



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO DE CIÊNCIAS FÍSICAS E MATEMÁTICAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

Natália Bruzamarello Caon

Nanopartículas magnéticas alquil-modificadas visando aplicação como fase extratora na pré-concentração de contaminantes emergentes presentes em amostras ambientais de águas naturais e tratada

Florianópolis
2020

Natália Bruzamarello Caon

Nanopartículas magnéticas alquil-modificadas visando aplicação como fase extratora na pré-concentração de contaminantes emergentes presentes em amostras ambientais de águas naturais e tratada

Tese submetida ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Santa Catarina para a obtenção do título de doutora em Química.
Orientador: Prof. Alexandre Luis Parize, Dr.

Florianópolis

2020

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Caon, Natália Bruzamarello

Nanopartículas magnéticas alquil-modificadas visando aplicação como fase extratora na pré-concentração de contaminantes emergentes presentes em amostras ambientais de águas naturais e tratada / Natália Bruzamarello Caon ; orientador, Alexandre Luis Parize, 2020.
172 p.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro de Ciências Físicas e Matemáticas, Programa de Pós-Graduação em Química, Florianópolis, 2020.

Inclui referências.

1. Química. 2. Nanopartícula magnética. 3. Extração em fase sólida magnética. 4. Contaminante emergente. I. Parize, Alexandre Luis. II. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Química. III. Título.

Natália Bruzamarello Caon

Nanopartículas magnéticas alquil-modificadas visando aplicação como fase extratora na pré-concentração de contaminantes emergentes presentes em amostras ambientais de águas naturais e tratada

O presente trabalho em nível de doutorado foi avaliado e aprovado por banca examinadora composta pelos seguintes membros:

Prof. Guilherme Luiz Dotto, Dr.
Universidade Federal de Santa Maria

Prof. Rafael Cabreira Gomes, Dr.
Universidade Federal de Santa Catarina

Profa. Tatiane de Andrade Maranhão, Dra.
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof. Ivan Helmuth Bechtold, Dr
Suplente – Universidade Federal de Santa Catarina

Certificamos que esta é a **versão original e final** do trabalho de conclusão que foi julgado adequado para obtenção do título de doutor em Química.

Prof. Marcus César Mandolesi Sá
Coordenação do Programa de Pós-Graduação em Química

Prof. Alexandre Luis Parize, Dr.
Orientador

Florianópolis, 2020.

Esse trabalho é dedicado ao meu filho, aos meus pais, aos meus irmãos e ao meu orientador.

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador, Professor Dr. Alexandre L. Parize, por todo conhecimento compartilhado e amizade que estreitamos durante o período do doutorado. Certamente suas contribuições nesse período foram essenciais para mim, tanto profissionalmente como pessoalmente. Obrigada por estar em minha vida desde 2014. Sou muito grata à sequência de eventos em nossas vidas que nos aproximaram. Obrigada por tudo!

Aos membros da banca examinadora: Prof. Dr. Guilherme Luiz Dotto (Relator-UFSM), Prof. Dr. Rafael Cabreira Gomes (UFSC), Profa. Dra. Tatiane de Andrade Maranhão (UFSC) e Prof. Dr. Ivan Helmuth Bechtold (Suplente/UFSC), pela leitura e análise desta tese e por todas as sugestões e contribuições.

Ao Prof. Dr. Luciano Vitali por suas importantes contribuições no direcionamento desse trabalho e fornecimento dos contaminantes emergentes utilizados.

Ao Prof. Dr. Fabrício L. Faita (IF/UFRGS) pelas valiosas discussões e pelas medidas de magnetização e difração de raios X.

À Profa. Dra. Tatiane de Andrade Maranhão pela simpatia e realização da quantificação dos metais por espectrometria de absorção atômica.

Ao Prof. Dr. Ricardo F. Affeldt por ter supervisionado meu estágio de docência, além de viabilizar as medidas de área superficial, realizadas pelo doutorando Heitor H. Bazani.

Ao servidor Paulo A. D. Moraes, do Laboratório de Cromatografia da Central de Análises do Departamento de Química, pela colaboração na otimização das condições cromatográficas e pela paciência de me ensinar a extrair os dados dos muitos cromatogramas gerados ao longo da pesquisa.

À servidora Tatiane O. dos Santos, do Laboratório Multiusuário de Microscopia de Alta Resolução (LabMic/UFG), pela obtenção dos dados de microscopia de transmissão.

À química Carolina S. Cardoso, doutoranda do PPGQ/UFSC, pela colaboração durante a etapa de aplicação dos nanomateriais sintetizados como fases extratoras.

À química Cláudia H. R. Waisczik, mestre do PPGQ/UFSC, pela coleta das amostras ambientais de águas naturais e tratada utilizadas nesse estudo.

Aos amigos do Grupo de Estudos em Materiais Poliméricos (POLIMAT), local de realização do meu doutorado. Gostaria de agradecer especialmente ao Otávio R. Bittencourt, à Mariele P. Sanches e à Giuliana Valentini pela amizade e carinho diários. Ao Rodrigo H. Saatkamp (Alemão) pela paciência e amizade. Ao Idejan P. Gross e ao Adalberto Enumo Junior pelo conhecimento e experiência que vocês não hesitaram em compartilhar comigo.

À minha amiga e servidora aposentada Salete de Aquino, por todo o carinho e paciência comigo desde antes de eu começar o doutorado e pela compreensão de minha ausência durante o período dos estudos.

Aos colaboradores dos laboratórios da UFSC: GEPEEA (Grupo de Estudos em Processos Eletroquímicos e Eletroanalíticos), LabEC (Laboratório de Eletroforese Capilar), LCME (Laboratório Central de Microscopia Eletrônica), LaCBio (Laboratório de Catálise Biomimética), LMCMM (Laboratório Multiusuário de Caracterização Magnética de Materiais), LFFS (Laboratório de Filmes Finos e Superfícies), CROMAAS (Laboratório de Cromatografia e Espectrometria Atômica), LARES (Laboratório de Análise de Resíduos), Polissol (Laboratório de Polímeros e Surfactantes), LaCFI (Laboratório de Catálise e Fenômenos Interficiais); e externos à UFSC: LabMic (Laboratório Multiusuário de Microscopia de Alta Resolução/UFG) e LAPMA (Laboratório de Altas Pressões e Materiais Avançados/UFRGS).

Aos amigos servidores técnico-administrativos que conheci durante o doutorado, especialmente ao Américo Cruz Júnior do LCME, por toda ajuda com microscopia e também conselhos valiosos. Ao Nilton César Pereira (Nico) da Central de Análises da Química, cujo comprometimento com o trabalho foi inspirador para mim.

À Chefia do Departamento de Química, por apoiar os períodos de licença-capacitação de minhas atividades como servidora (Química): horário especial para servidor estudante (2016), afastamento total (2017) e afastamento parcial (2018-2019) para doutorado.

Aos docentes do Programa de Pós-Graduação em Química, aos docentes do Programa de Pós-Graduação em Física e aos funcionários desses Programas.

À CAPES-PRINT, número do Projeto 88887.310569/2018-00 e ao CNPq pela infraestrutura de equipamentos e insumos utilizados durante a pesquisa. À UFSC pelo incentivo à qualificação de seu quadro de servidores técnico-administrativos.

Quero agradecer imensamente também ao meu filho Pedro, que tinha apenas dois anos quando iniciei o doutorado. Durante esse período, passamos juntos por muitas experiências, felizes e tristes, e sei que nós dois crescemos muito como seres humanos. No período em que “mamãe estava estudando para ser doutora”, como Pedro costuma dizer, minha família foi essencial para a conclusão desse trabalho. Agradeço especialmente à minha mãe, Jovelina N. B. Caon, que sempre esteve ao meu lado. Ao meu pai, José Osmar Caon, pelo incentivo. Ao meu irmão, Guilherme B. Caon, a quem tenho um carinho muito especial. À minha irmã

Caroline B. C. Moretto e sua família, de uma forma especial também ao Sr. Aroldo Moretto e Sra. Elza Moretto, que sempre estavam na torcida por mim, com palavras de carinho e incentivo.

Sou muito grata por ter essa rede de pessoas próximas de mim. Obrigada a todos, inclusive os não citados aqui, mas que de alguma maneira especial e indireta, colaboraram na realização do trabalho.

“Os rios são nossos irmãos. Eles saciam nossa sede. Os rios levam nossas canoas e nutrem nossos filhos. Se nós vendermos nossa terra, vós deveis vos lembrar e ensinar a seus filhos que os rios são nossos irmãos e os vossos, e vós deveis doravante dar aos rios a ternura que mostrais para um irmão.” (CACIQUE SEATTLE em carta ao Presidente dos Estados Unidos (Francis Pierce), 1855)

RESUMO

Esse estudo descreve a preparação de nanopartículas magnéticas *core-shell* encapadas com camada de sílica superficialmente modificada com grupo hidrofóbico para aplicação como fase extratora de contaminantes emergentes de interesse (paracetamol, etilparabeno, bisfenol-A, 17 α -etinilestradiol e triclosan). Uma rota sintética *one-pot* ambientalmente amigável foi realizada para a síntese dos nanomateriais. Os centros magnéticos (CoFe₂O₄, γ -Fe₂O₃ e MnFe₂O₄) foram separadamente encapados por uma camada de sílica, que foi posteriormente alquilmodificada. Essas reações foram realizadas em condições de Stöber. As caracterizações envolveram FAAS, HRTEM, XRD, VSM, FTIR, ângulo de contato, TGA, área superficial específica (BET), DLS e potencial zeta. As nanopartículas hidrofóbicas apresentaram centros magnéticos aproximadamente esféricos com diâmetro próximo de 13 nm e camada de sílica com espessura próxima de 2 nm. As caracterizações indicaram que a organofuncionalização foi efetiva. As três fases extratoras hidrofóbicas foram testadas frente aos seguintes contaminantes: paracetamol, etilparabeno, bisfenol-A, 17 α -etinilestradiol e triclosan e mostraram-se eficientes na extração de bisfenol-A, 17 α -etinilestradiol e triclosan. CoFe₂O₄@SiO₂-C18 apresentou maior conteúdo magnético, maior magnetização de saturação, aproximadamente a mesma área ocupada pelo grupo *n*-octadecil quando comparada à MnFe₂O₄@SiO₂-C18 e capacidade de adsorção elevada dos contaminantes, quando comparada às outras fases extratoras hidrofóbicas sintetizadas nesta pesquisa. Assim, CoFe₂O₄@SiO₂-C18 foi selecionada para avaliar os demais parâmetros referentes à extração em fase sólida magnética. A condição mais adequada de adsorção dos contaminantes foi avaliada empregando um planejamento experimental composto central, avaliando três fatores: pH e força iônica de amostra e massa de fase extratora. A condição mais adequada obtida por intermédio do planejamento foi empregada para determinar o tempo de equilíbrio de adsorção. O solvente para eluição dos contaminantes da fase extratora foi definido com um planejamento experimental em rede centróide simplex. A fase extratora apresentou bom desempenho em 6 ciclos de reuso para pré-concentração de 17 α -etinilestradiol e triclosan. A quantificação dos contaminantes foi realizada em uma amostra ambiental de água do mar. Apenas foram encontrados níveis quantificáveis do contaminante triclosan, uma vez que o 17 α -etinilestradiol frequentemente é encontrado em concentração na ordem de ng L⁻¹, abaixo do valor do limite de quantificação determinado para esse contaminante usando a técnica proposta. Para a determinação do triclosan, foi verificada faixa linear de 0,4 a 102,4 μ g L⁻¹, boa linearidade ($R^2 = 0,99928$), limite de detecção e limite de quantificação de 0,36 e 1,20 μ g L⁻¹, respectivamente. Os resultados indicam que as fases extratoras baseadas em CoFe₂O₄, γ -Fe₂O₃ e MnFe₂O₄ com recobrimento de camada de sílica superficialmente modificada com o grupo *n*-octadecil têm alto potencial para serem empregadas como extratores em fase sólida magnética de contaminantes com caráter apolar ($\log P \geq 4$) de amostras ambientais de águas naturais e tratada. Os nanomateriais preparados são estáveis e adequados para utilização em processos de pré-concentração em rotinas analíticas de laboratórios de cromatografia.

