UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA
Programa de Pós-Graduação em Química

ALEXANDRE YOCIKAZU CHIDA

**Análise de traços de poluentes em água por mSPE
usando adsorventes decorados com nanopartículas
magnéticas**

Versão corrigida da Dissertação conforme Resolução CoPGr 5890.

O original se encontra disponível na Secretaria de Pós-Graduação do IQ-USP

São Paulo

Data do Depósito na SPG:

06/02/2019

ALEXANDRE YOCIKAZU CHIDA

**Análise de traços de poluentes em água por mSPE
usando adsorventes decorados com nanopartículas
magnéticas**

Dissertação apresentada ao Instituto de
Química da Universidade de São Paulo para
obtenção do Título de Mestre em Ciências
(Química)

Orientador: Prof. Dr. Koiti Araki

São Paulo

2019

Ficha Catalográfica

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Ficha Catalográfica elaborada eletronicamente pelo autor, utilizando o programa desenvolvido pela Seção Técnica de Informática do ICMC/USP e adaptado para a Divisão de Biblioteca e Documentação do Conjunto das Químicas da USP

Bibliotecária responsável pela orientação de catalogação da publicação:
Marlene Aparecida Vieira - CRB - 8/5562

C532a Chida, Alexandre Yocikazu
Análise de traços de poluentes em água por mSPE usando adsorventes decorados com nanopartículas magnéticas / Alexandre Yocikazu Chida. - São Paulo, 2019.
105 p.

Dissertação (mestrado) - Instituto de Química da Universidade de São Paulo. Departamento de Química Fundamental.
Orientador: Araki, Koiti

1. Extração em Fase Sólida Magnética. 2. Nanopartículas Superparamagnéticas. 3. Sílica Organofuncionalizada. 4. Magnetismo. 5. Nanotecnologia. I. T. II. Araki, Koiti, orientador.

Folha de aprovação

Intencionalmente em branco

Dedico este trabalho aos meus pais Oswaldo e Elza e meu irmão Eduardo por todo amor e dedicação. À minha amada esposa Rossana, que sempre esteve ao meu lado incentivando, apoiando, criticando, brincando, brigando e, principalmente, acreditando em mim e ao nosso querido filho Felipe Kenzo Chida.

Intencionalmente em branco

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por guiar meu caminho, me dar forças nos momentos difíceis e dar sabedoria para realizar esse trabalho.

À minha família, que sempre me apoiou e acreditou na realização desta conquista, principalmente nos momentos mais difíceis em que até eu duvidei.

Aos meus pais, Oswaldo Chida e Elza Makiko Chida, que fizeram o possível e o impossível para proporcionar aos seus dois filhos um ótimo lar e uma ótima educação.

À melhor esposa do mundo, Rossana Ishii Chida, que há três anos me deu o maior tesouro dessa vida, nosso filho Felipe Kenzo Chida, tão esperado e muito amado. Obrigado por todo esforço, dedicação e paciência nesses anos, pois foi graças a você e por tudo que vivemos nesse período, que finalizo esse trabalho. Essa conquista é nossa!

Aos amigos que fiz aqui na USP, no Laboratório de Química Supramolecular, Alceu e Héltton. Obrigado pelas conversas e ensinamentos. Jamais esquecerei o quanto vocês me ajudaram e apoiaram nessa jornada.

Ao Dr. Sérgio Hiroshi Toma, pelas ideias e experiência compartilhadas, que tanto auxiliaram durante o processo dessa pesquisa.

A todos os companheiros de estudo, no Laboratório de Química Supramolecular e Nanotecnologia da USP que, direta ou indiretamente, me auxiliaram na conclusão desse trabalho. E ao Prof. Dr. Henrique Eisi Toma, por todo apoio e suporte.

Agradeço especialmente ao Prof. Dr. Koiti Araki pela grande paciência, compreendendo todos os acontecimentos vividos nesse período e minhas responsabilidades fora na USP, pelas conversas, pelos ensinamentos e orientações para minha formação e conclusão dessa dissertação. “Sensei、 Domo Arigatou Gozaimashita!” (先生、 どうも ありがとう ございました!!!)

Deixo marcado aqui meu agradecimento às duas empresas, onde trabalhei e trabalho, que me apoiaram e abriram seus espaços para realizar grande parte dos meus testes. Muito obrigado a Operator Assessoria e Análises Ambientais, que foi parte da inspiração desse trabalho e a INTERTEK do Brasil que me permitiu realizar parte dos meus ensaios.

Intencionalmente em branco

*Temos o destino que merecemos. O nosso
destino está de acordo com os nossos méritos.*

Albert Einstein

Intencionalmente em branco

Resumo

Chida, A.Y. - **Análise de traços de poluentes em água por mSPE usando adsorventes decorados com nanopartículas magnéticas**. 2019. 79p. Dissertação de Mestrado - Programa de Pós-Graduação em Química. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

Os produtos derivados de petróleo ainda são considerados os maiores poluentes do meio ambiente, sendo alguns deles persistentes, portanto causando prejuízos em diversas instâncias. Uma das grandes preocupações que se tem é em como essas substâncias podem afetar corpos hídricos, fundamentais para todos os seres vivos.

As substâncias dos grupos denominados BTEX (Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno e Xilenos) e HPAs (Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos) são poluentes que afetam gravemente à saúde dos seres humanos e dos ecossistemas em geral. Portanto, faz-se necessário que materiais e técnicas inovadoras sejam desenvolvidos para sua detecção e quantificação, de modo eficaz e, preferencialmente, sem causar maiores danos ao meio ambiente.

No presente trabalho foi desenvolvida a metodologia visando a implementação da técnica *Magnetic Solid Phase Extraction* ou Extração em Fase Sólida Magnética (mSPE), usando materiais nanotecnológicos nos processos de preparação de amostras. A partir das análises realizadas, é possível inferir que eles podem gerar benefícios econômicos, ambientais e para a saúde. Por exemplo, verificou-se uma redução significativa no uso de solventes e outros insumos, gerando menos resíduos, além da substituição de solventes organoclorados, fato que melhoraria a qualidade de vida dos profissionais que fazem esse tipo de análise.

A técnica foi avaliada para aplicação em matrizes aquosas de BTEX e HPAs usando a cromatografia gasosa acoplada ao espectrômetro de massas como técnica instrumental para quantificar os extratos das amostras, baseada nos métodos EPA 8260 (BTEX) e EPA 8270 (PAH).

Foram testados dois tipos de materiais: carvão ativado e sílica organofuncionalizada. Ambas foram decoradas com nanopartículas superparamagnéticas, cujas propriedades magnéticas ao serem incorporadas àquelas fases estacionárias características facilitaram a adsorção e eluição dos poluentes retidos nos sorventes.

Os ensaios realizados para a otimização do procedimento e produção do material tiveram como variáveis a massa de adsorvente, a quantidade de nanopartículas e o tempo de contato.

Os resultados obtidos com o carvão ativado ficaram aquém do esperado como demonstrado pela baixa recuperação e reprodutibilidade devido às características do material e dos poluentes. Todavia, no caso da sílica organofuncionalizada, foram obtidos resultados satisfatórios quanto à recuperação, além de boa reprodutibilidade, demonstrando a elevada potencialidade destes materiais para a preparação de amostras pela técnica de mSPE.

Palavras-chave: Extração em Fase Sólida Magnética; Nanopartículas Superparamagnéticas; Sílica Organofuncionalizada Magnética; Nanotecnologia; CG-MS; Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos.

Intencionalmente em branco

Abstract

Chida, A.Y – **Analysis of traces of pollutants in water by mSPE using adsorbents decorated with magnetic nanoparticles.** 2019. 79p. Master's degree dissertation – Programa de Pós-Graduação em Química. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

Petroleum products are still considered the greatest pollutants of the environment, some of them persistent, thus causing damages in several ways. One of the major concerns is how these substances can affect water bodies, fundamental to all living beings.

The substances in the so-called BTEX (Benzene, Toluene, Ethylbenzene and Xylenes) and HPAs (Polycyclic Aromatic Hydrocarbons) are pollutants that can seriously affect the health of human beings and of ecosystems in general. Therefore, it is necessary to develop innovative materials and sensitive enough techniques for its effective detection and quantification, and preferably without compromising the environment any further.

In this work, a methodology was developed aiming the implementation of the Magnetic Solid Phase Extraction technique for the sample preparation process, based on nanotechnological materials. From the results achieved, it is possible to infer that the use of the mSPE method can generate very significant economic and environmental benefits, as well as contribute to improve the health of involved workers. For example, there was a dramatic reduction in the use of solvents and other consumables, generating less waste, in addition to the substitution of organochlorine solvents, a fact that would improve the quality of life of the professionals carrying out this type of analysis.

The technique was evaluated using aqueous matrices contaminated with BTEX and HPAs using gas chromatography coupled to a mass spectrometer as an instrumental technique to quantify sample extracts, according to the EPA 8260 (BTEX) and EPA 8270 (PAH) methods.

Two types of materials were tested: activated carbon and organofunctionalized silica. Both were decorated with superparamagnetic nanoparticles, whose magnetic properties incorporated into those characteristic stationary phases facilitated the adsorption and elution of the pollutants retained in the sorbents.

The tests performed for the optimization of the procedure and production of the material had as variables the mass of the adsorbent, the amounts of nanoparticles and the interaction time.

The results achieved with the activated carbon were not as good as expected as demonstrated by the low recovery, and there was no reproducibility either, due to the characteristics of the material and the pollutants. Nevertheless, in the case of organofunctionalized silica, satisfactory results were attained regarding the recovery, as well as reproducibility and sensitivity, demonstrating the high potentiality of these materials for the preparation of samples by the mSPE technique.

Key words: Magnetic Solid Phase Extraction - mSPE; Superparamagnetic nanoparticles; Magnetic organofunctionalized silica; Nanotechnology; GC-MS; BTEX detection; PAH detection.

Intencionalmente em branco

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

BET	Método de Brunauer-Emmett-Teller
BTEX	Benzeno, Tolueno e Xilenos
CHN	Análise Elementar via C, H, N
CI	Chemical Ionization
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
DCE	Detector de Captura de Elétrons
DCT	Detector de Condutividade Térmica
DFC	Detector Fotométrico de Chama
DNF	Detector de Nitrogênio-Fósforo
EFS/SPE	Extração em Fase Sólida
EI	Ionização por Elétrons
ELL	Extração Líquido-Líquido
FEG-SEM	<i>Field Emission Gun-Scanning Electron Microscopy</i>
FT-IR	Espectroscopia na região do Infravermelho por Transformada de
Fourier	
GC	<i>Gas Chromatography</i>
GC-FID	<i>Gas Chromatography with Flame Ionization Detector</i>
GC-MS	<i>Gas Chromatography – Mass Spectrometry</i>
HPLC	<i>High-Performance Liquid Chromatography</i>
KD	Constante de Distribuição
LQSN	Laboratório De Química Supramolecular e Nanotecnologia
MALDI	<i>Matrix Assisted Laser Desorption Ionization</i>

MEPS	<i>Microextraction by Packed Sorbent</i>
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
mSPE	<i>Magnetic Solid Phase Extraction</i>
SBSE	<i>Stir Bar Sorptive Extraction</i>
SPE	<i>Solid Phase Extraction</i>
SPME	<i>Solid Phase Micro Extraction</i>
USEPA	<i>United States Environmental Protection Agency</i>
VSM	<i>Vibrating Sample Magnetometer</i>

Sumário

1. INTRODUÇÃO	19
1.1. POLUENTES TÍPICOS.....	22
1.1.1. LEGISLAÇÃO.....	23
1.1.2. BENZENO, TOLUENO, ETILBENZENO E (ORTO, META E PARA) XILENOS.....	26
1.1.3. HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS - HPAS.....	27
1.1.4. ANÁLISES CLÁSSICAS.....	31
1.1.4.1. MÉTODOS DE PREPARAÇÃO E ANÁLISE DE BTEX E HPAS	31
1.1.4.5. ESPECTROMETRIA DE MASSAS	38
1.1.4.6. CROMATOGRAFIA GASOSA ACOPLADA A ESPECTROMETRO DE MASSAS.....	40
1.2. EXTRAÇÃO LÍQUIDO-LÍQUIDO	43
1.3. EXTRAÇÃO EM FASE SÓLIDA.....	45
1.3.1. VARIAÇÕES DO MÉTODO DE EXTRAÇÃO EM FASE SÓLIDA.....	49
1.3.2. EXTRAÇÃO SORPTIVA EM BARRA DE AGITAÇÃO.....	49
1.3.3. MICRO EXTRAÇÃO DE FASE SÓLIDA - SPME	50
1.3.4. MICROEXTRAÇÃO COM SORVENTE EMPACOTADO – MEPS.....	51
1.3.5. LLE VS SPE)	52
1.3.6. MATERIAIS DE SPE	53
1.3.7. EXTRAÇÃO FASE SÓLIDA MAGNÉTICA (MSPE)	55
2. JUSTIFICATIVA.....	57
3. OBJETIVO.....	58
4. PARTE EXPERIMENTAL	59
4.1. REAGENTES E PADRÕES	59
4.2. MATERIAIS.....	61
4.3. EQUIPAMENTOS	61
4.4. MÉTODOS.....	62
4.4.1. PREPARO DAS SOLUÇÕES PADRÃO DE BTEX	62
4.4.2. PREPARO DAS SOLUÇÕES PADRÃO DE PAHS.....	62
4.4.3. CONDIÇÕES UTILIZADAS NAS ANÁLISES CROMATOGRÁFICAS	63
4.4.4. SÍNTESE DOS ADSORVENTES MAGNÉTICOS	66
4.4.4.1. SÍNTESE DO CARVÃO ATIVADO MAGNETIZÁVEL.....	66
4.4.4.2. SÍNTESE DA SÍLICA FUNCIONALIZADA MAGNETIZÁVEL	67
4.4.4.3. CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS	67
4.5. DETERMINAÇÃO DA ÁREA SUPERFICIAL.....	68
4.7. ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO	69
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	70

5.1.	CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS.....	70
5.2.	DETERMINAÇÃO DA ÁREA SUPERFICIAL	70
5.3.	DIFRATOMETRIA DE RAO X.....	73
5.4.	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA E TRANSMISSÃO	73
5.5.	ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO	77
5.6.	ANÁLISES CROMATOGRÁFICAS	78
5.6.1.	SEPARAÇÃO CROMATOGRÁFICA	78
5.6.2.	QUANTIFICAÇÃO DOS CONTAMINANTES	81
5.6.3.	PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL	82
5.6.4.	PROCEDIMENTO DE EXTRAÇÃO	83
5.7.	QUANTIDADE DE MATERIAL MAGNÉTICO	86
5.8.	ESCOLHA DO SOLVENTE IDEAL	88
5.8.1.	BTEX.....	88
5.8.2.	HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS.....	90
5.9.	TESTE DE TEMPO DE CONTATO E MASSA DE ADSORVENTE	91
6.	CONCLUSÃO	97
7.	PERSPECTIVAS	98
8.	REFERÊNCIAS	100
	SÚMULA CURRICULAR	105

1. INTRODUÇÃO

A água constitui um recurso natural fundamental que deve ser prioritariamente preservada e considerada como bem estratégico devido a sua importância para a manutenção da vida e das atividades humanas em geral, impactando na economia, cultura, lazer e bem-estar social.

No entanto, sabe-se que os corpos d'água são fortemente impactados, ao longo de toda a bacia, especialmente em função de ações antropogênicas. Assim, acabam recebendo sedimentos e poluentes diversos que, por sua vez, refletem as atividades e o manejo do solo feito nas áreas vizinhas (TUNDISI & SHASKRABA *apud* DELLAMATRICE & MONTEIRO, 2014)

As atividades em áreas urbanas são a maior fonte de poluição das águas devido ao grande volume de efluentes gerado. Assim, torna-se importante monitorar os principais componentes ou produtos que podem causar danos ambientais e, até mesmo, à saúde humana e animal, que estão presentes nos corpos d'água, para identificar e monitorar os principais poluentes e, desta forma, orientar as políticas ambientais e os processos de tratamento de esgoto.

Para garantir a proteção ambiental é necessário manter os parâmetros de qualidade da água, no mínimo, dentro dos limites estabelecidos pela legislação. O Brasil tem, como alicerces, a Portaria do Ministério da Saúde 2914/11, a Resolução CONAMA n. 357/05 (BRASIL, 2005), dentre outras que dispõem sobre os limites máximos permissíveis de cada tipo de contaminante. Caso não haja informações sobre os grupos químicos encontrados na água, utiliza-se os padrões

americanos (Agência Nacional de Proteção Ambiental) ou europeus para os valores ditos limitantes. (DELLAMATRICE & MONTEIRO, 2014)

Dependendo dos níveis dos poluentes nos corpos d'água, essa situação pode trazer sérios riscos à saúde dos seres humanos, assim como a todos os demais seres vivos. Assim, o seu monitoramento, fiscalização e controle é a forma pela qual as autoridades identificam os possíveis desvios na qualidade das águas para que sejam tomadas as providências cabíveis. Ou seja, uma vez identificados, tornam-se necessárias ações para cessar, remediar e/ou recuperar as águas e os leitos para se minimizar os possíveis efeitos dos poluentes.

