupled to mass spectrometry (GC-MS). For the development of the study, some parameters involving the sorption efficiency were evaluated, such as the percentage of activated carbon used in the production of the binding phases, thickness of the binding phase, sonication time in the desorption step and the need or not for a filtration step. The best conditions were obtained when using 13% (m/v) of activated carbon for the production of the 0.8 mm thick binding phases, in addition to a sonication time of 5 minutes in the desorption step. The emerging contaminants studied were ibuprofen, 4-octylphenol, 4-nonylphenol, triclosan, estrone,  $\epsilon$ -estradiol, estriol, cholesterol, coprostanol and stigmastanol. The diffusion coefficients for each of the compounds in the agarose gel were determined experimentally and, for most of them, were close to those reported in the literature for this class of contaminants. Considering these aspects, it can be concluded that the methodology employed here can be used in the determination of some emerging contaminants in aqueous matrices.

Keywords: Passive sampler. Activated carbon. Emerging contaminants. o-DGT. GC-MS.

## LISTA DE SIGLAS

A	Área do Dispositivo
ABS	Acrilonitrilo Butadieno Estireno
ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
BSTFA	N,O-Bis-(Trimetilsilil)Trifluoroacetamida
$C_b$	Concentração do Analito na Matriz
$C_e$	Concentração do Analito eluído da fase ligante
CAPES	Coordenação de Aperfeiçoamento Pessoal de Nível Superior
CME	Centro de Microscopia Eletrônica
C18	Octadecilsilano
D	Coeficiente de Difusão do Analito
D'	Coeficiente de Difusão Aparente
DAD	<i>Diode Array Detector</i> – Detector por Arranjo de Diodos
DBL	<i>Diffusive Boundary Layer</i> - Camada Limítrofe de Difusão
$D_e$	Coeficiente de Difusão do Analito
DGT	<i>Diffusive Gradients In Thin Films</i> – Difusão em Filmes Finos por Gradiente de Concentração
ECD	<i>Electron Capture Detection</i> – Detector por Captura de Elétrons
$f_e$	Fator de Eluição
FLD	<i>Fluorescence Detection</i> – Detecção por Fluorescência
GC	<i>Gas Chromatography</i> – Cromatografia a Gás
GC-MS	<i>Gas Chromatography Mass Spectrometry</i> - Cromatografia a Gás Acoplada a Espectrometria de Massas
GC-MS/MS	<i>Gas Chromatography-Tandem Mass Spectrometry</i> – Cromatografia a Gás Acoplada a Espectrometria de Massas em Tandem
GQA	Grupo de Química Ambiental
HLB	Hydrophilic-Lipophilic-Balance
HPLC	<i>High Performance Liquid Chromatography</i> – Cromatografia Líquida de Alta Eficiência
IC	Índice de Confirmação
ICPR	International Commission for the Protection of the Rhine
INCTA	Instituto Nacional de Ciências e Tecnologias Analíticas Avançadas
IQ	Índice de Quantificação

IUPAC *International Union of Pure and Applied Chemistry* – União Internacional de Química Pura e Aplicada

LC *Liquid Chromatography* – Cromatografia a Líquido

LC-MS *Liquid Chromatography-Tandem Mass Spectrometry* - Cromatografia a Líquido Acoplada a Espectrometria de Massas

LC-MS/MS *Liquid Chromatography-Tandem Mass Spectrometry* - Cromatografia a Líquido Acoplada a Espectrometria de Massas em Tandem

Log Kow *Logaritmo do Coeficiente de Partição Octanol/Água*

MS *Mass Spectrometer* - Espectrômetro de Massas

MEV *Microscopia Eletrônica de Varredura*

M *Massa do Analito Acumulado na Fase Ligante*

MM *Massa Molar*

M/Z *Razão Massa/Carga*

NIST *National Institute of Standards and Technology*

o-DGT *Amostrador DGT para Espécies Orgânicas*

PCP *Personal Care Products* – Produtos de Uso Pessoal

PE *Ponto de ebulição*

PES *Polietersulfona*

pKa *Logaritmo da Constante de Acidez*

POCIS *Polar Organic Chemical Integrative Sampler* – Amostradores Integrados para Compostos Orgânicos Polares

PTFE *Politetrafluoroetileno*

S *Solubilidade*

SCAN *Modo de Varredura Completa*

SIM *Selected Ion Monitoring* - Monitoramento De Íon Selecionado

SPMD *Semipermeable Membrane Devices* - Dispositivos Baseados em Membranas Semipermeáveis

SMX *Sulfametoxazol*

T *Tempo de Exposição*

TMCS *Trimetilclorosilano*

TMS *Trimetilsilil*

UFPR *Universidade Federal do Paraná*

US GS *United States Geological Survey* - Agência de Pesquisas Geológicas dos Estados Unidos

US EPA United States Environmental Protection Agency - Agência de  
Proteção Ambiental dos Estados Unidos

$V_e$  Volume Final Do Solvente No Vial  
 $\Delta g$  Espessura da Camada de Difusão  
 $\delta$  Espessura da Camada Limítrofe de Difusão

## SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO .....	14
1.1. OBJETIVOS .....	15
1.1.1 Objetivos específicos.....	15
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	16
2.1. Contaminantes Emergentes .....	16
2.2. Determinação analítica dos contaminantes emergentes .....	25
2.3. Amostragem passiva .....	26
2.4. Amostrador passivo baseado na Difusão em Filmes Finos por Gradiente de Concentração (DGT) .....	27
2.5. Sorventes à base de carvão ativado .....	30
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	33
3.1. Reagentes, soluções e limpeza de vidrarias .....	33
3.2. Instrumentos utilizados .....	34
3.3. Caracterização do carvão ativado comercial por microscopia eletrônica de varredura.....	35
3.4. Confeção das fases difusivas e ligantes do o-DGT .....	35
3.4.1 Confeção das fases difusivas constituídas de gel de agarose .....	35
3.4.2 Confeção das fases ligantes de carvão ativado imobilizado em gel de agarose .....	35
3.5. Estudo da sorção das fases ligantes de carvão ativado imobilizado em gel de agarose.....	36

3.6. Dessorção dos contaminantes emergentes da fase ligante .....	36
3.7. Derivatização .....	36
3.8. Avaliação das fases ligantes de 10 % e 13 % de carvão ativado comercial imobilizado em gel de agarose na etapa de dessorção .....	37
3.9. Estimativa do fator de eluição das substâncias sorvidas pela fase ligante.....	38
3.10. Determinação do coeficiente de difusão aparente dos contaminantes emergentes.....	38
3.11. Determinação cromatográfica.....	38
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	40
4.1. Estabelecimento das condições cromatográficas.....	40
4.2. Curvas analíticas instrumentais.....	42
4.3. Caracterização do carvão ativado comercial por microscopia eletrônica de varredura.....	45
4.4. Preparo das fases difusivas e ligantes .....	46
4.5. Avaliação da capacidade de sorção das fases ligantes de 10 % de carvão ativado.....	49
4.6. Avaliação da etapa de dessorção.....	52
4.7.1 Solvente extrator empregado .....	52
4.7.2 Volume de solvente utilizado e número de ciclos de extração .....	52
4.7.3 Tempo de dessorção em cada ciclo .....	52
4.7. Avaliação da capacidade de sorção das fases ligantes contendo 13 % de carvão ativado.....	57

4.8. Estimativa do fator de eluição das substâncias sorvidas.....	59
4.9. Determinação do coeficiente de difusão aparente dos contaminantes emergentes no gel de agarose.....	60
5. CONCLUSÃO E CONSIDERAÇÕES FINAIS .....	64
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	65
ANEXO 1: Desempenho acadêmico nas disciplinas cursadas durante o curso de doutorado.....	70

## 1. INTRODUÇÃO

Diariamente, inúmeras substâncias químicas aportam no ambiente aquático, poluindo a água e, conseqüentemente, diminuindo sua qualidade (Chopra & Kumar, 2020). Devido às baixas concentrações dessas substâncias, que variam de  $\text{ng L}^{-1}$  a  $\text{pg L}^{-1}$ , muitas delas não são removidas pelos sistemas de tratamento de água utilizados no saneamento básico brasileiro, além de não estarem incluídas em programas de monitoramento ambiental (Gogoi et al., 2018). Essas substâncias, denominadas contaminantes emergentes segundo a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (US EPA, do inglês *United States Environmental Protection Agency*) incluem fármacos, hormônios, produtos de higiene pessoal, drogas ilícitas ou de abuso, pesticidas, retardantes de chama, entre outros. O consumo diário dessas substâncias, os rejeitos industriais e urbanos, o desmonte de material contaminado e o esgoto lançado diretamente nos corpos hídricos estão entre as principais fontes de contaminação dos corpos hídricos (Montagner et al., 2017; Taheran et al., 2018).

Para que seja realizado um monitoramento de qualidade da água e avaliação adequada dos riscos da contaminação por essas substâncias, é necessário escolher um método que permita medidas em níveis de concentrações muito baixos, como por exemplo,  $\text{ng L}^{-1}$ . Portanto, protocolos analíticos para diferentes classes de contaminantes emergentes estão sendo desenvolvidos com o intuito de identificá-los e quantificá-los em corpos hídricos.

A amostragem passiva tem se tornado uma ferramenta bem estabelecida para o monitoramento *in situ* de contaminantes em ambientes aquáticos, pois fornece dados integrados no tempo, é menos morosa e de baixo custo quando comparada aos métodos ativos, e permite uma pré-concentração *in situ* dos contaminantes, o que pode melhorar a detectabilidade (Chen et al., 2013; Gong et al., 2018). Dentre os amostradores passivos utilizados, o amostrador baseado na Difusão em Filmes Finos por Gradiente de Concentração (DGT, do inglês *Diffusive Gradients in Thin Films*) se destaca por não necessitar de uma calibração prévia *in situ* ou em laboratório. Ao entrar em contato com o amostrador DGT, a matéria é difundida em um hidrogel, composto por um material poroso, hidrofílico e de natureza polimérica e, em seguida, acumulada em um agente ligante, composto por um material sorvente imobilizado em um hidrogel. A natureza do agente ligante

depende das espécies a serem investigadas por meio do uso do DGT (Zhang et al., 1996).

Materiais sorventes à base de carvão ativado têm sido estudados como uma alternativa sustentável para o tratamento de águas residuais, já que sua produção pode ser oriunda do aproveitamento de subprodutos e resíduos agrícolas (Boraah et al., 2022). O carvão ativado possui elevada área superficial, rica em poros e em grupamentos funcionais, que confere a ele grande capacidade de sorção, podendo ser empregado como material sorvente de contaminantes ambientais (Liang et al., 2021).

O monitoramento ambiental de contaminantes emergentes em corpos hídricos empregando-se amostradores passivos do tipo o-DGT contendo uma fase ligante à base de carvão ativado, proposto neste projeto de pesquisa, pode se tornar uma alternativa de custo reduzido para fornecer informações pertinentes acerca da presença dessas substâncias em águas naturais, podendo proporcionar até mesmo futuras ações voltadas ao desenvolvimento e aprimoramento da legislação ambiental envolvendo estas classes de compostos.

## 1.1. OBJETIVOS

O principal objetivo desta tese de doutorado consiste em investigar a potencialidade de aplicação de biocarvões como material sorvente em amostradores passivos do tipo o-DGT.

### 1.1.1 Objetivos específicos

- Aprimorar o método cromatográfico para a determinação dos contaminantes emergentes por GC-MS;
- Obter as fases ligantes a partir da imobilização do sorvente no hidrogel de agarose e avaliar sua eficiência;
- Estudar as propriedades sortivas e dessortivas das fases ligantes frente aos contaminantes emergentes estudados e avaliar suas aplicabilidades em amostradores o-DGT.

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1. CONTAMINANTES EMERGENTES

A água é um recurso essencial para a vida e necessário para satisfazer as necessidades básicas de todos os organismos. Porém, seja através das necessidades pessoais ou industriais, muitas substâncias utilizadas diariamente aportam no ambiente aquático, poluindo a água e, conseqüentemente, diminuindo sua qualidade (Chopra & Kumar, 2020). A grande maioria dessas substâncias não estão incluídas em programas de monitoramento e tampouco estão inseridas em normativas ou legislações de controle ambiental (Gogoi et al., 2018). Essas substâncias, denominadas contaminantes emergentes segundo a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (US EPA, do inglês *United States Environmental Protection Agency*) (US EPA, 2014) e a Agência de Pesquisas Geológicas dos Estados Unidos (US GS, do inglês *United States Geological Survey*) (US GS, 2014), incluem uma variedade de compostos derivados de grandes classes (tabela 1) tais como fármacos, hormônios, produtos de higiene pessoal, drogas ilícitas ou drogas de abuso, pesticidas, retardantes de chama, surfactantes e metabólitos, aditivos industriais, aditivos de combustíveis automotivos, entre outros (Gogoi et al., 2018; Taheran et al., 2018).

TABELA 1 - CLASSES DE SUBSTÂNCIAS DEFINIDAS COMO CONTAMINANTES EMERGENTES.

Classe	Substância Química
Fármacos	Ibuprofeno
Hormônios	Estrona
	$\beta$ -Estradiol Estriol
Antissépticos	Triclosan
Surfactantes	4-Octilfenol
	4-Nonilfenol

FONTE: A AUTORA (2023).

O termo “emergente” se refere justamente à preocupação em adquirir novos conhecimentos sobre essas substâncias que, por não terem seu comportamento e efeitos ecotoxicológicos bem definidos, podem causar efeitos

adversos aos ecossistemas e à saúde humana ao serem inseridas no ambiente (Puri et al., 2023).

Uma das principais fontes de poluição das águas por contaminantes emergentes é o consumo diário dessas substâncias, as quais são excretadas pelo organismo, aportando no ambiente aquático através do sistema de esgoto. Além disso, rejeitos industriais e urbanos, desmonte de material contaminado e o esgoto lançado diretamente nos corpos hídricos também contribuem para o agravamento dessa situação (Montagner et al., 2017; Taheran et al., 2018).

Devido às baixas concentrações desses compostos nos corpos aquáticos, detectados na ordem de ng a  $\mu\text{g L}^{-1}$ , a maioria dos contaminantes emergentes não é removida nos processos de tratamento de água utilizados no sistema de saneamento básico brasileiro. Portanto, são frequentemente observados nas estações de tratamento e, conseqüentemente, na água potável, além das águas superficiais que, pela lixiviação, podem atingir as águas subterrâneas (Montagner et al., 2017).

Sendo assim, fica claro que a preocupação quanto a contaminação hídrica pelas mais diversas substâncias, principalmente aquelas que não se conhece os efeitos ecotoxicológicos, deve ser prevenida e/ou minimizada, em obediência ao princípio da precaução. As preocupações relacionadas à presença dos contaminantes emergentes no ambiente se devem ao fato de muitas dessas substâncias serem consideradas desreguladores endócrinos.

Os desreguladores endócrinos são responsáveis por processos fisiológicos anormais, comprometimento reprodutivo, aumento da incidência de alguns tipos de câncer, além de desenvolvimento de bactérias resistentes a antibióticos, mesmo em concentrações muito baixas (Gogoi et al., 2018). É também relevante ressaltar que mesmo os contaminantes não persistentes podem causar efeitos adversos dependendo da concentração em que se encontram, uma vez que sua alta taxa de transformação e remoção pode ser compensada por sua contínua introdução no ambiente (ICPR, 2010).

Entre as classes mais estudadas de contaminantes emergentes estão os fármacos, produtos de cuidado pessoal (PCPs, do inglês *Personal Care Products*) e hormônios, por serem capazes de induzir efeitos fisiológicos em humanos mesmo em baixas concentrações. Uma revisão sobre contaminantes emergentes publicada na Química Nova por Montagner et al. (2017) resultou em um

levantamento de 56 artigos publicados em 20 anos (1997-2016), os quais revelaram a ocorrência de cerca de 200 compostos em matrizes como águas residuais, superficiais e potável em 11 dos 26 estados brasileiros, mais o Distrito Federal. A figura 1 mostra, em cinza escuro, as regiões e as respectivas matrizes estudadas. A região Sudeste apresentou o maior número de estudos publicados (62 %), seguido da região sul (16 %).

FIGURA 1 - MAPA BRASILEIRO COM DESTAQUE, EM CINZA ESCURO, PARA AS REGIÕES ONDE FORAM ESTUDADAS (1997-2016) A PRESENÇA DE CONTAMINANTES EMERGENTES EM MATRIZES DE ESGOTO, ÁGUA SUPERFICIAL, ÁGUA SUBTERRÂNEA E ÁGUA TRATADA.



FONTE: ADAPTADO DE MONTAGNER ET AL. (2017).

A matriz mais estudada foi água superficial, citada em 44 artigos, seguida de água tratada, citada em 16. No estado do Paraná, até 2016, apenas duas matrizes haviam sido estudadas, água superficial e água tratada, sendo esta última citada em apenas um artigo publicado (Montagner et al., 2017).

Já o Instituto Nacional de Ciências e Tecnologias Analíticas Avançadas (INCTAA), do qual fazem parte integrantes do Grupo de Química Ambiental (GQA) da Universidade Federal do Paraná (UFPR), publicou em 2016 o primeiro estudo em escala nacional abordando a presença de contaminantes emergentes em águas superficiais e destinadas ao abastecimento público. O estudo visou avaliar a qualidade das águas de 22 capitais brasileiras e os resultados mostraram a presença de cafeína, atrazina, triclosan e bisfenol A em pelo menos uma das amostras coletadas durante as duas campanhas de coleta. Além disso, os contaminantes mais frequentemente detectados nas amostras foram cafeína e

atrazina, com concentrações que variaram de 1,8 a 2000 ng L<sup>-1</sup> e 2,0 a 6,0 ng L<sup>-1</sup>, respectivamente, em amostras de água destinadas ao abastecimento público, 40 a cerca de 19000 ng L<sup>-1</sup> para a cafeína e de até 15 ng L<sup>-1</sup> para a atrazina em amostras coletadas em mananciais (Machado et al, 2016).

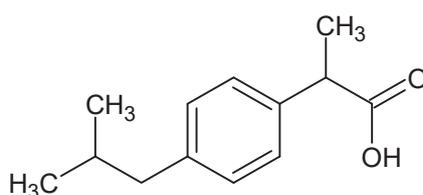
Os resultados dessas pesquisas mostram que a contaminação da água tratada por contaminantes emergentes é uma realidade brasileira e revelam a deficiência nos processos realizados nas estações de tratamento de água, os quais são incapazes de remover essa classe de contaminantes (Machado et al, 2016).

Neste projeto de pesquisa, dez substâncias classificadas como contaminantes emergentes serão estudadas, e um breve resumo sobre cada uma delas está apresentado a seguir. As propriedades físico-químicas dessas substâncias podem ser visualizadas ao final do resumo, na tabela 2.

#### (1) Ibuprofeno

O ibuprofeno (figura 2) é um fármaco derivado do ácido propiônico e pertence ao grupo dos antiinflamatórios não esteroides, com efeitos anti-inflamatórios, analgésicos e antipiréticos. Foi descoberto por Stewart Adams em 1961 e é um dos medicamentos mais prescritos da atualidade, além de ser um dos mais vendidos sem receita no mundo (Chopra & Kumar, 2020; Oba et al., 2021).