Palavras-chave: Nanopartícula magnética. Extração em fase sólida magnética. Contaminante emergente.

ABSTRACT

This study describes the preparation of magnetic core-shell nanoparticles covered with a layer of silica superficially modified with a hydrophobic group for application as an extracting phase of emerging pollutants of interest (paracetamol, ethylparaben, bisphenol-A, 17 α -ethinylestradiol and triclosan). An environmentally friendly one-pot synthetic route was carried out for the synthesis of the nanomaterials. The magnetic centers (CoFe₂O₄, γ -Fe₂O₃ and MnFe₂O₄) were separately covered by a layer of silica, which was subsequently alkylmodified. These reactions were carried out under Stöber conditions. The characterizations involved FAAS, HRTEM, XRD, VSM, FTIR, contact angle, TGA, specific surface area (BET), DLS and zeta potential. The hydrophobic nanoparticles showed approximately spherical magnetic centers with a diameter close to 13 nm and a silica layer with a thickness close to 2 nm. The characterizations indicated that the organofunctionalization was effective. The three hydrophobic extracting phases were tested against the following pollutants: paracetamol, ethylparaben, bisphenol-A, 17 α -ethinylestradiol and triclosan and proved to be efficient in the extraction of bisphenol-A, 17 α -ethinylestradiol and triclosan. CoFe₂O₄@SiO₂-C18 showed higher magnetic content, greater saturation magnetization, approximately the same area occupied by the *n*-octadecyl group when compared to MnFe₂O₄@SiO₂-C18 and high adsorption capacity of pollutants, when compared to other hydrophobic extraction phases prepared in this study. Thus, CoFe₂O₄@SiO₂-C18 was selected to evaluate the other parameters referring to magnetic solid-phase extraction. The most suitable condition for the adsorption of the pollutants was evaluated using a central composite design, evaluating three factors: pH and ionic strength of the sample and the weight of extraction phase. This most suitable condition was used to determine the adsorption equilibrium time. The solvent for eluting the pollutants from the extraction phase was defined using a simplex centroid lattice experimental design. The extraction phase performed well in 6 reuse cycles for pre-concentration of 17 α -ethinylestradiol and triclosan. The quantification of the pollutants was carried out in an environmental sample of sea water. Only quantifiable levels of triclosan were found, since 17 α -ethinylestradiol is often found in concentration in the order of ng L⁻¹, below the limit of quantification determined for this pollutant using the proposed technique. The quantification of these pollutants in an aquatic environmental sample was possible for the pollutant triclosan, since 17 α -ethinylestradiol is often found in concentration in the order of ng L⁻¹, below the limit of quantification determined for this pollutant using the proposed method. The determination of triclosan presented a linear range from 0.4 to 102.4 μ g L⁻¹, good linearity ($R^2 = 0.99928$), limit of detection and limit of quantification of 0.36 and 1.20 μ g L⁻¹, respectively. The results indicate that the extraction phases based on CoFe₂O₄, γ -Fe₂O₃ and MnFe₂O₄ covered with a silica layer superficially modified with the *n*-octadecyl group have high potential to be used as extractors in magnetic solid-phase extraction of pollutants with nonpolar character ($\log P \geq 4$) of environmental samples of natural and treated water. The prepared nanomaterials are stable and suitable for use in pre-concentration processes in analytical routines of chromatography laboratories.

Keywords: Magnetic nanoparticle. Magnetic solid-phase extraction. Emerging pollutant.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Quantidade de publicações em forma de artigo científico com os termos " <i>emerging pollutant</i> " e " <i>preconcentration</i> " na Base de Dados do Portal de Periódicos da CAPES.	26
Figura 2. Representação esquemática dos processos envolvidos na etapa de extração em fase sólida magnética.	28
Figura 3. Representação esquemática das nanopartículas <i>core-shell</i>	31
Figura 4. Estrutura cristalina para ferritas cúbicas e maghemita.	34
Figura 5. Os tipos de magnetismo encontrados nos materiais.	39
Figura 6. Curva de histerese e as propriedades magnéticas obtidas da curva. A linha pontilhada mostra a primeira varredura.	41
Figura 7. Classificação de nanopartículas quanto à composição.	42
Figura 8. Representações da estrutura amorfa de sílica: a) átomos de oxigênio estão localizados nos vértices das pirâmides. b) o quarto oxigênio coordenado ao Si está acima ou abaixo do plano da imagem.	43
Figura 9. Efeito do meio reacional naas estruturas de sílica pelo método sol-gel.	44
Figura 10. Métodos empregados para crescimento de camada de sílica em nanopartículas magnéticas.	46
Figura 11. a) Os ferrofluidos sintetizados. b) O ferrofluido de maghemita sem campo magnético aplicado. c,d) O ferrofluido de maghemita sob efeito de campo magnético.	57
Figura 12. Imagens de TEM e HRTEM de CoFe_2O_4 (a,b); $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{SiO}_2$ (d,e); $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-C18}$ (g,h); $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (i,j); $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2$ (l,m); $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2\text{-C18}$ (o,p); MnFe_2O_4 (q,r); $\text{MnFe}_2\text{O}_4@\text{SiO}_2$ (t,u) e $\text{MnFe}_2\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-C18}$ (x,y). Histogramas da distribuição de tamanhos de CoFe_2O_4 (c); $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{SiO}_2$ (f); $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (k); $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2$ (n); MnFe_2O_4 (s) e $\text{MnFe}_2\text{O}_4@\text{SiO}_2$ (v).	59
Figura 13. Difração de elétrons de área selecionada (SAD) de a) CoFe_2O_4 , b) $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ e c) MnFe_2O_4 . As letras de "a" até "f" representam as reflexões nos planos (220), (311), (400), (422), (511) e (440), respectivamente.	65
Figura 14. Difrátogramas de raios X e planos de reflexão assinalados para a) CoFe_2O_4 , $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{SiO}_2$ e $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-C18}$; b) $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2$ e $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2\text{-C18}$ e c) MnFe_2O_4 , $\text{MnFe}_2\text{O}_4@\text{SiO}_2$ e $\text{MnFe}_2\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-C18}$	66
Figura 15. Curvas de correlação para a) CoFe_2O_4 , $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{SiO}_2$ e $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-C18}$; b) $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2$ e $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2\text{-C18}$ e c) MnFe_2O_4 , $\text{MnFe}_2\text{O}_4@\text{SiO}_2$ e $\text{MnFe}_2\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-C18}$	69

Figura 16. Curvas termoanalíticas e primeira derivada para a,b) CoFe_2O_4 , $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{SiO}_2$ e $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-C18}$; c,d) $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2$ e $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2\text{-C18}$ e e,f) MnFe_2O_4 , $\text{MnFe}_2\text{O}_4@\text{SiO}_2$ e $\text{MnFe}_2\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-C18}$	71
Figura 17. Energias interfaciais e ângulo de contato. γ_{SV} é a energia interfacial sólido-vapor, γ_{LV} é a energia interfacial líquido-vapor e γ_{SL} é a energia interfacial sólido-líquido.	74
Figura 18. Espectros na região do infravermelho a) CoFe_2O_4 , $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{SiO}_2$ e $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-C18}$; b) $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2$ e $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2\text{-C18}$ e c) MnFe_2O_4 , $\text{MnFe}_2\text{O}_4@\text{SiO}_2$ e $\text{MnFe}_2\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-C18}$	77
Figura 19. Curvas de magnetização em função do campo para a) CoFe_2O_4 , b) $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ e c) MnFe_2O_4 . Linha contínua: dados a 300 K. Linha tracejada: dados a 10 K.....	80
Figura 20. Curvas de FC-ZFC para a) CoFe_2O_4 , b) $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ e c) MnFe_2O_4	81
Figura 21. Curvas de magnetização em função do campo aplicado (curvas de histerese M-H) a 300 K para a) CoFe_2O_4 , $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{SiO}_2$ e $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-C18}$; b) $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2$ e $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2\text{-C18}$ e c) MnFe_2O_4 , $\text{MnFe}_2\text{O}_4@\text{SiO}_2$ e $\text{MnFe}_2\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-C18}$	83
Figura 22. Representação esquemática do procedimento de adsorção dos CEs.	106
Figura 23. Representação esquemática do procedimento de dessorção dos CEs.....	110
Figura 24. Representação esquemática das fases extratoras. a) Sem funcionalização hidrofóbica. b) Com funcionalização hidrofóbica. O núcleo magnético foi baseado em CoFe_2O_4 , $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ e MnFe_2O_4	111
Figura 25. Comparação da capacidade de adsorção das fases extratoras frente aos CEs avaliados: a) PCM, b) EP, c) BPA, d) EE2, e) TCS.	112
Figura 26. a) Gráfico de valores observados e valores previstos pelo modelo quadrático de ajuste. b) Gráfico de Pareto de efeitos padronizados para adsorção de BPA.....	115
Figura 27. Curvas de nível para adsorção de bisfenol-A: a) massa vs força iônica, b) massa vs pH, c) força iônica vs pH.	116
Figura 28. a) Gráfico de valores observados e valores previstos pelo modelo quadrático de ajuste. b) Gráfico de Pareto de efeitos padronizados para adsorção de EE2.....	118
Figura 29. Curvas de nível para adsorção de $17\alpha\text{-etinilestradiol}$: a) massa vs força iônica, b) massa vs pH, c) força iônica vs pH.....	120
Figura 30. a) Gráfico de valores observados e valores previstos pelo modelo quadrático de ajuste. b) Gráfico de Pareto de efeitos padronizados para adsorção de TCS.	121
Figura 31. Curvas de nível para adsorção de triclosan: a) massa vs força iônica, b) massa vs pH, c) força iônica vs pH.	123