Nesse sentido, novas tecnologias são criadas diariamente em diversas áreas científicas como na Química Inorgânica e de Materiais, na Química Analítica e na área de Instrumentação. A cada ano, novos equipamentos e materiais são criados e lançados no mercado a fim de tornar os ensaios mais sensíveis, reprodutíveis e exatos, além de melhorar e otimizar os protocolos de preparação de amostras e de realização das análises nos diversos laboratórios.

O advento da ciência e da tecnologia em nanoescala, comumente denominada nanotecnologia, tem atraído considerável atenção nos últimos anos pela expectativa dos impactos que os materiais nanoestruturados podem promover na melhoria da qualidade de vida da população, em especial na preservação do meio ambiente. Este deve ocorrer por meio do aumento da eficiência dos processos e diminuição da pressão sobre os recursos naturais, bem como a diminuição da quantidade ou tipo de poluentes. Este pode ocorrer pela substituição de materiais altamente tóxicos por substâncias alternativas menos agressivas/nocivas e o desenvolvimento de novos processos ecologicamente corretos. De fato, espera-se que as pesquisas nas áreas de nanociência e

nanotecnologia possibilitem o advento de novos fenômenos e teorias, conduzindo o mundo a uma nova revolução industrial, gerando, desse modo, não apenas o crescimento tecnológico, como também econômico. (FERREIRA & RANGEL, 2009)

A pesquisa e o desenvolvimento em nanotecnologia visam manipular a estrutura dos materiais na escala nanométrica e integrá-los para formar componentes e sistemas maiores que possam impactar em todos os setores da sociedade. As possibilidades são quase infinitas e é possível prever que essa tecnologia exercerá um efeito mais profundo na sociedade do que o impacto causado pelos automóveis, aviões, televisores e computadores no século XX. (FERREIRA & RANGEL, 2009)

O desenvolvimento da nanotecnologia pode ser baseado nos princípios fundamentais da química supramolecular, provenientes do estudo de sistemas moleculares e materiais mais complexos obtidos pela associação controlada dos componentes.

Entende-se por química supramolecular aquela proveniente das interações moleculares, da auto-organização e do reconhecimento molecular. Conceituada por Jean-Marie Lehn como a “química além das moléculas”, baseia-se no entendimento das interações e afinidades específicas entre moléculas que originam sistemas ou estruturas de maior complexidade. Nesses sistemas cada componente molecular age sinergicamente uns com os outros, contemplando um propósito maior bem definido. As ideias do referido autor são inspiradas na organização, reatividade e seletividade dos processos e reações que ocorrem em nível supramolecular na natureza, em especial nos seres vivos. (TOMA, 2007)

1.1. POLUENTES TÍPICOS

O contínuo desenvolvimento de novos materiais, produtos e processos tem sido o motor do desenvolvimento socioeconômico, bem como da melhora na qualidade de vida, do atendimento à saúde e bem-estar social. Todavia, tal incremento da atividade humana também é responsável pela introdução de novos compostos e materiais na forma de rejeitos, ou como resultado do uso diário, exógenas aos ecossistemas e que podem levar a sua degradação mais ou menos rapidamente, comprometendo a atual geração e eventualmente as futuras gerações.

A legislação brasileira no Art. 3º, inciso III da Lei 6938/91, entende a poluição como quaisquer agentes resultantes de atividades humanas causadores da degradação da qualidade do meio ambiente, que direta ou indiretamente:

- a) prejudiquem a saúde, a segurança e o bem-estar da população;
- b) criem condições adversas às atividades sociais e econômicas;
- c) afetem desfavoravelmente a biota;
- d) afetem as condições estéticas ou sanitárias do meio ambiente;
- e) lancem materiais ou energia em desacordo com os padrões ambientais estabelecidos. (BRASIL, 1981)

Com o crescimento do número de fontes de poluentes e dos respectivos volumes lançados diariamente, o impacto no meio ambiente é sentido diretamente na saúde humana e nos ecossistemas (como corrosão e qualidade do solo e das

águas), daí a necessidade de darmos maior atenção ao monitoramento da qualidade do meio ambiente. Os ministérios da Saúde e do Meio Ambiente dispõem de Resoluções e Portarias que legislam sobre os parâmetros de qualidade do ar, água e solo no Brasil.

1.1.1. LEGISLAÇÃO

A regulamentação da água para consumo humano deve seguir os padrões estipulados pela Portaria nº 2.914, de 12-12-2011, que dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade e seu padrão de potabilidade, publicada pelo Ministério da Saúde. De acordo com o texto, a água para consumo humano é aquela potável, destinada à ingestão, preparação e produção de alimentos e à higiene pessoal, independentemente da sua origem. (BRASIL, 2011)

Cabe a Secretaria de Vigilância em Saúde (SVS/MS), órgão jurisdicionado ao Ministério da Saúde, promover e averiguar a qualidade da água para consumo humano, em articulação com as Secretarias de Saúde dos Estados, do Distrito Federal e dos Municípios e respectivos responsáveis pelo controle da qualidade da água.

A Resolução do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) Nº 357/2005, por sua vez, estabelece a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como as condições e padrões de lançamento de efluentes.

Há ainda resoluções decretadas posteriormente que alteraram de forma parcial e complementaram alguns pontos da Resolução CONAMA Nº 357/2005. Por exemplo, a Resolução CONAMA Nº 430, de 2011 revisou as condições, parâmetros, padrões e diretrizes para gestão do lançamento de efluentes em corpos de água receptores, como segue.

Tabela 1. Padrões de lançamento de efluentes em corpos d'água (CONAMA, 2011).

Parâmetros orgânicos	Valores máximos
Benzeno	1,2 mg/L
Clorofórmio	1,0 mg/L
Dicloroeteno (somatório de 1,1 + 1,2cis + 1,2trans)	1,0 mg/L
Estireno	0,07 mg/L
Etilbenzeno	0,84 mg/L
Fenóis totais (substâncias que reagem com 4-aminoantipirina)	0,5 mg/L C ₆ H ₅ OH
Tetracloroeto de carbono	1,0 mg/L
Tricloroeteno	1,0 mg/L
Tolueno	1,2 mg/L
Xileno	1,6 mg/L

A seguir, a lista de BTEX (acrônimo de benzeno, tolueno, etilbenzeno e xileno) e hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) e seus respectivos limites de acordo com as legislações brasileiras. Esses são os valores atualmente utilizados como parâmetro de monitoramento dos corpos d'água.

1.1.2. BENZENO, TOLUENO, ETILBENZENO E (ORTO, META E PARA)

XILENOS

Conforme mencionado anteriormente, BTEX é um acrônimo dado ao grupo de compostos formado pelos hidrocarbonetos monoaromáticos: Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno e (orto, meta e para) xilenos.

O benzeno, o tolueno e o xileno são compostos importantes para a produção de polímeros, produtos químicos e numerosos produtos de consumo (solventes, tintas, polidores, produtos farmacêuticos, dentre outros). Estes três compostos aromáticos são frequentemente coproduzidos por reforma da nafta, embora existam outros métodos para sua fabricação. O benzeno, por exemplo, pode ser alquilado para formar tolueno.

Os compostos denominados BTEX são aqueles que correspondem à fração da gasolina bastante solúveis e móveis em água e, por essas características físico-químicas, têm grande contribuição na contaminação da água subterrânea por gasolina. Eles possuem um conhecido potencial de contaminação e toxicidade à saúde humana e ambiental. Seres humanos expostos a essas substâncias podem apresentar danos a órgãos como fígado, rins, coração, pulmões e os que compõem o sistema nervoso. (WORLD HEALTH ORGANIZATION apud CARVALHO *et al.*, 2014)

Figura 1: Estrutura molecular dos compostos denominados BTEX. (Fonte: MONTERO-MONTOYA *et al.*, 2018)

1.1.3. HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS - HPAs

Os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) são compostos orgânicos, contendo somente carbono e hidrogênio, de dois ou mais anéis aromáticos fundidos. Eles são componentes do petróleo e formam-se ainda na combustão incompleta de matéria orgânica.

Os HPAs são sólidos em temperatura ambiente, a maioria de coloração amarela, possuem elevados pontos de ebulição e de fusão, são pouco solúveis em água (os de maiores massas molares) e apresentam altos coeficientes de partição octanol/água ($K_{ow} > 10^4$), exceto o naftaleno, o que demonstra grande afinidade por fases orgânicas lipofílicas, cujo aumento ocorre com o número de anéis aromáticos da molécula. (PONTES, 2010)

As pressões de vapor destas substâncias diminuem com o aumento da massa molar e, conseqüentemente, sua volatilidade diminui. Assim, HPAs com menores massas molares são mais voláteis e apresentam maiores pressões de vapor que os de maiores massas molares. A pressão de vapor é a principal

propriedade físico-química responsável pela distribuição dos HPAs no ambiente devido a sua ampla faixa de variação (da ordem de 10^7). Assim, alguns são sólidos de baixa volatilidade (p. ex. benzo[g,h,i]perileno e dibenzo[a,h]antraceno), enquanto outros têm maior volatilidade (p. ex. antraceno e naftaleno). Suas propriedades físico-químicas fazem com que, por conseguinte, sua distribuição pelo ambiente seja facilitada, assim é possível encontrar esses poluentes ao longo de milhares de quilômetros, nas mais diversas regiões do planeta. (BAIRD, 2002)

Sobre a origem dos HPAs no ambiente, Cavalcante *et al* (2007), afirma que

os HPAs são introduzidos no ambiente por fontes naturais e antrópicas. As principais fontes naturais incluem a queima natural de florestas, as emissões vulcânicas e os afloramentos naturais de petróleo (processos petrogênicos). Alguns organismos, tais como bactérias, algas e fungos, também podem produzir naturalmente HPAs (processos biogênicos), todavia as fontes naturais são infinitamente insignificantes frente às antrópicas. (CAVALCANTE *et al.*, 2007).

Outro fator que indica a importância ambiental de pesquisas com essa classe de compostos está no fato deles serem altamente tóxicos e de grande persistência no ambiente marinho. (CAVALCANTE *et al.*, 2007)

Apesar de haver uma quantidade significativa de diferentes HPAs, apenas 16 são considerados de monitoramento prioritário pela Agência de Proteção ao Meio Ambiente dos Estados Unidos da América (*United States Environmental*

Protection Agency – USEPA), sendo eles elencados na tabela a seguir. (PONTES, 2009)

Tabela 3. Propriedades físico-químicas dos 16 HPAs incluídos na lista de poluentes prioritários da USEPA (*United State Environmental Protection Agency*). (MOURA *apud* PONTES, 2009)

HPAs	Pressão de vapor (mm Hg, 20°C)	Solubilidade em água (mg/L)	Coeficiente de partição octanol/água (K_{ow})	Ponto de fusão (°C)	Ponto de ebulição (°C)
Naftaleno	0,0492	32	$2,3 \times 10^3$	81	217,9
Acenaftileno	10^{-3} a 10^{-2}	3,93	$1,2 \times 10^4$	92	265
Acenafteno	10^{-3} a 10^{-2}	3,4 (25°C)	$2,1 \times 10^4$	95	278
Fluoreno	10^{-3} a 10^{-2}	1,9	$1,5 \times 10^4$	115	295
Fenantreno	$6,8 \times 10^{-4}$	1,0-1,3 (25°C)	$2,9 \times 10^4$	100,5	340
Antraceno	$2,00 \times 10^{-4}$	0,05-0,07 (25°C)	$2,8 \times 10^4$	216,4	342
Fluoranteno	10^{-6} a 10^{-4}	0,26 (25°C)	$3,4 \times 10^5$	108,8	375
Pireno	$6,9 \times 10^{-9}$	0,14 (25°C)	2×10^5	150,4	393
Benzo(a)antraceno	$5,0 \times 10^{-9}$	0,01 (25°C)	4×10^5	157	435
Criseno	10^{-11} a 10^{-6}	0,002 (25°C)	4×10^5	253,8	441
Benzo(b)fluoranteno	10^{-11} a 10^{-6}	-	4×10^6	167	481
Benzo(k)fluoranteno	$9,6 \times 10^{-7}$	-	7×10^6	215,7	480
Benzo(a)pireno	$5,0 \times 10^{-9}$	0,0028 (25°C)	10^6	178,1	496
Indeno(1,2,3-c, d)pireno	$\sim 10^{-10}$	-	5×10^7	163,6	536
Dibenzeno(a,h) antraceno	$\sim 10^{-10}$	0,0005 (25°C)	10^6	266,6	524
Benzo(g,h,i) perileno	$\sim 10^{-10}$	0,0026 (25°C)	10^7	278,3	545

Figura 2. Estruturas moleculares dos 16 HPAs considerados prioritários pela USEPA. (ROGERS *et al.*, 2002).

Geralmente, estes HPAs são gerados a partir da utilização e combustão incompleta de matéria orgânica, em especial combustíveis fósseis e derivados. A contaminação de corpos hídricos, nas grandes metrópoles se dá, pontualmente, pelo escoamento da água. Por essas substâncias serem altamente hidrofóbicas, de baixa solubilidade, e apresentarem grande afinidade por frações orgânicas particuladas e dissolvidas, elas acabam sendo transportadas facilmente por longas distâncias. (CAVALCANTE *et al.*, 2007)

Para a determinação dos níveis de HPAs em água, segundo Cavalcante *et al.* (2007),

geralmente se utilizam os métodos propostos pela USEPA ou “Standard Methods”. Para ambos é recomendada a extração líquido-líquido (ELL), seguida de pré-purificação (“clean-up”) com sílica e determinação por cromatografia gasosa (GC) ou cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE). A ELL é a técnica mais utilizada de extração de compostos orgânicos provenientes de matrizes aquosas, porém com a diminuição dos custos e praticidade no processo, a extração em fase sólida (SPE) está sendo utilizada com frequência cada vez maior na quantificação de HPAs. (CAVALCANTE *et al.*, 2007).

1.1.4. ANÁLISES CLÁSSICAS

1.1.4.1. MÉTODOS DE PREPARAÇÃO E ANÁLISE DE BTEX E HPAs

A Agência de Proteção ao Meio Ambiente dos Estados Unidos da América (USEPA) possui metodologias bem estabelecidas para analisar os hidrocarbonetos aromáticos. Abaixo são listadas as metodologias mais utilizadas para análise de BTEX e HPAs:

BTEX

- EPA 5021a - *Volatile Organic Compounds In Various Sample Matrices Using Equilibrium Headspace Analysis* (Análise por equilíbrio em headspace de compostos orgânicos voláteis em amostras em várias matrizes);
- EPA 5035 - *Closed-System Purge-And-Trap And Extraction For Volatile Organics In Soil And Waste Samples* (Extração de compostos orgânicos voláteis em amostras de solo e água pela técnica de “purge-and-trap” em sistema fechado);

- EPA Method 8260D (SW-846): *Volatile Organic Compounds by Gas Chromatography-Mass Spectrometry* (Análise de compostos orgânicos voláteis por GC-MS).

HPAs

- EPA 3500c - *Organic Extraction And Sample Preparation* (Método de preparação de amostras por técnica de extração líquido-líquido (ELL) de compostos orgânicos);

- EPA 3510 – *Separatory Funnel Liquid-Liquid Extraction* (Procedimento de extração líquido-líquido usando funil de separação);

- EPA 550.1 - *Determination Of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons In Drinking Water by Liquid-Solid Extraction And HPLC With Coupled Ultraviolet And Fluorescence Detection* (Procedimento para análise de HPAs em água potável por extração líquido-líquido e cromatografia líquida de alta performance (CLAE ou HPLC) por detecção UV e de fluorescência);

- EPA 610 - *Polynuclear Aromatic Hydrocarbons* (Procedimento para análise de HPAs por HPLC e GC-FID);

- EPA 8100 - *Polynuclear Aromatic Hydrocarbons* (Procedimento para análise de HPAs por GC-FID);

- EPA Method 8270E (SW-846): *Semivolatile Organic Compounds by Gas Chromatography/Mass Spectrometry* (Análise de compostos orgânicos semi-voláteis por GC-MS);

- EPA 8310 - *Polynuclear Aromatic Hydrocarbons* (Procedimento para análise de HPAs por HPLC);

Neste trabalho será utilizado o método EPA 8270E, pois a análise de HPAs por Cromatografia Gasosa acoplada a Espectrometria de Massas é a metodologia mais comumente utilizada, ou dita “tradicional”, nos laboratórios de prestação de serviços de análise ambiental.