FIGURA 2 - FÓRMULA ESTRUTRAL DO IBUPROFENO.



FONTE: A AUTORA (2023).

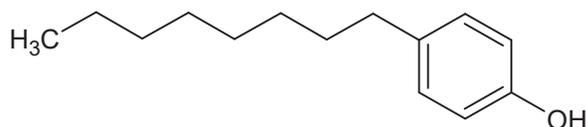
Estudos indicam que o ibuprofeno pode apresentar diferentes efeitos adversos nos organismos, incluindo danos celulares e genéticos ao bivalve de água doce *Dreissena polymorpha*, danificando os hemócitos de *Ruditapes philippinarum*, retardando a eclosão dos ovos de peixes de água doce *Oryzias latipes* e cladóceros de água doce *Daphnia magna* e *Moina macrocopa*, afetando o crescimento da microalga de água doce *Scenedesmus rubescens* e inibindo a fotossíntese da

diatomácea de água doce *Navicula* sp. (Wu et al., 2018; Chopra & Kumar, 2020 e Oba et al., 2021).

## (2) Alquilfenóis: 4-Octilfenol e 4-Nonilfenol

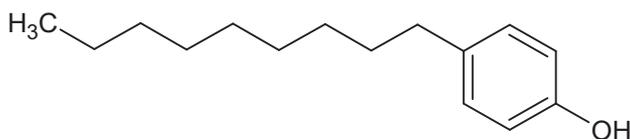
Alquilfenóis são amplamente utilizadas como tensoativos industriais em sua forma precursora de alquilfenóis etoxilados. A degradação dessas substâncias nos compartimentos ambientais produz outras substâncias de relevante preocupação ambiental, como o 4-octilfenol (figura 3) e 4-nonilfenol (figura 4), classificados como desreguladores endócrinos, devido ao potencial estrogênico amplamente reconhecido (De Almeida et al., 2023). Esses produtos de degradação são persistentes, bioacumulativos e mais tóxicos do que seus precursores, produzindo efeitos adversos, sendo o 4-nonilfenol o metabólito mais discutido devido à sua ligação a doenças relacionadas à fertilidade e deficiência de crescimento (Wen et al., 2020). Além disso, também podem induzir toxicidade aos sistemas nervoso e imunológico e interromper a função cognitiva, causando anemia e danos nos tecidos (Kumaran et al., 2011; Acir & Guenther, 2018).

FIGURA 3 - FÓRMULA ESTRUTURAL DO 4-OCTILFENOL.



FONTE: A AUTORA (2023).

FIGURA 4 - FÓRMULA ESTRUTURAL DO 4-NONILFENOL.



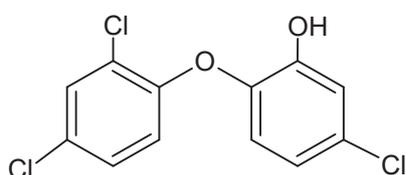
FONTE: A AUTORA (2023).

### (3) Triclosan

O triclosan (5-cloro-2-[2,4-dicloro-fenoxi]-fenol) (figura 5) é um agente antibacteriano lipofílico amplamente utilizado em uma variedade de produtos de consumo, como cremes dentais, sabonetes, xampus, cosméticos, bem como em ambientes clínicos (antissépticos, desinfetantes) e dispositivos médicos (Chen et al., 2023).

A exposição ao triclosan pode contribuir para efeitos prejudiciais à saúde, como irritação da pele, resistência a antibióticos, toxicidade hepática e renal, além de danos intestinais (Zhang et al., 2022; Nandikes et al., 2022).

FIGURA 5 - FÓRMULA ESTRUTURAL DO TRICLOSAN.

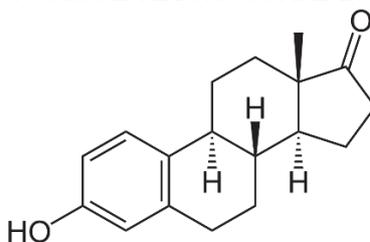


Fonte: a autora (2023).

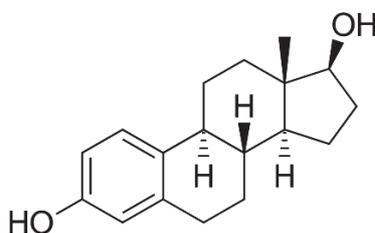
### (4) Estrogênios: estrona, $\beta$ -estradiol e estriol

Os estrogênios são hormônios biologicamente ativos e liberados pelo córtex adrenal, testículos, ovários e placenta de humanos e animais. Se estiverem presentes em excesso no corpo vivo, podem atuar como desreguladores endócrinos (Ciślak et al., 2023). Dentre os estrogênios naturais, destacam-se a estrona (figura 6),  $\beta$ -estradiol (figura 7) e estriol (figura 8) que são excretados naturalmente, além de serem utilizados como hormônios sintéticos em tratamentos de saúde.

FIGURA 6 - FÓRMULA ESTRUTURAL DA ESTRONA.

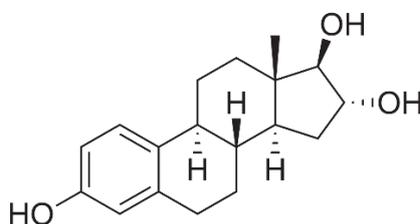


FONTE: PUBCHEM (2023).

FIGURA 7 - FÓRMULA ESTRUTURAL DO  $\beta$ -ESTRADIOL.

FONTE: PUBCHEM (2023).

FIGURA 8 - FÓRMULA ESTRUTURAL DO ESTRIOL.



FONTE: PUBCHEM (2023).

Estudos demonstraram que concentrações elevadas de estrogênios naturais e sintéticos feminizam peixes machos, além de reduzir o tamanho dos testículos, afetar a aptidão reprodutiva, diminuir a contagem de espermatozoides e alterar outras características reprodutivas (Adeel et al., 2017 e Ciślak et al., 2023).

## (5) Esteróis

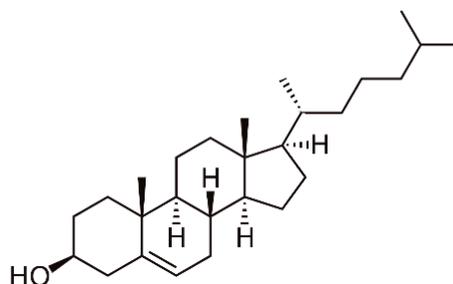
### Colesterol

O colesterol (5 $\beta$ -colestan-3 $\beta$ -ol) (figura 9) é o esteroide mais abundante no ambiente. É biossintetizado por todas as células animais e está distribuído nos tecidos, especialmente no cérebro e medula espinhal, e nas gorduras e óleos animais. O colesterol também serve como um precursor para a biossíntese de hormônios esteróides, vitamina D e ácidos biliares (Simonen et al., 2023).

O bloqueio do fluxo sanguíneo arterial é causado por níveis anormais de colesterol no corpo, resultando em condições clínicas como doença arterial coronariana, aterosclerose, infarto do miocárdio e trombose cerebral. Portanto, a

medição dos níveis de colesterol é muito importante para o diagnóstico clínico (Simonen et al., 2023).

FIGURA 9 - FÓRMULA ESTRUTURAL DO COLESTEROL.

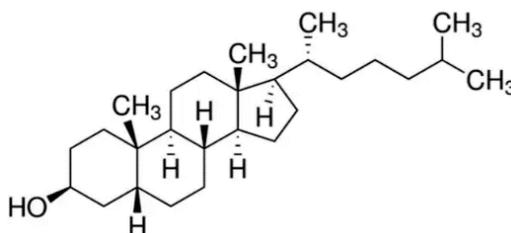


FONTE: PUBCHEM (2023).

### Coprostanol

O coprostanol (5 $\beta$ -cholestan-3 $\beta$ -ol) (figura 10), é um esteroide utilizado como biomarcador para a presença de matéria fecal humana, podendo avaliar e monitorar a poluição por efluentes domésticos em ambientes aquáticos. É formado pela hidrogenação bacteriana do colesterol no intestino de animais superiores (Carreira et al., 2001).

FIGURA 10 - FÓRMULA ESTRUTURAL DO COPROSTANOL.



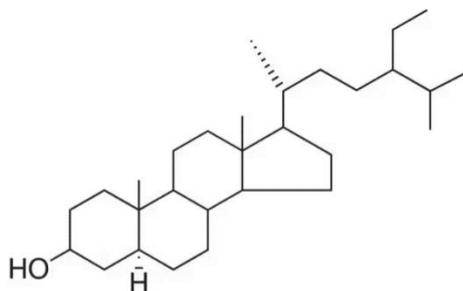
FONTE: PUBCHEM (2023).

### Estigmastanol

O estigmastanol (24-etil-5 $\alpha$ -colest-22-en-3 $\beta$ -ol) (figura 11) é um fármaco esteroide anticolesterêmico e um metabólito vegetal. É um membro dos fitoesteróis, substâncias presentes em diversos vegetais, castanhas, legumes e grãos

(PubChem, 2023). No geral, é indicado para reduzir a absorção do colesterol e ajudar a manter a saúde do coração em adultos. Porém, se absorvido em excesso, pode agir da mesma forma que o colesterol LDL, induzindo a formação de placas nos vasos sanguíneos.

FIGURA 11 - FÓRMULA ESTRUTURAL DO ESTIGMASTANOL.



FONTE: PUBCHEM (2023).

TABELA 2 - PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DOS COMPOSTOS EM ESTUDO.

Composto	MM (g mol <sup>-1</sup> )	PE (°C)	Log Kow	PKa	S (mg L <sup>-1</sup> ) 25 °C
Ibuprofeno	206,3	320	3,97	4,9	21,0
4-Octilfenol	206,3	315	5,50	10,4	3,1
4-Nonilfenol	220,3	317	5,76	10,7	1,6
Triclosan	289,5	345	4,76	7,9	4,6
Estrona	270,4	445	3,13	10,3	30,0
β-Estradiol	272,4	446	4,01	10,4	3,9
Estriol	288,4	469	2,45	10,3	27,3
Coprostanol	388,7	454	8,82	15,1	300
Colesterol	386,7	360	8,74	15,0	0,095*
Estigmasterol	416,7	471	6,90	15,1	**

LEGENDA: MM = MASSA MOLAR; PE = PONTO DE EBULIÇÃO; LOG KOW = LOGARITMO DO COEFICIENTE DE PARTIÇÃO OCTANOL/ÁGUA; PKA = COLOGARITMO DA CONSTANTE DE ACIDEZ; S = SOLUBILIDADE EM ÁGUA. \* = A 30 °C; \*\* = NÃO ENCONTRADO.

FONTE: PUBCHEM (2023).

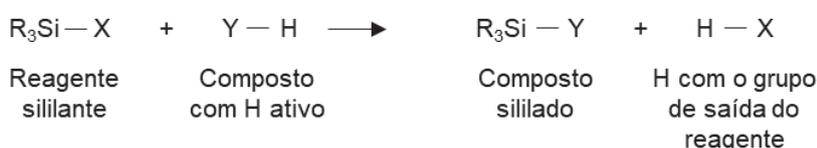
O pré-requisito para uma avaliação adequada dos riscos e monitoramento da qualidade de água é a escolha de um método que permita medidas em níveis de concentrações muito baixos, como por exemplo, ng L<sup>-1</sup>. Portanto, protocolos analíticos para diferentes classes de contaminantes emergentes estão sendo desenvolvidos com o intuito de identificá-los e quantificá-los em efluentes de estações de tratamento, águas subterrâneas, águas de rios e mananciais usados como suprimento de água potável para a população, resultando no aumento de métodos reportados na literatura (Menya et al., 2023).

## 2.2. DETERMINAÇÃO ANALÍTICA DOS CONTAMINANTES EMERGENTES

As técnicas mais comumente utilizadas em análises ambientais para a quantificação de contaminantes emergentes são a cromatografia gasosa (do inglês *Gas Chromatography* - GC) e a cromatografia líquida (do inglês *Liquid Chromatography* - LC) (MacKeown et al., 2022). Dentre essas, os detectores mais empregados para a determinação dos contaminantes emergentes no Brasil incluem a espectrometria de massas (do inglês, *MS – Mass Spectrometry*), o detector por captura de elétrons (do inglês, *ECD – Electron Capture Detection*), o detector por arranjo de diodos (DAD) e o detector por fluorescência (do inglês, *FLD – Fluorescence Detection*). Com o avanço da espectrometria de massas sequencial e seu acoplamento com cromatografia líquida, o LC-MS e o LC-MS/MS, juntamente com o GC-MS e o GC-MS/MS, consolidaram-se como as melhores ferramentas analíticas para a determinação dos contaminantes emergentes em concentrações traços (Montagner et al., 2017).

Compostos orgânicos voláteis e termicamente estáveis são frequentemente separados por GC. Os compostos que não apresentam essas características necessitam passar por uma etapa de derivatização para tal, com o intuito de promover uma melhora no comportamento cromatográfico dos analitos, aumentando a sensibilidade e seletividade da técnica. Nessa etapa, o grupo hidroxila é frequentemente derivatizado com BSTFA (bis-trimetil silil trifluoroacetamida) para substituir o hidrogênio ativo pelo grupo trimetilsilil (TMS). Quando a molécula possui mais de um hidrogênio ativo, pode ocorrer a substituição de mais de um grupamento silano, gerando, por exemplo, estruturas bi ou trissubstituídas, com incrementos de razão massa/carga -  $m/z = 73$ , correspondente ao fragmento trimetilsilano ( $-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ). A figura 12 ilustra uma reação de derivatização genérica.

FIGURA 12 - REAÇÃO DE DERIVATIZAÇÃO GENÉRICA ENTRE O COMPOSTO COM HIDROGÊNIO ATIVO E UM REAGENTE SILILANTE.



FONTE: A autora (2023).

Tanto na determinação de contaminantes emergentes em água quanto em qualquer outra análise química quantitativa, a etapa de amostragem pode ser considerada uma das principais e mais importantes etapas de um processo analítico. A confiabilidade nos resultados obtidos pode aumentar significativamente quando uma técnica adequada de coleta da amostra é utilizada.

### 2.3. AMOSTRAGEM PASSIVA

A amostragem passiva tem se tornado uma ferramenta bem estabelecida para o monitoramento *in situ* de contaminantes orgânicos, inorgânicos, bem como nanopartículas em ambientes aquáticos pois fornece dados integrados no tempo, é menos morosa e de baixo custo quando comparada aos métodos ativos (Chen et al., 2013; Gong et al., 2018).

Os amostradores passivos são, geralmente, implantados na água por dias ou até semanas, permitindo uma pré-concentração *in situ* dos contaminantes, o que pode melhorar a detectabilidade (MacKeown et al., 2022). Além disso, no caso de amostradores integrativos, as implantações relativamente longas permitem uma estimativa das concentrações médias ponderadas no tempo, bastante úteis para a avaliação da qualidade da água. O princípio operacional da amostragem passiva baseia-se na difusão do contaminante de um meio (a água) para uma fase receptora (o amostrador) resultante da diferença na atividade química do contaminante nos dois compartimentos (Allan et al., 2009). A taxa de absorção dos analitos em um amostrador depende do projeto do amostrador, das propriedades físico-químicas dos analitos e das variáveis ambientais (Godlewska et al., 2021).

Dentre os amostradores passivos utilizados, incluem-se os dispositivos baseados em Membranas Semipermeáveis (SPMD, do inglês *Semipermeable Membrane Devices*) utilizados na determinação de compostos orgânicos apolares e Amostradores Integrados para Compostos Orgânicos Polares (POCIS, do inglês *Polar Organic Chemical Integrative Sampler*). Contudo, esses amostradores são altamente dependentes de condições hidrodinâmicas, como a vazão da água, o que se torna uma desvantagem tendo em vista a necessidade de calibração prévia (Chen et al., 2013).

O amostrador passivo baseado na Difusão em Filmes Finos por Gradiente de Concentração (DGT, do inglês *Diffusive Gradients in Thin Films*), tem se

destacado nos últimos anos por justamente não necessitar de uma calibração prévia *in situ* ou em laboratório.

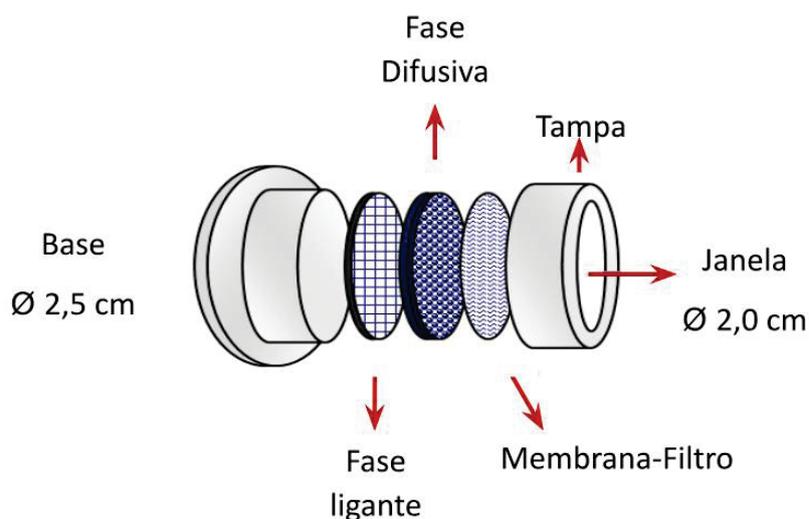
#### 2.4. AMOSTRADOR PASSIVO BASEADO NA DIFUSÃO EM FILMES FINOS POR GRADIENTE DE CONCENTRAÇÃO (DGT)

O dispositivo DGT foi desenvolvido por Zhang & Davison (1995) para análises de especiação dinâmica de metais em sistemas aquáticos, porém, recentemente esse dispositivo também tem se mostrado promissor na sorção de compostos orgânicos (Gong et al., 2018).

O funcionamento do DGT baseia-se na Primeira Lei de Fick, que descreve a difusão da matéria em um meio no qual, inicialmente, não há equilíbrio químico. Sendo assim, um gradiente de concentração é estabelecido, produzindo um fluxo de matéria que tendem a homogeneizar a solução e uniformizar a concentração (Zhang et al., 1996). A matéria é difundida em um hidrogel, composto por um material poroso, hidrofílico e de natureza polimérica e, em seguida, acumulada em um agente ligante, o qual é composto por um material sorvente imobilizado em um hidrogel. A natureza do agente ligante depende das espécies a serem investigadas por meio do uso do DGT.

O dispositivo DGT é composto por uma base (pistão) de, aproximadamente, 2,5 cm de diâmetro e uma tampa contendo um orifício (janela) de, aproximadamente, 2,0 cm de diâmetro, ambas feitas de acrilonitrilo butadieno estireno (ABS). Internamente, o dispositivo é composto por um hidrogel impregnado com um material sorvente (chamado de fase ligante), uma camada de hidrogel (chamada de fase difusiva) de espessura que pode variar de 0,4 a 2 mm e pode, ou não, conter uma membrana filtrante. Um modelo esquemático do dispositivo DGT está apresentado na figura 13.