Figura 32. Superfícies de resposta para adsorção dos contaminantes emergentes avaliados, geradas com o fator pH fixado em 6,0: a) BPA, b) EE2 e c) TCS.	125
Figura 33. Determinação do tempo de agitação orbital para adsorção dos contaminantes....	126
Figura 34. Superfície de resposta do modelo quadrático ajustado aos dados das respostas do planejamento em rede centróide simplex para dessorção de a) BPA, b) EE2, c) TCS.....	128
Figura 35. Cromatogramas dos CEs. a) BPA puro; b) EE2 puro; c) TCS puro; d) amostra dos CEs após adsorção; e) amostra dos CEs após dessorção.	130
Figura 36. Ampliação de 20 vezes na escala de intensidade do cromatograma referente à etapa de adsorção dos CEs (Figura 35(d)).....	130
Figura 37. Ciclos de reuso da fase extratora para a) BPA, b) EE2, c) TCS.	132
Figura 38. Processo de extração em fase sólida magnética com a fase extratora proposta. ..	140
Figura 39. Cromatogramas da curva de calibração da amostra de água da Praia de Fora.	141
Figura 40. Curvas de calibração por adição de padrão para a) EE2 e b) TCS.	141

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Estrutura cristalina para ferritas cúbicas e maghemita.	35
Tabela 2. Informações acerca das dispersões: concentração e densidade.	57
Tabela 3. Propriedades dos nanomateriais acerca de tamanho, obtidas por microscopia eletrônica.	64
Tabela 4. Picos de difração assinalados para todos os nanomateriais sintetizados.	67
Tabela 5. Tamanho médio de cristalito dos materiais sintetizados.	67
Tabela 6. Dados cristalográficos para CoFe_2O_4 , $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ e MnFe_2O_4 , por refinamento de Rietveld.	68
Tabela 7. Diâmetro hidrodinâmico em meio aquoso dos nanomateriais sintetizados.	69
Tabela 8. Dados utilizados para cálculo da porcentagem de área ocupada.	72
Tabela 9. Área superficial específica pelo método BET dos nanomateriais sintetizados.	73
Tabela 10. Valores de ângulo de contato e imagens da gota de água sobre as superfícies prensadas das nanopartículas cobertas com sílica e organofuncionalizadas.	75
Tabela 11. Valores de potencial zeta (em pH 4,0 para as nanopartículas puras, em pH 6,0 para a nanopartículas recobertas).	76
Tabela 12. Bandas referentes aos estiramentos das ligações metal-oxigênio.	78
Tabela 13. Atribuições dos sinais de FTIR verificados para as NPCCS.	78
Tabela 14. Conteúdo magnético dos nanomateriais sintetizados.	84
Tabela 15. Propriedades químicas dos contaminantes emergentes avaliados.	89
Tabela 16. Etapas envolvidas na quantificação de amostras ambientais aquáticas.	95
Tabela 17. Principais detectores de HPLC, apresentados do mais sensível (MS) para o menos sensível (FD).	101
Tabela 18. Solventes empregados no preparo das soluções de contaminantes emergentes. ...	105
Tabela 19. Codificação dos fatores no planejamento experimental composto central.	107
Tabela 20. Planejamento experimental para determinação do efeito dos fatores na remoção dos contaminantes.	108
Tabela 21. Planejamento experimental da otimização do solvente de dessorção.	109
Tabela 22. Análise de variância (ANOVA) dos dados do modelo de ajuste para adsorção do bisfenol-A ($R^2 = 0,91931$).	114
Tabela 23. Efeitos das variáveis sobre a adsorção de BPA.	115

Tabela 24. Análise de variância (ANOVA) dos dados do modelo de ajuste para adsorção do 17 α -etinilestradiol ($R^2 = 0,73474$).....	118
Tabela 25. Efeitos das variáveis sobre a adsorção de EE2.....	118
Tabela 26. Análise de variância (ANOVA) dos dados do modelo de ajuste para adsorção do triclosan ($R^2 = 0,96336$).....	121
Tabela 27. Efeitos das variáveis sobre a adsorção de TCS.	121
Tabela 28. Considerações acerca da otimização da massa para a adsorção dos contaminantes emergentes avaliados.	125
Tabela 29. Análise de variância (ANOVA) do modelo de ajuste para dessorção dos contaminantes.	129
Tabela 30. Figuras analíticas de mérito para a determinação de EE2 e TCS empregando CoFe ₂ O ₄ @SiO ₂ -C18 como MSPE.....	142
Tabela 31. Análise de variância (ANOVA) dos dados para calibração por adição de padrão do EE2.....	142
Tabela 32. Análise de variância (ANOVA) dos dados para calibração por adição de padrão do TCS.	142
Tabela 33. Comparação do método proposto com outros métodos reportados na literatura.	143

LISTA DE ACRÔNIMOS, SIGLAS E SÍMBOLOS

A: amplitude da função de correlação	GC-MS: cromatografia gasosa com detector de espectrometria de massas
A: codificação fator massa	GL: grau de liberdade
ANOVA: análise de variância	H: campo magnético
B: codificação do fator força iônica	H _C : coercividade ou campo coercitivo
BET: método de Brunauer-Emmett-Teller	HPLC: cromatografia líquida de alta eficiência
B: linha base do espalhamento de luz	HRTEM: microscopia eletrônica de transmissão em alta resolução
BPA: bisfenol-A	K: fator adimensional
C: codificação do fator pH	k_B : constante de Boltzmann
CE: contaminante emergente	L: termo linear do modelo
COF: estrutura covalente orgânica	LC-MS: cromatografia líquida com detector de espectrometria de massas
CoFe ₂ O ₄ : ferrita de cobalto	LOD: limite de detecção
D: coeficiente de difusão aparente das partículas	log <i>P</i> : coeficiente de partição octanol-água
DAD: detector de arranjo de diodo	LOQ: limite de quantificação
DLS: espalhamento de luz dinâmico	m_{C18} : massa de <i>n</i> -octadecil
D_{ME} : diâmetro obtido por microscopia eletrônica	M_{C18} : massa molar de <i>n</i> -octadecil
d-SPE: extração em fase sólida dispersiva	MIP: polímeros molecularmente impressos
E: campo elétrico aplicado	MnFe ₂ O ₄ : ferrita de manganês
e_{casca} : espessura da casca de sílica	MOF: estrutura metalorgânica
EE2: 17 α -etinilestradiol	MQ: média quadrática
EP: etilparabeno	M_r : magnetização remanente
ESI: ionização por electrospray	MS: espectrometria de massas
FAAS: espectrometria de absorção atômica em chama	M_s : magnetização de saturação
FC/ZFC: <i>field cooled/zero field cooled</i>	M_{S0} : magnetização de saturação para a nanopartícula pura
FI: força iônica	M_{SiO_2} : massa molar da sílica
FTIR: espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier	MSPE: extração em fase sólida magnética
	M_{TEOS} : massa molar do TEOS

N_A : constante de Avogadro	TEOS: tetraetilortosilicato
NdFeB: ímã de neodímio-ferro-boro	TGA: análise termogravimétrica
NP: nanopartícula	Tris: tampão
N_{part} : número de partículas	tris(hidroximetil)aminometano
NPCS: nanopartículas <i>core-shell</i>	U.P.: ultrapura
NPM: nanopartícula magnética	UV-Vis: ultravioleta-visível
NPM@SiO ₂ : nanopartícula magnética encapada com sílica	VSM: magnetometria de amostra vibrante
NPM@SiO ₂ -C18: nanopartícula magnética encapada com sílica superficialmente modificada com grupo <i>n</i> -octadecil	V_{TEOS} : volume de TEOS
OTMS: octadeciltrimetoxisilano	XRD: difração de raios X
PAF: estrutura aromática porosa	Z: número atômico
PCM: paracetamol	%R: remoção do contaminante (%)
PDMS: polidimetilsiloxano	β : medida em radianos do alargamento na meia altura do sinal (FWHM)
q: capacidade de adsorção	γ -Fe ₂ O ₃ : maghemita
q: magnitude do vetor de espalhamento	γ_{LV} : energia interfacial líquido-vapor
Q: termo quadrático do modelo	γ_{SL} : energia interfacial sólido-líquido
R_h : raio hidrodinâmico	γ_{SV} : energia interfacial sólido-vapor
RSM: método da superfície de resposta	ϵ : constante dielétrica do meio
SAD: difração de área selecionada	ζ : potencial zeta
SBSE: extração sortiva em barra de agitação	μ : mobilidade eletroforética
Si-OH: grupo silanol	η : viscosidade do meio
Si-O-Si: grupo siloxano	η : viscosidade do solvente
SPE: extração em fase sólida	θ : ângulo de Bragg (em DRX)
SPME: microextração em fase sólida	θ : ângulo de contato
SQ: soma quadrática	λ : comprimento de onda do raio X
T: temperatura	ρ : densidade
T _B : temperatura de bloqueio	ρ_{SiO_2} : densidade da sílica
TCS: triclosan	ρ_{TEOS} : densidade do TEOS
TEM: microscopia eletrônica de transmissão	σ : desvio padrão da distribuição log-normal
	τ : tamanho médio do domínio ordenado (em DRX)
	τ : tempo de decaimento (em DLS)