1.1.4.2. CROMATOGRAFIA

A cromatografia é uma das principais técnicas analíticas utilizadas para separar e realizar análises qualitativas e quantitativas de compostos orgânicos. Essa metodologia é amplamente utilizada em diversas áreas tais como indústrias (químicas, petroquímicas, produtos farmacêuticos, dentre outras), no controle de poluição ambiental, na medicina, na agricultura e na pesquisa científica.

O processo da análise cromatográfica se baseia na passagem de uma fase móvel sobre uma fase estacionária (COLLINS, BRAGA & BONATO, 2007). A fase móvel pode ser um gás, líquido ou um fluido supercrítico e ela é forçada através da fase estacionária fixada na coluna ou em uma superfície sólida. A escolha das duas fases é baseada nos processos de partição que ocorrem entre elas e a amostra. Os componentes que sofrem maior interação com a fase estacionária ficam retidos e movem-se mais lentamente no fluxo da fase móvel. Os componentes que têm pouca interação com a fase estacionária, se ligam mais fracamente e, portanto, movem-se mais rapidamente. A diferença na mobilidade dos componentes da amostra resulte na separação em bandas ou zonas discretas que podem ser analisadas qualitativa e/ou quantitativamente. (SKOOG, 2002)

1.1.4.3. CLASSIFICAÇÃO DA CROMATOGRAFIA

Existem vários critérios para classificar os tipos de cromatografia, o mais comum é relacionar com a técnica analítica empregada, ao mecanismo de separação envolvido e aos diferentes tipos de fases utilizadas. (COLLINS, BRAGA & BONATO, 2007)

Os tipos de cromatografia podem ser classificados seguindo os seguintes critérios: pela forma física (planar ou em coluna), depois cada uma subdivide-se de acordo com o tipo de fase móvel (gás, líquido ou fluído supercrítico), e na sequência sobre o tipo da fase estacionária (sólido, líquido ou fase ligada). Um esquema de classificação de cada tipo de técnica cromatográfica é mostrado na Figura 3.

Figura 3. Esquema da classificação dos tipos de cromatografia (COLLINS, BRAGA & BONATO, 2007).

1.1.4.4. CROMATOGRAFIA GASOSA

A cromatografia gasosa é uma técnica utilizada para separar individualmente o(s) componente(s) de uma amostra. A separação da mistura ocorre em virtude das diferenças na distribuição de equilíbrio dos componentes entre fase móvel e estacionária.

A fase móvel é um gás inerte, denominado gás de arraste ou gás portador, que transporta as moléculas a serem separadas através da coluna. (LANÇAS & MC NAIR, 1983)

A fase estacionária pode ser sólida, líquida e fase ligada. Dentre elas a mais utilizada atualmente é a cromatografia líquido gás (CLG). Nela a fase estacionária é um líquido, que reveste uma superfície sólida inerte, ou as paredes do tubo cromatográfico. O processo de separação ocorre na interface por absorção, ou partição, baseado nas diferentes solubilidades dos componentes da amostra na fase estacionária. O equilíbrio de partição dos componentes com a fase móvel depende de sua volatilidade (fase móvel gasosa) ou de sua solubilidade nesta fase (fase sólido-líquida). (COLLINS, BRAGA, & BONATO, 2007)

A figura 4 ilustra o esquema de uma coluna cromatográfica. O gás inerte (fase móvel) flui através da coluna, onde o líquido (fase estacionária) está acondicionado. Os componentes da amostra entrarão em equilíbrio de partição entre o gás de arraste e a fase líquida. As espécies mais solúveis na fase líquida permanecerão menos tempo no gás de arraste em movimento e, como consequência, irão deslocar-se mais lentamente através da coluna. É a diferença

entre as solubilidades de cada composto na fase líquida que resulta na separação dos analitos de interesse presentes na amostra. (LANÇAS & MC NAIR, 1983)

Figura 4. Esquema mostrando o fenômeno de partição de um composto entre a fase estacionária líquida e a fase móvel gasosa. (LANÇAS & MC NAIR, 1983)

Figura 5. Esquema mostrando as principais partes de um cromatógrafo gasoso.

(Fonte: Aryal, S., 2018)

A análise no equipamento inicia-se quando a amostra é introduzida na coluna, por meio de um sistema de injeção. O sistema de injeção e a coluna são submetidos, através de uma programação, a um controle de temperatura e

pressão que, dependendo da interação entre os componentes da amostra e as fases móvel e estacionária, percolarão pela coluna, finalmente chegando ao sistema de detecção em tempos diferentes (tempo de retenção). O uso de um detector adequado na saída da coluna torna possível a detecção e quantificação das substâncias constituintes das amostras (COLLINS, BRAGA, & BONATO, 2007). A detecção dos componentes é monitorada pelo sistema de aquisição e análise de dados que transmite as informações na forma de cromatogramas, nos quais, com o auxílio de um *software* é feita a identificação e quantificação dos componentes da amostra.

Existem diferentes tipos de detectores para Cromatógrafo Gasoso. Por exemplo: DIC ou FID (Detector de Ionização em Chama), DFC ou FPD (Detector Fotométrico de Chama), DCE ou ECD (Detector de Captura de Elétrons), DNF ou NPD (Detector de Nitrogênio-Fósforo), DCT ou TCD (Detector de Condutividade Térmica), dentre outros. Para identificação e quantificação de compostos orgânicos, o Cromatógrafo Gasoso acoplado a Espectrômetro de Massas (GC-MS), é um dos mais utilizados atualmente.

A cromatografia pode ser combinada a diferentes sistemas de detecção. O acoplamento de um cromatógrafo gasoso ao espectrômetro de massas combina as vantagens da cromatografia como alta seletividade e eficiência de separação com as vantagens da espectrometria de massas, assim possibilitando a obtenção simultânea de informação estrutural e de massa molar aumentando ainda mais a seletividade e as possibilidades de identificação dos componentes da amostra. (CHIARADIA, COLLINS & JARDIM, 2008)

1.1.4.5. ESPECTROMETRIA DE MASSAS

O detector de massas tem sido cada vez mais empregado pela sua enorme versatilidade e sensibilidade, em especial sua capacidade de atuar como detector universal e seletivo. Todos os espectrômetros de massas apresentam cinco componentes principais (Figura 6) que incluem : o sistema de entrada, a fonte de íons, o analisador de massas, o detector e o processador de sinal (registrador). (FLUMIGNAN, 2005)

Figura 6. Esquema geral mostrando os componentes de um Espectrômetro de Massas.

(Fonte: Santoiemma, G., 2018)

Os espectrômetros de massa são constituídos de cinco partes:

- Entrada de amostra: A introdução da amostra no equipamento pode ser direta ou pelo acoplamento de outro instrumento como por exemplo, um cromatógrafo gasoso ou um cromatógrafo líquido de alta performance, sob pressão abaixo de 10^{-6} torr.;

- Fonte de íons: MALDI (*Matrix Assisted Laser Desorption Ionization*), ESI (*Eletro Spray Ionization*), EI (Electron Ionization) e CI (*Chemical Ionization*) são exemplos de tipos de fontes de ionização utilizadas em espectrometria de massas. Algumas técnicas de ionização são muito energéticas e causam extensa fragmentação, outras produzem íons das espécies moleculares. Ionização por elétrons (EI), ionização química (CI) e ionização por campo são adequados apenas para ionização em fase gasosa e, portanto, seu uso é limitado a compostos suficientemente voláteis e termicamente estáveis. (HOFFANN & STROOBANT, 2007)
- Separação dos íons formados: o analisador de massas submete os analitos ionizados a campos elétricos e/ou magnéticos resultando na separação conforme a relação massa/carga (m/z) dos íons. Existem diversos analisadores de massas que podem ser utilizados para este propósito, cada um com suas vantagens e desvantagens. (FLUMIGNAN, 2005). Dentre os tipos de analisadores de massas podemos citar o de Quadrupolo, Setor Magnético, TOF (*Time of Flight*), *Ion Trap*, *Orbitrap*;
- Detecção: Os íons passam pelo analisador de massas e são coletados num detector que os transforma em sinais elétricos. Detectores são capazes de gerar a partir da incidência dos íons uma corrente elétrica que é proporcional à sua abundância. Os tipos mais comuns de detectores de íons são: Eletro Multiplicadora, *Faraday Cup*, Detectores Electro-Opticos de Íons, ou mesmo uma placa fotográfica. A escolha do detector depende do design do instrumento e as

aplicações analíticas que serão realizadas. (HOFFANN & STROOBANT, 2007)

- Registrador: os sinais analógicos do detector são convertidos em sinais digitais que são coletados e armazenados em um *software*. Esses programas controlam os parâmetros de operação de ambos os instrumentos, GC e MS, bem como para aquisição e manipulação de dados. Através do uso de programas específicos, os dados obtidos podem ser analisados/avaliados utilizando-se diferentes algoritmos, tendo em vista, o tipo e a finalidade da análise que está sendo executada. (FLUMIGNAN, 2005)

1.1.4.6. CROMATOGRAFIA GASOSA ACOPLADA A ESPECTROMETRO DE MASSAS

A Cromatografia Gasosa acoplada ao Espectrômetro de Massas, provavelmente é a técnica combinada mais utilizada atualmente. Essa combinação das duas técnicas foi reportada pela primeira vez em 1958, apenas cinco anos após a introdução da cromatografia gasosa (GC), e se tornou disponível comercialmente em 1967. (FLUMIGNAN, 2005)

O acoplamento das técnicas é relativamente simples, visto que as características de funcionamento do cromatógrafo a gás e a necessidade de alto vácuo no espectrômetro de massas podem ser facilmente compatibilizadas.

Chiaradia, Collins & Jardim (2008) descrevem de maneira muito adequada o funcionamento dessa técnica ao indicar que

quando são utilizadas colunas capilares em GC é possível conectar a saída da coluna diretamente à fonte do espectrômetro, uma vez que, em condições normais de operação, o sistema de bombeamento do espectrômetro de massas é capaz de captar todo o material eluído da coluna. Quando são utilizadas colunas empacotadas, a vazão do eluente deve ser reduzida antes da sua entrada na fonte de ionização do espectrômetro. Para isto, podem ser utilizados divisores de fluxo, mas seu desempenho não é tão satisfatório, uma vez que podem gerar diminuição de sensibilidade e “perdas na detectabilidade” dos analitos. O interfaceamento, neste caso, pode ser feito por meio de um separador de jato, que é constituído por dois capilares alinhados e separados por uma distância de cerca de 1 mm, tendo vácuo estabelecido entre eles por meio de uma bomba. Desta maneira, quando o eluente da coluna atravessa o primeiro capilar, grande parte do gás carreador (geralmente He), que possui baixa massa atômica, é bombeado para fora dos capilares, enquanto as moléculas de analito (com maior massa) mantêm-se em fluxo linear e penetram no segundo capilar que as direciona para a fonte de íons do espectrômetro de massas. (CHIARADIA, COLLINS & JARDIM, 2008)

Os métodos de ionização mais empregados em GC-MS são ionização por impacto de elétrons (“*electron ionization*”, EI) e a ionização química (“*chemical ionization*”, CI).

Na EI o analito de interesse, em fase gasosa, é bombardeado com elétrons de alta energia (geralmente 70 eV). As moléculas do analito absorvem esta energia desencadeando vários processos, dentre os quais o mais simples é

aquele em que o analito é ionizado pela remoção de um único elétron (M^+). Este processo requer 10 eV, o restante da energia gera fragmentação dos analitos. A desvantagem é que nessa rápida fragmentação a observação do íon molecular no espectro fica prejudicada, podendo acarretar em perdas de informações analíticas oferecidas pela espectrometria de massas. (CHIARADIA, COLLINS & JARDIM, 2008)

Figura 7. Esquema mostrando os principais componentes de um Cromatógrafo Gasoso acoplado a Espectrômetro de Massas. (AZEVEDO *apud* EFROM & SOUZA, 2018)

Apesar de todas as vantagens, a cromatografia gasosa apresenta alguns inconvenientes. Ela pode ser utilizada para análises de compostos voláteis e semi-voláteis, porém existem alguns componentes que precisam passar por uma etapa de derivatização, a adição de grupos funcionais para melhorar a detecção. Além disso, mesmo sendo uma técnica rápida, para determinadas matrizes há a necessidade de preparação da amostra, para evitar interferência e contaminação, porém essa etapa é complexa e demanda tempo e custo. (COLLINS, BRAGA & BONATO, 2007)

1.2. EXTRAÇÃO LÍQUIDO-LÍQUIDO

A extração líquido-líquido (ELL) é uma técnica de separação de analitos em misturas complexas, as vantagens são a sua fácil implementação. Geralmente utiliza-se um funil de separação ou tubos de centrifuga e um número grande de solventes, puros e disponíveis comercialmente, os quais fornecem uma ampla faixa de solubilidade e seletividade. (QUEIROZ, COLLINS & JARDIM, 2001)

A eficiência da extração depende da afinidade do soluto pelo solvente de extração, da razão das fases e do número de extrações. Para alguns sistemas, o valor da constante de distribuição (KD), entre as fases pode ser aumentado pelo ajuste do pH, para prevenir a ionização de ácidos ou bases; pela formação de par-iônico com solutos ionizáveis; pela formação de complexos lipofílicos com íons metálicos ou pela adição de sais neutros, para diminuir a solubilidade de compostos orgânicos na fase aquosa. (QUEIROZ, COLLINS & JARDIM, 2001)

Esse tipo de extração caracteriza-se pela transferência de solutos entre duas fases que formam um sistema heterogêneo, tendo como principais objetivos, segundo Cavalcante *et al.* (2007):

- (i) melhorar a seletividade de uma técnica de detecção, separando o elemento de interesse dos constituintes majoritários de uma matriz ou somente separar os interferentes mais significativos;
- (ii) elevar a sensibilidade, concentrando o analito ou isolando-o numa fase, onde é observado aumento de sinal analítico. Em geral, efetua-se a transferência dos solutos contidos numa solução aquosa para a fase orgânica mediante o contato intensivo entre

as duas fases imiscíveis e a concomitante formação de espécies neutras como, por exemplo, quelatos ou compostos de associação iônica. (CAVALCANTE *et al.*, 2007)

Por outro lado, esta técnica possui uma série de desvantagens (QUEIROZ, COLLINS & JARDIM, 2001), tais como:

- perda do analito, posto que, no caso de amostras com alta afinidade pela água, parte dela é extraída pelo solvente orgânico;
- necessidade de utilização de solventes ultrapuros, em função de possíveis interferentes que podem ser concentrados junto com a amostra;
- formação de emulsões, o que resulta em grande consumo de tempo;
- necessidade de grandes volumes de amostras e de solventes, gerando problemas de descarte;
- toxicidade de alguns solventes orgânicos;
- ocorrência de adsorção dos analitos na vidraria;
- decomposição térmica de compostos instáveis, na etapa de pré-concentração;
- alta suscetibilidade a erros, sendo de difícil automação.

Na medida do possível tem-se contornado com sucesso os problemas mencionados acima. Entretanto, na técnica de ELL, que é muito utilizada em matrizes aquosas, tem-se um problema com o limite exigido pelas legislações, pois em alguns casos esse limite é menor que o limite de detecção do equipamento.

Nessas situações, o procedimento recorrente consiste em diminuir o volume do extrato, evaporando-o com uma linha de nitrogênio, porém essa técnica pode acarretar a perda de alguns analitos mais voláteis. Essa é uma das razões pela qual se faz necessária a busca por novas técnicas de preparação de amostras para controle ambiental.

1.3. EXTRAÇÃO EM FASE SÓLIDA

Atualmente a extração em fase sólida (SPE) é uma das técnicas de extração mais promissoras. No geral, neste método, os analitos presentes na amostra aquosa passam por um cartucho contendo um sorvente, que varia conforme o composto alvo, e eles ficam retidos, assim como seus interferentes. Um solvente com maior afinidade por esses interferentes é inserido no cartucho eluindo-os do sorvente realizando uma espécie de “clean-up” e depois outro solvente com maior afinidade pelos compostos de interesse é adicionado ao cartucho eluindo os componentes.

Dependendo da sensibilidade desejada pode-se ainda fazer com que o eluente contendo os analitos de interesse passe por uma etapa de vaporização com gás nitrogênio para redução de volume e, conseqüente ganho em sensibilidade.

As vantagens dessa técnica são a possibilidade de diminuir os volumes de solventes utilizados na extração líquido-líquido, geralmente utilizando solventes clorados; a não formação de emulsões; a fácil automação; as altas porcentagens de recuperação do analito; os volumes reduzidos de resíduos tóxicos e a capacidade de aumentar seletivamente a concentração do analito. (JARDIM, 2010)

Hoje existem diversas formas de se realizar a extração em fase sólida. A clássica é usando um cartucho com filtro na base e no topo, aprisionando 50 mg a 500 mg de material adsorvente, conforme o modelo da Figura 8.