FIGURA 13 - ESQUEMA DEMONSTRATIVO DO DISPOSITIVO DGT.



FONTE: ADAPTADO DE GGONTIJO ET AL. (2017).

Quando imerso no ambiente aquático, o analito presente na matriz entra no dispositivo pelo orifício presente na tampa, se difunde através da fase difusiva, até ser acumulado na fase ligante (Gontijo et al., 2017). A massa ( $M$ ) do analito acumulada na fase ligante pode ser expressa pela equação (1) (Zhang et al., 1996)

$$M = \frac{D_e C_b A t}{\Delta g + \delta} \quad (1),$$

onde  $D_e$  é o coeficiente de difusão do analito,  $C_b$  é a concentração do analito na matriz,  $A$  é a área do dispositivo,  $t$  é o tempo de exposição,  $\Delta g$  é a espessura da camada de difusão no DGT e  $\delta$  a espessura da camada limítrofe de difusão. Deste modo, a concentração do analito na matriz pode ser obtida a partir do rearranjo da equação (1) para (2):

$$C_b = \frac{M (\Delta g + \delta)}{D_e A t} \quad (2)$$

Diante do sucesso no uso do DGT como amostrador passivo para sorção de espécies inorgânicas, Chen, Zhang e Jones (2012), foram os pioneiros a avaliar o uso desse dispositivo para sorção de espécies orgânicas polares (denominado o-DGT). No estudo, a resina XAD18 imobilizada no gel de agarose foi usada como fase ligante e o dispositivo foi utilizado para avaliar a presença do antibiótico

sulfametoxazol (SMX) nas águas do rio Aire, localizado no Reino Unido. A massa do SMX aumentou ao longo do tempo de exposição (2 semanas), além de se mostrar independente do pH (6 a 9), da força iônica ( $0,001$  a  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ) e não ser afetada pela vazão sob condições não estáticas, evidenciando o uso do o-DGT como uma ferramenta de amostragem quantitativa promissora para contaminantes orgânicos polares em sistemas aquáticos naturais.

Um estudo realizado por Challis et al. (2018) comparou o uso do dispositivo o-DGT (utilizando uma resina Oasis HLB imobilizada no gel de agarose como fase ligante) com POCIS na sorção de um conjunto abrangente de produtos farmacêuticos e pesticidas em águas superficiais da fronteira dos Estados Unidos com o Canadá. Os resultados obtidos mostraram que o o-DGT, além de ser uma ferramenta robusta e sensível de amostragem passiva para poluentes orgânicos, parece ser preferível ao amostrador POCIS para aplicações em ambientes complexos por apresentar maior precisão.

Em um artigo publicado na *Analytical Chemistry*, Wang e colaboradores (2019) mencionaram que existem mais de 800 artigos revisados por pares sobre desenvolvimento e aplicações da técnica DGT para metais e nutrientes em águas, solos e sedimentos desde sua introdução. Por outro lado, pesquisas envolvendo dispositivos o-DGT só começaram em 2012 e tem despertado um interesse considerável, além de estar se desenvolvendo rapidamente. Até a publicação do artigo, o desenvolvimento de o-DGT para sorção de 136 compostos orgânicos foram relatados na literatura.

A grande maioria das pesquisas publicadas fazem o uso de sorventes comerciais como HLB Oasis, XAD-1, XAD-18, ZT Sepra e Strata-X (Chen et al., 2013; Challis et al., 2016; Guibal et al., 2017; Xie et al., 2017; Guan et al., 2018; Stroski et al., 2018; Xie et al., 2018; Mechelke et al., 2019). Apesar de se mostrarem altamente eficientes, estes sorventes apresentam alto custo de aquisição e, nesse sentido, a utilização de materiais de baixo custo e que podem ser sintetizados em laboratórios de pesquisa torna-se uma alternativa atraente aos sorventes comerciais. Além disso, até o momento, as pesquisas envolvendo o uso do o-DGT têm se concentrado mais no desenvolvimento analítico e ensaios laboratoriais, sendo as avaliações de campo, principalmente em águas residuais brutas ou tratadas, ainda pouco exploradas (Challis et al., 2018).

## 2.5. SORVENTES À BASE DE CARVÃO ATIVADO

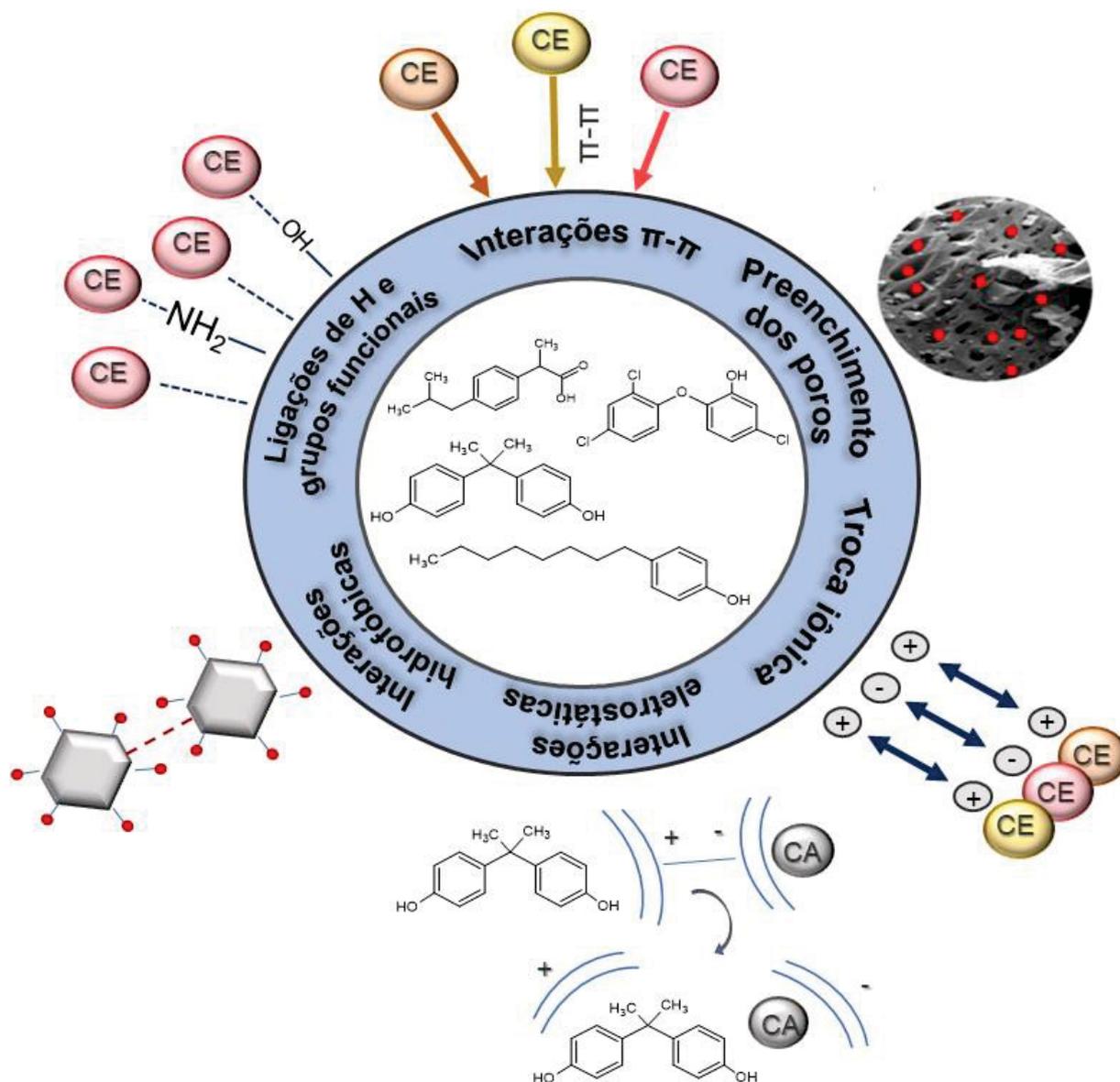
Nos últimos anos tem ganhado notoriedade o aproveitamento de subprodutos e resíduos agrícolas como uma alternativa sustentável para o tratamento de águas residuais, fornecendo uma variedade de fontes renováveis para a produção de carvão ativado (Boraah et al., 2022).

A ativação do carvão pode ser realizada de duas maneiras: (a) queima da matéria-prima em ambiente anaeróbico ou de oxigênio controlado ou (b) ativação química ou física, sob temperaturas que variam em torno de 600 a 1200 °C. A ativação física ocorre na presença de gases oxidantes, como dióxido de carbono e ar. Já a ativação química faz o uso de substâncias químicas, como  $ZnCl_2$ ,  $KOH$ ,  $H_3PO_4$  e  $K_2CO_3$ , que atuam como agente ativador (Qian et al., 2015).

No geral, o carvão ativado possui uma elevada área de superfície específica, rica em poros e em grupamentos funcionais que variam conforme a matéria-prima e o método de ativação utilizados, conferindo a ele grande capacidade de sorção, podendo ser empregado como material sorvente de contaminantes ambientais (Liang et al., 2021). Conforme a IUPAC, os carvões contém poros de tamanhos diferentes que podem ser classificados em microporos (até 20 Å), mesoporos (de 20 a 500 Å) e macroporos (acima de 500 Å). Na estrutura do carvão ativado, os microporos são os mais abundantes, sendo responsáveis pela elevada área superficial específica e alta capacidade sorviva (Majumder et al., 2023). O carvão ativado derivado da biomassa vegetal, por exemplo, tem a tendência de formar estruturas mais porosas devido à presença de celulose e lignina, que podem influenciar na sorção de contaminantes por meio do preenchimento desses poros (Shaheen et al., 2022).

Os mecanismos de sorção dos contaminantes emergentes incluem fisissorção e quimissorção. Geralmente, seguem mecanismos como interação  $\pi$ - $\pi$ , interação de ligação de hidrogênio e grupos funcionais, interação hidrofóbica, interação eletrostática, troca iônica e preenchimento de poros, conforme apresentado na figura 14 (Boraah et al., 2022).

FIGURA 14 - MECANISMOS DE SORÇÃO DOS CONTAMINANTES EMERGENTES



FONTE: ADAPTADO DE BORA AH ET AL. (2022).

No que diz respeito à utilização de sorventes alternativos em o-DGT, Zheng e colaboradores, em 2015, utilizaram carvão ativado na construção da fase ligante para remoção de bisfenol em águas naturais. O desempenho da fase ligante não se deteriorou com o tempo, até 254 dias após sua produção. Além disso, as concentrações medidas de bisfenol utilizando dispositivos o-DGT contendo a fase ligante alternativa *in situ* por 7 dias, foram comparáveis às concentrações medidas por um método de amostragem ativo, o que demonstra que o o-DGT contendo a fase ligante à base de carvão ativado pode ser uma ferramenta eficaz para o monitoramento *in situ* de bisfenol em águas naturais (Zheng et al., 2015).

No Brasil, os resíduos agroindustriais representam recursos não utilizados, sendo amplamente disponíveis e ambientalmente amigáveis, de modo que apresentam um grande potencial para serem utilizados como sorventes. Recentemente, estudos vêm sendo realizados com diferentes espécies de carvões ativados obtidos a partir de resíduos de diversas matérias-primas no intuito de remover e / ou auxiliar na investigação da presença de contaminantes emergentes em corpos aquáticos (Zheng et al., 2014). Os resíduos usados com sucesso para fabricar carvão ativado incluem cascas de cacau, biomassa de madeira, caroço de pêssigo, casca de arroz, mistura de borra de café, serragem de eucalipto, hidróxido de cálcio e óleo de soja, entre outros (Ribas et al., 2014; Rovani et al., 2014; Thue et al., 2017; Álvarez-Torrellas et al., 2017; Li et al., 2019; Hagemann et al., 2020).

O monitoramento ambiental de contaminantes emergentes em corpos hídricos empregando-se amostradores passivos do tipo o-DGT e sorventes alternativos, proposto neste projeto de pesquisa, pode se tornar uma alternativa de custo reduzido para fornecer informações pertinentes acerca da presença dessas substâncias em águas naturais, podendo proporcionar até mesmo futuras ações voltadas ao desenvolvimento e aprimoramento da legislação ambiental envolvendo estas classes de compostos.

Nos últimos anos, pesquisas relacionadas ao uso de dispositivos DGT modificados com materiais alternativos têm sido desenvolvidas no âmbito do GQA-UFPR. Chostak et al. (2015c) investigaram o uso de Montmorilonita MT-K10 imobilizada em agarose como uma fase ligante alternativa em dispositivos DGT para a determinação de espécies metálicas lábeis como  $Zn^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$  e  $Ni^{2+}$ . Leão et al. (2022) publicaram uma revisão sobre os desenvolvimentos recentes em amostradores passivos, do tipo DGT, que têm suas configurações modificadas usando nanomateriais como agente ligante para aplicação em sistemas aquosos. Já Hara (2018) desenvolveu e otimizou um protocolo analítico para determinar, por GC-MS, alguns tipos de contaminantes emergentes em águas superficiais, utilizando dispositivos o-DGT contendo diferentes fases sorventes (materiais alternativos carbonizados). Essas pesquisas proporcionam conhecimento e experiência relacionada ao tema deste trabalho, além da infraestrutura necessária para o desenvolvimento da proposta aqui apresentada.

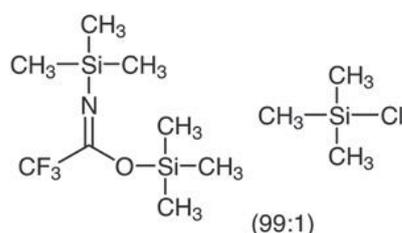
### 3. MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1. REAGENTES, SOLUÇÕES E LIMPEZA DE VIDRARIAS

Os onze contaminantes emergentes em estudo são o ibuprofeno, 4-octilfenol, 4-nonilfenol, triclosan, bisfenol A, estrona,  $\beta$ -estradiol, estriol, coprostanol, colesterol e estigmastanol.

Foi preparada uma solução mix contendo os padrões de contaminantes emergentes (todos da marca Sigma-Aldrich) na concentração de 2 mg L<sup>-1</sup> e, também, uma solução contendo o padrão interno atrazina deuterada (marca Sigma-Aldrich), na concentração de 1 mg L<sup>-1</sup>. As soluções foram preparadas em metanol grau HPLC (marca Merck) e armazenadas em congelador (-6 °C). O agente derivatizante N,O-Bis(trimetilsilil)trifluoroacetamida com trimetiltriclorosilano (BSTFA + TMCS 99:1) (figura 15) também foi adquirido da Sigma-Aldrich.

FIGURA 15 - ESTRUTURA DO BSTFA + TMCS (99:1).



FONTE: SIGMA-ALDRICH (2023).

O sorvente utilizado na confecção das fases ligantes do dispositivo o-DGT, o carvão ativado comercial, foi adquirido da empresa Synth. Segundo o laudo do revendedor, o material foi ativado por processo físico a elevada temperatura (700° C) e possui granulometria inferior a 50 mesh ou 0,297 mm. A agarose utilizada tanto na confecção das fases ligantes quanto das fases difusivas é a K9-9100 (pureza  $\geq$  98,9%) da marca Kasvi. A base e tampa dos dispositivos comerciais o-DGT utilizados são feitos de ABS.

Para evitar possíveis contaminações, todas as vidrarias e outros materiais utilizados nos experimentos passaram, previamente, por um procedimento de

limpeza, conforme o tipo de vidraria (volumétrica ou não volumétrica). A vidraria não volumétrica foi lavada com detergente (Extran® 2 % v / v), enxaguada em água corrente e, posteriormente, colocada em banho ultrassônico (USC 2800, Unique) por 10 min. A vidraria foi enxaguada três vezes com água tipo III produzida por osmose reversa a  $1,3 \mu\text{S cm}^{-1}$  (Evolution RO 0510, Permuton) e, mais uma vez, colocada em banho ultrassônico por 10 min. Numa terceira etapa, a vidraria foi lavada mais três vezes com água ultrapura (tipo I) com resistividade  $18,2 \text{ M}\Omega \text{ cm}^{-1}$  (Milli-Q Plus, Millipore) e colocada em banho ultrassônico por mais 10 min. Finalmente, a vidraria foi enxaguada com água Milli-Q e seca em estufa a  $70 \text{ }^\circ\text{C}$ . A fim de eliminar possíveis resíduos orgânicos, a vidraria foi colocada em forno mufla a  $400 \text{ }^\circ\text{C}$  por 4 h. Após o resfriamento, a vidraria foi protegida com papel alumínio e armazenada em caixa de polipropileno com tampa, protegida da poeira e umidade, até a sua utilização.

Para a vidraria volumétrica, o procedimento de limpeza consistiu das mesmas etapas de lavagem descritas no parágrafo anterior. Ao final da terceira etapa de lavagem, o material foi rinsado duas vezes com alíquotas de metanol grau HPLC, seco a temperatura ambiente e armazenado em caixa de polipropileno com tampa, protegida da poeira e umidade, até a sua utilização.

### 3.2. INSTRUMENTOS UTILIZADOS

Foram utilizados cromatógrafo a gás (modelo GC2010 Plus) acoplado a um espectrômetro de massas em tandem com analisador de massas do tipo triplo quadrupolo (modelo TQ8040) da marca Shimadzu, balança analítica (marca Mettler Toledo, modelo XS205DU), agitador magnético com aquecimento (marca Precintch, modelo VarioMag Electronicruhrer), banho ultrassônico (marca Unique, modelo USC-1800<sup>a</sup>) com frequência ultrassônica de 40 kHz e potência ultrassônica de 132 Watts, evaporador rotativo à vácuo (marca Christ, modelo RVC 2-18 CD Plus), centrífuga de bancada (marca Solab, modelo SL-700), medidor de pH (marca Thermo Scientific, modelo Orio Star) com eletrodo de vidro combinado com referência interna de Ag/AgCl, forno micro-ondas doméstico (marca Electrolux, modelo ME850) e incubadora shaker (marca Solab, modelo SL – 222).

### 3.3. CARACTERIZAÇÃO DO CARVÃO ATIVADO COMERCIAL POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

A fim de caracterizar a morfologia da superfície do carvão ativado comercial, foi realizada a microscopia eletrônica de varredura (MEV) em uma amostra do agente ligante. O MEV foi realizado pelo Centro de Microscopia Eletrônica (CME) da Universidade Federal do Paraná (UFPR), em um microscópio eletrônico de varredura, modelo JEOL JSM 6360-LV.

### 3.4. CONFECÇÃO DAS FASES DIFUSIVAS E LIGANTES DO O-DGT

#### 3.4.1 Confecção das fases difusivas constituídas de gel de agarose

O preparo das fases difusivas constituídas de gel de agarose foi realizado conforme os procedimentos descritos por Chen et al. (2012a) e outros trabalhos já realizados no âmbito do GQA da UFPR (Wacheski et al., 2021).