SUMÁRIO

1	Justificativa	23
2	Introdução	25
2.1	Contaminantes emergentes.....	25
2.2	Extração em fase sólida magnética (MSPE)	27
2.3	Nanopartículas magnéticas encapadas com sílica	28
3	Objetivos	31
3.1	Objetivo geral	31
3.2	Objetivos específicos	31
Capítulo I	33
1	Fundamentação teórica	34
1.1	Nanopartículas de ferritas e maghemita.....	34
1.1.1	Síntese de nanopartículas por coprecipitação.....	35
1.1.2	Método da decomposição térmica	37
1.1.3	Síntese hidrotérmica e solvotérmica.....	38
1.2	Propriedades magnéticas.....	38
1.3	Nanopartículas <i>core-shell</i>	41
2	Procedimento experimental.....	48
2.1	Materiais.....	48
2.2	Métodos.....	48
2.2.1	Sínteses das nanopartículas magnéticas.....	48
<i>2.2.1.1</i>	<i>Síntese da ferrita de cobalto.....</i>	<i>48</i>
<i>2.2.1.2</i>	<i>Síntese da maghemita</i>	<i>49</i>
<i>2.2.1.3</i>	<i>Síntese da ferrita de manganês.....</i>	<i>49</i>
2.2.2	Síntese do compósito tipo <i>core-shell</i> com nanopartícula magnética e sílica ..	50
2.2.3	Modificação da superfície da casca de sílica com organosilano hidrofóbico .	51
2.3	Caracterizações dos materiais obtidos	52

2.3.1	Determinação da concentração e densidade dos ferrofluidos de maghemita, ferrita de manganês e ferrita de cobalto	52
2.3.2	Espectrometria de Absorção Atômica em Chama (FAAS)	52
2.3.3	Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM).....	53
2.3.4	Difração de Raios X (XRD) e refinamento de Rietveld	53
2.3.5	Espalhamento de Luz Dinâmico (DLS).....	53
2.3.6	Análise Termogravimétrica (TGA).....	54
2.3.7	Área superficial específica pelo método BET (Brunauer-Emmett-Teller)	54
2.3.8	Ângulo de contato	54
2.3.9	Potencial Zeta.....	55
2.3.10	Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR com pastilha de KBr).....	55
2.3.11	Magnetometria de Amostra Vibrante (VSM – curvas FC/ZFC e MxH)	55
3	Resultados e discussão	56
3.1	Composição de metais	57
3.2	Microscopia eletrônica de transmissão	58
3.3	Difração de raios X.....	66
3.4	Espalhamento de luz dinâmico	68
3.5	Termogravimetria	70
3.6	Área superficial específica pelo método BET.....	73
3.7	Ângulo de contato.....	74
3.8	Potencial zeta.....	76
3.9	Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier	77
3.10	Propriedades magnéticas.....	79
4	Conclusões parciais.....	85
Capítulo II.....		87
1	Fundamentação teórica	88
1.1	Contaminantes emergentes.....	88

1.1.1	Paracetamol	90
1.1.2	Etilparabeno	91
1.1.3	Bisfenol-A	92
1.1.4	17α-etinilestradiol	93
1.1.5	Triclosan	93
1.2	Métodos de extração para quantificação de contaminantes emergentes.....	94
1.2.1	Microextração em fase sólida (SPME)	96
1.2.2	Extração sortiva em barra de agitação (SBSE)	98
1.2.3	Extração em fase sólida magnética (MSPE)	99
1.3	Instrumentação para determinação de contaminantes emergentes	100
1.4	Condições que afetam o desempenho da MSPE	101
1.5	Planejamento de experimentos e otimização de condições experimentais	103
2	Procedimento experimental	105
2.1	Materiais.....	105
2.2	Métodos.....	105
2.2.1	Preparação das soluções de contaminantes emergentes	105
2.2.2	Comparação da capacidade de adsorção	106
2.2.3	Avaliação dos fatores que afetam a adsorção dos CEs	107
2.2.4	Otimização do tempo de adsorção	109
2.2.5	Dessorção dos CEs	109
2.2.6	Ciclos de reuso da fase extratora	110
3	Resultados e discussão	111
3.1.1	Avaliação da capacidade de adsorção	111
3.1.2	Avaliação das condições de adsorção	114
3.1.2.1	<i>Superfície de resposta para adsorção de bisfenol-A</i>	114
3.1.2.2	<i>Superfície de resposta para adsorção de 17α-etinilestradiol</i>	117
3.1.2.3	<i>Superfície de resposta para adsorção de triclosan</i>	120

3.1.2.4	<i>Definição de uma condição ideal para os três contaminantes avaliados</i>	124
3.1.3	Otimização do tempo de adsorção	126
3.1.4	Dessorção e aumento de sinal	127
3.1.5	Ciclos de reuso da fase extratora	132
4	Conclusões parciais	134
Capítulo III		135
1	Fundamentação teórica	136
1.1	Matriz ambiental: águas naturais	136
1.2	Os contaminantes emergentes na matriz de águas naturais	137
2	Procedimento experimental	139
2.1	Materiais.....	139
2.2	Métodos.....	139
2.2.1	Coleta e armazenamento das amostras de águas naturais	139
2.2.2	Preparação da curva de calibração	139
3	Resultados e discussão	141
3.1	Figuras analíticas de mérito.....	141
3.2	Quantificação de EE2 e TCS em amostra de água natural	143
4	Conclusões parciais	145
Considerações finais		146
Indicadores de produtividade no período de doutoramento		148
REFERÊNCIAS		150
APÊNDICE A – Propriedades magnéticas dos nanomateriais		163
APÊNDICE B – Respostas obtidas nos planejamentos experimentais		168
ANEXO A – Contaminantes emergentes encontrados em cursos de água.		169
ANEXO B – Principais características das técnicas envolvidas em síntese de nanopartícula magnéticas		172

1 JUSTIFICATIVA

O campo relacionado aos nanomateriais apresentou elevado desenvolvimento nos últimos 20 anos. Até os anos 2000, era possível descrever suas propriedades específicas com base somente na dependência de tamanho. Entretanto, atualmente o campo avançou muito além desta definição: além da elevada área superficial/interfacial, a síntese de materiais compósitos orgânicos-inorgânicos, materiais multifuncionais e nanosensores são exemplos de nanomateriais cujas propriedades são controladas não somente pelo tamanho, mas também pela morfologia, anisotropia espacial e proximidade relativa de um com relação ao outro na matriz (ROCO; MIRKIN; HERSAM, 2010).

A ciência tem demandado novos materiais para realizar processos mais complexos e de forma mais eficiente. Os materiais multicomponentes conhecidos como nanopartículas *core-shell* (núcleo-casca) tem atraído bastante interesse do meio científico para atender a essas demandas complexas. Suas propriedades são uma combinação das propriedades de cada componente e de sua interação mútua (SCHMID, 2003).

Dentro desta perspectiva de obtenção de novos nanomateriais para diversas aplicações, o professor Alexandre L. Parize, ao ingressar no corpo docente do Programa de Pós-Graduação em Química da UFSC, iniciou nova linha de pesquisa no Laboratório POLIMAT (Grupo de Estudos em Materiais Poliméricos) envolvendo nanomateriais magnéticos, com influência direta dos conhecimentos adquiridos durante seu estágio pós-doutoral na Universidade de Brasília, sob supervisão do professor Joel Camargo Rubim.

O trabalho desenvolvido nesta tese foi o pioneiro a contribuir para o estabelecimento desta nova linha de pesquisa no laboratório, inicialmente com o preparo e caracterização de três ferrofluidos magnéticos por coprecipitação, que posteriormente serviram de base para o desenvolvimento de 4 colaborações entre laboratórios (LaCFI/UFSC, LaBEC/UFSC, GEPEEA/UFSC e LAPMA/UFRGS), 1 iniciação científica e 1 doutorado sob orientação do professor Alexandre L. Parize. Além das colaborações científicas, o desenvolvimento desse trabalho propiciou à autora o desenvolvimento de habilidades analíticas compreendendo o uso de equipamento de grande porte, como o microscópio eletrônico de transmissão, bem como outros equipamentos como o espectrômetro de infravermelho, espalhamento de luz/potencial zeta e ângulo de contato.

A presente pesquisa visa contribuir no sentido de expandir as fronteiras do conhecimento sobre possíveis aplicações de materiais nanoparticulados dentro de um contexto

de síntese *one-pot* (ou síntese em um mesmo sistema reacional), a qual é desejável pois minimiza resíduos químicos, reduz o tempo de síntese e simplifica aspectos práticos, tais como procedimentos de purificação (HAYASHI, 2016).

Na etapa de síntese dos nanomateriais propostos, o procedimento para crescimento da camada de sílica e posterior organofuncionalização aqui proposto supera inconvenientes encontrados nos métodos apresentados na literatura atual, os quais propõem a utilização de meio reacional totalmente diferente tanto para a etapa de crescimento da camada de sílica quanto para a organofuncionalização, bem como emprego de solventes nocivos como tolueno e hexano, sob refluxo.

Especificamente, os nanomateriais sintetizados no presente estudo tem como principal aplicação a extração em fase sólida magnética de contaminantes emergentes em matriz ambiental de água natural e tratada. Esses contaminantes estão amplamente difundidos na natureza devido à atividade antropogênica e ao tratamento incompleto do esgoto doméstico, bem como do descarte irregular de resíduos. A exposição prolongada a esses contaminantes, que frequentemente encontram-se em baixas concentrações na natureza, pode causar efeitos adversos à saúde humanos e à biota local. Desta maneira, é de fundamental importância mapear locais contaminados, bem como contribuir com a elaboração de políticas públicas e legislação relacionada aos contaminantes emergentes.

2 INTRODUÇÃO

2.1 CONTAMINANTES EMERGENTES

O acesso à água potável limpa, segura e ao saneamento foram reconhecidos como direitos humanos essenciais para a vida e bem-estar na Assembleia Geral das Nações Unidas (RES/64/292) em 2010 (ONU, 2015). Entretanto, 2 milhões de toneladas de esgoto e de resíduos industriais e agrícolas são despejados anualmente nos cursos de água do planeta. Com isso, estima-se que 1,8 milhões de crianças com menos de 5 anos (1 criança a cada 20 segundos) morram a cada ano com doenças relacionadas à qualidade da água (CORCORAN et al., 2010).

Atualmente, devido à evolução no padrão de produção e de consumo, novas substâncias estão presentes nos resíduos e podem apresentar efeitos diversos quando comparadas às substâncias já conhecidas e também regulamentadas quanto ao seu manejo (MARCOUX et al., 2013). A comunidade científica tem se mostrado preocupada com a detecção de substâncias não regulamentadas que podem causar impactos no meio ambiente (GEISSEN et al., 2015).