Figura 8. Esquema mostrando um modelo de cartucho de SPE.

(Fonte: <https://www.mn-net.com/SPEStart/SPEhardware/tabid/4267/language/en-US/Default.aspx>)

As regras para escolher o adsorvente nesta técnica são as mesmas utilizadas para escolher a fase estacionário na cromatografia líquida de alta performance (HPLC). É necessário obter informações sobre o analito de interesse, interferentes e a matriz. Dessa forma pode-se definir o modo de separação: adsorção, partição, troca iônica ou exclusão por tamanho. (AMPARO, 2013)

Dentre as principais forças químicas e físicas atuantes entre as moléculas do analito e do sorvente, destacam-se as ligações de hidrogênio, interações dipolo-dipolo, dipolo-dipolo induzido, dipolo induzido-dipolo induzido e interações iônicas. (JARDIM, 2010)

Em geral, os procedimentos de extração em fase sólida têm quatro etapas:

- 1) condicionamento do sorvente com solvente;
- 2) introdução da amostra;
- 3) limpeza da coluna, etapa de “clean-up”;
- 4) eluição do analito.

Figura 9. Esquema mostrando as etapas da EFS no modo de concentração ou isolamento do(s) analito(s) de interesse. (JARDIM,2010)

O solvente empregado no condicionamento deve ser um com características similares ao da matriz na qual a amostra está dissolvida.

O volume de amostra depende da recuperação máxima esperada do analito. Dependendo do método o volume pode ser microlitros ou quando o limite de quantificação requerido seja muito baixo será necessário a utilização de um volume maior.

A velocidade de aplicação influencia bastante na eluição dos analitos. Ou seja, quanto menor for a velocidade maiores são as chances de eluir todos os componentes retidos na fase estacionária. Idealmente, essa etapa deve ser lenta, com vazão menor que 2 mL/min.

Na etapa de “clean-up”, utilizar um solvente que tenha mais afinidade com os interferentes do que com os analitos. Geralmente, a solução para a eluição dos interferentes contém menos solvente orgânico, menor concentração salina ou encontra-se em um pH ideal para eluição apenas dos interferentes.

A eluição do analito de interesse pode ser feita de duas maneiras. Depende da força que o solvente escolhido tem sobre o composto alvo. Se o eluente tiver uma boa afinidade com os analitos alvo, uma quantidade pequena já será o suficiente para eluir toda substância retida na fase estacionária. Porém, se ele estiver fortemente retido no sorvente, será necessário a utilização de um volume maior de solvente para retirar todos os componentes retidos. Em alguns casos, pode-se utilizar solventes voláteis que podem ser posteriormente evaporados, e a amostra ressuspensa num volume adequado ao seu limite de quantificação.

As principais etapas envolvidas na SPE quando o objetivo é isolar e/ou concentrar o(s) analito(s) de interesse são apresentadas na Figura 9. (JARDIM,2010)

Apesar de possuir boas possibilidades, a Extração em Fase Sólida, apresenta algumas desvantagens, como o tempo elevado para a preparação da amostra para análise, os altos custos dos cartuchos e dos dispositivos comerciais multivias (*manifolds*) e, eventualmente, a dificuldade em selecionar o sorvente adequado para a aplicação desejada. Além disso, os cartuchos são utilizados uma única vez e, geralmente, há baixa reprodutibilidade de lote para lote de cartuchos. (JARDIM, 2010) Uma delas refere-se à etapa de dessorção do analito aprisionado no cartucho de SPE que, geralmente, requer o uso de solventes tóxicos. (BARRIONUEVO & LANÇAS, 2001)

1.3.1. VARIAÇÕES DO MÉTODO DE EXTRAÇÃO EM FASE SÓLIDA

Os avanços mais recentes em termos da técnica de Extração em Fase Sólida seguem a tendência no campo de preparo de amostra, ou seja, no sentido da redução da quantidade de reagentes, solventes, amostras e do tempo de análise.

Nesse sentido, tem-se buscado uma solução para sanar as desvantagens da técnica tradicional e, para tal, diversos modelos têm sido criados e estudados.

1.3.2. EXTRAÇÃO SORPTIVA EM BARRA DE AGITAÇÃO

A extração sorptiva em barra de agitação (fig. 10) é baseada no equilíbrio de partição (adsorção) dos analitos entre a fase extratora e a amostra. Este método apresenta baixa geração de resíduos de solventes orgânicos e durante a extração não há perda de analito. Isso ocorre porque na extração sorptiva os analitos solubilizam-se na fase sorvente. Os principais materiais utilizados como fase extratora são: PDMS(Polidimetilsiloxano), PMHS(Polimetilhidrosiloxano), PPY(Polipirrol), dentre outros. (CHAVES & QUEIROZ, 2008)

Figura 10. Barra de agitação de extração sorptiva. (CHAVES & QUEIROZ, 2008)

1.3.3. MICRO EXTRAÇÃO DE FASE SÓLIDA - SPME

A SPME foi proposta em 1989 por Arthur e Pawliszyn e é uma técnica de extração na qual uma fibra de sílica fundida e envolvida em um filme polimérico é imersa na amostra, como ilustrado na figura 11. (CALDAS, et al., 2011)

Figura 11. Esquema mostrando o arranjo usado na técnica de SPME. (CALDAS, et al., 2011)

Os analitos são sorvidos na fase estacionária e depois dessorvidos no injetor do Cromatógrafo a Gás ou na fase móvel do Cromatógrafo Líquido. O procedimento mais comum é a dessorção térmica no injetor do Cromatógrafo a Gás, que elimina completamente o uso de solventes orgânicos. Os analitos também podem ser dessorvidos usando um solvente orgânico como, por exemplo, acetonitrila e combinado com cromatografia líquida ou eletroforese capilar. Nesse procedimento, a dessorção pode acontecer pelo modo dinâmico ou estático. No primeiro, os analitos estão fracamente adsorvidos na fibra e a dessorção ocorre pela passagem da fase móvel. No modo estático, utilizado quando os analitos estão fortemente adsorvidos, a fibra é mergulhada na fase móvel ou em outro solvente, por um período de tempo. (CALDAS, et al., 2011)

A SPME elimina alguns problemas apresentados pela SPE e possui as vantagens de eliminar o uso de solventes, reduzir o tempo de extração, proporcionar bons resultados para uma ampla faixa de concentração e permitir facilmente a automatização. (CALDAS, et al., 2011)

As principais fases extratoras disponíveis no comércio são as seguintes: polidimetilsiloxano (PDMS, apolar, espessuras: 7, 30 e 100 μm), poliacrilato (PA, polar, espessura: 85 μm), polidimetilsiloxano-divinilbenzeno (PDMS-DVB, espessuras: 60 e 65 μm), carboxen-PDMS (CAR-PDMS, espessura: 75 μm), carbowax-DVB (CW-DVB, espessura: 65 μm), carbowax-resina TPR-100 suportada (CW-TRP, polar, espessura 50 μm), divinilbenzeno-CAR-PDMS (DVB/CAR/PDMS, espessuras: 30 e 50 μm), CBW-polietileno glicol (CBW-PEG, polar) e carbopack Z. (QUEIROZ, 2009)

Apesar da larga aplicabilidade dos diversos revestimentos disponíveis, eles têm alguns inconvenientes (por exemplo, baixa estabilidade térmica, baixa sensibilidade de extração, dilatação em solventes orgânicos, variabilidade de extração e baixa durabilidade).

1.3.4. MICROEXTRAÇÃO COM SORVENTE EMPACOTADO – MEPS

Essa técnica utiliza os mesmos materiais sorventes que a extração em fase sólida convencional (SPE), e pode ser considerada sua miniaturização, por necessitar de menores quantidades de amostra, solvente de extração e de material sorvente (1-10mg), além de permitir a realização de vários ciclos de aspiração, lavagem e de eluição (dessorção) da amostra. O MEPS também pode ser acoplado *on-line* à cromatografia líquida ou gasosa, e o cartucho de sorção

pode ser utilizado mais de 100 vezes, dependendo da matriz de interesse. (MOEIN, ADBEL-REHIM, & ADBEL-REHIN, 2015)

Figura 12. Esquema mostrando seringa acoplada à cartucho de sorção MEPS. (MOEIN, ADBEL-REHIM, & ADBEL-REHIN, 2015)

1.3.5. LLE vs SPE)

Tanto a ELL quanto SPE apresentam vantagens e desvantagens, de modo que a escolha do melhor método para preparação de amostra para análise para cada caso não é trivial. Assim, no quadro abaixo é apresentado uma comparação entre as duas metodologias.

Tabela 4. Quadro comparativo mostrando as vantagens e desvantagens da LLE em relação a SPE.

	LLE	SPE (cartuchos)
Pontos Positivos	<ul style="list-style-type: none"> ▪ baixo custo de implementação; ▪ técnica simples. 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ menor consumo de solvente orgânico; ▪ não formação de emulsões; ▪ facilidade de automação; ▪ altas percentagens de recuperação do analito; ▪ volumes reduzidos de resíduos tóxicos; ▪ capacidade de aumentar seletivamente a concentração do analito.
Pontos Negativos	<ul style="list-style-type: none"> ▪ alto consumo de solvente orgânico; ▪ formação de emulsões; ▪ dificuldade de automação; ▪ baixa reprodutibilidade; ▪ volume de resíduos tóxicos gerados. 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ alto custo de implementação e dos consumíveis; ▪ dependendo das condições da amostra, o tempo de filtração pode ser muito longo, podendo até haver a necessidade de utilizar mais de um cartucho.

1.3.6. MATERIAIS DE SPE

Diversos tipos de materiais têm sido utilizados e comercializados para a produção de cartuchos para SPE, e os principais estão listados na tabela 5. Por outro lado, a seleção do sorvente adequado geralmente não é tão simples e depende da experiência do usuário. Todavia, há regras úteis que podem facilitar o processo, e estes se encontram listados na tabela 6.

Tabela 5. Lista de materiais sorventes utilizados no método de extração em fase sólida. (QUEIROZ, COLLINS & JARDIM, 2001)

NÃO POLARES		
C18	Octadecilsilano	$= \text{Si} - (\text{CH}_2)_{17} - \text{CH}_3$
C8	Octilsilano	$= \text{Si} - (\text{CH}_2)_7 - \text{CH}_3$
C2	Etilsilano	$= \text{Si} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$
C1	Metilsilano	$= \text{Si} - \text{CH}_3$
PH	Fenilsilano	$= \text{Si} - $
CH	Cicloexilsilano	$= \text{Si} - $
POLARES		
FL	Florisil	MgO_3Si
AL	Alumina	Al_2O_3
Si	Silica	$= \text{Si} - \text{OH}$
CN	Cianopropilsilano	$= \text{Si} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CN}$
2OH	Diolsilano	$= \text{Si} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{O} - \text{CH}_2 - $
NH2	Aminopropilsilano	$= \text{Si} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{NH}_2$
PSA	N-Propiletlenodiaminossilano	$= \text{Si} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{NH} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{NH}_2$
TROCA IÔNICA		
SCX	Benzenossulfonilpropilsilano	$= \text{Si} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - $ $ - \text{SO}_3\text{H}^+$
PRS	Sulfonilpropilsilano	$= \text{Si} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{SO}_3^- \text{Na}^+$
CBA	Carboximetilsilano	$= \text{Si} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{COOH}$
DEA	Dietilaminopropilsilano	$= \text{Si} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{N}(\text{CH}_2 - \text{CH}_3)_2$
SAX	Trimetilaminopropilsilano	$= \text{Si} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{N}^+(\text{CH}_3)_3 \text{Cl}^-$
PSA	N-Propiletlenodiaminossilano	$= \text{Si} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{NH} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{NH}_2$
COVALENTE		
PBA	Ácido fenilborônico	$= \text{Si} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{NH} - $

Tabela 6. Principais características dos materiais sorventes utilizados em SPE, que podem ser utilizados como guia para seleção do mais adequado para a finalidade em vista. (QUEIROZ, COLLINS & JARDIM, 2001)

Aplicações	Grupo funcional do analito	Matriz	Sorventes	Solvente de eluição
<i>Extração não -polar</i> Peptídeos Pesticidas Monitoramento de droga terapêutica	<i>Grupos hidrofóbicos</i> Anéis aromáticos Cadeias alquil	<i>Aquosa</i> Água Tampões Fluidos biológicos	Octadecil Octil Etil Cicloexil Fenil Cianopropil	Metanol Acetonitrila Acetato de etila Clorofórmio Metanol acidificado Hexano
<i>Extração polar</i> Metabólitos de Vitamina D Separações de Líquidos Carboidratos Fenóis	<i>Grupos Hidrofílicos</i> Hidroxilas Aminas Heteroátomos	<i>Não polares</i> Hexano Óleos Clorofórmio Lipídeos	Cianopropil Diol Sílica Aminopropil Amina	Metanol Isopropanol Acetona
<i>Extração por troca catiônica</i> Catecolaminas Herbicidas Fármacos	<i>Cátion</i> Aminas Pirimidinas	<i>Aquosa</i> Água Tampões ácidos Fluidos biológicos	Trocador fortemente ou fracamente catiônico	Tampões básicos Tampões com alta força iônica
<i>Extração por troca aniônica</i> Vitaminas Ácidos Graxos Fosfatos	<i>Ânions</i> Ácidos Carboxílicos Ácidos Sulfônicos Fosfatos Aquoso	<i>Aquosa</i> Água Tampões básicos Fluidos biológicos	Trocador fortemente ou fracamente catiônico	Tampões ácidos Tampões com alta força iônica

A técnica de extração em fase sólida é promissora, mas melhorias devem ser implementadas de modo a aumentar a eficiência e reprodutibilidade do processo de adsorção/concentração de modo a diminuir o tempo de interação, um dos principais gargalos do método, além da confiabilidade dos resultados. Isso pode ser realizado alterando-se a geometria do cartucho, ou o protocolo, mas este pode requerer o desenvolvimento de novos materiais agregando novas possibilidades, como é o caso dos adsorventes magnéticos apresentados nessa dissertação.

1.3.7. EXTRAÇÃO FASE SÓLIDA MAGNÉTICA (mSPE)

O presente trabalho utilizou a técnica de Extração em Fase Sólida Magnética (mSPE). Esta técnica é baseada na utilização de adsorventes magnéticos ou magnetizáveis.

De forma geral o método consiste em adicionar o adsorvente magnético em uma solução ou suspensão contendo o analito alvo. O analito é adsorvido no adsorvente magnético, é submetido a uma fonte magnética, o adsorvente com analito adsorvido é separado da suspensão. E o analito é eluído do adsorvente com um solvente compatível, recuperado e analisado. (Safarikova e Safari (1999))

A Fig 13., mostra o esquema de preparação de amostra com a técnica de mSPE.

Fig.13 - Esquema de Adsorção, separação e eluição da técnica de mSPE.(HERRERO-LATORRE, C et al., 2015)

As nanopartículas magnéticas (magnetic nanoparticles, MNPs) são os sorbentes utilizados nessa estratégia de preparo de amostra, no qual são um grupo de partículas dentro da área de nanomateriais que possuem escala nanométrica com propriedades superparamagnética.(Silva, A.K. et al.)

Normalmente as MNPs são compostas por um núcleo rígido com propriedade magnética, recoberta por uma camada de polímero, que fornece a seletividade necessária para a extração dos analitos. Por exemplo: óxido de ferro recoberto com sílica e funcionalizado com o grupamento C18. (Silva, A.K. et al.)

Os principais materiais magnéticos nanométricos são os produzidos com os metais de transição, como Fe, Co, Ni e suas ligas; ferritas puras como magnetita (Fe_3O_4) e maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$); ferritas mistas como cobalto (CoFe_2O_4), níquel (NiFe_2O_4), manganês (MnFe_2O_4), zinco (ZnFe_2O_4) e cobre Ferrita (CuFe_2O_4); $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$; SmCo_5 ; compostos de manganês. (Silva, A.K. et al.)

Outro fator importante na preparação por esse método é a escolha da cobertura da nanopartícula e/ou material a ser decorado com as nanopartículas. Neste trabalho foi utilizado carvão ativado e sílica funcionalizada, acrescentado nanopartículas de Magnetita/ maghemita recobertas com ácido esteárico.

A mSPE possui vantagens em relação a outras técnicas similares, tais como SPE e LLE, tais como maior eficiência e diminuição no tempo de preparo das amostras, ainda não há produto comercial disponível, devido à baixa reprodutibilidade e alto custo do material adsorvente magnético necessário para sua implementação.