Resumidamente, 0,45 g de agarose foi dissolvida em 30 mL de água ultrapura sob agitação e aquecimento (80 °C) até a solução ficar translúcida. A solução foi imediatamente vertida entre duas placas de vidro (11 cm x 11 cm e 11 cm x 10 cm) previamente aquecidas e separadas por um espaçador de 0,8 mm, e mantidas em repouso em temperatura ambiente até o resfriamento para a formação do gel. Após o resfriamento, o gel foi seccionado em forma de discos com diâmetro médio de 2,4 cm e armazenados em solução de NaCl 0,01 mol L<sup>-1</sup> sob refrigeração.

#### 3.4.2 Confecção das fases ligantes de carvão ativado imobilizado em gel de agarose

As fases ligantes de carvão ativado imobilizadas em gel de agarose foram preparadas de maneira similar ao procedimento proposto por Chostak et al. (2015). Para a confecção das fases ligantes de carvão ativado 10 % m v<sup>-1</sup>, uma massa igual a 3 g de carvão ativado foi adicionada a um béquer contendo uma solução de agarose 1,5 % m v<sup>-1</sup> sob agitação até a obtenção de uma mistura. Essa mistura foi vertida, ainda quente, entre duas placas de vidro (11 cm x 11 cm e 11 cm x 10 cm) previamente aquecidas e separadas por um espaçador de 0,5 mm de diâmetro. As

placas foram mantidas em repouso em temperatura ambiente até o resfriamento para formação do gel. Após o resfriamento, o gel foi seccionado e armazenado conforme descrito no item anterior.

A confecção das fases ligantes de 13 % m v<sup>-1</sup> se deu de maneira similar ao descrito acima, porém, utilizando uma massa de 3,9 g de carvão ativado.

### 3.5. ESTUDO DA SORÇÃO DAS FASES LIGANTES DE CARVÃO ATIVADO IMOBILIZADO EM GEL DE AGAROSE

Fases ligantes contendo o carvão ativado (10 e 13 %) imobilizado em gel de agarose foram expostas a quatro diferentes concentrações de uma solução aquosa contendo um mix dos padrões de contaminantes emergentes em estudo (2,5, 5,0, 15,0 e 25,0 µg L<sup>-1</sup>). As fases ligantes foram imersas em frascos de vidro de 50 mL contendo 10,00 mL de cada uma das soluções (uma fase por frasco de vidro, pH 6,0±0,1 e força iônica de 0,01 mol L<sup>-1</sup> NaCl). Os frascos foram mantidos sob agitação a 100 rpm e 25 °C em uma incubadora shaker por 72h. A capacidade de sorção das fases ligantes foi avaliada em triplicata. Após esse período, as fases foram retiradas dos frascos e submetidas à etapa de dessorção.

### 3.6. DESSORÇÃO DOS CONTAMINANTES EMERGENTES DA FASE LIGANTE

Após o período de imersão, as fases ligantes foram transferidas para tubos de vidro de 10 mL, e a dessorção foi realizada da seguinte forma: aos tubos de vidro contendo as fases ligantes, foram adicionados 3 mL do solvente extrator, o metanol. Em seguida, os tubos foram submetidos a uma etapa de sonicação em banho ultrassônico por cinco minutos e o eluato foi transferido para outro tubo de ensaio. Este procedimento foi repetido por mais duas vezes, totalizando um volume final de 9 mL de eluato. Posteriormente, esse eluato foi seco em evaporador rotativo à vácuo a 60 °C e 80 rpm e submetido à etapa de derivatização.

### 3.7. DERIVATIZAÇÃO

Aos vials contendo o eluato seco foram adicionados 20  $\mu\text{L}$  do derivatizante BSTFA + TMCS 99:1. Em seguida, os vials foram vedados e levados ao forno micro-ondas doméstico na potência de 840 W por 5 minutos para a reação de derivatização (Hara et al., 2021). Por fim, o volume final de cada vial foi ajustado a 1 mL em hexano para análise cromatográfica por GC-MS.

### 3.8. AVALIAÇÃO DAS FASES LIGANTES DE 10 % E 13 % DE CARVÃO ATIVADO COMERCIAL IMOBILIZADO EM GEL DE AGAROSE NA ETAPA DE DESSORÇÃO

A produção das fases ligantes se deu conforme mencionado no item 3.4.2 e o experimento foi realizado conforme descrito a seguir:

Os dispositivos foram preparados com uma fase ligante de 0,8 mm de espessura e uma fase difusiva de mesma espessura. Fios de nylon foram amarrados na tampa dos dispositivos e eles foram imersos em um béquer contendo 2 L de água ultrapura com força iônica  $0,01 \text{ mol L}^{-1}$  de NaCl e pH 6,0. Com o auxílio de uma fita adesiva, os fios de nylon foram fixados nas paredes do béquer para que não entrassem em contato com a barra magnética de agitação. Em seguida, uma alíquota do mix dos padrões de contaminantes emergentes de concentração igual a  $250 \mu\text{g L}^{-1}$  foi adicionada à água. O béquer foi vedado e o experimento mantido em agitação durante um período de imersão de 7 dias.

A Figura 16 apresenta, à esquerda, um dispositivo o-DGT contendo as fases difusiva e ligante e, à direita, o aparato instrumental contendo os dispositivos o-DGT imersos em água ultrapura sob agitação.

FIGURA 16 – À ESQUERDA: DISPOSITIVO O-DGT CONTENDO AS FASES DIFUSIVA E LIGANTE. À DIREITA: APARATO INSTRUMENTAL CONTENDO OS DISPOSITIVOS O-DGT IMERSOS EM ÁGUA ULTRAPURA SOB AGITAÇÃO.



FONTE: A AUTORA (2022).

Após o período de imersão, foram realizadas as etapas de dessorção e derivatização, descritas nos itens 3.6 e 3.7, respectivamente, para posterior análise por GC-MS.

Um branco também foi avaliado da mesma forma descrita acima, exceto pela adição do mix dos padrões de contaminantes em água ultrapura.

### 3.9. ESTIMATIVA DO FATOR DE ELUIÇÃO DAS SUBSTÂNCIAS SORVIDAS PELA FASE LIGANTE

Fases ligantes contendo o carvão ativado (13 %) imobilizado em gel de agarose foram expostas a uma solução aquosa contendo um mix dos padrões de contaminantes emergentes em estudo ( $25,0 \mu\text{g L}^{-1}$ ). As fases ligantes foram imersas em frascos de vidro de 50 mL contendo 10,00 mL da solução ( $\text{pH } 6,0 \pm 0,1$  e força iônica de  $0,01 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaCl}$ ). Os frascos foram mantidos sob agitação a 100 rpm e  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  em uma incubadora shaker por 18h.

Após o período de imersão, foram realizadas as etapas de dessorção e derivatização, descritas nos itens 3.6 e 3.7, respectivamente, para posterior análise por GC-MS.

### 3.10. DETERMINAÇÃO DO COEFICIENTE DE DIFUSÃO APARENTE DOS CONTAMINANTES EMERGENTES

Amostradores contendo a fase ligante de carvão ativado (13 % m/v) imobilizada em gel de agarose (0,8 mm) e a fase difusiva de gel de agarose (0,8 mm) foram mantidos em uma solução aquosa ( $\text{pH } 6,0 \pm 0,1$  e força iônica de  $0,01 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaCl}$ ) contendo um mix dos contaminantes emergentes ( $20 \mu\text{g L}^{-1}$ ).

Após intervalos de tempo de até 72 h, os amostradores foram retirados da solução para posterior dessorção e derivatização dos compostos retidos na fase ligante, conforme descrito nos itens 3.6 e 3.7, respectivamente, para posterior análise por GC-MS.

### 3.11. DETERMINAÇÃO CROMATOGRÁFICA

A determinação dos contaminantes emergentes em estudo foi realizada em um cromatógrafo a gás acoplado a um espectrômetro de massas em tandem com analisador de massas do tipo triplo quadrupolo. A injeção dos compostos foi realizada por meio de um amostrador automático, modelo AOC-5000 Plus (Shimadzu) e a separação cromatográfica foi realizada em uma coluna SH-Rtx-5MS (Shimadzu) com dimensões de 30 m × 0,25 mm × 0,25 µm, sendo hélio 5.0 o gás de arraste. As demais condições cromatográficas empregadas foram escolhidas com base em trabalhos anteriores do nosso grupo de pesquisa e podem ser visualizadas na tabela 3.

TABELA 3 - PARÂMETROS INSTRUMENTAIS EMPREGADOS NA DETERMINAÇÃO DE CONTAMINANTES EMERGENTES POR GC-MS.

Cromatógrafo a gás	Temperatura do injetor	250 °C
	Modo de injeção	Splitless (3 min)
	Volume de injeção	1 µL
	Vazão do gás de arraste	1,0 mL min <sup>-1</sup>
	Programa de aquecimento da coluna	T = 100 ° C; 12 ° C min <sup>-1</sup> até 280 ° C; 280 ° C por 10 min.
	Tempo de corrida	26,50 min
Espectrômetro de massas	Temperatura da linha de transferência	280 °C
	Temperatura da fonte de ionização	250 °C
	Energia de ionização	70 Ev
	Analisador de massas	Triplo quadrupolo
	Modo de aquisição	SIM
	Faixa de aquisição	m/z 60 a 550

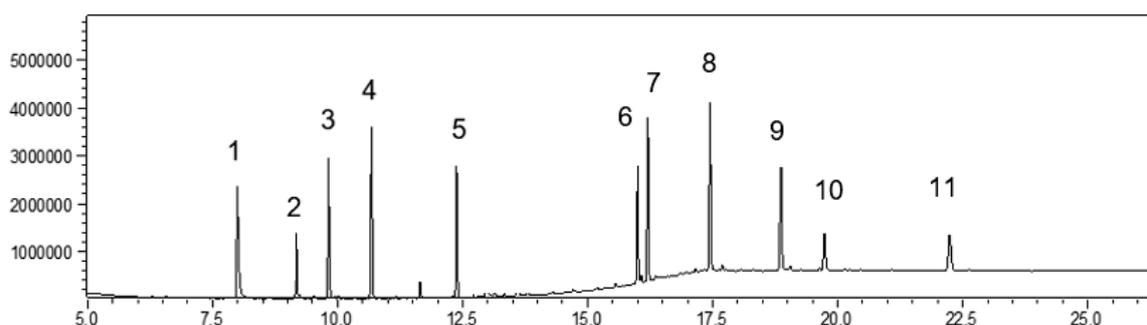
Para avaliar a separação e identificação dos compostos com base nas condições cromatográficas utilizadas, inicialmente o espectrômetro de massas foi operado no modo de varredura completa (SCAN), com uma faixa de aquisição dos íons variando de m/z 45 a 500. Por fim, o modo de monitoramento seletivo de íons (SIM, do inglês, *Selective Ion Monitoring*) foi criado a fim de analisar os íons característicos de cada um dos compostos, tornando a seletividade do MS ainda maior.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1. ESTABELECIMENTO DAS CONDIÇÕES CROMATOGRÁFICAS

Uma solução mix contendo os dez padrões de contaminantes emergentes mais o padrão interno atrazina deuterada, todos na concentração de  $1,0 \text{ mg L}^{-1}$ , foi preparada e derivatizada para injeção no GC-MS, no modo de varredura SCAN, a fim de avaliar a separação dos compostos em estudo e sua posterior identificação através dos respectivos espectros de massa. O cromatograma obtido está apresentado na figura 17.

FIGURA 17 – CROMATOGRAMA OBTIDO VIA GC-MS, NO MODO SCAN, DOS PADRÕES DE CONTAMINANTES EMERGENTES E DO PADRÃO INTERNO, NAS CONCENTRAÇÕES DE  $1 \text{ MG L}^{-1}$ .



LEGENDA: 1. IBUPROFENO; 2. ATRAZINA DEUTERADA; 3. 4-OCTILFENOL; 4. 4-NONILFENOL; 5. TRICLOSAN; 6. ESTRONA; 7. ESTRADIOL; 8. ESTRIOL; 9. COPROSTANOL; 10. COLESTEROL; 11. ESTIGMASTANOL.  
FONTE: A AUTORA (2023).

Ao observar o cromatograma obtido, pode-se concluir que os parâmetros instrumentais empregados proporcionaram uma separação satisfatória para todos os compostos, os quais foram identificados com o auxílio da Biblioteca do Espectro de Massas da NIST (*National Institute of Standards and Technology – USA*).

Para a implementação do modo de varredura SIM, os mesmos parâmetros do modo SCAN foram utilizados e valores de  $m/z$  foram estabelecidos para os íons de quantificação (IQ) e de confirmação (IC) de cada um dos compostos. Geralmente, o íon de  $m/z$  mais intenso é selecionado como o IQ de uma substância, enquanto o segundo (e terceiro, quando couber) de maior intensidade é

selecionado como o IC. A estabilidade do íon também deve ser levada em consideração para que não haja problemas com a reprodutibilidade do sinal.

Como mencionado na sessão 2.2, os compostos que sofrem uma etapa de derivatização têm sua massa molar aumentada e, conseqüentemente, a razão  $m/z$  do respectivo íon molecular também aumenta. Ao utilizar o BSTFA:TMCS (99:1) como agente derivatizante, há substituição de um hidrogênio ativo ( $m/z = 1$ ), por um grupamento trimetilsilil ( $m/z = 73$ ), conferindo um aumento de  $m/z = 72$  unidades na massa molar do composto inicial. Quando há mais de um hidrogênio ativo na molécula, mais de uma substituição pode ocorrer, acarretando num aumento de múltiplos de  $m/z = 72$  unidades na massa molar do composto inicial. A estrona, por exemplo, possui massa molar igual a  $270 \text{ g mol}^{-1}$  e, após a derivatização, apresentou um sinal de maior intensidade em  $m/z = 342$ . Isso ocorreu devido à substituição de um hidrogênio ativo por um grupamento trimetilsilano em sua estrutura

Além disso, o emprego do catalisador TMCS foi fundamental para evitar que ocorresse a formação de múltiplas espécies derivatizadas no caso dos compostos com mais de um hidrogênio ativo, o que acarretaria em diferentes picos cromatográficos para o mesmo composto, dificultando a análise qualitativa e quantitativa dos mesmos. Nestes casos, o uso do catalisador TMCS foi fundamental para promover a substituição de forma seletiva, não sendo evidenciada a formação de múltiplos derivados, com obtenção do produto mais substituído, para um mesmo analito (Orata, 2012).

A tabela 4 apresenta os IQ e IC de cada um dos compostos, além dos seus respectivos tempos de retenção ( $t_R$ ). Pode-se observar que o mesmo IC foi escolhido para o 4-octilfenol e o 4-nonilfenol, porém, isso só é viável quando as substâncias não coeluem. Caso ocorra a coeluição, não há como distinguir a partir de qual substância o íon de quantificação está sendo gerado.

TABELA 4 - TEMPOS DE RETENÇÃO ( $T_R$ ), ÍONS DE QUANTIFICAÇÃO (IQ) E DE CONFIRMAÇÃO (IC) DE CADA UM DOS CONTAMINANTES EMERGENTES E DO PADRÃO INTERNO ATRAZINA DEUTERADA, NA CONCENTRAÇÃO DE  $1,0 \text{ MG L}^{-1}$ .

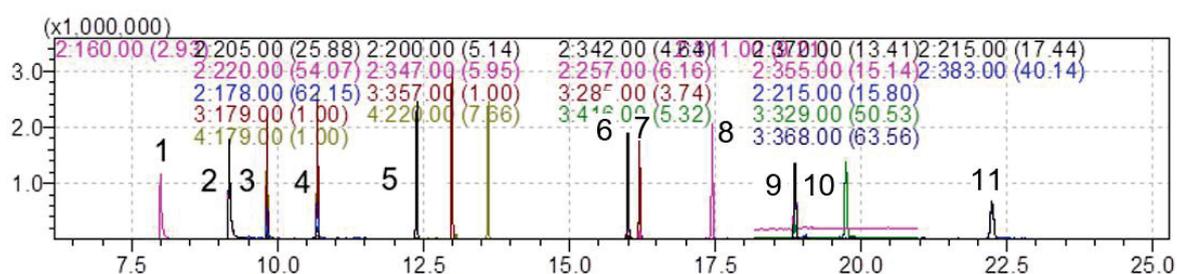
continua

Composto	$t_R$ (min)	IQ (m/z)	IC (m/z)
Ibuprofeno	7,995	278	234, 263
Atrazina Deuterada	9,170	205	220, 178
4-Octilfenol	9,820	179	278
4-Nonilfenol	10,680	179	292
Triclosan	12,380	200	347, 362

Estrona	16,000	342	257, 218
$\beta$ -Estradiol	16,200	285	416, 328
Estriol	17,445	311	345, 386
Coprostanol	18,860	370	355, 215
Colesterol	19,735	329	368, 353
Estigmastanol	22,240	215	383, 473

A Figura 18 mostra o cromatograma obtido a partir do modo de varredura SIM, contendo os IQ e IC de cada um dos compostos estudados.

FIGURA 18 – CROMATOGRAMA OBTIDO VIA GC-MS, NO MODO SIM, DOS PADRÕES DE CONTAMINANTES EMERGENTES E DO PADRÃO INTERNO, NAS CONCENTRAÇÕES DE 1 MG L<sup>-1</sup>.



LEGENDA: 1. IBUPROFENO; 2. ATRAZINA DEUTERADA; 3. 4-OCTILFENOL; 4. 4-NONILFENOL; 5. TRICLOSAN; 6. ESTRONA; 7. ESTRADIOL; 8. ESTRIOL; 9. COPROSTANOL; 10. COLESTEROL; 11. ESTIGMASTANOL.