A denominação “contaminantes emergentes” (CE) compreende substâncias sintéticas ou naturais que podem ser detectadas no meio ambiente, porém ainda não estão incluídas em programas de monitoramento, e cujo comportamento e efeitos (eco)toxicológicos ainda não são bem definidos (GEISSEN et al., 2015; MARCOUX et al., 2013). A evolução das técnicas analíticas de quantificação nos anos recentes e também avanços quanto à compreensão da toxicidade tem colocado a problemática do CE em evidência, apesar desses compostos estarem presentes no meio ambiente há décadas (LIU; ZHOU; JIANG, 2014). Os CEs também são denominados poluentes traço, uma vez que ocorrem na faixa de concentração entre nanograma por litro (ng L^{-1}) e micrograma por litro ($\mu\text{g L}^{-1}$) (MURRAY; THOMAS; BODOUR, 2010). Mesmo nesta faixa de concentração, após longo tempo de exposição, os CEs podem causar efeitos nocivos à saúde de muitos organismos vivos (OROS et al., 2003).

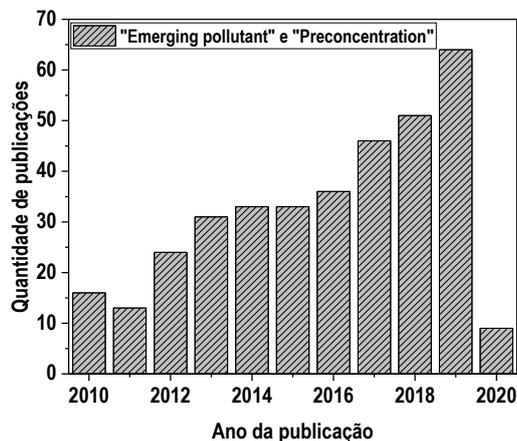
Os CEs podem ser categorizados em 3 grandes grupos: 1) industriais; 2) pesticidas; e 3) farmacêuticos e produtos de higiene pessoal. O ANEXO A elenca os principais exemplos de CEs de acordo com o grupo ao qual pertencem (MURRAY; THOMAS; BODOUR, 2010). O contexto brasileiro referente aos CEs aponta que há ocorrência de compostos como cafeína, paracetamol, atenolol, ibuprofeno, cefalexina e bisfenol-A (BPA) em $\mu\text{g L}^{-1}$ em córregos próximos de áreas urbanas. Quanto aos hormônios, águas superficiais apresentam

principalmente 17α -etinilestradiol (EE2) e 17β -estradiol. Há ocorrência também de pesticidas organoclorados próximos de regiões agrícolas (STARLING; AMORIM; LEÃO, 2019).

A cafeína e o BPA são considerados compostos rastreadores para a contaminação de águas municipais. A ocorrência desses em água potável indica, por exemplo, que esgoto não tratado é despejado diretamente na rede de fornecimento de água (SODRÉ; LOCATELLI; JARDIM, 2010). O hormônio sintético EE2, presente nas formulações anticoncepcionais mais comumente usadas, é resistente à degradação pelo fígado e grande quantidade desse composto e de seus derivados é descartada no meio ambiente, impactando o sistema reprodutor de animais silvestres (SCALA-BENUZZI et al., 2018).

O monitoramento desses compostos ainda não é regulamentado, entretanto é papel da ciência fornecer ferramentas para contribuir na resolução das questões que envolvem os CEs, como por exemplo o desenvolvimento de processos mais eficientes para tratamento de água nas estações de tratamento, e propor novos materiais que auxiliem a quantificação desses contaminantes, independente da matriz em que estejam dissolvidos. Nesse sentido, a pesquisa em pré-concentração tem aumentado nos últimos 10 anos, como pode ser observado na Figura 1, para os termos “*emerging pollutant*” e “*preconcentration*” em artigos.

Figura 1. Quantidade de publicações em forma de artigo científico com os termos “*emerging pollutant*” e “*preconcentration*” na Base de Dados do Portal de Periódicos da CAPES.



Fonte: Elaborada pela autora (2020).

Os métodos mais comuns de quantificação dos contaminantes emergentes envolvem etapa prévia de separação e pré-concentração, seguida de determinação por cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) acoplada à espectrômetro de massas (MS). As principais limitações desses métodos são o elevado consumo de tempo, o custo do equipamento e grandes volumes de amostra (SCALA-BENUZZI et al., 2018). Existem 3 procedimentos a serem

realizados com a fase extratora após a etapa de extração do analito de interesse: 1) centrifugação; 2) filtração ou 3) separação magnética (SILVA et al., 2016). Caso a fase extratora apresente magnetismo, a separação magnética é desejável frente à centrifugação e filtração, uma vez que envolve menos etapas e dispensa uso de centrífuga.

2.2 EXTRAÇÃO EM FASE SÓLIDA MAGNÉTICA (MSPE)

A redução na quantidade de etapas envolvidas durante o preparo de amostras sem prejuízo da eficiência da extração consiste em uma barreira a ser superada pela ciência. A economia de tempo e a velocidade analítica são fatores a serem considerados, bem como a redução na geração de resíduos diretamente gerados pelo processo de preparo da amostra.

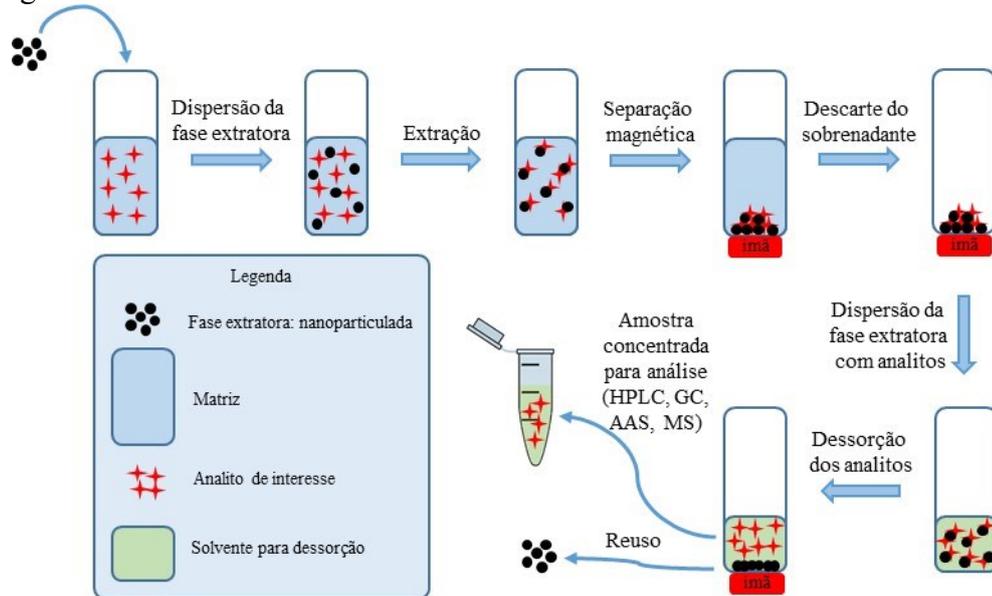
A extração em fase sólida magnética (MSPE) surge como alternativa interessante aos processos tradicionais de extração em fase sólida (SPE), que envolvem cartuchos recheados com adsorventes ou adição do adsorvente na matriz (extração em fase sólida dispersiva d-SPE), os quais requerem centrifugação ou filtração após a etapa de extração.

A MSPE envolve a aplicação, em geral, de nanopartículas magnéticas (NPM) que são atraídas por ímã. Após remoção do campo magnético, as nanopartículas não apresentam magnetização. Com frequência, os materiais empregados em MPSE são do tipo núcleo magnético@recobrimento (ou casca) (SILVA et al., 2016), uma vez que é necessário que o material apresente magnetismo, e o recobrimento é elaborado de acordo com as características químicas dos analitos a serem extraídos.

O pouco volume de amostra e de solvente para dessorção são características da MSPE. Essa técnica também permite elevada recuperação dos analitos, principalmente devido à elevada área de contato do adsorvente com a matriz (VASCONCELOS; FERNANDES, 2017).

Experimentalmente, após a fase extratora magnética entrar em contato com os analitos de interesse e ocorrer adsorção, um ímã é empregado para separar a fase extratora carregada com analitos da matriz. Um solvente adequado promove eluição dos analitos da fase extratora. Após essas etapas, os analitos estão disponíveis para posterior análise (LIU; LI; LIN, 2009), conforme ilustrado na Figura 2.

Figura 2. Representação esquemática dos processos envolvidos na etapa de extração em fase sólida magnética.



Os núcleos magnéticos dos adsorventes empregados em MSPE geralmente apresentam diâmetro menores do que 100 nm e são compostos de ferro, níquel, cobalto ou seus óxidos. Os materiais mais comuns empregados para recobrimento do núcleo magnético são: sílica, alumina, óxido de manganês, grafeno, polipirrol, polímeros molecularmente impressos (MIP), quitosana e surfactantes (VASCONCELOS; FERNANDES, 2017).

2.3 NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS ENCAPADAS COM SÍLICA

No campo do magnetismo, as substâncias ferrimagnéticas mais importantes são os óxidos duplos de ferro e outro metal, chamadas ferritas (CULLITY; GRAHAM, 2009). Nanopartículas de ferritas (< 20 nm) apresentam superparamagnetismo em temperatura ambiente, que é uma propriedade adquirida quando materiais, tais como $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, CoFe_2O_4 e MnFe_2O_4 (AJROUDI et al., 2014), são reduzidos de tamanho, até escala nanométrica. A elevada razão superfície/volume, alta energia superficial e excelente reatividade quando comparada ao seu equivalente micrométrico são fatores inerentes de NPM, originados principalmente devido a efeitos de tamanho e fenômenos de superfície (HAJBA; GUTTMAN, 2016; SILVA; PINEDA; BERGAMASCO, 2015).

A modificação superficial das NPM é essencial para equilibrar efeitos que afetam sua reatividade, aplicação final, capacidade de reutilização e biocompatibilidade (TANG; LO, 2013). A sílica pode ser utilizada como camada de recobrimento principalmente devido à

biocompatibilidade (IQBAL et al., 2016) e fácil funcionalização da superfície (JIA; KITAMOTO, 2015). É possível controlar o tamanho da partícula de sílica, porosidade, cristalinidade e formato da nanoestrutura para diversas aplicações (LIBERMAN et al., 2014).

A superfície de sílica consiste em dois tipos de grupos funcionais: siloxano (Si-O-Si) e silanol (Si-OH) (DASH et al., 2008). A modificação da superfície é normalmente alcançada pela reação com alcóxidos ou halossilanos. Essa funcionalização da superfície permite aplicações específicas e únicas para a NPM, que de outra maneira estariam inacessíveis (LIBERMAN et al., 2014).