2. JUSTIFICATIVA

Os compostos denominados BTEX e HPAs, em virtude de suas propriedades e capacidade de longo alcance no ambiente, podem causar sérios danos aos diversos ecossistemas em que são encontrados, pois, em grande parte, a contaminação por essas substâncias, ocorre em corpos hídricos. Sendo a água uma substância fundamental a todos os seres vivos, a consequência que se tem são os danos causados à saúde da fauna e flora, bem como aos seres humanos, visto que alguns compostos desses grupos afetam o funcionamento de órgãos vitais.

As análises desse tipo de materiais se utilizam de solventes orgânicos que são prejudiciais à saúde e ao meio ambiente. Assim, também existe a necessidade de minimizar a geração de resíduos, bem como o contato dos profissionais com essas substâncias.

Desse modo, entende-se necessário que se busque caminhos diversos e, preferencialmente, de grande eficácia, para as análises ambientais que detectam os compostos BTEX e HPAs. Portanto, faz-se presente a demanda pelo desenvolvimento de novos protocolos ou estratégias que otimizem o processo tradicional, visando melhorias no tempo de análise, sensibilidade, seletividade, repetibilidade e reprodutibilidade, além de minimizar a geração de resíduos tóxicos e preservar a saúde dos profissionais, reduzindo o contato com solventes orgânicos.

3. OBJETIVO

Este trabalho tem como objetivo geral desenvolver protocolos eficientes para preparação de amostras pelo método de extração em fase sólida magnética, mSPE, e avaliar o desempenho de materiais adsorventes magnéticos, obtidos pelo ancoramento de nanopartículas de magnetita/maghemita na superfície de grãos micrométricos de carvão ativo e sílica organofuncionalizada, para a análise de poluentes em água, particularmente BTEX (Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno, meta-Xileno, para-Xileno e orto-Xileno) e Hidrocarbonetos Aromáticos Policíclicos (HPAs).

4. PARTE EXPERIMENTAL

Conforme mencionado anteriormente, carvão ativado e sílica organofuncionalizada, ambos com nanopartículas de magnetita/maghemita ancoradas em sua superfície, foram utilizados como materiais adsorventes no presente projeto de pesquisa. Os materiais adsorventes magnéticos foram desenvolvidos e fornecidos pelo Laboratório de Química Supramolecular e Nanotecnologia (LQSN) do Instituto de Química da USP, campus capital. Tais materiais podem ser utilizados para o desenvolvimento de novos protocolos para preparação de amostras pelo método de extração em fase sólida. Esses foram estudados visando a otimização do processo de preparação de amostras de matrizes aquosas ambientais e testadas especificamente na extração de hidrocarbonetos aromáticos utilizando a técnica de Extração em Fase Sólida Magnética (mSPE) como é mostrado nos próximos tópicos desta dissertação.

4.1. Reagentes e Padrões

Para a realização das análises foram utilizados os seguintes reagentes:

- Metanol – grau HPLC – JTBaker®;
- Etanol P.A. - JTBaker®;
- Diclorometano – grau HPLC - JTBaker®;
- Hexano – grau HPLC - JTBaker®;
- Tetrahidrofurano – grau HPLC - JTBaker®;
- Acetonitrila – grau HPLC - JTBaker®;
- Acetona P.A. - JTBaker®;
- Clorofórmio – grau HPLC - JTBaker®;
- Iso-octano - Synth® P.A.;
- Ciclohexano - Synth® P.A.;
- Tolueno - Synth® P.A.;
- Clorobenzeno - Synth® P.A.

- 1,4-Dioxano - Synth® P.A.;
- o-Diclorobenzeno P.A. - Synth®;
- MTBE P.A. - Synth®;
- p-xileno P.A. - Synth®;
- Sulfato de sódio P.A. - Synth®.

No caso dos padrões, utilizou-se o BTEX da Accustandard®, contendo os seguintes compostos:

- Benzeno;
- Tolueno;
- Etilbenzeno;
- Meta-xileno, para-xileno e orto-xileno.

Os padrões de Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos utilizados foram das marcas Accustandard® e Fluka®, contendo:

- Naftaleno;
- Acenafteno;
- Acenaftileno;
- Antraceno;
- Benzo(a)pireno;
- Benzo(b)fluoranteno;
- Benzo(k)fluoranteno;
- Benzo(g,h,i)perileno;
- Criseno;
- Dibenzo(a,h)antraceno;
- Fenantreno;
- Fluoranteno;
- Fluoreno;
- Indeno(1,2,3-cd)pireno;
- Fenantreno;
- Pireno.

4.2. Materiais

Para a realização dos ensaios, foram usados os seguintes materiais:

- Vidrarias de laboratório: balão volumétrico, béquer, tubos de ensaio, tubo concentrador, frasco tipo *Schott*, espátula, pipeta de *Pasteur*, micropipeta, proveta;
- Vials de borossilicato, septo PTFE/ silicone, volume 2 mL, 20 mL, 40 mL;
- Ímã de neodímio ou de Neodímio-ferro-boro N50;
- Carvão ativado;
- Sílica comercial, *Chromabond®* C18PAH
- Sílica funcionalizada;
- Nanopartículas de óxido ferro.

4.3. EQUIPAMENTOS

A preparação das amostras e as análises, propriamente ditas, contaram com utilização dos seguintes equipamentos:

- Cromatógrafo Gasoso Agilent, modelo 7890B GC system, acoplado a Espectrômetro de Massas Agilent 5977A, acoplado a amostrador automático; Software MassHunter;
- Cromatógrafo Gasoso Thermo Scientific, modelo Focus, acoplado a Espectrômetro de Massas Thermo Scientific, modelo DSQ I, acoplado a amostrador automático Triplus (Headspace); Software Xcalibur;
- Cromatógrafo Gasoso Thermo Scientific, modelo Trace 1310, acoplado a Espectrômetro de Massas Thermo Scientific, modelo ISQ, acoplado a amostrador automático; Software Xcalibur;

- Mesa Agitadora Tecnal, modelo Orbital TE-141.
- Concentrador de amostras Tecnal, modelo Tecvap TE-0195.

4.4. MÉTODOS

4.4.1. Preparo das soluções padrão de BTEX

Solução padrão de BTEX em metanol contendo benzeno, tolueno, etilbenzeno, meta-xileno, para-xileno e orto-xileno na concentração de 200 µg/mL foi adquirido da Accustandard. Esta solução foi sucessivamente diluída em metanol de modo a obter soluções de concentração conhecida na faixa desejada (de 1 a 10 µg/mL), que foram analisadas e utilizadas para a construção da curva analítica de calibração, e adições nas amostras de água. Estas foram preparadas contaminando-se água deionizada com padrão de BTEX na concentração de 0,5 µg/L.

4.4.2. Preparo das soluções padrão de PAHs

Solução padrão de PAHs contendo naftaleno, acenafteno, acenaftileno, fluoreno, antraceno, fenantreno, fluoranteno, criseno, pireno, benzo(b)fluoranteno, benzo(k)fluoranteno, benzo(a)pireno, indeno(1,2,3-cd)pireno, benzo(a)antraceno, dibenzo(a,h)antraceno e benzo(g,h,i)perileno, na concentração de 200 µg/mL em diclorometano:benzeno (1:1), foi adquirido da Accustandard. Esta solução foi sucessivamente diluída em metanol a fim de obter soluções de concentração conhecida na faixa desejada (de 1 a 10 µg/mL), que foram analisadas e utilizadas para a construção da curva analítica de calibração e adições nas amostras de água. Estas foram preparadas contaminando-se água deionizada com padrão de

PAHs nas seguintes concentrações: 0,1 e 0,5 µg/L para testes com sílica magnetizável e 1,0 µg/L para testes com carvão ativado magnetizável.

4.4.3. Condições utilizadas nas análises cromatográficas

Além da otimização do protocolo de preparação de amostra por mSPE, é fundamental otimizar os parâmetros de análise, nesse caso pela técnica de cromatografia gasosa. De fato, tais parâmetros definem o grau de resolução, a sensibilidade e a qualidade dos cromatogramas obtidos e, portanto, das análises realizadas. Dessa forma, diversos experimentos foram realizados variando-se os parâmetros de modo a maximizar a intensidade e distância entre os picos correspondentes aos diferentes analitos, e minimizar a largura e o tempo de análise. Tais ensaios preliminares de otimização das condições de análise foram realizados tanto utilizando-se amostras preparadas com o padrão de BTEX quanto de PAHs, tendo sido alcançados resultados similares aos utilizados nos laboratórios de análise ambiental, ou seja, sensibilidade na faixa de ppb. Os parâmetros otimizados para BTEX e PAHs encontram-se listados nas Tabelas 7 e 8.

Tabela 7. Condições cromatográficas otimizadas para análise de BTEX.

Condições cromatográficas BTEX	
Coluna:	SPB-624MS (6% ciano propil fenil/ 94% dimetil polisiloxano) – 30m x 0,25 mm x 1,4 µm
Gás de arraste:	Hélio 99,999%
Tipo de injeção:	Split
Volume de injeção:	1 mL
Fluxo do split:	100:1
Temperatura do injetor:	200 °C
Fluxo do gás de arraste:	1,5 mL/min; Fluxo Constante
Temperatura do forno:	40 °C (4 minutos)
	100 °C (5 °C/minuto)
	170 °C (20 °C/minuto)
Temperatura da Fonte:	200 °C
Sistema de monitoramento:	Modo SIM
Corrente de emissão	50 µA
Parâmetros	Relação massa/carga (m/z) monitoradas:
Benzeno	78
Tolueno	91
Etilbenzeno	91
m,p-xileno	91
o-xileno	91
Triplus AutoSampler – Headspace	
Tempo de Condicionamento:	15 min
Temperatura do Forno:	80 °C
Tempo de Incubação:	15 min
Temperatura da seringa	80 °C

Tabela 8. Condições cromatográficas otimizadas para análise de PAHs.

Condições cromatográficas PAH	
Coluna:	DB-5MS (5% difenil/ 95% dimetil polisiloxano) – 30m x 0,25 mm x 0,25 µm
Gás de arraste:	Hélio 99,999%
Tipo de injeção:	Splitless
Volume de injeção:	1 µL
Temperatura do injetor:	200 °C
Fluxo do gás de arraste:	1,5 mL/min.
Temperatura do forno:	100 °C (5 minutos)
	210 °C (10 °C/minuto)
	350 °C (5 minutos)
Temperatura da Fonte:	200 °C
Corrente de emissão	70 µA
Sistema de monitoramento:	Modo SIM
Parâmetros	Relação massa/carga (m/z) monitoradas:
Naftaleno	128
Acenaftileno	152
Acenafteno	154
Fluoreno	165
Fenantreno	178
Antraceno	178
Fluoranteno	202
Pireno	202
Benzo(a)antraceno	228
Criseno	228
Benzo(b)fluoranteno	252
Benzo(k)fluoranteno	252
Benzo(a)pireno	252
Indeno(1,2,3-cd)pireno	276
Dibenzo(a,h)antraceno	278
Benzo(g,h,i)perileno	276

4.4.4. SÍNTESE DOS ADSORVENTES MAGNÉTICOS

4.4.4.1. SÍNTESE DO CARVÃO ATIVADO MAGNETIZÁVEL

O produto magnetizável foi preparado conforme método adaptado da literatura (CONDOMITTI, et al., 2014). Inicialmente nanopartículas de óxido de ferro, que pode compreender uma mistura de magnetita e maghemita com características superparamagnéticas, foram produzidas pelo método de termodecomposição em solvente de elevado ponto de ebulição segundo tal método. As nanopartículas foram recobertas com ácido oleico de modo a obter nanomateriais totalmente dispersáveis em solventes orgânicos de baixa polaridade formando nanoflúidos magnéticos. (Zuin, et al., 2017). As dispersões são atraídas por ímãs sem que ocorra a separação das nanopartículas, indicando a forte interação das mesmas com o solvente. De fato, as nanopartículas funcionalizadas obtidas na forma sólida podem ser facilmente redispersas em tolueno e ciclohexano. Tais dispersões em ciclohexano foram adicionadas a uma suspensão dos materiais adsorventes, carvão ativo e sílica, dispersas no mesmo solvente. Em seguida, a mistura foi processada com ponta ultrassônica (Sonics, 700 W) por 1 hora levando à formação de um sólido, que foi lavado com etanol e separado com a ajuda de um ímã permanente. A quantidade relativa de nanopartículas de óxido de ferro foi controlada, de modo a incorporar 10% e 20% em massa das mesmas no carvão ativado, gerando os materiais denominados CMAG 10 e CMAG 20 utilizados na presente dissertação. (Araki, K. et al., 2015)

4.4.4.2. SÍNTESE DA SÍLICA FUNCIONALIZADA MAGNETIZÁVEL

Dentre as várias possibilidades, o material adsorvente escolhido para a preparação do nanoadsorvente magnético foi a sílica organofuncionalizada comercial da *Chromabond*, modelo C18-PAH. Essa estratégia foi adotada para se ter um parâmetro de comparação para ajustar as propriedades de adsorção/dessorção do material à base de carvão ativo.

O procedimento consistiu na suspensão das partículas do material adsorvente em água destilada, ou em mistura etanol/água 1:1 v/v, sob agitação constante, e posterior adição de nanopartículas de óxido de ferro previamente dispersas em solventes adequados, tipicamente de modo a obter materiais adsorventes magnetizáveis com concentração final de 10% m/m de nanopartículas em relação ao material adsorvente suporte. A mistura foi agitada em temperatura ambiente pelo período de 1 hora, de modo a induzir o ancoramento das nanopartículas na superfície das micropartículas de sílica. (Nogueira, H. et al, 2017)

Os materiais obtidos foram secos em evaporador rotatório para a remoção de solventes e lavados com acetona (propanona), gerando os nanocompósitos magnéticos com base em sílica denominado SCBM 10%, contendo 10% m/m de nanopartículas magnéticas. (Nogueira, H. et al, 2017)

4.4.4.3. CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

Os nanomateriais compósitos magnetizáveis foram caracterizados por técnicas tais como BET para determinação de área superficial e porosidade por adsorção de nitrogênio, análise elementar (CHN), espectroscopia infravermelho

por transformada de Fourier (FT-IR), determinação do ponto de carga zero (pzc), pH de superfície, medida de magnetização por magnetometria de amostra vibrante (VSM), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microscopia Raman confocal (Toma, S.H. et al, 2014), utilizando equipamentos disponíveis no LQSN, IFUSP e Central Analítica do IQUSP. Tais técnicas se mostraram adequadas para comprovar a nanoestruturação dos materiais, isto é, o ancoramento das nanopartículas de óxido de ferro sobre as partículas dos materiais adsorventes carvão ativo e sílica SCBM, decorando-os, porém, evitando sua entrada nos poros de modo a preservar as propriedades de adsorção dos mesmos.

4.5. DETERMINAÇÃO DA ÁREA SUPERFICIAL

O analisador em fluxo de nitrogênio Quantachrome NOVA 400^a foi utilizado para determinar a área superficial e a porosidade dos materiais. Os métodos empregados para a análise foram o de Brunauer-Emmett-Teller (BET) e o de Barrett, Joyner e Halenda (BJH) para mesoporos (2 a 50 nm). Os ensaios foram realizados submetendo-se cerca de 100 mg dos materiais em tubos de quartzo, a 3 horas de degaseificação a vácuo, a 200 °C, visando a remoção dos gases contaminantes eventualmente adsorvidos.

4.6. DIFRATOMETRIA DE RAIOS X

A técnica de difração de raios X foi usada para determinar o grau de cristalinidade dos nanomateriais adsorventes magnetizáveis. O padrão de difração de raios-X foi obtido num difratômetro de raios-X Bruker D2-Phaser equipado com fonte de raios-X de 1,5408 Å/8,047 keV (Cu-K α 1) e potência máxima de 300 W (30 kV x 10 mA).

4.7. ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO

A caracterização dos materiais por espectroscopia na região do infravermelho foi realizada no equipamento *Bruker*, modelo Alpha, com o módulo *QuickSnap™ Drift*, na região de 1000 a 4000 cm^{-1} , com um passo de 4 cm^{-1} , no modo transmitância. As amostras para análise foram preparadas na forma de pastilhas de KBr, usando uma bomba de vácuo para retirada do ar e para evitar a entrada de umidade nas amostras.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os materiais nanocompósitos paramagnéticos utilizados foram produzidos e caracterizados pelo grupo do LQSN da USP.

5.1. CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

Os nanomateriais adsorventes magnetizáveis foram preparados e caracterizados pelas principais técnicas disponíveis no Grupo de Química Supramolecular e Nanotecnologia e outros laboratórios parceiros, mas apenas alguns resultados relevantes para a discussão serão apresentados, dado que não se trata do foco da presente dissertação.