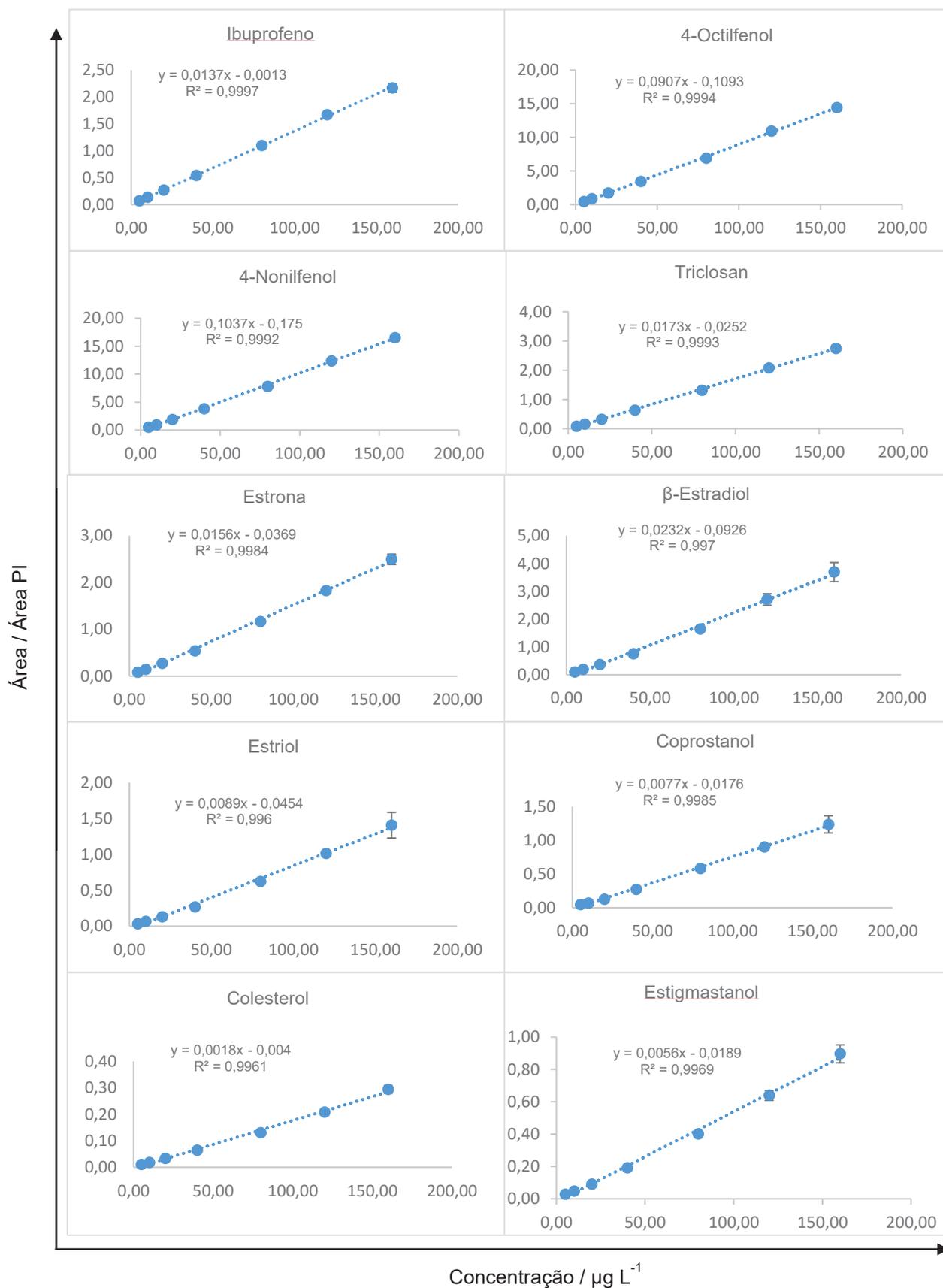
FONTE: A AUTORA (2022).

#### 4.2. CURVAS ANALÍTICAS INSTRUMENTAIS

Soluções de concentrações iguais a 5,0; 10,0; 20,0; 40,0; 60,0; 80,0; 120,0 e 160,0  $\mu\text{g L}^{-1}$  de padrões dos contaminantes emergentes foram preparadas, inicialmente, a fim de avaliar a linearidade das respostas instrumentais para os compostos em estudo, por meio da construção da curva analítica pelo método de padronização interna. Nesse método, a razão entre a concentração do analito e do padrão interno é plotada contra a razão das suas respectivas áreas de pico, com o intuito de minimizar os desvios nas respostas obtidas e melhorar a quantificação dos compostos, compensando a variação do sistema cromatográfico. Uma solução contendo o padrão interno atrazina deuterada na concentração fixa de 100,0  $\mu\text{g L}^{-1}$  foi utilizada para este fim.

Soluções para cada concentração estudada foram injetadas em triplicata no GC-MS e, com o auxílio do software GCMS Solution e do programa Excel, foram obtidas as curvas analíticas para cada um dos onze compostos em estudo, as quais podem ser visualizadas na figura 19.

FIGURA 19 – CURVAS ANALÍTICAS OBTIDAS PARA OS CONTAMINANTES EMERGENTES ESTUDADOS, EM SETE NÍVEIS DE CONCENTRAÇÃO (N=3).



A linearidade da curva analítica foi verificada por meio dos dados de regressão linear e coeficiente de correlação ( $r$ ). A faixa linear demonstra a faixa em que a resposta obtida pelo instrumento de análise é proporcional à concentração ou massa do composto de interesse, quanto o coeficiente de correlação demonstra se as repostas apresentadas na faixa linear são significativas. Quanto mais próximo de 1 for o valor do coeficiente de correlação, menor será a dispersão do conjunto de níveis experimentais que envolvem a curva analítica e, com isso, menor será a incerteza dos coeficientes estimados (ANVISA, 2017). Os coeficientes de correlação obtidos (tabela 5) estão acima de 0,990, valor este recomendando pela ANVISA (2017), mostrando que o modelo de regressão linear proposto é adequado para a determinação quantitativa dos compostos em estudo.

TABELA 5 - COEFICIENTES DE CORRELAÇÃO (R) PARA CADA UM DOS COMPOSTOS EM ESTUDO.

Composto	r
Ibuprofeno	0,9998
Octilfenol	0,9997
Nonilfenol	0,9996
Triclosan	0,9996
Estrona	0,9992
$\beta$ -Estradiol	0,9985
Estriol	0,9980
Coprostanol	0,9992
Colesterol	0,9980
Estigmastanol	0,9984

Os limites de detecção (LOD) e limites de quantificação (LOQ) foram calculados como 3,3 vezes e 10 vezes, respectivamente, o desvio padrão do intercepto com o eixo Y de 3 curvas analíticas construídas, dividido pela inclinação média dessas curvas (ANVISA, 2017). Os valores de LOD e LOQ instrumentais estimados para cada um dos compostos em estudo estão apresentados na tabela 5 e variam de 2,84 a 11,34  $\mu\text{g L}^{-1}$  e de 8,61 a 34,37  $\mu\text{g L}^{-1}$ , respectivamente.

TABELA 6 - LIMITES DE DETECÇÃO E DE QUANTIFICAÇÃO INSTRUMENTAIS PARA CADA UM DOS COMPOSTOS EM ESTUDO, EM  $\mu\text{G L}^{-1}$ .

Continua

Composto	LOD	LOQ
Ibuprofeno	4,69	14,22
Octilfenol	3,73	11,31
Nonilfenol	2,84	8,61
Triclosan	3,35	10,14

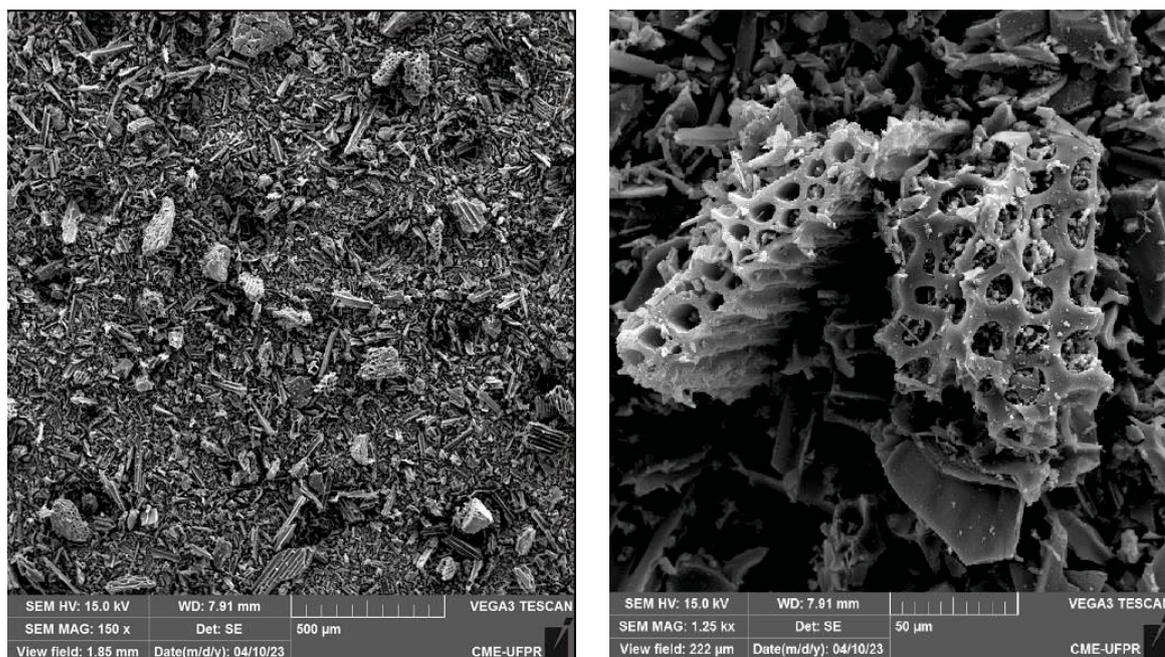
Estrona	5,13	15,54
$\beta$ -Estradiol	5,64	17,09
Estriol	11,14	33,77
Coprostanol	11,34	34,37
Colesterol	5,01	15,17
Estigmastanol	7,61	23,06

#### 4.3. CARACTERIZAÇÃO DO CARVÃO ATIVADO COMERCIAL POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

A análise por MEV produz imagens de alta resolução e amplificação com uma aparência tridimensional, as quais são utilizadas para caracterizar a estrutura superficial de uma determinada amostra. Na figura 20, estão apresentadas as micrografias obtidas por MEV do carvão ativado, magnificadas em 150 e 1250 x.

O laudo fornecido pela empresa que comercializou o carvão ativado comercial informa que o material foi obtido através da pirólise de biomassa vegetal a 700 °C. Porém, a constituição da matéria-prima não é precisa, além de não haver a indicação do tempo necessário para a finalização do processo ou se foi utilizado algum tipo de ativador químico.

FIGURA 20 – MICROGRAFIA DO CARVÃO ATIVADO COMERCIAL COM MAGNIFICAÇÃO DE: À ESQUERDA, 150 X; À DIREITA, 1250 X.



FONTE: CME UFPR (2023).

Nas micrografias é possível observar uma morfologia de superfície heterogênea, de granulometria irregular e estrutura porosa, com cavidades dos poros de formato arredondado e de diferentes tamanhos.

A granulometria irregular se deve às mudanças na estrutura da biomassa, além da degradação de sua superfície que ocorrem, sobretudo, devido às altas temperaturas no processo pirólise. A estrutura porosa de cavidades irregulares é formada pela eliminação de compostos voláteis que estão presentes na estrutura da biomassa, causando uma maior desintegração nas partículas do carvão. Isso confere ao carvão ativado a sua alta capacidade de sorção, além de uma área de superfície maior (Liang et al., 2021).

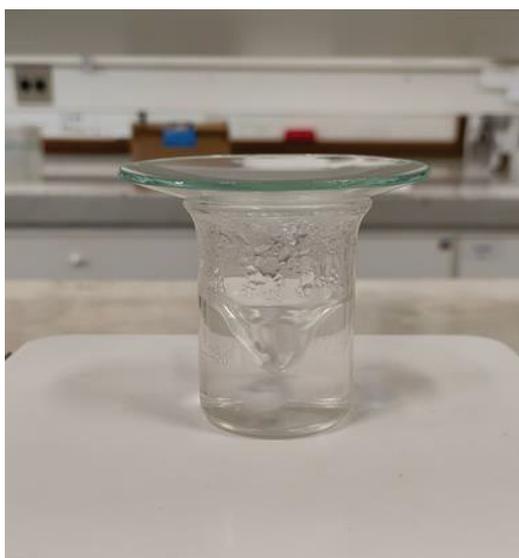
#### 4.4. PREPARO DAS FASES DIFUSIVAS E LIGANTES

A agarose é amplamente utilizada na confecção do hidrogel que atua como fase difusiva. Conforme Guibal et al. (2019), 80 % dos estudos publicados na literatura utilizam hidrogéis de agarose para controle de transferência de massa em amostradores, devido ao fato de não haver sorção do analito no gel difusivo e aos maiores coeficientes de difusão obtidos.

Baseando-se em trabalhos previamente publicados na literatura (Chen et al., 2012; Zheng et al., 2015; Xie et al., 2018; Wacheski et al., 2021), optou-se por trabalhar com o gel de agarose a 1,5 % ( $m v^{-1}$ ) para a confecção das fases difusivas. Um cuidado necessário nessa etapa é quanto ao aspecto dos discos de gel de agarose: eles têm de ser transparentes, indicando uma completa homogeneização da agarose em água e não conter bolhas de ar, pois essas bolhas podem interferir no processo de difusão do analito, o que influenciaria diretamente no coeficiente de difusão.

Para garantir a completa homogeneização da agarose em água (figura 21), a temperatura foi controlada a 80 °C durante todo o processo de agitação, com o auxílio de um vidro de relógio, que foi disposto sobre o béquer para evitar uma maior perda de calor.

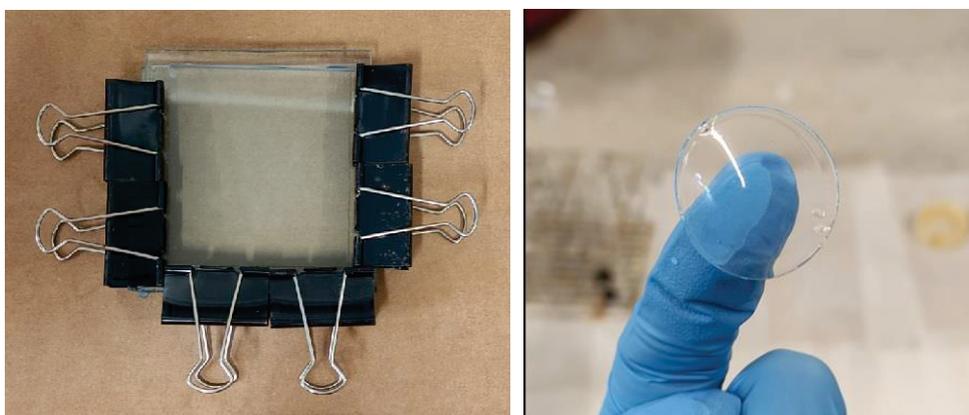
FIGURA 21 – SOLUÇÃO DE AGAROSE EM ÁGUA.



FONTE: A AUTORA (2022).

As placas de vidro também foram aquecidas à mesma temperatura e a solução foi vertida ainda quente entre as placas. Observou-se que, se as placas de vidro não estivessem suficientemente quentes ( $T < 80\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), a solução borbulhava ao ser vertida entre as placas, não deixando os discos de gel homogêneos devido à presença das bolhas. Portanto, o controle de temperatura das placas de vidro também é necessário para obtenção de discos homogêneos. A figura 22 mostra o gel de agarose vertido entre duas placas de vidro (imagem à esquerda) e um disco de gel de agarose já seccionado (imagem à direita).

FIGURA 22 - À ESQUERDA: APARATO INSTRUMENTAL UTILIZADO PARA A PRODUÇÃO DO GEL DE AGAROSE, CONSTITUÍDO DE DUAS PLACAS DE VIDRO (11 CM X 11 CM E 11 CM X 10 CM), COM ESPAÇADORES DE 0,8 MM; À DIREITA: FASE DIFUSIVA CONSTITUÍDA DE GEL DE AGAROSE SECCIONADA EM 2,4 CM DE DIÂMETRO.

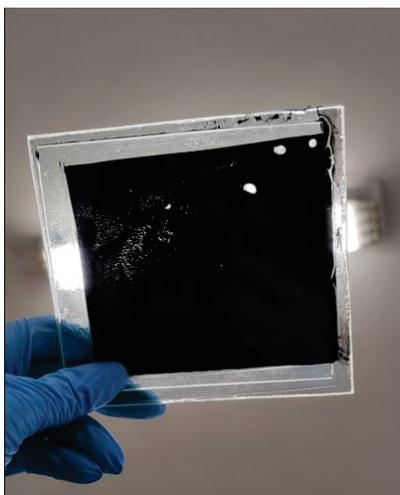


FONTE: A AUTORA (2022).

Já para o preparo das fases ligantes, descrito no item 3.4.2, optou-se, inicialmente, por trabalhar com agarose a 1,5 % (m v<sup>-1</sup>) e carvão ativado comercial a 10 % (m v<sup>-1</sup>). Como o carvão ativado comercial é constituído de um pó muito fino, uma grande quantidade de carvão foi necessária para esse fim. Portanto, a homogeneização do carvão em água tem de ser feita lentamente e sob constante agitação. As placas de vidro precisam estar quentes (entre 70 e 80 °C) quando for necessário verter a solução homogeneizada entre elas, garantindo assim uma melhor dispersão da solução e conseqüente homogeneização das fases ligantes.

Ao utilizar espaçadores de 0,5 mm de espessura para confecção das fases ligantes, notou-se uma maior dificuldade em deixar essas fases homogêneas. Pelo fato da solução homogeneizada ser mais espessa, a distância entre as placas de vidro ser muito pequena e a perda de calor dessas placas ocorrer de forma rápida após serem retiradas da estufa, o gel formado após o período de resfriamento não apresentava um aspecto uniforme. Algumas regiões do gel ficaram com uma concentração maior de carvão ativado do que outras, o que pode ser mais bem visualizado ao observar as placas contra a luz, conforme mostrado na figura 23.

FIGURA 23 – ASPECTO DO CARVÃO ATIVADO COMERCIAL IMOBILIZADO NO GEL DE AGAROSE VERTIDO ENTRE DUAS PLACAS DE VIDRO SEPARADAS POR UM ESPAÇADOR DE 0,5 MM.



FONTE: A AUTORA (2022).

Maneiras diferentes de preparo envolvendo a temperatura das placas de vidro e temperatura da solução de agarose foram avaliadas a fim de se obter um gel homogêneo, porém, nenhuma delas foi eficiente. Como uma fase não homogênea pode comprometer a sorção dos contaminantes emergentes e afetar

reprodutibilidade experimental, optou-se por não trabalhar com fases ligantes de 0,5 mm.

A homogeneidade das fases ligantes de 0,8 mm de espessura também foi avaliada. Para isso, o preparo das fases se deu conforme mencionado no item 3.4.2, porém, utilizando espaçadores de 0,8 mm entre as placas de vidro. Ao observar as placas contendo o carvão ativado imobilizado no gel de agarose contra a luz, verificou-se que o gel estava homogêneo, sendo ele utilizado como fase ligante. A figura 24 apresenta as fases já seccionadas num diâmetro de 2,4 cm.

FIGURA 24 – FASES LIGANTES DE CARVÃO ATIVADO IMOBILIZADO NO GEL DE AGAROSE DE 0,8 MM DE ESPESSURA E SECCIONADAS EM 2,4 CM DE DIÂMETRO.