Na publicação de Tang et al. (2020), os autores sintetizaram um nanocompósito magnético baseado em quitosana funcionalizada com óxido de grafeno e magnetita encapada com sílica ($\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{CS}/\text{GO}$) para determinar alcaloides dispersos em tempero para sopa tradicional chinesa. A sílica foi utilizada como material de suporte devido à suas propriedades como estabilidade térmica, porosidade controlável e rigidez física, que contribuem para a estabilidade e redução da agregação da magnetita. O nanocompósito apresentou grande potencial para extração eficaz e simultânea de alcaloides.

Recentemente, nanopartículas magnéticas *core-shell* baseadas em magnetita e sílica mesoporosa funcionalizada com grupo aldeído ($\text{Fe}_3\text{O}_4@n\text{SiO}_2@m\text{SiO}_2\text{-CHO}$) foram sintetizadas e empregadas como extrator em fase sólida magnética de bisfenol-A e estrógenos em amostras de água tratada e águas naturais (ZHAO et al., 2019). A sílica presente nesse sistema nanoparticulado atrai a atenção principalmente por apresentar tamanho de poro uniforme, elevada área superficial, boa biocompatibilidade e boa dispersão em soluções aquosas.

Para pré-concentração de pesticidas de terceira geração conhecidos como piretroides, Zhang et al., (2019) elaboraram um compósito magnético baseado em magnetita e sílica mesoporosa modificada com peneira molecular KIT-6 ($\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{KIT-6}$). Os autores reportam que as fases extratoras para MSPE baseadas em sílica são bastante empregadas devido às características como rigidez, estabilidade físico-química e possibilidade de modificação química em condições adequadas. As propriedades apresentadas pelo nanocompósito, tais como magnetismo, capacidade de adsorção e estabilidade, favorecem a detecção precisa e rápida de pesticidas em amostras de águas empregando MSPE antes da análise por HPLC-UV.

Um material magnético híbrido composto de óxido de grafeno, nanotubo de carbono, sílica e magnetita ($\text{GO}/\text{MWCNT}/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$) foi desenvolvido para aplicação em MSPE de paracetamol e cafeína de urina e águas residuais (ULUSOY; YILMAZ; SOYLAK, 2018). O

recobrimento com sílica do núcleo magnético de magnetita foi realizado com objetivo de fornecer estabilidade química à magnetita, bem como garantir que o centro magnético permaneça ligado aos componentes adsorventes, nesse caso, ao nanotubo de carbono e ao óxido de grafeno. A fase extratora reportada pelos autores foi empregada antes da análise por HPLC-UV e mostrou-se rápida e eficiente para determinação de cafeína e paracetamol.

Considerando esses estudos que envolveram o desenvolvimento de sistemas nanoestruturados do tipo núcleo magnético encapsado com sílica superficialmente modificada como fases extratoras em MSPE, que indicam a viabilidade da estratégia, no presente estudo serão apresentados os temas referentes ao desenvolvimento de fases extratoras hidrofóbicas. Esses nanomaterias consistem em núcleos magnéticos encapsados com sílica superficialmente modificada com o grupo *n*-octadecil, visando aplicação na pré-concentração de contaminantes emergentes de interesse de amostras de águas naturais.

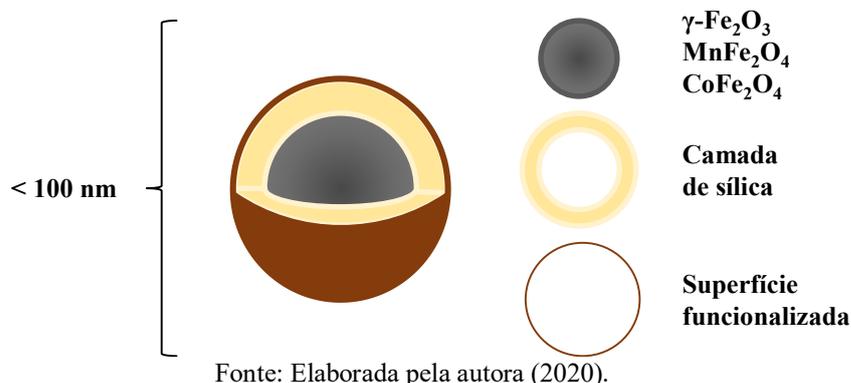
A seguir estão apresentados os objetivos dessa tese.

3 OBJETIVOS

3.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo geral do trabalho foi sintetizar nanopartículas *core-shell* (núcleo-casca) baseadas em nanopartículas magnéticas (núcleo) ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, MnFe_2O_4 e CoFe_2O_4), com recobrimento de camada de sílica (casca) superficialmente funcionalizada com grupo alquílico *n*-octadecil (Figura 3), empregando rota sintética ambientalmente amigável em uma única etapa (*one pot*), visando aplicação para extração em fase sólida magnética de contaminantes emergentes.

Figura 3. Representação esquemática das nanopartículas *core-shell*.



3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

1. Preparar os nanomateriais que serão utilizados como fase extratora: nanopartículas *core-shell* (NPCS) $\text{NPM}@SiO_2$ (núcleo magnético recoberto com sílica), com controle da espessura da casca de sílica e NPCS $\text{NPM}@SiO_2\text{-C18}$ por intermédio da funcionalização da superfície da sílica; ambas compostas por núcleo magnético (NPM) de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, MnFe_2O_4 e CoFe_2O_4 , obtidos pelo método da coprecipitação;

2. Caracterizar todos os nanomateriais obtidos: quanto a composição por Análise Termogravimétrica (TGA) e Espectrometria de Absorção Atômica em Chama (FAAS); empregar técnicas de caracterização por difração de raios X (XRD) e microscopia eletrônica de transmissão (TEM) para avaliar a morfologia, tamanho de partícula e espessura da casca de sílica; avaliar as alterações no tamanho de partícula (raio hidrodinâmico) e na área superficial após crescimento da casca de sílica nos núcleos magnéticos e posterior organofuncionalização,

utilizando técnica de espalhamento de luz dinâmico (DLS) e de adsorção e dessorção de N₂ para determinação da área superficial específica (BET); avaliar o efeito da funcionalização hidrofóbica na molhabilidade dos nanomateriais com medida de ângulo de contato com água; avaliar a estabilidade das dispersões por medida da carga superficial (potencial zeta) dos nanomateriais em água, empregando anemometria a laser Doppler; identificar os grupos funcionais presentes nos nanomateriais sintetizados empregando Espectroscopia na região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR); determinar as propriedades magnéticas dos nanomateriais (magnetização de saturação, campo coercivo, magnetização remanente e temperatura de bloqueio) com Magnetometria de Amostra Vibrante (VSM);

3. Avaliar as condições experimentais de extração em fase sólida magnética para a aplicação dos nanomateriais *core-shell* como fase extratora de contaminantes emergentes selecionados;

4. Quantificar os contaminantes emergentes de amostra real de matriz de águas naturais empregando extração em fase sólida magnética, por meio de curva de calibração com adição de padrão.

CAPÍTULO I

Síntese e caracterização das nanopartículas *core-shell* magnéticas baseadas em óxidos de ferro e sílica funcionalizada

1 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

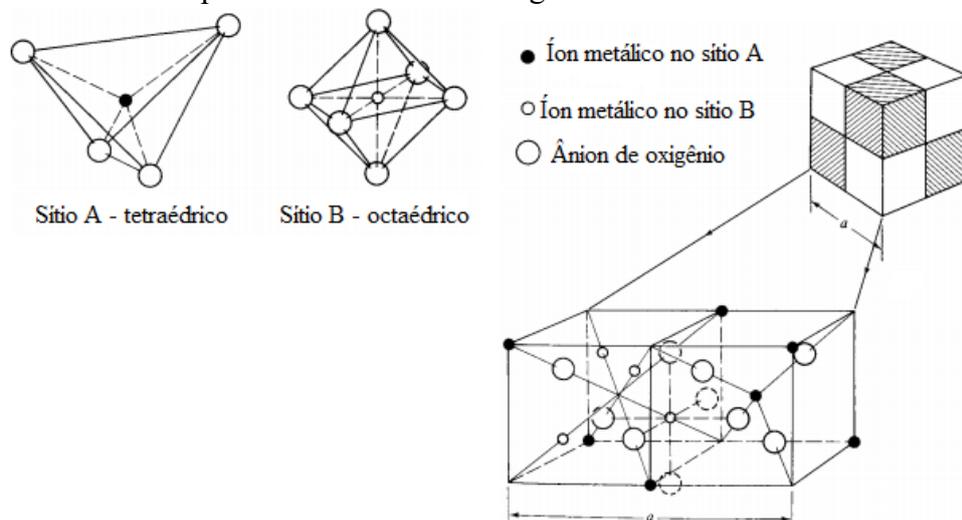
1.1 NANOPARTÍCULAS DE FERRITAS E MAGHEMITA

As nanopartículas tem atraído a atenção pelas suas propriedades eletrônicas, ópticas e magnéticas particulares. Além das notáveis propriedades físicas, também apresentam estabilidade química (AJROUDI et al., 2014). As dimensões das nanopartículas fornecem condições ideais para produção de novas estruturas funcionais (MAHMOUDI et al., 2011). As propriedades e funções específicas podem ser controladas pela sua forma e tamanho em escala nanométrica (JANKIEWICZ et al., 2012).

O termo ferrita refere-se a óxidos duplos de ferro do tipo MFe_2O_4 , onde M é um metal bivalente como manganês, níquel, ferro, cobalto ou magnésio (ferritas com estrutura cristalina cúbica), bário e estrôncio (ferritas com estrutura cristalina hexagonal) (CULLITY; GRAHAM, 2009). A maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) tem estrutura cristalina cúbica e não é classificada como ferrita, visto que não apresenta íon de Fe^{2+} em sua composição. O nome “maghemita” é originado da combinação das primeiras sílabas de “magnetita”, que tem a mesma estrutura cristalina, e de “hematita”, que tem a mesma composição química que a maghemita (SHOKROLLAHI, 2017).

As ferritas e a maghemita possuem estrutura do tipo espinélio. Essa estrutura é complexa, composta por 8 fórmulas unitárias (com 56 íons por célula unitária). Os ânions de oxigênio (raio $\approx 0,13$ nm) apresentam empacotamento cúbico de face centrada, e os íons metálicos (raios entre 0,07 a 0,08 nm) ocupam os espaços entre os ânions. Há 2 tipos distintos de espaços: o sítio A (tetraédrico) e o sítio B (octaédrico), conforme apresentado na Figura 4.