As técnicas de caracterização utilizadas se mostraram adequadas para comprovar a nanoestruturação dos materiais, ou seja, o ancoramento das nanopartículas de óxido de ferro sobre as partículas dos materiais adsorventes carvão ativo e sílica SCBM, decorando-os, mas evitando sua entrada nos poros de modo a preservar as propriedades de adsorção dos mesmos. Para tal propósito, foi fundamental a utilização de nanopartículas totalmente dispersáveis e controlar o processo de interação de modo a se ter uma ligação forte o suficiente na superfície e numa concentração adequada para permitir o acesso das moléculas dos contaminantes aos poros dos materiais adsorventes.

5.2. DETERMINAÇÃO DA ÁREA SUPERFICIAL

As medidas das isotermas foram realizadas a temperatura de 77 K, do nitrogênio líquido, controlando o vácuo na faixa de 10^{-4} - 10^{-8} torr, sob fluxo de

nitrogênio gasoso. As curvas de adsorção de gás nitrogênio foram registradas após acumulação de 34 pontos por cada isoterma de adsorção. (Fig. 14)

Figura 14. Isotermas de adsorção e dessorção de Nitrogênio.

O gráfico BET da isoterma, Fig. 15, era linear na faixa de pressão relativa de 0,05 a 0,2. Quantidades de nitrogênio adsorvido menores ou maiores que os valores reais são fornecidas pela equação BET quando as pressões relativas no gráfico BET são maiores ou menores que os limites dessa faixa de linearidade. O coeficiente de correlação para a parcela linear de BET foi 0.9998. Esse resultado

confirma a adequação do uso do modelo BET para determinar a área superficial específica da sílica magnetizada. O valor da área de superfície específica da BET (SBET) obtido foi de 255.84 m²/g.

Figura 15. Gráfico Da Equação de BET da Sílica Chromabond Magnetizada (SCBM).

5.3. DIFRATOMETRIA DE RAIO X

As amostras na forma de pó foram colocadas no disco porta-amostras e analisadas na faixa de 2θ de 10° a 60° , utilizando-se o software Diffraction Eva para o tratamento. Um difratograma típico da amostra SBC 10 é mostrado na figura 15, no qual pode-se observar um pico largo em torno de 20° característico de materiais essencialmente amorfos.

Figura 15. Difratograma de raio X típico do nanomaterial adsorvente magnetizável SCBM 10.

5.4. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA E TRANSMISSÃO

As micrografias (figuras 16 e 17) FEG-SEM foram obtidas através de um Microscópio Eletrônico de Varredura com canhão de emissão de campo JEOL JSM-7401F com aceleração de tensão de 0,1 a 30,0 kV, resolução de 1,5 nm e ampliação máxima de 1.000.000X.

Figura 16. Microscopia eletrônica de varredura de carvão superparamagnético preparado no Laboratório de Química Supramolecular e Nanotecnologia.
Resoluções:(1) 80.000 X (2) 100.000 X (3) 450.000 X (4) 50.000 X

Entretanto, imagens similares de alta resolução não puderam ser obtidas por MEV devido à baixa condutividade elétrica da sílica organofuncionalizada SCBM, assim a máxima magnificação conseguida foi de 10.000 vezes (figura 17). A sílica é constituída por grânulos bem maiores, de cerca de 20-50 μM , apresentando formas diversas, como esperado para um material obtido por moagem. A superfície pode ser mais ou menos rugosa, onde uma estrutura de poros pode ser observada na imagem de maior magnificação (x5.000 - x10.000). Esta não é suficiente para tornar as nanopartículas de óxido de ferro visíveis, todavia acredita-se que estejam mais ou menos homogeneamente distribuída sobre os grânulos da sílica organofuncionalizada usada como material adsorvente suporte formando o nanomaterial magnetizável SCBM.

Figura 17. Microscopia Eletrônica de Varredura da sílica organofuncionalizada Chromabond recoberta com nanopartículas superparamagnético de óxido de ferro preparado no Laboratório de Química Supramolecular e Nanotecnologia. Resoluções:(1) X 1.000 (2) X 5.000 (3) X 10.000 X (4) X 20.000

5.5. Espectroscopia na região do Infravermelho

O espectro da sílica *Chromabond* C18-PAH pura é representada na Figura 18 pela letra “A” e o espectro da sílica organofuncionalizada com as partículas superparamagnéticas representada pela letra “B”. A banda larga e intensa na região de 1000 a 1300 cm^{-1} é atribuída ao estiramento simétrico Si-O-Si, enquanto as bandas na região de 2750 a 3000 cm^{-1} são atribuídas ao estiramento das ligações C-H. Comparando-se os dois espectros pode-se notar um aumento do sinal nesta região, que pode ser atribuída a capa alifática das nanopartículas superparamagnéticas de óxido de ferro.

Figura 18. Espectros infravermelho da sílica organofuncionalizada Chromabond pura e revestida com nanopartículas superparamagnéticas de óxido de ferro.

5.6. ANÁLISES CROMATOGRÁFICAS

As análises de BTEX foram realizadas num Cromatógrafo Gasoso acoplado ao Espectrômetro de Massas, com amostrador *Headspace*, da marca *Thermo Scientific*, modelo *Focus/ DSQ II/ Triplus*.

Os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos foram analisados nos equipamentos abaixo, todos com amostradores automáticos de injeção líquida direta:

- Cromatógrafo Gasoso com detector FID, modelo Trace Ultra da *Thermo Scientific*;
- Cromatógrafo Gasoso acoplado ao Espectrômetro de Massas da marca *Thermo-Scientific*, modelo *Trace 1310/ ISQ*;
- GC-MS da marca Agilent, modelo 7890B GC system; 5977A MSD, na empresa Intertek do Brasil.

5.6.1. SEPARAÇÃO CROMATOGRÁFICA

As análises foram realizadas por cromatografia gasosa utilizando coluna SPB-624MS (6% ciano propil fenil/ 94% dimetil polisiloxano) – 30m x 0,25 mm x 1,4 µm, para as análises de BTEX e a coluna DB-5MS (5% difenil/ 95% dimetil polisiloxano) de 30m x 0,25 mm x 0,25 µm para análises de HPAs, utilizando os parâmetros de análise otimizados mostrado nas tabelas 7 e 8. Um cromatograma típico obtido após injeção de 10 mL de um padrão de 1 ppm de BTEX é mostrado na figura 19. Nota-se a presença de picos finos e intensos indicativos de uma boa resolução e sensibilidade para a maior parte dos componentes.

O pico 6 corresponde aos compostos meta-xileno e para-xileno. Ambos co-eluem na coluna SPB-624MS, comercializado pela empresa Merck-Sigma Aldrich

e, por gerarem íons de monitoramento com os mesmos valores de relação m/z , também não foi possível separá-los pela razão massa/carga no espectrômetro de massas. A separação desses componentes é possível em outra coluna cromatográfica, por exemplo, DB-WAX (Agilent), porém durante os ensaios não havia a disponibilidade desse material.

Figura 19. Cromatograma GC-MS típico obtido injetando-se 1 mL de solução 1 ppm de solução padrão de BTEX. Os picos foram identificados por números e os componentes correspondentes listados abaixo.

Compostos

- 1 – Benzeno
- 2 – Fluorobenzeno (Surrogate)
- 3 – Tolueno
- 4 – Clorobenzeno – d5 (Surrogate)
- 5 – Etilbenzeno
- 6 – m,p-xileno
- 7 – o-xileno
- 8 – 1,4-diclorobenzeno – d4 (Surrogate)

As condições para a obtenção de uma boa resolução e sensibilidade para os componentes dos PAHs são bem diferentes devido à menor volatilidade e maior tendência a agregação. Mesmo assim, foi possível otimizar os parâmetros do equipamento para se obter cromatogramas com picos finos e bem resolvidos como mostrado na figura 20, obtido pela injeção de 1 μL de solução padrão de PAH na concentração 1 ppm. Como pode ser observado, alguns picos apresentam tempos de retenção similares, mas ainda suficientemente diferentes para possibilitar a determinação quantitativa de todos os componentes separadamente. Uma tabela indicando a correspondência entre os números utilizados para identificar os picos e os respectivos componentes dos PAHs também é apresentada na mesma figura.

Figura 20. Cromatograma GC-MS típico obtido injetando-se 1 μL de solução 1 ppm de solução padrão de PAHs. Os picos foram identificados por números e os componentes correspondentes listados abaixo.

Compostos

1 – Naftaleno	10 - Benzo (a) Antraceno
2 – Acenaftileno	11 - Criseno
3 – Acenafteno	12 - Benzo (b) fluoranteno
4 – Fluoreno	13 - Benzo (k) fluoranteno
5 – Fenantreno	14 - Benzo (a) pireno
6 – Antraceno	15 - Indeno (1,2,3-cd)pireno
7 – Carbazol	16 - Dibenzo (a,h) antraceno
8 – Fluoranteno	17 - Benzo (g,h,i) perileno
9 – Pireno	

5.6.2. QUANTIFICAÇÃO DOS CONTAMINANTES

A quantificação dos contaminantes foi realizada através do software do equipamento, onde foram implementadas curvas analíticas de cada contaminante investigado.

No método do BTEX, foi utilizado um padrão da Accustandard. E preparadas os pontos com 1, 10, 50, 100 e 200 µg/L. Abaixo, a curva de calibração do Benzeno (Figura 21).

Figura. 21 - Curva de calibração de Benzeno.

No método dos PAH's, foi feita uma calibração interna, utilizando um padrão de PAHs e um padrão interno da Accustandard. As concentrações dos pontos de calibração foram 10, 50, 100, 500 e 1.000 µg/L. O gráfico da Figura 22, mostra a razão da área do composto (Benzo a-pireno) e a área do padrão interno pela concentração do composto.

Figura 22. Curva de calibração do Benzo a-pireno.

5.6.3. PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

Após o ajuste e otimização dos parâmetros experimentais para a realização das análises cromatográficas, a atenção foi focada no desenvolvimento e otimização do protocolo para preparação de amostras pelo método mSPE. Assim, os nanomateriais adsorventes magnéticos foram testados de modo a verificar sua adequação para o método de extração em fase sólida magnética, mSPE, utilizando como analitos os compostos presentes nos poluentes BTEX e PAHs.

Nessa pesquisa visamos o desenvolvimento de protocolos robustos que demonstrem a viabilidade dos nanomateriais adsorventes magnéticos preparados

no LQSN-USP como sorventes adequados para possível implementação e disseminação do método mSPE.

É importante salientar que o sorvente deve interagir fortemente com os analitos presentes, no caso em água, de modo a permitir sua concentração/separação, idealmente quantitativa, a partir de um grande volume de amostras, tipicamente de 100 mL. Em uma etapa posterior, porém, devem ser dessorvidos de modo a se ter uma recuperação de mais de 90% dos analitos presentes na amostra inicial, utilizando um volume mínimo de solvente, assim garantindo a máxima sensibilidade possível sem a necessidade de concentração. Dessa maneira, é fundamental o desenvolvimento de protocolos adequados de interação, concentração e recuperação de modo a minimizar as perdas e os erros.

Foram realizados ensaios para selecionar o solvente ideal, a massa adequada de adsorvente em relação ao volume e concentração das amostras de contaminantes a serem analisadas, da mesma forma que os tempos de interação e de extração/recuperação. Com base nesses dados foi criado um procedimento geral que possibilita a implementação do método de extração em fase sólida magnética utilizando os nanomateriais adsorventes magnéticos desenvolvidos.

5.6.4. PROCEDIMENTO DE EXTRAÇÃO

O procedimento geral de extração adotado consistiu em, inicialmente, transferir 100 mL de amostra para um frasco *SCHOTT* de 250 mL, seguido da adição/dispersão do carvão ativado magnético, agitação por 10 minutos, concentração/separação do material sorvente com um ímã colocado no fundo do frasco e decantação/descarte da solução aquosa. Ao material sorvente foi

adicionado uma alíquota de solvente, o frasco agitado novamente, submetido a força magnética para concentração/precipitação do nanomaterial e a solução sobrenadante recolhida em um vial, sendo posteriormente encaminhado para análise cromatográfica.

Essa técnica aparentemente simples, apresenta diversos pontos negativos, pois ao descartar a solução aquosa, não foi possível garantir que toda água fosse retirada da fase sólida (nanomaterial sorvente magnetizável), impedindo a interação do material e a dessorção/extração dos analitos contaminantes utilizando solventes mais apolares. Além disso, as amostras a serem analisadas em um cromatógrafo gasoso não podem conter água, pois essa situação pode trazer inúmeros inconvenientes, tais como perda de sensibilidade e reprodutibilidade, além de acelerar a deterioração do equipamento.

Diversos testes foram realizados a fim de sanar esse problema, como por exemplo a utilização de um agente secante, como sulfato de sódio e de magnésio. Os sorventes também foram lavados com outros solventes tais como metanol ou acetona, que apresentam grande afinidade por água, antes de adicionar o solvente de extração, porém nenhuma dessas ações foi eficiente para garantir a extração completa dos analitos.

Além disso, também foi verificado uma baixa reprodutibilidade no processo de adsorção/concentração que também poderia estar sendo provocado pela presença de pequenas quantidades de água nos materiais sorventes. Desse modo, as quantidades de carvão ativado e de sílica organofuncionalizada magnetizável a serem utilizados foram previamente tratadas com 1 mL de metanol num vial de 40 mL antes de serem utilizadas. Esse processo foi realizado para garantir a

“ativação” do material e o aumento de eficiência do processo de dessorção/recuperação, além de garantir resultados mais reprodutíveis.

Em uma segunda situação, as amostras (100 mL) contendo os contaminantes e os materiais sorventes foram transferidos para frascos SCHOTT de 250 mL, agitados por 20 minutos e um tubo contendo imãs foi inserido no frasco para atrair todo material sorvente magnético, sendo o excesso de água presente removido com o auxílio de um algodão e/ou papel. O sólido foi então transferido para uma pipeta de Pasteur, com um pedaço de algodão acondicionado na região de afunilamento, e uma pequena quantidade de sulfato de sódio colocada para reter o excedente de água eventualmente ainda presente no material adsorvente. Este processo foi realizado retirando-se os imãs contidos no interior do tubo e lavando-se a ponta do tubo com pequena quantidade do solvente selecionado para dessorção/recuperação, tomando-se o cuidado para que o sorvente e solvente sejam quantitativamente transferidos para a coluna. A solução recolhida foi diretamente analisada ou, eventualmente, submetida a um processo de concentração de amostras para diminuir o volume e aumentar a sensibilidade analítica.

Comparando a técnica tradicional de extração líquido-líquido com a extração em fase sólida magnética em amostras líquidas ambientais tais como água superficial, água subterrânea e efluentes, tem-se que, além da economia de solventes, existem situações que ocorrem na rotina de preparação das amostras que podem ser melhor viabilizadas com a utilização dessa nova metodologia.

Pode-se apresentar como exemplo os casos em que determinados tipos de matrizes, como efluentes, formam uma emulsão durante a extração com solventes orgânicos como diclorometano e/ou hexano. Essa emulsão, mesmo aplicando a

técnica de *salting out*¹, não se separa facilmente, dificultando a eluição da fase orgânica no funil de separação.

A presença de água na emulsão, por sua vez, requer um gasto maior de sulfato de sódio ou magnésio para sua remoção. Acrescenta-se a isso o fato da formação do precipitado, eventualmente, segurar parte dos poluentes. Com a utilização da sílica organofuncionalizada isso não ocorreria, visto que a sua boa interação com a água ajuda na captação dos poluentes na matriz e sem a formação de emulsão.

5.7. QUANTIDADE DE MATERIAL MAGNÉTICO

Os grânulos dos nanomateriais adsorventes magnetizáveis devem ser atraídos com uma força suficientemente grande para garantir a precipitação/separação, mais ou menos rápida dos mesmos. Tal propriedade é proporcional a magnetização do material, sendo proporcional a quantidade relativa de nanopartícula superparamagnética de óxido de ferro ancorado na superfície dos grânulos dos materiais adsorventes. Porém, caso um excesso seja depositado, estes irão bloquear o acesso dos analitos aos poros no interior, diminuindo a capacidade de adsorção/retenção dos mesmos, e da mesma maneira diminuir a velocidade desse processo. Portanto, há uma quantidade ideal de nanopartículas que pode ser acoplada aos materiais adsorventes. Tais quantidades foram determinadas da seguinte forma.

Dois lotes de carvão ativado magnetizado contendo 10% e 20% m/m de nanopartícula superparamagnéticas foram preparadas e testadas. Como previsto,

¹ *Salting out* é uma técnica em que se adiciona um sal (eletrólito forte) na solução aquosa com um solvente apolar. Essa adição aumenta a força iônica da solução aquosa, alterando a solubilidade do analito na água, facilitando assim, a migração para o solvente apolar.

a velocidade de precipitação/separação magnética do CMag com 20% de nanopartículas foi bem maior que o de 10%. Em média, o tempo de separação chegou a ser de 1,5 a 2 vezes menor. Em seguida, uma alíquota da solução sobrenadante das amostras de BTEX foi retirada e analisada por GC-MS, pela técnica de *headspace*. No caso das amostras de PAHs, o material sorvente foi submetido a extração líquido-líquido com diclorometano, o extrato concentrado por evaporação por arraste com gás nitrogênio até 1 mL, e posteriormente analisado por GC-FID.