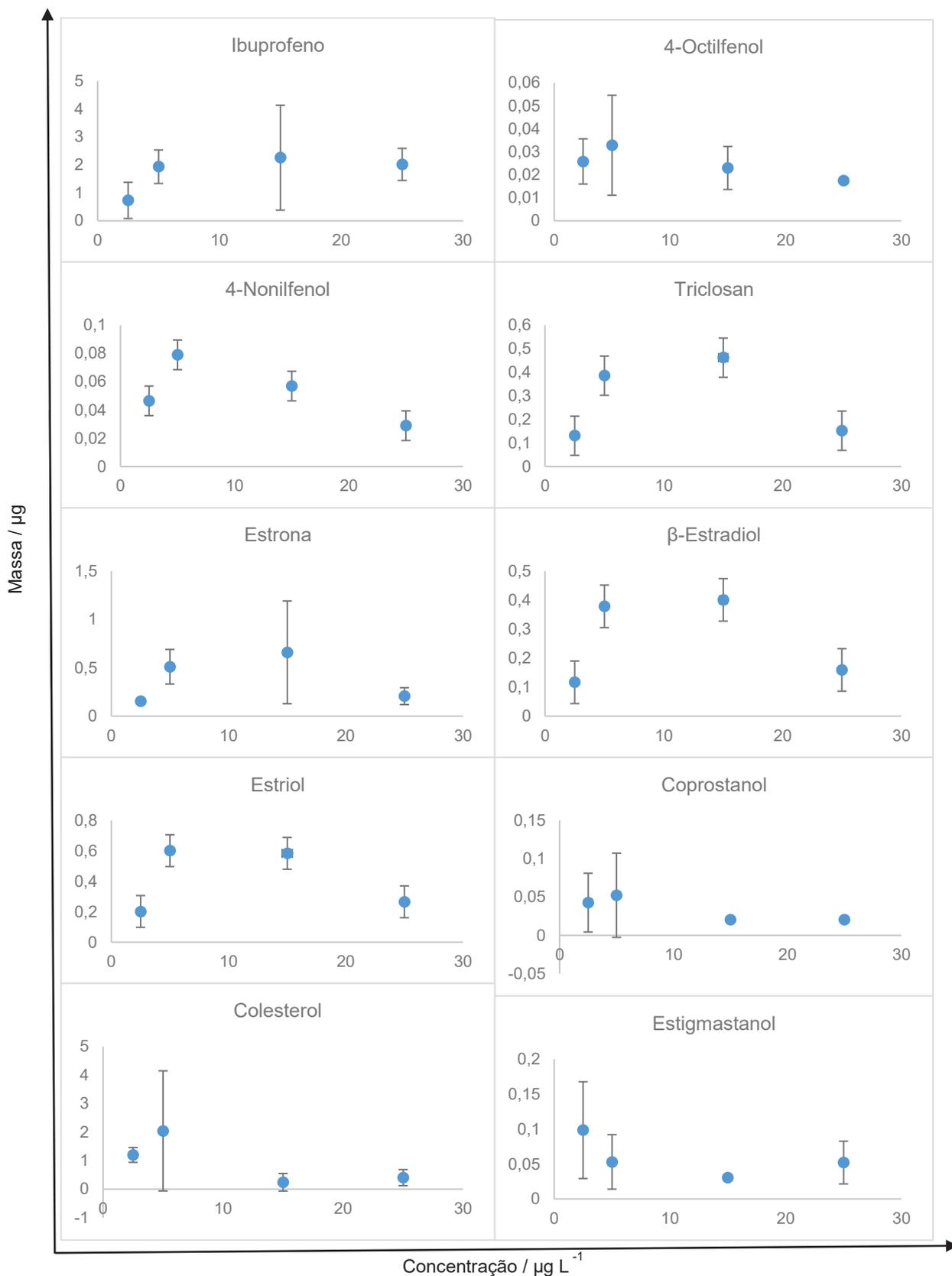


FONTE: A AUTORA (2022).

#### 4.5. AVALIAÇÃO DA CAPACIDADE DE SORÇÃO DAS FASES LIGANTES DE 10 % DE CARVÃO ATIVADO

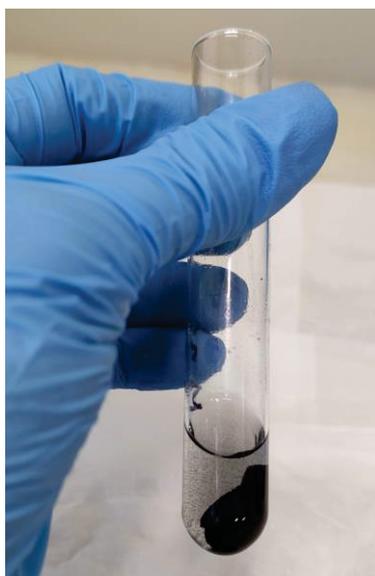
A solubilidade dos compostos em água foi levada em consideração para a avaliação da capacidade de sorção das fases ligantes. Conforme apresentado na tabela 2, o colesterol apresenta a menor e o coprostanol apresenta a maior solubilidade entre as espécies de interesse. Com isso, optou-se por avaliar a capacidade sorção das fases ligantes em quatro faixas diferentes de concentração dos contaminantes emergentes em solução aquosa: 2,5, 5,0, 15,0 e 25,0  $\mu\text{g L}^{-1}$ . O experimento se deu conforme descrito no item 3.5 e a dessorção e derivatização dos compostos em estudo ocorreram conforme descrito nos itens 3.6 e 3.7, respectivamente. A figura 25 apresenta a massa acumulada em função do aumento da concentração dos compostos em solução aquosa. As barras verticais representam os desvios-padrão relativos (RSD, do inglês *Relative Standard Deviation*) das medidas, realizadas em triplicata.

FIGURA 25 - MASSA (MG) EXTRAÍDA DAS FASES LIGANTES (10 % DE CARVÃO ATIVADO) EXPOSTAS A DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DOS PADRÕES DE CONTAMINANTES EMERGENTES, EM PH 6,0, FORÇA IÔNICA 0,01 MOL L<sup>-1</sup> E T = 72H (N=3).



Sabendo-se que a solubilidade dos contaminantes emergentes em água é muito baixa e que uma das vantagens dos dispositivos o-DGT é a pré-concentração das espécies de interesse, esperava-se um comportamento linear e ascendente da massa acumulada em função do aumento da concentração dos compostos. Porém, nota-se que, conforme a concentração aumenta, a massa acumulada da maioria dos compostos diminui. Ao analisar os valores obtidos de RSD em cada uma das réplicas, pôde-se perceber que variaram muito, numa faixa de 5,5 a 89,7% na concentração de  $2,5 \mu\text{g L}^{-1}$ , 31,0 a 105,2 % em  $5,0 \mu\text{g L}^{-1}$ , 24,9 a 128,4 % em  $15 \mu\text{g L}^{-1}$  e 6,8 a 69,7 % em  $25 \mu\text{g L}^{-1}$ . Isso mostra que houve uma aleatoriedade expressiva na massa acumulada em cada uma das fases do conjunto de réplicas. Porém, o valor de RSD referente ao padrão interno também se manteve alto, sendo 34,3 %, 12,8 %, 73,5 % e 40,6 % para as concentrações de 2,5, 5,0, 15,0 e 25,0  $\mu\text{g L}^{-1}$ , respectivamente. Na etapa de dessorção, durante a sonicação das fases ligantes em metanol, as fases contidas nos frascos correspondentes à concentração de  $25 \mu\text{g L}^{-1}$  se desintegraram consideravelmente, conforme mostrado na figura 26.

FIGURA 26 – DESINTEGRAÇÃO PARCIAL DE UMA DAS FASES LIGANTES DE CARVÃO ATIVADO, CORRESPONDENTE À CONCENTRAÇÃO DE  $25 \text{ MG L}^{-1}$ , EM 3 ML DE METANOL, APÓS UM CICLO DE DESSORÇÃO DE 5 MIN EM BANHO ULTRASSÔNICO.



FONTE: A AUTORA (2022).

Isso pode ter contribuído para a reabsorção dos compostos pelo carvão ativado presente no eluato, o que poderia explicar a diminuição da massa sorvida pelas fases ligantes nessa concentração. Outros fatores podem ser responsáveis

pela variação apresentada, como a falta de homogeneidade das fases, o que as tornariam não-reprodutíveis, o tempo de sonicação empregado, que contribui para a desintegração parcial das fases e a etapa de derivatização, já que os valores de RSD para o padrão interno também se mostraram altos. Além disso, o equipamento multiusuário utilizado, devido à sua alta demanda, nem sempre se apresenta em suas melhores condições.

#### 4.6. AVALIAÇÃO DA ETAPA DE DESSORÇÃO

##### 4.7.1 Solvente extrator empregado

Os contaminantes emergentes sorvidos nas fases ligantes pertencem a diferentes classes (hormônios, plastificantes, fármacos, entre outros) e, portanto, possuem propriedades físico-químicas distintas, conforme apresentado na tabela 2. Devido a outros trabalhos já realizados no âmbito do GQA, optou-se por utilizar o metanol como solvente na etapa de dessorção dos analitos.

O metanol é um solvente polar prótico capaz de formar ligação de hidrogênio com outras substâncias que apresentam pelo menos um grupo funcional com a mesma característica, possibilitando a eluição dos compostos em estudo (Chen et al., 2012).

##### 4.7.2 Volume de solvente utilizado e número de ciclos de extração

O volume de solvente empregado na etapa de dessorção tem de ser suficiente para cobrir toda a fase ligante dentro do tubo de vidro para que, assim, haja uma melhor eficiência na dessorção dos compostos durante a sonicação. Portanto, optou-se por trabalhar com um volume de solvente de 3 mL.

O número de ciclos de extração foi fixado em 3 pois um número maior de ciclos resultaria em um volume maior de solvente e, conseqüentemente, um tempo maior na etapa de secagem. Além disso, os tubos utilizados no concentrador têm capacidade de 10 mL, sendo inviável operar com volumes maiores de solvente.

##### 4.7.3 Tempo de dessorção em cada ciclo

Após cada ciclo de dessorção de 5 minutos dos contaminantes emergentes das fases ligantes, observava-se uma desintegração parcial de algumas fases no eluato, conforme mostrado no item 4.5. Essa desintegração pode comprometer a sorção dos compostos pela fase ligante, pois o carvão ativado desintegrado no eluato pode reabsorver as espécies e, conseqüentemente, uma massa menor de contaminantes acaba sendo extraída pelo solvente. Além disso, houve a necessidade de realizar uma etapa adicional de filtração no eluato obtido. O eluato foi, então, transferido para uma seringa de polipropileno e filtrado com o auxílio de um filtro de seringa de politetrafluoroetileno (PTFE) (marca Chromastore, poro 0,45  $\mu\text{m}$  e  $\varnothing$  membrana 13 mm), para posterior secagem do solvente, derivatização e injeção no sistema cromatográfico.

Porém, como os filtros são caros e não podem ser reutilizados, optou-se por avaliar o uso da centrífuga a fim de separar o eluato da fase ligante parcialmente desintegrada. Diante disso, os tubos contendo os 9 mL de eluato foram inseridos na centrífuga a 4500 rpm por 10 minutos. Após a centrifugação, percebeu-se que, como os tubos tem capacidade de 10 mL, parte do eluato foi perdida durante o processo, já que foram inseridos abertos no equipamento. Houve, então, tentativas de vedar os tubos com papel alumínio, mas, com a velocidade de centrifugação, o papel alumínio utilizado acabava se soltando dos tubos. Velocidades de centrifugação menores foram avaliadas, mas o problema persistia. E, como os tubos acabam se dilatando devido ao calor gerado no processo de centrifugação, não adiantava tampá-los com as tampas específicas, pois elas também se soltavam durante o processo. Ainda, no fim de cada uma dessas tentativas, ao retirar os tubos da centrífuga, parte do sólido do carvão ativado que se encontrava no fundo dos tubos acabava se dispersando novamente no eluato, como pode ser observado na figura 27. Portanto, essa etapa foi descartada e optou-se por manter a etapa de filtração.

FIGURA 27 - ASPECTO DA SEPARAÇÃO ENTRE O CARVÃO ATIVADO PARCIALMENTE DESINTEGRADO DA FASE LIGANTE E O METANOL, APÓS ETAPA DE CENTRIFUGAÇÃO A 4500 RPM POR 10 MIN.



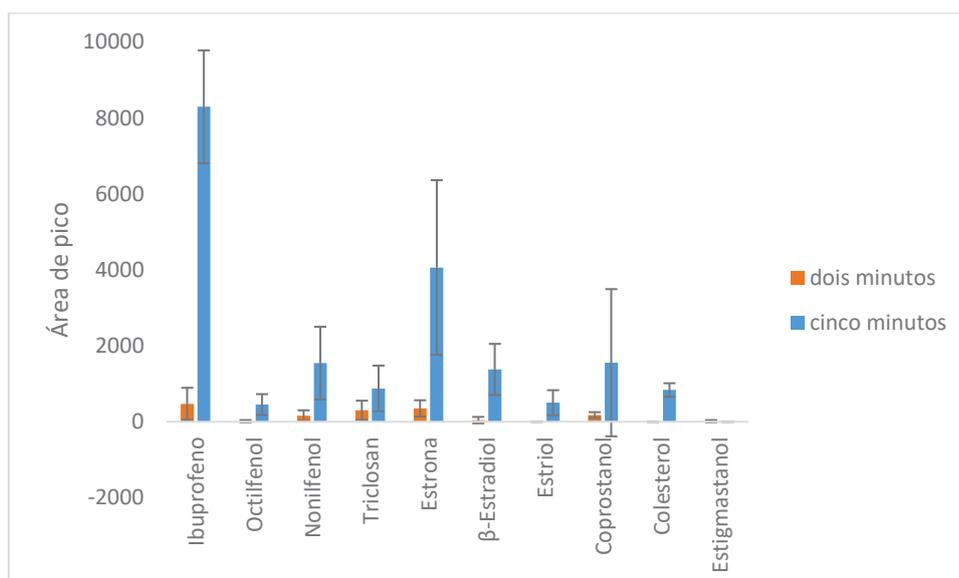
FONTE: A AUTORA (2022).

Como houve uma desintegração parcial das fases ligantes num tempo de 5 minutos, aumentar o tempo de dessorção só evidenciaria ainda mais essa problemática. Com isso, optou-se por avaliar o tempo de ciclos de dessorção de 2 minutos. Wackeski e colaboradores (2021) realizaram um estudo para determinação de quatro contaminantes emergentes em água (bisfenol A, triclosan, octilfenol e nonilfenol) empregando o o-DGT. A fase ligante utilizada no dispositivo foi produzida através de um sorvente comercial (Oasis HLB) imobilizado no gel de agarose, e uma das variáveis estudadas foi o tempo de dessorção dos contaminantes da fase ligante em uma mistura de acetonitrila/metanol 2:1 (v/v). Os autores concluíram que uma maior média de massa dessorvida foi obtida utilizando um tempo de dessorção em banho ultrassônico igual a dois minutos, além de observarem a desintegração de algumas fases e, conseqüentemente, maiores valores de desvios-padrão em tempos maiores de sonicação.

A produção das fases difusivas e ligantes, a montagem dos dispositivos o-DGT e imersão em solução aquosa contendo o mix de padrões de contaminantes emergentes, a dessorção e a derivatização ocorreram conforme descrito nos itens 3.4, 3.8, 3.6 e 3.7, respectivamente. A figura 28 mostra os valores médios das áreas de pico obtidas para cada um dos compostos ao utilizar tempos de dois e cinco

minutos nos ciclos de dessorção. As barras verticais representam os RSD das medidas, realizadas em quadruplicata.

FIGURA 28 - VALORES MÉDIOS DAS ÁREAS DE PICO (N=4) DE CADA SUBSTÂNCIA DESSORVIDA DAS FASES LIGANTES DE CARVÃO ATIVADO EM CINCO MINUTOS (AZUL) E DOIS MINUTOS (LARANJA) DE DURAÇÃO DOS CICLOS DE DESSORÇÃO.



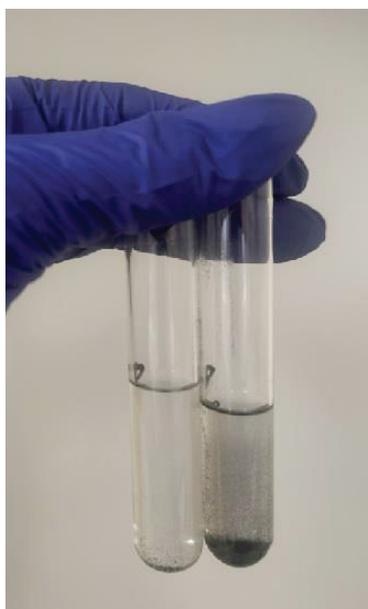
Observando a figura 28, pode-se perceber que, em ciclos de 5 minutos de dessorção, as massas acumuladas pelas fases ligantes são relativamente maiores do que em ciclos de dois minutos. Apesar dos valores de RSD serem expressivos, indicando uma menor precisão entre as réplicas, no tempo igual a dois minutos, as áreas obtidas foram muito pequenas, indicando que, com esse tempo, não houve uma dessorção eficiente dos compostos. Com isso, optou-se por continuar trabalhando com tempos de dessorção igual a cinco minutos.

Como um tempo de dessorção maior acarreta maior desintegração das fases ligantes no eluato, a porcentagem de carvão ativado imobilizado no gel de agarose para a produção dessas fases também foi avaliada, com o intuito de verificar se, ao utilizar uma porcentagem maior de carvão, as fases ficariam mais compactas e, conseqüentemente, desintegrariam menos durante os ciclos de dessorção no banho ultrassônico.

Para isso, fases ligantes contendo 13 % de carvão ativado foram produzidas conforme descrito no item 3.4.2 e a imersão das fases em solução aquosa contendo o mix de padrões de contaminantes emergentes ocorreu conforme descrito no item 3.8. Ao manusear as fases ligantes contendo 13 % de

carvão ativado, percebeu-se que são menos maleáveis, o que facilitou a retirada delas dos dispositivos o-DGT, assim como a transferência para os tubos de vidro. Durante essa transferência, as fases contendo 10 % tendem a danificar com facilidade. Já na etapa de dessorção, após o primeiro ciclo de sonicação de 5 minutos, percebeu-se que as fases de 13 % se desintegram menos, contaminando menos o eluato com carvão ativado. A figura 29 apresenta o eluato proveniente do primeiro ciclo de sonicação de 5 minutos das fases ligantes contendo 13 % (tubo à esquerda) e 10 % (tubo à direita) de carvão ativado imobilizado no gel de agarose.

FIGURA 29 – ELUATO PROVENIENTE DO PRIMEIRO CICLO DE SONICAÇÃO DE 5 MINUTOS DAS FASES LIGANTES CONTENDO 13 % (LADO ESQUERDO) E 10 % (LADO DIREITO) DE CARVÃO ATIVADO IMOBILIZADO NO GEL DE AGAROSE.