Figura 4. Estrutura cristalina para ferritas cúbicas e maghemita.



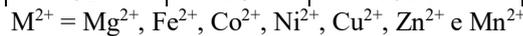
Fonte: Adaptada de Cullity & Graham (2009) (CULLITY; GRAHAM, 2009).

A fórmula das ferritas pode ser descrita como $[M_{(1-x)}^{2+}Fe_x^{3+}]_A[M_x^{2+}Fe_{(2-x)}^{3+}]_B O_4$, onde x é a distribuição catiônica. Nem todos os sítios disponíveis estão ocupados por íons metálicos. Apenas 1/8 dos sítios A e 1/2 dos sítios B estão ocupados. Se cátions bivalentes ocupam os sítios A e os íons Fe^{3+} ocupam os sítios B ($x = 0$), tem-se a estrutura de espinélio normal. Entretanto, caso os cátions bivalentes ocupem os sítios B e os íons Fe^{3+} estejam divididos entre os sítios A e B ($x = 1$), tem-se a estrutura de espinélio inverso. Há possibilidade da distribuição catiônica resultar em ocupação mista ($0 < x < 1$).

Na Tabela 1 estão sumarizadas as informações acerca dos arranjos possíveis dos cátions nas células unitárias em ferritas cúbicas e para maghemita.

Tabela 1. Estrutura cristalina para ferritas cúbicas e maghemita.

Sítios	Disponíveis	Ocupados	Ocupantes	
			Espinélio normal	Espinélio inverso
Tetraédrico (A)	64	8	8 M^{2+}	8 Fe^{3+}
Octaédrico (B)	32	16	16 Fe^{3+}	8 $Fe^{3+} + 8 M^{2+}$



Fonte: Cullity & Graham (2009) (CULLITY; GRAHAM, 2009).

Em relação à síntese de nanopartículas, o mecanismo provável de formação ocorre em duas etapas: primeiro ocorre a nucleação dos átomos e depois o crescimento dos núcleos em nanopartículas por um processo de crescimento (RAFIENIA; BIGHAM; HASSANZADEH-TABRIZI, 2018). O principal desafio é conseguir nanopartículas com controle de tamanho, formato, cristalinidade e das propriedades físico-químicas de superfície. As propriedades magnéticas são influenciadas por esses fatores (DE MORAIS; LIMA, 2012).

O anexo B apresenta as técnicas de síntese já reportadas, e as de maior ocorrência na literatura atual (coprecipitação, decomposição térmica, hidrotérmica e solvotérmica) (KEFENI; MSAGATI; MAMBA, 2017) serão detalhadas a seguir.

1.1.1 Síntese de nanopartículas por coprecipitação

As ferritas nanocristalinas são frequentemente preparadas pelo método da coprecipitação (GUBIN, 2009) e armazenadas em forma de ferrofluido, que é uma suspensão coloidal composta por partículas superparamagnéticas em óleo ou água. O tamanho das partículas que compõem o ferrofluido deve ser em torno de 10 nm, para que as partículas não

aglomerem por influência de forças dipolares ou sedimentem por ação da gravidade. O movimento Browniano auxilia na estabilização do colóide (COEY, 2009).

O trabalho pioneiro de René Massart na década de 1980 (MASSART, 1981) contribuiu sobremaneira para o desenvolvimento da área de síntese de ferrofluidos por coprecipitação. Desta metodologia para síntese de fluidos estabilizados por cargas, que dispensa uso de surfactantes, polímeros ou compostos orgânicos para dispersão das nanopartículas no ferrofluido, podem ser obtidas ferritas tanto de espinélio normal ou inverso, maghemita e versões mistas desses compostos (ALCANTARA et al., 2011; CAMPOS et al., 2005; MEDEIROS et al., 2012; RODOVALHO et al., 2016).

A coprecipitação envolve a reação entre sal de Fe^{3+} e sal do metal bivalente (Fe^{2+} , Co^{2+} ou Mn^{2+} , entre outros) em razão molar de 2 para 1, respectivamente, em meio aquoso básico sob agitação. A estabilidade química das nanopartículas é alcançada após tratamento hidrotérmico com $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, que forma camada protetiva rica em ferro, que passiva a superfície da nanopartículas, diminui a solubilidade e aumenta a reatividade da superfície das nanopartículas para ligantes (GOMES et al., 2008).

Uma grande vantagem desse método é que grande quantidade de material pode ser sintetizada, entretanto o controle do tamanho das partículas é limitado. Há parâmetros de síntese que podem ser variados, de modo a obter partículas em uma faixa controlada de tamanhos, sejam eles: a natureza da base (amônia, metilamina e NaOH, por exemplo), pH do meio reacional, cátions adicionados e proporção entre o cátion bivalente e trivalente (LAURENT et al., 2008).

Gribanov et al. (1990) estudaram os efeitos da base empregada na síntese da magnetita, e verificaram que a magnetização do produto final aumenta conforme a série empregada de bases: KOH, NaOH, LiOH e NH_4OH . O emprego de bases mais fortes favorece a formação de óxidos não-magnéticos nas superfícies das nanopartículas magnéticas, ou até mesmo a formação de partículas desses óxidos, como por exemplo o $\alpha\text{-FeOOH}$. Em pH próximo a 14, as espécies HFeO_2^- , $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$ e $\text{FeO}(\text{OH})_2^-$ são formadas, o que reduz a formação de material magnético. Já com o emprego de amônia, esses compostos não-magnéticos não são formados, pois a amônia tampona o sistema entre $8,5 > \text{pH} > 10$, que é condição favorável para precipitação da magnetita.

Os autores Safi et al. (2015) estudaram o efeito do pH de síntese para ferrita de cobalto e observaram que para as amostras de tamanhos menores, foi observado superparamagnetismo, entretanto esse comportamento não foi verificado para as amostras sintetizadas em valores mais elevados de pH.

Esses dados indicam que na síntese de nanopartículas por coprecipitação, devem ser considerados não somente tamanho da partícula, mas também distribuição catiônica e cristalinidade do material, que influenciam fortemente as propriedades magnéticas.

1.1.2 Método da decomposição térmica

Para obtenção de ferritas com tamanho uniforme, a decomposição térmica é um método interessante, pois permite a separação do processo de nucleação do processo de crescimento da partícula. Especificamente, a primeira etapa da decomposição de complexos metálicos em um solvente de elevada temperatura de ebulição ocorre em temperatura mais baixa do que a segunda etapa, que consiste no crescimento do núcleo e formação da nanopartícula (GYERGYEK et al., 2010).

Além da formação de nanopartículas com tamanho uniforme, é possível obter partículas não aglomeradas com a adição de surfactantes ao meio reacional (SODIPO; AZIZ, 2016). O tamanho das partículas está associado diretamente ao precursor metálico utilizado, ao aquecimento e ao surfactante utilizado (PEDDIS et al., 2013).

O processo de síntese envolve a adição de um precursor de ferro (III) e do metal bivalente na presença de um surfactante como ácido oleico, em um solvente com elevado ponto de ebulição, como por exemplo o éter benzílico. O meio reacional é mecanicamente agitado, inicialmente à 200 °C. Depois, sob refluxo, a temperatura é elevada a 300 °C. Após resfriamento e lavagem, o precipitado preto é disperso em ácido oleico (DAI et al., 2010).

As principais vantagens desse método são a facilidade de realização da síntese (KEFENI; MSAGATI; MAMBA, 2017), o emprego de temperatura relativamente baixa, tempo de reação curto e os precursores orgânicos (carboxilatos de ferro, acetilacetato de ferro (III), citrato de colina de ferro, pentacarbonilferro, entre outros) possuem custo relativamente baixo. Entretanto, as partículas sintetizadas nesse método são insolúveis em água, devido à presença de grupos funcionais do surfactante que ficam ligados à superfície (SODIPO; AZIZ, 2016).

Peddis et al. (2013) sintetizaram ferrita de cobalto por decomposição térmica e verificaram que as condições de síntese favoreceram a formação de nanopartículas com anisotropia cúbica, com distância interpartícula verificada por microscopia de transmissão equivalente à espessura do surfactante (ácido oleico-oleilamina).

1.1.3 Síntese hidrotérmica e solvotérmica

A formação de ferritas pelo método hidrotérmico é realizada em meio aquoso, em que as seguintes reações ocorrem em autoclaves ou reatores (próximo da temperatura e pressão crítica da água: 374 °C e 22,1 MPa): hidrólise e desidratação do intermediário hidróxido formado (SODIPO; AZIZ, 2016). Por esse método é possível obter nanopartículas em grande quantidade com controle de formato e tamanho da partícula. Consiste em uma alternativa promissora para produção em larga escala de nanopartículas de ferritas (KEFENI; MSAGATI; MAMBA, 2017)

Solventes orgânicos sob pressão moderada a elevada (1 a 10000 atm) e temperaturas de 100 a 1000 °C são empregados na síntese solvotérmica. Os principais solventes empregados nesta técnica são metanol, etilenodiamina e hidrazina (SODIPO; AZIZ, 2016).

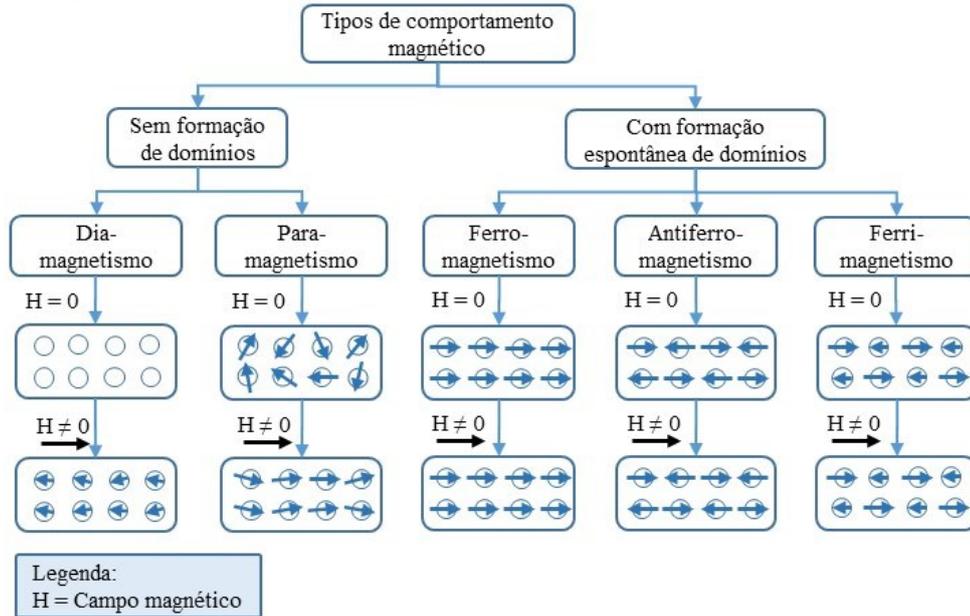
Tanto o método hidrotérmico quanto o solvotérmico superam algumas limitações de outros métodos, uma vez que as nanopartículas sintetizadas por esses métodos são hidrofílicas e apresentam tamanho bastante controlável, com resposta magnética elevada. Há parâmetros que podem ser alterados para produzir nanopartículas com tamanho, formato e cristalinidade: pode-se alterar temperatura da reação, tempo, solvente, surfactantes e os agentes redutores (RAFIENIA; BIGHAM; HASSANZADEH-TABRIZI, 2018).