Os resultados das análises de PAHs e BTEX mostraram que o CMag-10 apresenta uma maior eficiência de adsorção/concentração que o CMag-20. De fato, neste caso, a recuperação foi em média de no máximo 12%, enquanto no primeiro foi de 25 a 40%. Esse resultado vai ao encontro dos resultados de MEV que indicaram a formação de uma camada mais ou menos compacta de nanopartículas no CMag-20 que pode estar dificultando o acesso dos analitos aos poros do material adsorvente, mas não se pode descartar totalmente a possibilidade das nanopartículas superparamagnéticas estarem se difundindo para o interior dos grânulos ocupando parcialmente os poros do carvão ativo, assim diminuindo a área superficial do material.

A partir desses resultados preliminares, decidiu-se focar os estudos nos nanomateriais adsorventes magnetizáveis incorporando 10% m/m de nanopartículas superparamagnéticas. Apesar do tempo de precipitação/separação maior, estes apresentaram propriedades mais adequadas para aplicação em mSPE.

5.8. ESCOLHA DO SOLVENTE IDEAL

Uma das variáveis mais importantes no método de Extração de Fase Sólida é o solvente que será utilizado para a recuperação dos analitos adsorvidos nos grânulos do material sorvente. Assim, os solventes mais comumente utilizados no laboratório tais como metanol, etanol, clorofórmio, diclorometano, acetona e acetonitrila foram inicialmente testados, mas no caso do carvão ativado houve a necessidade de ampliar ainda mais a gama de solventes para se chegar a resultados adequados.

5.8.1. BTEX

O carvão ativado magnetizável foi o primeiro material a ser estudado como sorvente para o desenvolvimento do método mSPE. Os primeiros ensaios de BTEX com metanol indicaram a presença de concentrações anormalmente elevadas de tolueno nas amostras (Fig.23), o que não condizia com a composição da solução padrão. Assim, após diversos testes, chegou-se à conclusão de que o tolueno utilizado no processo de preparação do material ainda poderia estar presente e contaminando o material sorvente. De fato, resultados consistentes passaram a ser obtidos após lavagem e secagem mais rigorosa do CMag-10. Tal procedimento passou a ser utilizado como padrão para preparação dos nanomateriais adsorventes magnetizáveis utilizados a partir de então. Todavia, em virtude da baixa eficiência de recuperação com os solventes testados segundo o presente protocolo, não foi dado prosseguimento as demais avaliações para análise de BTEX.

Tabela 9. Resultados das análises iniciais de BTEX de obtidos por extração/recuperação com metanol. Concentração das amostras 100 µg/L.

BTEX	Metanol: Diclorometano (µg/L)	Metanol (µg/L)
Benzeno	97,3	39,7
Tolueno	X	X
Etilbenzeno	ND	ND
m,p-xileno	ND	ND
o-xileno	ND	ND LQ

Figura 23. Contaminação de Tolueno no carvão ativado magnetizado.

5.8.2. HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS

Os solventes orgânicos testados para recuperação dos PAHs do carvão ativado magnetivázel foram diclorometano, hexano, isoctano, ciclohexano, acetonitrila, acetona, etanol, clorofórmio, tolueno, clorobenzeno, 1,4-dioxano, o-diclorobenzeno, MTBE, p-xileno, THF, metanol e misturas desses solventes. A polaridade foi a principal propriedade utilizada para escolha do solvente de recuperação, mas outros parâmetros como custo e disponibilidade também foram considerados. Após uma série de ensaios, cujos resultados estão listados na tabela 10, concluiu-se que o melhor solvente de extração/recuperação é a mistura tolueno:diclorometano 1:1 v/v.

Tabela 10. Percentagem de extração/recuperação dos PAHs de CMag-10 eluído com Diclorometano:Tolueno (1:1)

Composto	% Recuperação
Acenafteno	81,57
Acenaftileno	85,60
Antraceno	80,30
Benzo(a)-Antraceno	82,69
Benzo(b)fluoranteno	103,19
Benzo(g,h,i)perileno	89,08
Benzo(k)fluoranteno	89,08
Criseno	81,51
Dibenzo(a,h)antraceno	104,03
Fluoranteno	90,94
Fluoreno	88,63
Indeno(1,2,3-cd)pireno	104,42
Naftaleno	87,95
Fenantreno	90,20
Pireno	71,48

A eficiência de extração/recuperação dos PAHs variou de 80 a 100%, exceto pelo pireno que apresentou recuperação de 71%. Todavia, um outro problema foi identificado como resultado da série de ensaios realizados. O processo não tinha uma boa reprodutibilidade. O resultado era dependente do tempo de contato do solvente com o CMag-10, onde verificou-se que quanto maior o tempo de contato maior era a dificuldade de extração. Esse resultado aparentemente contraditório foi atribuído ao fato dos hidrocarbonetos aromáticos policíclicos constituintes dos PAHs terem mais tempo de se difundirem e encontrarem sítios onde seriam mais fortemente adsorvidos por interações π , além de ocuparem sítios mais internos e de mais difícil acesso do solvente. Tendo-se em vista todos os problemas encontrados com o CMag-10, acima apontados, resolveu-se focar em um outro material sorvente.

O material escolhido foi uma sílica organofuncionalizada comercializada pela empresa *Chromabond*. Esse material já é comercializado como fase estacionária de cartuchos de SPE. A ideia era aplicar o conceito de magnetização com uma fase já conhecida no mercado.

Na escolha do eluente ideal, o metanol se mostrou um bom eluente. A análise do descarte da extração mostrou baixas concentrações de PAHs.

5.9. TESTE DE TEMPO DE CONTATO E MASSA DE ADSORVENTE

A sílica organofuncionalizada SCBM foi produzida e os testes de tempo de contato e massa de fase estacionária foram realizadas fixando-se a massa de 50 mg de sílica e variando-se o tempo de contato. Os tempos escolhidos foram 30 segundos, 60 segundos, 5 minutos, 10 minutos, 30 minutos e 60 minutos. Os resultados dos testes estão listados na tabela 11 a seguir.

Tabela 11. Eficiência de extração/recuperação de PAHs utilizando metanol. Amostra de água: 100 mL, massa de SCBM: 50mg, tempo de contato variável, volume de solvente de recuperação: 1 mL.

Composto	Porcentagem de recuperação (%)					
	30 s	60 s	5 min.	10 min	30 min	60 min
Acenafteno	98,6	100,5	90,8	99,6	103,2	105,5
Acenaftileno	99,9	99,2	94,7	99,7	89,7	101,3
Antraceno	89,7	92,8	100,4	90,8	86,7	96,4
Benzo(a) Antraceno	45,9	47,6	67,9	99,7	90,4	106,7
Benzo(a) pireno	53,7	55,6	78,1	97,5	101,5	103,4
Benzo(b)fluoranteno	60,1	60,5	58,5	99,2	83,5	95,5
Benzo(g,h,i) perileno	46,3	43,3	70,2	100,2	90,9	98,4
Benzo(k)fluoranteno	57,9	62,0	79,8	98,2	99,3	103,7
Criseno	56,3	59,6	77,2	99,3	83,8	101,6
Dibenzo(a,h)antraceno	41,3	34,4	78,8	96,1	98,3	98,5
Fluoranteno	74,6	88,0	85,0	99,1	82,6	93,7
Fluoreno	102,4	103,7	96,1	96,7	98,0	99,9
Indeno(1,2,3-cd) pireno	39,8	31,0	68,4	96,2	102,9	101,5
Naftaleno	89,5	101,0	90,3	97,8	92,6	98,8
Fenantreno	86,0	105,1	98,9	100,9	98,6	100,2
Pireno	82,9	88,3	89,4	93,5	90,2	93,0

Observa-se que, a partir de 10 minutos, a recuperação dos analitos ultrapassa os 90%. Há uma pequena variação que pode ser devido a erros operacionais, já que o método, ainda se encontra em processo de otimização e adaptação de ferramentas adequadas no processo, e não foi concluído.

A massa necessária de fase estacionário é um fator importante no desenvolvimento deste método fornecendo também a capacidade de adsorção do material.

O ensaio foi realizado fixando-se o tempo de análise em 10 minutos e variando-se a massa adicionada às amostras aquosas. Nesse caso, as massas utilizadas foram 5 mg, 10 mg, 20 mg, 30 mg e 50 mg.

Tabela 12. Eficiência de extração/recuperação de PAHs utilizando metanol. Amostra de água: 100 mL, massa variável de SCBM, tempo de concentração: 10 minutos, volume solvente de recuperação: 1 mL, tempo de recuperação: 10 minutos.

Composto	Porcentagem de recuperação (%)				
	5 mg	10 mg	20 mg	30 mg	50 mg
Acenafteno	82,4	101,9	93,3	93,6	99,6
Acenaftileno	85,9	95,9	90,1	87,3	99,7
Antraceno	87,3	86,9	74,9	85,3	90,8
Benzo(a) Antraceno	49,1	71,4	56,5	30,2	99,7
Benzo(a) pireno	66,5	96,0	87,2	70,5	97,5
Benzo(b)fluoranteno	74,0	73,6	63,9	65,1	99,2
Benzo(g,h,i) perileno	42,0	40,9	47,2	69,0	100,2
Benzo(k)fluoranteno	78,8	98,7	91,2	87,2	98,2
Criseno	49,3	104,4	78,5	67,6	99,3
Dibenzo(a,h)antraceno	39,2	52,6	55,3	51,0	96,1
Fluoranteno	100,5	99,3	76,0	87,5	99,1
Fluoreno	86,0	99,4	98,2	100,8	96,7
Indeno(1,2,3-cd) pireno	67,1	84,9	64,9	78,4	96,2
Naftaleno	59,2	83,1	68,6	55,0	97,8
Fenantreno	99,4	94,9	85,6	94,0	100,9
Pireno	82,9	94,7	88,1	90,5	93,5

Com base nos resultados obtidos pode-se afirmar que realizar a extração com 50 mg de sílica modificada magnetizada em 10 minutos, foi a condição onde se obteve o melhor resultado.

Houve variações quando se manteve o tempo, ou a mesma massa. A alteração pode ser atribuída a diversos fatores, tais como, a variação da agitação das amostras, possíveis perdas de transferência das alíquotas, uma possível adsorção de contaminantes no sulfato de sódio, ou, ainda, volume insuficiente de metanol na coluna.

Com o intuito de atestar a metodologia, uma nova bateria de ensaios foi realizada. Para tal, foi preparada uma solução padrão de 100 µg/L a partir de uma matriz de PAH, com concentração de 10 mg/L. Uma alíquota de 1 mL foi adicionada em um balão de 100 mL e completado o volume com metanol.

Foram preparadas 27 amostras de água contendo 1,0 µg/L de PAH. A solução foi preparada na proporção 20:80 de metanol:água para garantir uma maior dispersão dos componentes.

A preparação das amostras se deu da seguinte forma. Uma alíquota de 100 mL da solução de metanol/água foi inserida em um frasco Schott de 250 mL, posteriormente uma alíquota de 1 mL do padrão de 100 µg/L foi adicionada a solução.

As amostras foram distribuídas em ensaios com variação de tempo e massa de sílica organofuncionalizada SCBM, conforme a tabela a seguir (Tab. 19).

Tabela 19. Distribuição de amostras em ensaios, com variação de massa e tempo de atuação da sílica organofuncionalizada SCBM.

Massa\Tempo	10 minutos	20 minutos	30 minutos
10 mg	3 amostras	3 amostras	3 amostras
20 mg	3 amostras	3 amostras	3 amostras
50 mg	3 amostras	3 amostras	3 amostras

Tabela 20. Resultados de recuperação nos ensaios com variação de massa e tempo de atuação da sílica organofuncionalizada SCBM, expressos em percentagem.

COMPOSTO	M-10 T-10	M10 T20	M10 T30	M20 T10	M20 T20	M20 T30	M50 T10	M50 T20	M50 T30
Naftaleno	27,10	21,78	16,28	24,20	22,68	19,22	75,57	67,09	57,25
Acenaftileno	29,79	14,66	25,73	33,45	30,93	23,90	98,33	95,39	85,50
Acenafteno	36,89	17,61	37,22	45,19	46,55	32,22	111,41	98,79	97,55
Fluoreno	51,51	25,74	58,29	68,13	69,04	44,15	125,45	122,53	105,62
Fenantreno	62,64	33,43	76,57	83,88	84,86	59,63	120,98	122,64	108,60
Antraceno	63,62	35,24	76,34	80,85	85,62	61,03	112,37	105,64	102,36
Fluoranteno	64,06	35,84	96,09	88,03	94,44	68,07	106,95	102,82	101,22
Pireno	66,30	37,70	95,71	88,68	96,37	69,83	106,40	105,13	98,28
Benzo(a) antraceno	72,96	45,37	95,52	81,85	94,98	74,44	105,95	110,36	81,08
Criseno	68,50	40,48	96,10	83,87	92,77	71,48	109,86	103,82	77,28
Benzo(b) fluoranteno	70,93	57,58	89,06	82,11	92,74	78,16	97,38	101,94	78,57
Benzo(k) fluoranteno	74,52	57,14	93,90	78,66	95,21	78,60	91,25	94,47	76,58
Benzo(a)pireno	80,88	67,10	101,31	89,09	99,02	89,14	107,04	111,39	81,50
Indeno(1,2,3-cd) pireno	82,08	70,04	87,11	85,14	108,90	79,60	104,79	117,36	95,74
Dibenzo(a,h) antraceno	77,55	65,41	80,16	83,59	85,67	76,85	116,48	118,69	93,69
Benzo(g,h,i) perileno	71,02	53,02	84,95	80,28	81,30	73,52	99,95	93,78	83,23

A partir dos dados da tabela 20, nota-se que houve uma baixa recuperação do Naftaleno. Isso, provavelmente, deve-se a um problema de transporte das amostras para o laboratório de análise, visto que pode ter ocorrido a evaporação do naftaleno devido à sua volatilidade. Ademais, no caso dos outros compostos, a recuperação foi dentro da esperada tendo o material demonstrado boa consistência e repetibilidade dos resultados, confirmando a validade da metodologia desenvolvida.

6. CONCLUSÃO

A partir das análises feitas ao longo de toda a pesquisa, foi possível desenvolver uma metodologia eficiente para a preparação de amostras pelo método de extração em fase sólida magnética. Durante os diversos ensaios realizados, foi determinado a quantidade máxima necessária de nanopartículas magnéticas de modo que elas não afetem a capacidade de adsorção dos materiais.

Ademais, pode-se avaliar o desempenho de materiais adsorventes magnéticos, obtidos pelo ancoramento de nanopartículas de magnetita/maghemita na superfície de grãos micrométricos de carvão ativo e sílica organofuncionalizada. Os resultados evidenciaram que o carvão ativado não demonstra uma boa reprodutibilidade. No caso da sílica, além de melhor reprodutibilidade, foi possível observar vantagens em relação à recuperação, sendo ela mais adequada para a extração de HPAs.

Sendo assim, verificou-se que o material desenvolvido pelo LQSN-USP é aplicável a extração de Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos presentes em matrizes aquosas. A utilização da sílica organofuncionalizada magnetizada, da maneira como foi proposta nesse trabalho, proporciona um melhor aproveitamento de sua capacidade de adsorção, e a redução do tempo de preparação além da redução do volume de solventes utilizados.

7. PERSPECTIVAS

As perspectivas do uso da sílica organofuncionalizada magnetizada e da técnica são positivas, pois elas perpassam por questões econômicas, ambientais e de saúde, atendendo a muitos princípios da Química Verde.

Em relação ao viés econômico, essa metodologia utiliza cerca de 1% do solvente necessário, tendo em vista o valor indicado nos métodos tradicionalmente utilizados, como o EPA 3510. Essa economia reflete na redução da geração de resíduos, favorecendo o meio ambiente. Além disso, se propõe a substituição de um solvente organoclorado. Esses fatores favorecem, também, a saúde dos profissionais envolvidos, já que reduz o tempo de contato com materiais tóxicos.

O modo de operação ainda precisa ser melhorado, por meio da criação de ferramentas mais adequadas. Apesar da necessidade de melhorias, é possível dizer que essa será uma técnica de fácil implantação nos laboratórios, pois não requer equipamentos de alto custo ou incomuns em laboratórios de análises ambientais.