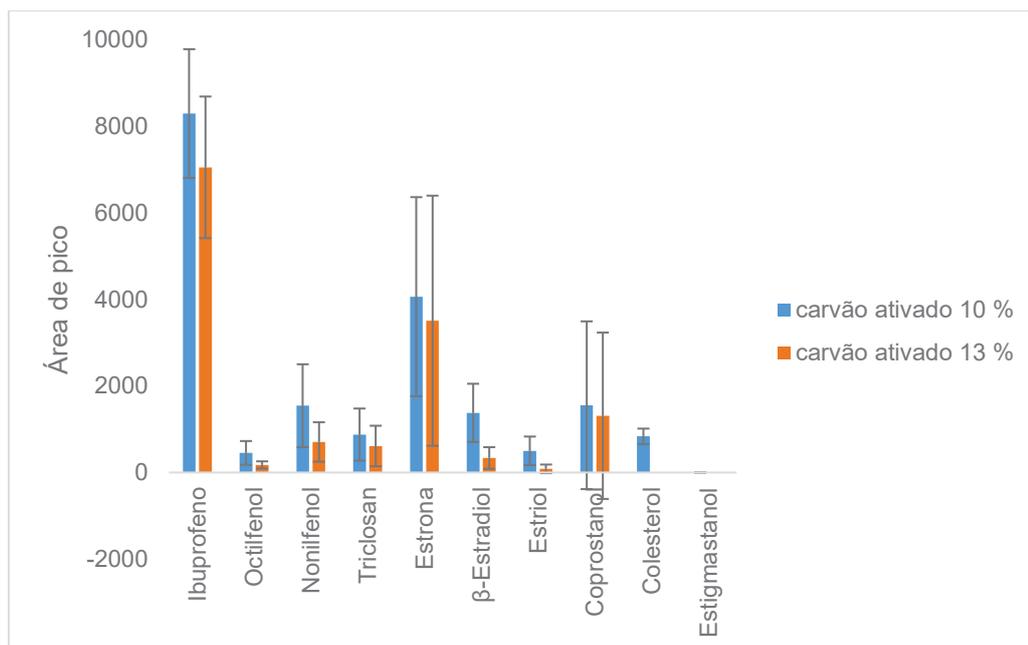
FONTE: A AUTORA (2023).

Porém, ao analisar os resultados de área de pico obtido para cada um dos compostos em estudo, percebeu-se que as fases ligantes contendo 13 % de carvão ativado imobilizado no gel de agarose apresentam valores menores da razão da área de pico pela área do padrão interno, além de desvios maiores para a maioria dos compostos. A figura 30 compara os valores médios das áreas de pico de cada uma das substâncias dessorvidas das fases ligantes contendo 10 % e 13 % de carvão ativado imobilizado no gel de agarose. As barras verticais apresentam os desvios-padrão das medidas, realizadas em quadruplicata.

Apesar das fases de 13 % de carvão ativado se desintegrarem menos na etapa de dessorção, os resultados obtidos foram menos satisfatórios que os

resultados utilizando fases de 10 %. Os resultados indicam que as fases, tanto de 10 % quanto de 13 % não ficam tão homogêneas quanto aparentam, não apresentando a mesma eficiência de sorção entre si, afetando, assim, a precisão das medidas.

FIGURA 30 - VALORES MÉDIOS DAS ÁREAS DE PICO (N=4) DE CADA SUBSTÂNCIA DESSORVIDA DAS FASES LIGANTES DE CARVÃO ATIVADO A 10 % (AZUL) E 13 % (LARANJA).



Ainda, percebeu-se que os compostos de maior massa molar - coprostanol, colesterol e estigmastanol - nem sempre são detectáveis pelo GC-MS, por mais que a concentração final dos compostos injetada tenha sido maior que o limite de detecção instrumental dos mesmos. Quando houve possibilidade, esses picos foram integrados manualmente, o que não pode ser feito com o estigmastanol devido ao ruído apresentado nos cromatogramas obtidos.

#### 4.7. AVALIAÇÃO DA CAPACIDADE DE SORÇÃO DAS FASES LIGANTES CONTENDO 13 % DE CARVÃO ATIVADO

A capacidade de sorção das fases ligantes contendo 13 % de carvão ativado também foi avaliada em quatro faixas diferentes de concentração dos contaminantes emergentes em solução aquosa: 2,5, 5,0, 15,0 e 25,0  $\mu\text{g L}^{-1}$ . O experimento se deu conforme descrito no item 3.5 e a desorção e derivatização

dos compostos em estudo ocorreram conforme descrito nos itens 3.6 e 3.7, respectivamente. A figura 31 apresenta a massa acumulada em função do aumento da concentração dos compostos em solução aquosa. As barras verticais representam os desvios-padrão relativos (RSD, do inglês *Relative Standard Deviation*) das medidas, realizadas em triplicata.

Observa-se um comportamento linear e ascendente da massa acumulada em função do aumento da concentração dos compostos. Os valores obtidos de RSD em cada uma das réplicas variaram menos do que aqueles obtidos ao utilizar fases ligantes contendo 10 % de carvão ativado, o que pode ser devido ao fato das fases de 13 % se desintegrarem menos na etapa de dessorção. Os valores obtidos estão entre 6,8 e 45,1 % na concentração de  $2,5 \mu\text{g L}^{-1}$ , 7,0 e 36,3 % em  $5,0 \mu\text{g L}^{-1}$ , 9,4 e 103,0 % em  $15 \mu\text{g L}^{-1}$  e 9,3 e 135,6 % em  $25 \mu\text{g L}^{-1}$ . Os altos valores de RSD para as concentrações de 15 e  $25 \mu\text{g L}^{-1}$  podem ser explicados pelo fato de algumas réplicas terem se desintegrado mais do que outras na etapa de dessorção, mais precisamente durante a sonicação das fases ligantes em metanol.

FIGURA 31 - MASSA (MG) EXTRAÍDA DAS FASES LIGANTES (13 % DE CARVÃO ATIVADO) EXPOSTAS A DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DOS PADRÕES DE CONTAMINANTES EMERGENTES, EM PH 6,0, FORÇA IÔNICA  $0,01 \text{ MOL L}^{-1}$  E  $T = 72\text{H}$  (N=3).

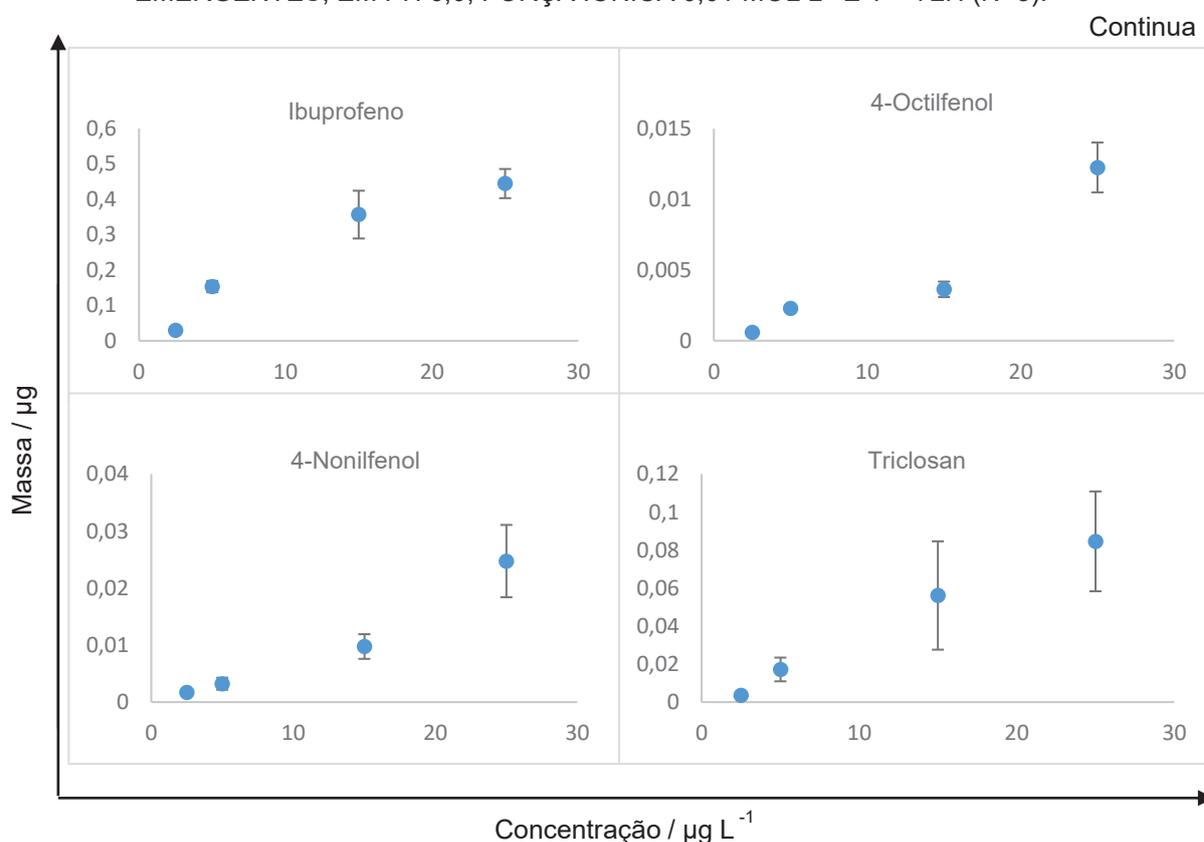
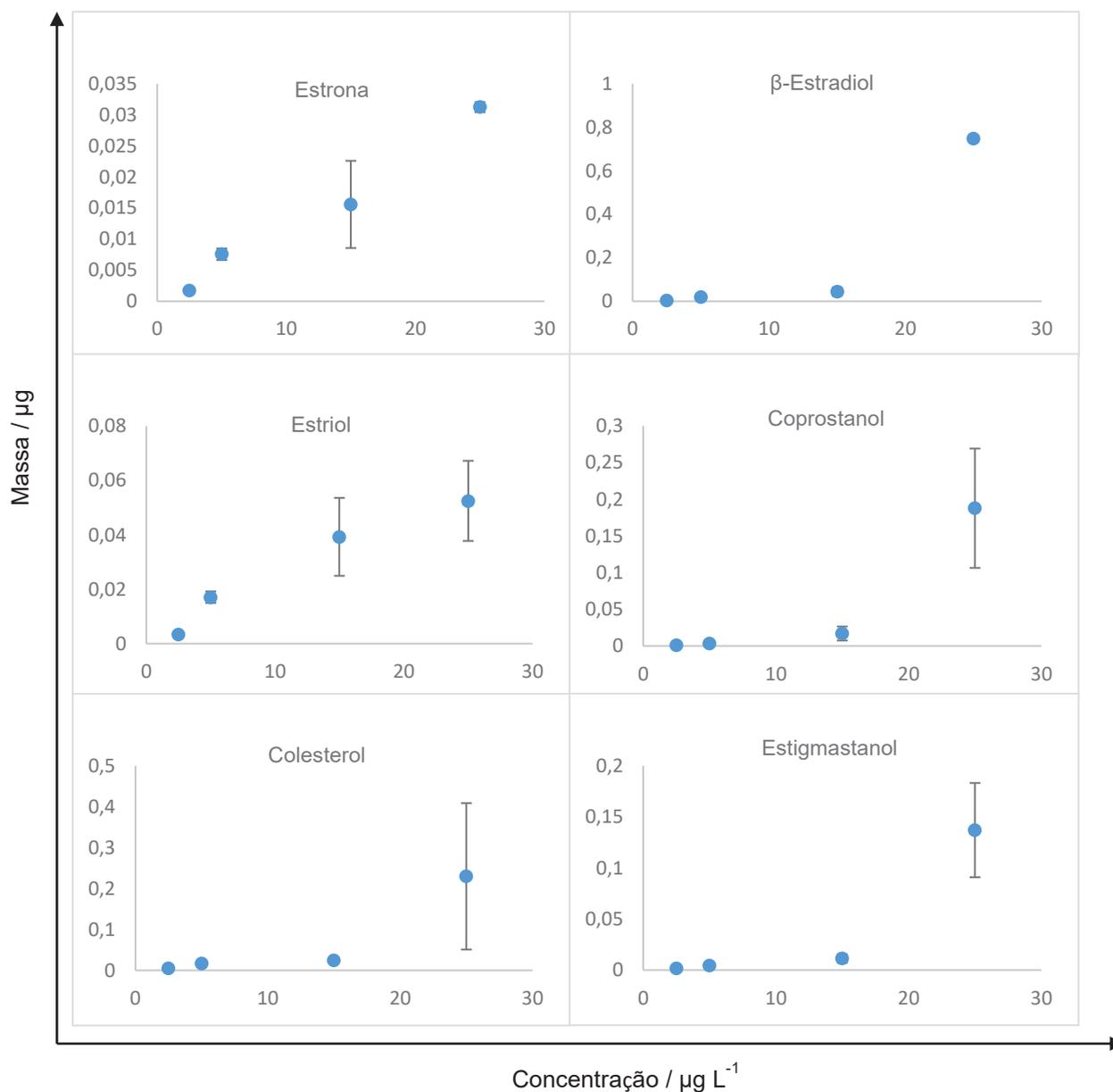


FIGURA 31 - MASSA (MG) EXTRAÍDA DAS FASES LIGANTES (13 % DE CARVÃO ATIVADO) EXPOSTAS A DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DOS PADRÕES DE CONTAMINANTES EMERGENTES, EM PH 6,0, FORÇA IÔNICA 0,01 MOL L<sup>-1</sup> E T = 72H (N=3).

Continuação



#### 4.8. ESTIMATIVA DO FATOR DE ELUIÇÃO DAS SUBSTÂNCIAS SORVIDAS

O fator de eluição ( $f_e$ ) pode ser compreendido como a taxa de recuperação do analito a partir do processo de eluição da fase ligante (Zhang et al. (2018)). Esse dado é importante para evitar uma subestimativa ou superestimativa da concentração determinada após a amostragem utilizando dispositivos o-DGT. Considerando uma sorção de 100 % do analito pela fase ligante contendo 13 % de

carvão ativado e, na etapa de dessorção, utilizando 3 mL de metanol em 3 ciclos de sonicação de 5 minutos cada, foi possível calcular os valores de  $f_e$  para cada analito estudado, após o estudo realizado conforme descrito no item 3.9. Os valores estão apresentados na tabela 7.

Os baixos valores de  $f_e$  podem estar associados à desintegração das fases ligantes durante a sonicação, na etapa de dessorção, como já mencionado em resultados anteriores. Esses valores devem ser levados em consideração para realizar o cálculo do coeficiente de difusão aparente.

TABELA 7 - FATOR DE ELUIÇÃO DOS COMPOSTOS EM ESTUDO APÓS EXPERIMENTO DE 72H DE APLICAÇÃO (PH 6 E FORÇA IÔNICA 0,01 MOL L<sup>-1</sup>).

Analito	$f_e$
Ibuprofeno	1,19
4-octilfenol	0,03
4-nonilfenol	0,07
Triclosan	0,23
Estrona	0,08
$\beta$ -estradiol	2,00
Estriol	0,14
Coprostanol	0,50
Colesterol	0,61
Estigmastanol	0,37

#### 4.9. DETERMINAÇÃO DO COEFICIENTE DE DIFUSÃO APARENTE DOS CONTAMINANTES EMERGENTES NO GEL DE AGAROSE

Um dos primeiros trabalhos publicados que propôs o uso de amostradores o-DGT para determinação de contaminantes emergentes em águas utilizava, além das fases ligante e difusiva, uma membrana filtrante de polietersulfona (PES) (Chen, C. E. et al., 2013 e Chen et al., 2012c).

Porém, Challis, Hanson e Wong (2016), utilizaram amostradores o-DGT sem a membrana filtrante para determinar fármacos e pesticidas em águas residuais. Os autores concluíram que a membrana filtrante poderia ser capaz de sorver parte das substâncias em estudo, o que influenciaria de forma negativa na obtenção dos resultados. Em linhas gerais, compostos moderadamente polares (valores maiores de  $K_{ow}$ ) tendem a ficar retidos na membrana de PES, o que não ocorre com compostos mais polares, como é o caso dos antibióticos estudados nos primeiros trabalhos sobre o o-DGT.

Diante disso, para a determinação do coeficiente de difusão aparente ( $D'$ ) dos contaminantes emergentes em estudo, optou-se por utilizar dispositivos o-DGT sem a membrana filtrante. O termo 'aparente' deve-se ao fato de não ser utilizada uma célula de difusão para determinação dessa constante para cada um dos compostos, e sim um aparato instrumental onde os amostradores são aplicados em diferentes tempos de exposição para determinar a massa dos analitos difundidos pelo gel de agarose. O experimento foi conduzido conforme descrito na seção 3.10 e a figura 32 apresenta o aparato instrumental utilizado.

FIGURA 32 - APARATO INSTRUMENTAL UTILIZADO NO EXPERIMENTO PARA A DETERMINAÇÃO DO COEFICIENTE DE DIFUSÃO APARENTE ( $N = 3$ ,  $T = 72\text{H}$ ,  $\text{PH} = 6$  E FORÇA IÔNICA  $0,01 \text{ MOL L}^{-1}$ ).



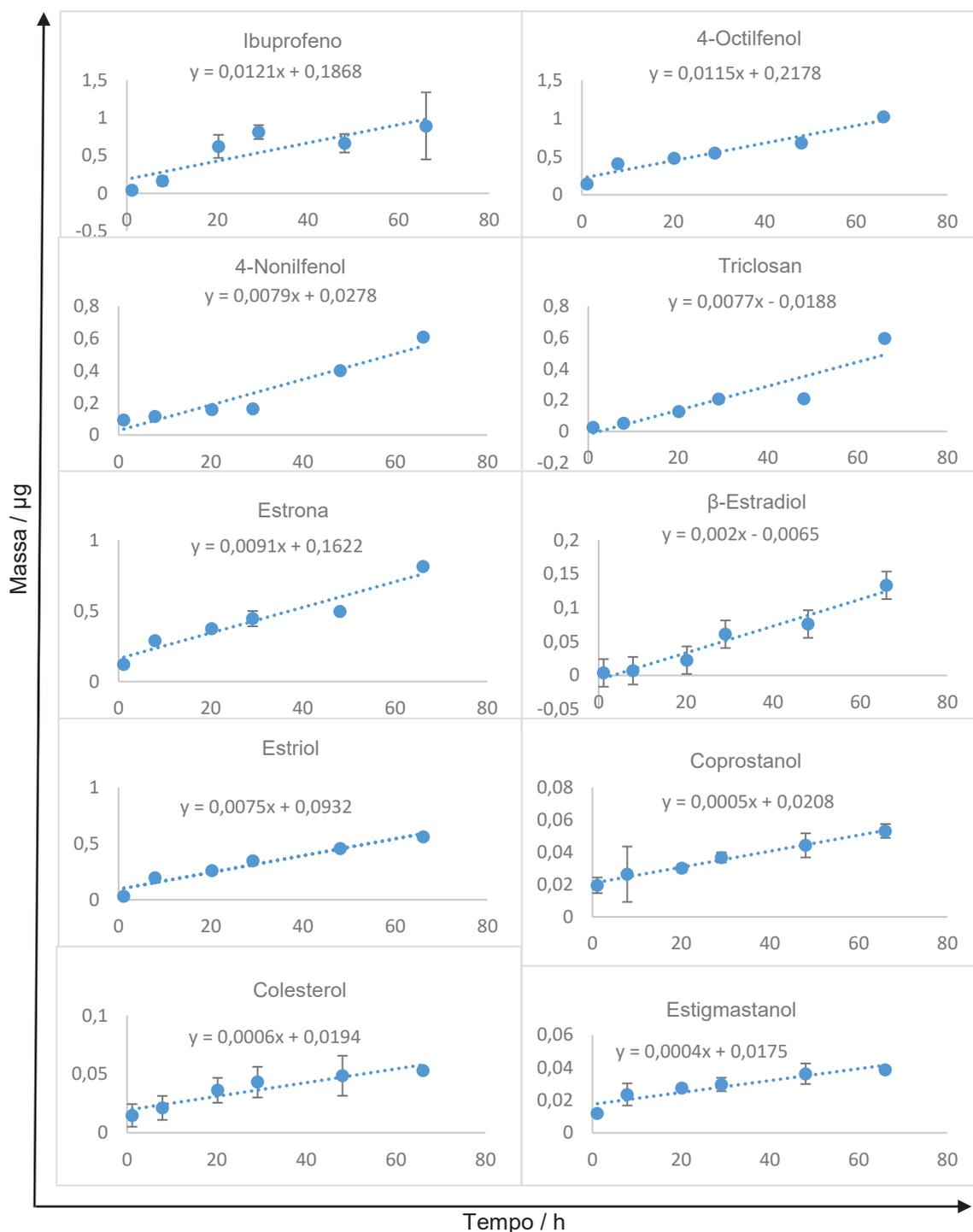
FONTE: A AUTORA (2024).