A gama de compostos orgânicos controlados pelo Ministério do Meio Ambiente é muito grande e, em alguns casos, a legislação impõe valores máximos permitidos muito baixos, dificultando a detecção dos materiais nas análises feitas com as metodologias usuais. O material desenvolvido pelo LQSN da USP poderia ser um recurso viável para essas situações, no entanto, faz-se necessário maiores estudos para atingir e explorar toda a sua potencialidade.

Atualmente, a CETESB e Ministério do Meio Ambiente exigem que os resultados analíticos, das análises ambientais, sejam realizados em laboratórios acreditados, na norma ABNT NBR ISO/IEC 17025 - Requisitos gerais para a competência de laboratórios de ensaio e calibração, hoje na versão 2017. Sem

essa acreditação, os resultados não são válidos. Ou seja, só tem valor legal análises em laboratórios acreditados.

Para que o laboratório inclua em seu escopo, a técnica de extração em fase sólida magnética nas análises, é preciso preparar a documentação de validação dessa metodologia.

A técnica de extração em fase sólida magnética ainda não tem metodologia reconhecida por instituições como EPA, ABNT, ASTM. Além disso, por se tratar de um método desenvolvido pelo laboratório ainda deve ser validado. Recomenda-se seguir as orientações do documento da CGCRE/INMETRO - DOQ-CGCRE-008, revisão 03 - ORIENTAÇÃO SOBRE VALIDAÇÃO DE MÉTODOS ANALÍTICOS.

Neste documento é apresentado todos os passos que precisam constar na documentação de acreditação da parte analítica. Por exemplo, os Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos, por se tratar de uma análise de traços, deve incluir nos parâmetros de validação a Seletividade, Linearidade, Faixa de trabalho, Limite de detecção, Limite de quantificação, Tendência/Recuperação, Precisão e Robustez.

8. REFERÊNCIAS

AMPARO, M. R. **Desenvolvimento e validação de métodos SPE-LC-MS e MEPS-LC-MS para quantificação de fluoroquinolonas em matrizes aquosas**. 2013. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2009.

ARAKI, K.; TOMA, S.H.; SILVA, D.G.; TOMA, H.E.; WAGNER, R.C.C.; WALDMANN, A.T.A.; SANTOS, B.C.C. “**Processo para Produção de Nanopartículas e Composição**”, **BR 10 2015 004125-0**, de 26/02/2015

ARYAL, S. **Gas Chromatography- Principle, Instrumentation, Procedure, Applications, Advantages, Limitations**. Microbiology Notes October 22, 2018. Disponível em: <https://microbenotes.com/gas-chromatography/>. Acesso em 30/07/2019.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT NBR ISO/IEC 17025:2017: Requisitos gerais para a competência de laboratórios de ensaio e calibração**. Rio de Janeiro, 7.7.2. p. 12. 3ª Edição – dez./2017.

BAIRD, C. **Química ambiental**. 2. ed. Porto Alegre: Bookman, 2002. 622 p.

BARRIONUEVO, W.; LANÇAS, F. Extração em fase sólida (SPE) e micro extração em fase sólida (SPME) de piretróides em água. **Química Nova**, São Paulo, v. 24, n.2, p. 172-172, mar./abr. 2001.

BEREZKIN, V. G.; TOPCHIEV, A. V. Gas Chromatography: Gas-Solid Chromatography. **Encyclopedia of Analytical Science**, New York:Elsevier, 2005, p. 35-38.

BRASIL. **Lei 6938** de 31 de agosto de 1981. Dispõe sobre a Política Nacional do Meio Ambiente, seus fins e mecanismos de formulação e aplicação, e dá outras providências. Brasília, 31 ago. 1981. Disponível em: <http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/leis/L6938.htm>. Acesso em: 01 fev. 2019.

BRASIL. Conselho Nacional do Meio Ambiente. **Resolução CONAMA nº 357** de 17 de março de 2005. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. Brasília: Ministério do Meio Ambiente, 17 mar. 2005. Disponível em: <<http://www2.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=459>>. Acesso em: 01 fev. 2019.

BRASIL. Ministério da Saúde. **Portaria nº2914** de 12 de dezembro de 2011. Dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade. Brasília: Ministério da Saúde, 12 mar. 2011. Disponível em: <http://bvsms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/gm/2011/prt2914_12_12_2011.html>. Acesso em: 01 fev. 2019.

BRASIL. Conselho Nacional do Meio Ambiente. **Resolução CONAMA nº 430** de 13 de maio de 2011. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução nº 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente-CONAMA. Brasília: Ministério do Meio Ambiente, 13 mai. 2011. Disponível em: <<http://www2.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=646>>. Acesso em: 01 fev. 2019.

CALDAS, S.; GONÇALVES, F.; PRIMEL, E.; MARTINS, M.; ZANELLA, R. Principais técnicas de preparo de amostra para a determinação de resíduos de agrotóxicos em água por cromatografia líquida com detecção por arranjo de diodos e por espectrometria de massas. **Química Nova**, 2011, São Paulo, vol.34, n.9, pp.1604-1617, 2011. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422011000900021&lng=en&nrm=iso&tlng=pt>. Acesso em: 01 fev. 2019.

CARVALHO, D. A.; OLIVEIRA, R. M.; SILVA, C. R. S.; MARTINHON, P. T.; SILVA, S. A. Análise de BTEX em água: comparação entre duas colunas cromatográficas. **Rev. Ambient. Água**, 2014, vol. 9 n. 1 Taubaté - Jan. / Mar. 2014. Disponível em: <<https://www.redalyc.org/html/928/92830124014/>>. Acesso em: 01 fev. 2019.

CAVALCANTE, R. M.; FILHO N. S. M.; VIANA, R. B.; OLIVEIRA, I. R. N.; NASCIMENTO, R. F.; SILVEIRA, E. R.; FREIRE, G. S. S. Utilização da extração em fase sólida (SPE) na determinação de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos em matrizes aquosas ambientais. **Química Nova**, São Paulo, Vol. 30, No. 3, p. 560-564, 2007. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/qn/v30n3/09.pdf>>. Acesso em: 01 fev. 2019.

CHAVES, A.; QUEIROZ, M. Extração sortiva em barra de agitação para análise de fármacos em fluídos biológicos. **Química Nova**, São Paulo, Vol. 31, n.7, p. 1814-1819, 2008. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/qn/v31n7/v31n7a37.pdf>>. Acesso em: 01 fev. 2019.

CHIARADIA, M. C.; COLLINS, C. H.; JARDIM, I. C. O estado da arte da cromatografia associada à espectrometria de massas acoplada à espectrometria de massas na análise de compostos tóxicos em alimentos. **Química Nova**, São Paulo, Vol. 31, n.3, p. 623-636, 2008. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/qn/v31n3/a30v31n3.pdf>>. Acesso em: 01 fev. 2019.

COLLINS, C.; BRAGA, G; BONATO, P. **Fundamentos de Cromatografia**. Campinas: Ed. Campinas, 2007. 453 p.

CONDOMITTI, U.; SILVEIRA, A.; CONDOMITTI, G. W.; TOMA, S. H.; ARAKI, K.; TOMA, H. E. Silver recovery using electrochemically active magnetite coated carbon particles. **Hydrometallurgy**. Vol.147-148, p. 241-245, 2014. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0304386X14001340>>. Acesso em: 01 fev. 2019;

DELLAMATRICE, P. M.; MONTEIRO, R. Principais aspectos da poluição de rios brasileiros por pesticidas. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v.18, n.12, p.1296–1301, 2014, Campina Grande. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/rbeaa/v18n12/a14v18n12.pdf>>. Acesso em: 01 fev. 2019.

EFROM, C. F. S.; SOUZA, P. V. D. (Org.). **Citricultura do Rio Grande do Sul: indicações técnicas**. 1. ed. Porto Alegre: Secretaria da Agricultura, Pecuária e Irrigação - SEAPI; DDPA, 2018.

FERREIRA, H. S.; RANGEL, M. C. Nanotecnologia: aspectos gerais e potencial de aplicação em catálise. **Química Nova**, São Paulo, Vol. 32, n. 7, p.1860-1870, 2009. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/qn/v32n7/33.pdf>>. Acesso em: 01 fev. 2019.

FLUMIGNAN, D. L. **Caracterização da qualidade e interpretação das propriedades físico-químicas de gasolinas C brasileiras através de cromatografia gasosa e métodos quimiométricos**. 2005. Dissertação (Mestrado em Química Orgânica) Universidade Estadual Paulista – UNESP - Instituto de Química, 2005.

HERRERO-LATORRE, C, BARCIELA-GARCÍA, J, GARCÍA-MARTÍN, S , PEÑA-CRECENTE, R.M. , J. Magnetic solid-phase extraction using carbon nanotubes as sorbents: A review. **Analytica Chimica Acta**, Volume 892, 10 September 2015, p. 10-26. Disponível em <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S000326701500906X>>. Acesso em 02 ago. 2019.

HOFFANN, E.; STROOBANT, V. (2007). **Mass Spectrometry - Principles and Applications**. 3ed. John Wiley & Sons Ltd, 2007. 502 p.

INMETRO. **DOQ-CGCRE-008 - ORIENTAÇÃO SOBRE VALIDAÇÃO DE MÉTODOS ANALÍTICOS - Documento de caráter orientativo** - Revisão 05 , Rio de Janeiro, 6-27, ago. 2016. Disponível em: <http://www.inmetro.gov.br/Sidoq/Arquivos/CGCRE/DOQ/DOQ-CGCRE-8_05.pdf>. Acesso em 01 fev. 2019.

JARDIM, I. C. S. F. Extração em Fase Sólida: Fundamentos Teóricos e Novas Estratégias para Preparação de Fases Sólidas. **Scientia Chromatographica**, Vol.2, nº1, 13-25, 2010. Disponível em: <<http://www.iicweb.org/scientiachromatographica.com/files/v2n1a2.pdf>>. Acesso em: 01 fev. 2019.

Kaiser da Silva, A.; Sobieski Neto, E.; Viana, L.H.; Lanças, F.M.; Nazario, C.E.D. Extração em Fase Sólida Magnética (mSPE): Fundamentos e Aplicações. **Scientia Chromatographica** 2016; Vol.8(4), p.239-256, 2016. Disponível em: <https://www.researchgate.net/publication/311748686_Extração_em_Fase_Sólida_Magnética_mSPE_Fundamentos_e_Aplicações>. Acesso em: 30 jul. 2019.

LANÇAS, F.; MC NAIR, H. Cromatografia em Fase Gasosa - 1. Teoria Elementar. **Química Nova**, Vol. 6, n.1, p. 6-13, 1983. Disponível em: <http://quimicanova.sbq.org.br/imagebank/pdf/Vol6No1_6_v06_n1_%283%29.pdf>. Acesso em: 01 fev. 2019.

MOEIN, M.; ADBEL-REHIM, A.; ADBEL-REHIN, M. (2015). Microextraction by packed sorbent (MEPS). **Trends in Analytical Chemistry**, Vol. 67, p. 34–44, 2015. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0165993615000230>>. Acesso em: 01 fev. 2019.

MONTERO-MONTOYA, R.; LÓPEZ-VARGAS, R.; ARELLANO-AGUILAR, O. Volatile Organic Compounds in Air: Sources, Distribution, Exposure and Associated Illnesses in Children. **Anais [...]**. 2018, 84(2), p. 225-238. Disponível em: <<https://www.annalsofglobalhealth.org/articles/10.29024/aogh.910/>>. Acesso em: 01 fev. 2019.

NOGUEIRA, H.P.; CHIDA, A.Y., OSÓRIO, D.S.G.; SILVEIRA, A.; TOMA, S.H.; TOMA, H. E.; ARAKI, K. “Método e kits para análise de traços de poluentes orgânicos e inorgânicos em água e nanocompósitos adsorventes modificados”, **BR 10 2017 028058 6**, de 22/dez/2017;

PONTES, J. P. S. D. **Tratamento eletroquímico de água produzida sintética para remoção de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos**. Dissertação (Mestrado em Química). Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Centro de Ciências Exatas e da Terra. Programa de Pós Graduação em Química. 2009.

QUEIROZ, S. C. N.; COLLINS, C. H.; JARDIM, I. C. S. F. Métodos de extração e/ou concentração de compostos encontrados em fluidos biológicos para posterior determinação cromatográfica. **Química Nova**, Vol. 24, No. 1, 68-76, 2001. Disponível em: <http://quimicanova.sbq.org.br/imagebank/pdf/Vol24No1_68_12.pdf>. Acesso em: 01 fev. 2019.

QUEIROZ, M. Microextração em fase sólida para análise de fármacos em fluidos biológicos. **Scientia Chromatographica**, Vol. , n. 3, p. 11-19, 2009. Disponível em: <<http://www.iicweb.org/scientiachromatographica.com/files/v1n3a2.pdf>>. Acesso em: 01 fev. 2019.

ROGERS, S. W.; ONG, K.; KJARTANSON, B. H.; JOHANSHIR, G.; STENBACK, G. A. (2002). Natural Attenuation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbon-Contaminated Sites: Review. **Practice Periodical of Hazardous, Toxic, and Radioactive Waste Management**, Jul, p. 141-155, 2002. Disponível em: <https://www.researchgate.net/profile/Shane_Rogers/publication/247479612_Natural_Atenuation_of_Polycyclic_Aromatic_Hydrocarbon-Contaminated_Sites_Review/links/56a2154008ae27f7de29619d.pdf>. Acesso em: 01 fev. 2019.

SAFARIKOVA, M.; SAFARI I. Magnetic solid-phase extraction. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, vol.194 p.108-112, 1999. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0304885398005666>>. Acesso em: 01 fev. 2019.

Santoemma, G. "Recent methodologies for studying the soil organic matter", **Applied Soil Ecology** Vol.123 p.546–550, 2018. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0929139316306072?via%3Dihub>>. Acesso em 07 ago. 2019.

SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A. **Princípios de análise instrumental**. 5 ed. Porto Alegre: Bookman (SBQ), p. 598-676. 2002.

TOMA, S.H.; SANTOS, J.J.; ARAKI, K; TOMA, H.E. "Pushing the SERS Sensitivity using Superparamagnetic Iron Oxide Nanoparticles: A non Core-Shell Approach", **Anal. Chim. Acta** Vol.855, p.70-75, 2015. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0003267014014068>> Acesso em: 01 fev. 2019;

TOMA, S. H. **Química supramolecular e aplicações nanotecnológicas de compostos polipiridínicos de rutênio**. Tese (Doutorado em Química). Instituto de Química da Universidade de São Paulo. Departamento de Química Fundamental, São Paulo, 2007.

TOWER, P.H.; SMITH, J.D.; DIXON, D.R.; "Magnetic recovery of radium, lead and polonium from seawater samples after preconcentration on a magnetic adsorbent of manganese dioxide coated magnetite". **Analytica Chimica Acta**. Vol.328, p.53-59, 1996. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0003267096000803>> Acesso em: 30 jul. 2019.

UNIVERSIDADE DA CALIFÓRNIA – UC Davis. **Scheme of universal GC**. Oct, 30, 1026. Ilustração. Disponível em: <[https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Analytical_Chemistry/Supplemental_Modules_\(Analytical_Chemistry\)/Chromedia/01Gas_Chromatography_\(GC\)/Gas_Chromatography%3A_In_Practice/01Introduction/01The_GC_system](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Analytical_Chemistry/Supplemental_Modules_(Analytical_Chemistry)/Chromedia/01Gas_Chromatography_(GC)/Gas_Chromatography%3A_In_Practice/01Introduction/01The_GC_system)>. Acesso em: 01 fev. 2019;

ZUIN, A.; COUSSEAU, T.; SINATORA, A.; TOMA, S.H.; ARAKI, K.; TOMA, H.E. "Lipophilic magnetite nanoparticles coated with stearic acid: a potential agent for friction and wear reduction", **Tribology International**. Vol.112, p.10-19, 2017. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0301679X17301457>>. Acesso em: 01 fev. 2019.

SÚMULA CURRICULAR

1. DADOS PESSOAIS

Nome: Alexandre Yocikazu Chida

Local e data de nascimento: São Paulo, 05 de março de 1975.

2. EDUCAÇÃO

- Colégio Butantã – São Paulo/S.P. – S.P. - 2002
- Universidade de São Paulo – Instituto de Química – São Paulo/S.P. – 2005 - 2009

Graduação em Bacharelado em Química Ambiental

3. OCUPAÇÃO

Gerente de Laboratório – INTERTEK do Brasil Inspeções LTDA – Santos/S.P.

4. PEDIDO DE PATENTE

a) Helton P. Nogueira, Alexandre Y. Chida, Daniel S.G. Osório, Alceu Totti Silveira, Sergio H. Toma, Henrique E. Toma, e Koiti Araki, “Método e kits para análise de traços de poluentes orgânicos e inorgânicos em água e nanocompósitos adsorventes modificados”, **BR 10 2017 028058 6**, de 22/dez/2017.