Para calcular a massa de cada substância difundida pelo gel de agarose, utilizou-se a equação (3), onde  $C_e$  representa a concentração do analito eluído da fase ligante,  $V_e$  é o volume final do solvente no vial e  $f_e$  o fator de eluição de cada analito apresentado no item anterior.

$$M = \frac{C_e V_e}{f_e} \quad (3)$$

Como são conhecidas a concentração de cada substância na solução teste ( $C$ ), além do  $\Delta g$  e do  $A$  serem constantes, é possível rearranjar a equação (1) para a equação (4), onde  $k$  é o coeficiente angular obtido da correlação linear entre a massa difundida do analito ( $M$ ) e o tempo de aplicação do amostrador ( $t$ ), como mostrado na figura 33.

FIGURA 33 – OBTENÇÃO DO COEFICIENTE ANGULAR POR MEIO DA CORRELAÇÃO LINEAR ENTRE A MASSA DA SUBSTÂNCIA DIFUNDIRA PELO GEL E O TEMPO DE EXPOSIÇÃO DO AMOSTRADOR O-DGT (T = 25°C, PH 6,0 E FORÇA IÔNICA 0,001 MOL L<sup>-1</sup>).



$$D' = \frac{k \Delta g}{c A} \quad (4)$$

Destá forma, é possível calcular o coeficiente de difusão aparente para cada substância em estudo. O coeficiente de difusão é dependente da temperatura

e, tendo o valor dessa grandeza a 25 °C ( $D_{25}$ ), pode-se calcular o valor correspondente a quaisquer outras temperaturas, lançando mão da equação (5) (Chen et al., 2012a).

$$\log D_T = \frac{1,37023 (T-25) + 8,35 \times 10^{-4} (T-25)^2}{109 + T} + \log \frac{D_{25} (273 + T)}{298} \quad (5)$$

Os resultados obtidos para os valores dos coeficientes de difusão aparente de cada um dos compostos em estudo estão apresentados na tabela 8.

TABELA 8 - VALORES DE D' PARA A FASES LIGANTE CONTENDO 13 % DE CARVÃO ATIVADO COMERCIAL NA TEMPERATURA DE 25 ± 1 ° C.

Composto	D' / x10 <sup>-6</sup> cm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup>
Ibuprofeno	1,86
4-octilfenol	1,77
4-nonilfenol	1,21
Triclosan	1,18
Estrona	1,40
β-Estradiol	0,307
Estriol	1,15
Coprostanol	0,077
Colesterol	0,092
Estigmastanol	0,061

Vale a pena ressaltar que esses valores são estimados, já que foram obtidos a partir de um aparato instrumental que permitiu determinar a massa dos analitos difundidos pelo gel de agarose em função do tempo de exposição, e não de uma célula de difusão.

Wacheski e colaboradores (2021) determinaram valores de coeficiente de difusão aparente que variaram de 0,750 a 4,69x10<sup>-6</sup> cm<sup>2</sup> s<sup>-1</sup> para 4-octilfenol, 4-nonilfenol, triclosan e bisfenol A. Chen e colaboradores (2018), utilizaram uma célula de difusão para determinar o coeficiente de difusão de uma série de desreguladores endócrinos, incluindo estrona, β-estradiol e estriol, e os valores obtidos variaram de 3,39 a 4,55x10<sup>-6</sup> cm<sup>2</sup> s<sup>-1</sup> a 25 °C.

Para o ibuprofeno, o coeficiente de difusão obtido ficou dentro do observado para a faixa de contaminantes emergentes. Já para os compostos coprostanol, colesterol e estigmastanol, não foram encontrados dados de coeficiente de difusão na literatura.

## 5. CONCLUSÃO E CONSIDERAÇÕES FINAIS

O método cromatográfico empregado para a determinação dos contaminantes emergentes proporciona uma separação satisfatória para todos os compostos, sendo seletivo para quase todos os compostos inicialmente propostos.

Estudos mencionados ao longo da revisão bibliográfica indicam que fases ligantes contendo carvão ativado como material sorvente são eficientes na sorção de contaminantes emergentes, portanto, foram avaliadas fases ligantes contendo 10 % de carvão ativado imobilizado no gel de agarose em duas espessuras diferentes, 0,5 e 0,8 mm. O estudo mostrou que, para ambas as espessuras, as fases não trazem dados reprodutíveis, seja no manuseio ou durante os ciclos de sonicação na etapa de dessorção. Nesta última, a desintegração parcial das fases pode contribuir para a reabsorção dos compostos, além de ser necessário uma etapa adicional de filtração do eluato antes da injeção no sistema cromatográfico.

Fases ligantes contendo 13 % de carvão ativado comercial impregnado no hidrogel de agarose também foram avaliadas. Essas fases mostraram-se mais estáveis quando manuseadas, além de desintegrarem menos nos ciclos de sonicação, produzindo resultados mais satisfatórios do que os obtidos ao utilizar fases contendo 10 % de carvão ativado.

Quanto à dessorção, as massas acumuladas pelas fases ligantes produzidas são relativamente maiores quando submetidas a ciclos de 5 minutos de sonicação, quando comparadas com os ciclos de dois minutos.

Para a maioria das substâncias estudadas, a sorção pelas fases ligantes contendo 13 % de carvão ativado apresenta um comportamento linear e ascendente da massa acumulada em função do aumento da concentração.

O gel de agarose foi utilizado como fase difusiva nos dispositivos o-DGT e, com isso, foi possível calcular o coeficiente de difusão aparente de cada uma das substâncias estudadas. Os valores obtidos para as substâncias 4-octilfenol, 4-nonilfenol e triclosan foram próximos dos relatados na literatura, enquanto que, para as outras substâncias, não foram encontrados valores para comparação.

Diante disso, os amostradores o-DTG desenvolvidos nessa pesquisa apresentam os princípios necessários requeridos pela técnica DGT, podendo ser utilizados para a determinação alguns compostos orgânicos, pertencente à classe dos contaminantes emergentes em matrizes aquosas.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADEEL, M.; SONG, X.; WANG, Y.; et al. Environmental impact of estrogens on human, animal and plant life: A critical review. **Environment International**, 2017.

ALMEIDA, W.; MATEI, J. C.; AKIYAMA KITAMURA, R. S.; et al. Alkylphenols cause cytotoxicity and genotoxicity induced by oxidative stress in RTG-2 cell line. **Chemosphere**, v. 313, 2023.

CARREIRA, R.; REBELLO WAGENER, A. L. Distribuição de coprostanol em sedimentos superficiais da baía de guanabara: indicador da poluição recente por esgotos domésticos. **Química Nova**, v. 24 n.1, 2001.

CHALLIS, J. K.; HANSON, M. L.; WONG, C. S. Development and Calibration of an Organic-Diffusive Gradients in Thin Films Aquatic Passive Sampler for a Diverse Suite of Polar Organic Contaminants. **Analytical Chemistry**, v. 88, n. 21, 2016.

CHALLIS, J. K.; STROSKI, K.; LUONG, K.; et al. Field Evaluation and In-Situ Stress-Testing of the Organic-Diffusive Gradients in Thin-Films Passive Sampler. **Environmental Science & Technology**, v. 52, n. 21, 2018.

CHEN, C. E.; ZHANG, H.; JONES, K. C. A novel passive water sampler for in situ sampling of antibiotics. **Journal of Environmental Monitoring**, v. 14, n. 6, 2012.

CHEN, C. E.; ZHANG, H.; YING, G. G.; et al. Evidence and recommendations to support the use of a novel passive water sampler to quantify antibiotics in wastewaters. **Environmental Science and Technology**, v. 47, n. 23, 2013.

CHEN, W.; PAN, S.; CHENG, H.; et al. Diffusive gradients in thin-films (DGT) for in situ sampling of selected endocrine disrupting chemicals (EDCs) in waters. **Water Research**, v. 137, 2018.

CHEN, X.; MOU, L.; QU, J.; et al. Adverse effects of triclosan exposure on health and potential molecular mechanisms. **Science of the Total Environment**, v.879, 2023.

CHOPRA, S.; KUMAR, D. Ibuprofen as an emerging organic contaminant in environment, distribution and remediation. **Heliyon**, v. 6, 2020.

CHOSTAK, C. L.; DE CAMPOS, M. S.; DA SILVA, S. B.; et al. Dispositivos DGT modificados com materiais alternativos para uso na especiação de elementos traço. **Química Nova**, v. 38, n. 3, 2015.

CÍSLAK, M.; KRUSZELNICKA, I.; ZEMBRZUSKA, J.; et al. Estrogen pollution of the European aquatic environment: A critical review. **Water Research**, v. 229, 2023.

DAVISON, W.; ZHANG, H. In situ speciation measurements of trace components in natural waters using thin-film gels. **Nature**, v. 367, n. 6463, 1994.

DOS ANJOS, V. E.; ABATE, G.; GRASSI, M. T. Determination of labile species of As(V), Ba, Cd, Co, Cr(III), Cu, Mn, Ni, Pb, Sr, V(V), and Zn in natural waters using diffusive gradients in thin-film (DGT) devices modified with montmorillonite. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 409, n. 7, 2017.

GISI, S. DE; LOFRANO, G.; GRASSI, M.; et al. Characteristics and adsorption capacities of low-cost sorbents for wastewater treatment: A review. **Sustainable Materials and Technologies**, v. 9, 2016.

GOGOI, A.; MAZUMDER, P.; KUMAR, V.; et al. Groundwater for Sustainable Development Occurrence and fate of emerging contaminants in water environment: A review. **Groundwater for Sustainable Development**, v. 6, 2018.

GONG, X.; LI, K.; WU, C.; et al. Passive sampling for monitoring polar organic pollutants in water by three typical samplers. **Trends in Environmental Analytical Chemistry**, v. 17, 2018.

GONTIJO, E. S. J.; MONTEIRO, A. S. C.; ROSA, H. Especificação de Metais e Metaloides em Ambientes Aquáticos: Conceitos, Técnicas e Aplicações, v. 9, n. 5, 2017.

GUAN, D.; LI, Y.; YU, N.; et al. In situ measurement of perfluoroalkyl substances in aquatic systems using diffusive gradients in thin-films technique. **Water Research**, v. 144, 2018.

GUIBAL, R.; BUZIER, R.; LISSALDE, S.; et al. Adaptation of diffusive gradients in thin films technique to sample organic pollutants in the environment: An overview of o-DGT passive samplers. **Science of the Total Environment**, v.693, 2019.

HAGEMANN, N.; SCHMIDT, H. P.; KÄGI, R.; et al. Wood-based activated biochar to eliminate organic micropollutants from biologically treated wastewater. **The Science of the total environment**, v. 730, 2020.

HARA, E. L. Y. Desenvolvimento de dispositivos o-DGT para a determinação de contaminantes emergentes em águas superficiais. 2018. 108 f. Tese (doutorado), Departamento de Química, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2018.

HARA, E. L. Y.; SOARES, B. G. S.; DOS SANTOS, A. L. P.; et al. Emerging Contaminants in Aqueous Matrices Determined by Gas Chromatography-Mass Spectrometry. **Brazilian Journal of Analytical Chemistry**, v. 8, n. 31, 2021.

ICPR, International Commission for the Protection of the Rhine. **Strategy for municipal and industrial wastewater**, 2010. Disponível em <<http://www.iksr.org/en/topics/pollution/micropollutants/strategy>>. Acesso em 11/09/2023.

ICPR, International Commission for the Protection of the Rhine. **Strategy for micropollutants**, 2010. Disponível em <<http://www.iksr.org/en/topics/pollution/micropollutants/strategy>>. Acesso em 11/09/2023.

LEÃO, M. B.; GRASSI, M. T.; JAURIS, C. F. M.; et al. Recent nanomaterials development and application in diffusive gradients in thin-film devices. **Chemical Papers**, v. 76, 2022.

LIANG, L.; XI, F.; TAN, W.; et al. Review of organic and inorganic pollutants removal by biochar and biochar-based composites. **Biochar**, v. 3, 2021.

MACHADO, K. C. Contaminantes químicos emergentes em águas naturais e de abastecimento público: desenvolvimento analítico e estudo de caso envolvendo capitais estaduais do Brasil. 2015. 138 f. Tese (Doutorado) – Departamento de Química, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2015.

MACHADO, K. C.; TADEU, M.; VIDAL, C.; et al. A preliminary nationwide survey of the presence of emerging contaminants in drinking and source waters in Brazil. **Science of the Total Environment**, v. 572, 2016.

MACKEOWN, H.; BENEDETTI, B.; DI CARRO, M.; et al. The study of polar emerging contaminants in seawater by passive sampling: A review. **Chemosphere**, v. 229, 2022.

MAJUMDER, S.; SHARMA, P.; SINGH, S. P.; et al. Engineered biochar for the effective sorption and remediation of emerging pollutants in the environment. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 11, 2023.

MECHELKE, J.; VERMEIRSSSEN, E. L. M.; HOLLENDER, J. Passive sampling of organic contaminants across the water-sediment interface of an urban stream. **Water Research**, v. 165, 2019.

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

NANDIKES, G.; PATHAK, P.; RAZAK, A. S. A.; et al. Occurrence, environmental risks and biological remediation mechanisms of Triclosan in wastewaters: Challenges and perspectives. **Journal of Water Process Engineering**, v. 49, 2022.

OBA, S. N.; IGHALO, J. O.; ANIAGOR, C. O.; et al. Removal of ibuprofen from aqueous media by adsorption: A comprehensive review. **Science of the Total Environment**, v.780, 2021.

ORATA, F. Derivatization Reactions and Reagents for Gas Chromatography Analysis. **Advanced Gas Chromatography - Progress in Agricultural, Biomedical and Industrial Applications**, 2012.

PURI, M.; GANDHI, K.; KUMAR, M. S. Emerging environmental contaminants: A global perspective on policies and regulations. **Journal of Environmental Management**, v. 332, 2023.

QIAN, K.; KUMAR, A.; ZHANG, H.; et al. Recent advances in utilization of biochar. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 42, 2015.

SHAHEEN, J.; FSEHA, Y. H.; SIZIRICI, B. Performance, life cycle assessment, and economic comparison between date palm waste biochar and activated carbon derived from woody biomass. **Heliyon**, v. 8, n. 12, 2022.

SHIMADZU. Operation Guide: Method Development. Japão: 2014.

SIMONEN, P.; ÖÖRNI, K.; SINISALO, J.; et al. High cholesterol absorption: A risk factor of atherosclerotic cardiovascular diseases? **Atherosclerosis**, v. 376, 2023.

TAHERAN, M.; NAGHDI, M.; BRAR, S. K.; et al. Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management Emerging contaminants: Here today, there tomorrow! **Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management**, v. 10, 2018.

USEPA. United State Environmental Protection Agency. Contaminants of Emerging Concern. Disponível em: <<http://water.epa.gov/scitech/cec/>>. Acesso em 26/05/2024.

WACHESKI, T.; HARA, E. L. Y.; SOARES, B. G. S.; et al. o-DGT devices for the determination of emerging contaminants in aqueous matrices. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 32, n. 1, 2021.

WACHESKI, T.; Amostradores o-dgt para a determinação de contaminantes emergentes em matrizes aquosas. 2017. 71 f. Dissertação (mestrado), Departamento de Química, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2017.

WATSON, J. T.; SPARKMAN, O. D. **Introduction to Mass Spectrometry: Instrumentation, Applications, and Strategies for data Interpretation**. 4<sup>a</sup> ed. Editora John Wiley & Sons, 2007.

WEN, H. J.; CHANG, T. C.; DING, W. H.; et al. Exposure to endocrine disruptor alkylphenols and the occurrence of endometrial cancer. **Environmental Pollution**, v. 267, 2020.

WU, L. H.; ZHANG, X. M.; WANG, F.; et al. Occurrence of bisphenol S in the environment and implications for human exposure: A short review. **Science of the Total Environment**, v. 615, 2018.

XIE, H.; CHEN, J.; CHEN, Q.; et al. Science of the Total Environment Development and evaluation of diffusive gradients in thin film technique for measuring antibiotics in seawater. **Science of the Total Environment**, v. 2013, 2017.

XIE, H.; CHEN, Q.; CHEN, J.; et al. Chemosphere Investigation and application of diffusive gradients in thin-film technique for measuring endocrine disrupting chemicals in seawaters. **Chemosphere**, v. 200, 2018.

ZHANG, H.; DAVIDSON, W.; MILLER, S.; et al. In situ high resolution measurements of fluxes of Ni, Cu, Fe, and Mn and concentrations of Zn and Cd in porewaters by DGT, **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 59, n. 20, 1996.

ZHANG, YAN; ZHANG, T.; GUO, C.; et al. Development and application of the diffusive gradients in thin films technique for simultaneous measurement of

methcathinone and ephedrine in surface river water. **Science of the Total Environment**, v. 618, 2018.

ZHENG, J.; GUAN, D.; LUO, J.; et al. Activated charcoal based diffusive gradients in thin- films for in situ monitoring of bisphenols in Waters, **Analytical Chemistry**, v. 87, 2015.

**ANEXO 1**

Desempenho acadêmico nas disciplinas cursadas durante o curso de doutorado.

<b>Disciplina</b>	<b>Créditos</b>	<b>Semestre/Ano</b>	<b>Conceito</b>
Calibração Multivariada em Química Analítica	4	2/ 2019	A
Tópicos Especiais em Química I - Riscologia Química e Boas Práticas Laboratoriais	2	2/ 2019	A
Seminários D1	1	2/2019	A
Química Ambiental	4	1/2020	A
Métodos Analíticos de Separação	4	1/2020	A
Seminários D2	1	2/2021	A
Prática de Docência em Química	1	2/ 2022	A