Medeiros et al. (2020) sintetizaram nanocubos de CoFe_2O_4 empregando método solvotérmico, os precursores dos metais foram acetilacetonatos, álcool benzílico como solvente, em presença de oleilamina e mistura de ácido oleico/oleilamina. Após otimização das condições de síntese, os autores obtiveram nanocubos de CoFe_2O_4 .

1.2 PROPRIEDADES MAGNÉTICAS

A interação dos materiais com o campo magnético pode ser atrativa ou repulsiva, e depende dos possíveis alinhamentos dos momentos magnéticos associados aos elétrons, na presença de campo magnético aplicado. Os materiais são classificados conforme a resposta que apresentam na presença ou ausência de campo magnético, como pode ser observado na Figura 5.

Figura 5. Os tipos de magnetismo encontrados nos materiais.



Fonte: Elaborada pela autora (2020).

Todos os materiais apresentam uma repulsão fraca ao campo magnético, denominada diamagnetismo. Ela é originada quando o movimento orbital dos elétrons em torno do núcleo responde em oposição ao campo magnético (MATHEW; JUANG, 2007), não é permanente e cessa após remoção do campo magnético. A magnitude desse momento magnético induzido é extremamente pequena e é mais facilmente observada em materiais que não apresentam outro tipo de magnetismo (CALLISTER; RETHWISCH, 2018).

Para os outros tipos de magnetismo, a resposta ao campo magnético está relacionada aos elétrons na última camada (incompleta) dos íons dos metais de transição. Os momentos magnéticos orbitais e os spins dos elétrons desemparelhados, geralmente da camada 3d ou 4f (CALLISTER; RETHWISCH, 2018), se combinam com os momentos magnéticos dos demais elétrons. A soma desses momentos dará o momento magnético do átomo (KITTEL, 2006).

O paramagnetismo é verificado em materiais que apresentam momento magnético originado de cancelamento incompleto do spin do elétron e/ou do momento magnético orbital (CALLISTER; RETHWISCH, 2018). Nesse tipo de comportamento magnético, não há acoplamento entre os momentos magnéticos atômicos (MATHEW; JUANG, 2007), portanto a orientação dos momentos na ausência de campo magnético é aleatória. Já na presença de campo magnético, os momentos alinham-se ao campo, sem interação com os momentos adjacentes.

Nos materiais que apresentam ferromagnetismo, o acoplamento dos momentos magnéticos de elétrons desemparelhados adjacentes faz com que esses momentos se alinhem

entre si, mesmo na ausência de campo magnético externo (CALLISTER; RETHWISCH, 2018). A estrutura cristalina do material permite o acoplamento entre os momentos magnéticos (MATHEW; JUANG, 2007), que existe em regiões do cristal chamadas domínios. A formação de domínios magnéticos surge da possibilidade de reduzir a energia do sistema, passando de uma configuração uniforme, com uma alta energia magnética, para uma configuração de domínios, com uma energia magnética menor (KITTEL, 2006).

Quando existe acoplamento e alinhamento antiparalelo dos momentos magnéticos, de mesma magnitude, os momentos se cancelam e o sólido não apresenta momento magnético resultante. Esse tipo de comportamento magnético é encontrado em materiais com antiferromagnetismo (CALLISTER; RETHWISCH, 2018).

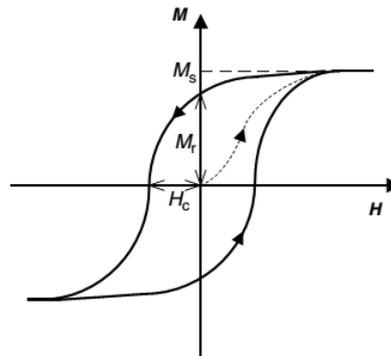
Em materiais ferrimagnéticos, os íons que compõem a célula unitária apresentam momentos magnéticos com intensidades diferentes. Nesse caso, os momentos magnéticos assumem um arranjo ordenado, porém não-paralelo em campo magnético nulo. Considerando um domínio magnético, a magnetização resultante dos materiais ferrimagnéticos é originada do alinhamento antiparalelo de momentos de sítios não-equivalentes (MATHEW; JUANG, 2007).

Em materiais macroscópicos, existe grande quantidade de domínios magnéticos, e cada um deles possui uma orientação magnética diferente. Esses domínios podem ser microscópicos (CALLISTER; RETHWISCH, 2018). Entretanto, a matéria possui comportamento característico quando está em dimensão nanométrica. O superparamagnetismo é um comportamento dependente do tamanho das partículas (COEY, 2009) e surge quando energia térmica ou o campo magnético aplicado conseguem mover os momentos magnéticos da nanopartícula longe do eixo de fácil magnetização. Cada nanopartícula comporta-se como um átomo paramagnético, porém com momento magnético gigante (MATHEW; JUANG, 2007). Assim, em nanopartículas suficientemente pequenas, compostas por apenas um domínio magnético (monodomínio), a variação aleatória da direção do momento magnético ocorre em intervalos menores (chamados tempo de relaxação de Neel) do que o tempo empregado para medir o valor da magnetização. Desta maneira, o valor resultante da magnetização é aparentemente zero na ausência de campo magnético, característico do estado superparamagnético. As nanopartículas superparamagnéticas são magnetizadas por um campo magnético de maneira semelhante aos materiais paramagnéticos. Entretanto, a susceptibilidade magnética (grau de magnetização) dos materiais superparamagnéticos é muito maior do que a dos materiais paramagnéticos (MARGHUSSIAN, 2015).

A curva de histerese apresentada na Figura 6 mostra a resposta da magnetização de determinado material ferrimagnético ou ferromagnético em função do campo aplicado. Os

parâmetros indicados na curva são importantes na caracterização das propriedades magnéticas dos materiais. A magnetização de saturação (M_s) é o maior valor de magnetização que o material pode apresentar quando todos os momentos magnéticos estão alinhados com o campo magnético (MATHEW; JUANG, 2007).

Figura 6. Curva de histerese e as propriedades magnéticas obtidas da curva. A linha pontilhada mostra a primeira varredura.



Fonte: Schmid (2003).

Os materiais ferromagnéticos e ferrimagnéticos têm magnetização residual em campo externo igual a zero, chamada magnetização remanente (M_r). A coercividade (H_c) caracteriza a magnitude do campo magnético que deve ser aplicado na direção oposta ao campo original para reduzir a magnetização a zero (CALLISTER; RETHWISCH, 2018).

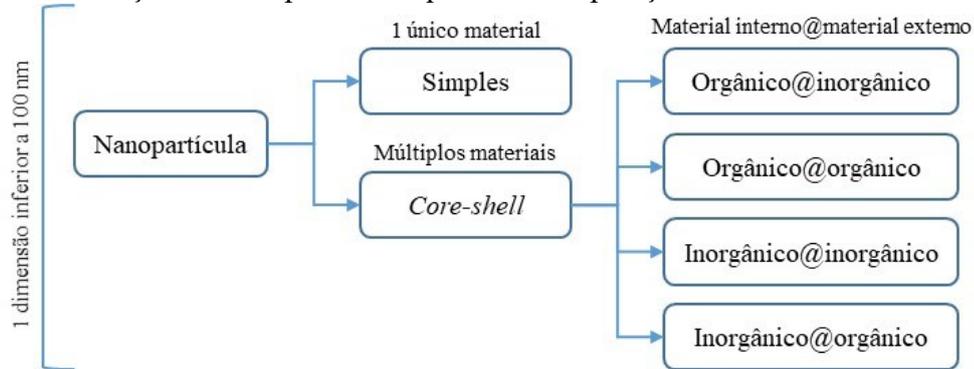
Um material que possui baixa coercividade é considerado magneticamente macio. Caso um material apresente alta coercividade, então é considerado magneticamente duro (KITTEL, 2006). A ferrita de cobalto é magneticamente dura, mas todas as outras ferritas cúbicas são magneticamente macias (CULLITY; GRAHAM, 2009).

1.3 NANOPARTÍCULAS *CORE-SHELL*

Em geral, as nanopartículas simples são constituídas de somente um material, e partículas *core-shell* (núcleo-casca) são compostas de 2 ou mais materiais: elas contêm um material interno (núcleo) e uma camada externa (casca) (GHOSH CHAUDHURI; PARIA, 2012) e podem ser categorizadas quanto à composição conforme apresentado na Figura 7. As nanopartículas *core-shell* (NPCS) consistem em nanoestruturas multifásicas em que ao menos uma dimensão apresenta tamanho menor do que 100 nm. Além desta característica, elas

combinam propriedades tanto da matriz externa quanto do material interno, o que resulta em um material multifuncional, que atende à demanda de determinada aplicação (BEHRENS; APPEL, 2016).

Figura 7. Classificação de nanopartículas quanto à composição.



Fonte: elaborada pela autora (2020).

As NPCS consistem de diversas combinações de materiais, sejam eles orgânicos ou inorgânicos, como apresentado na Figura 7. Geralmente, a escolha do material da casca é fortemente dependente da aplicação final da NPCS. Um recobrimento adequado aumenta a durabilidade do núcleo e previne sua oxidação (VASCONCELOS; FERNANDES, 2017), além de possibilitar modificação da superfície, aumento da funcionalidade, estabilidade, liberação controlada do material do núcleo, e também redução do emprego de materiais preciosos (GHOSH CHAUDHURI; PARI, 2012).

As NPCS compostas de material orgânico@inorgânico possuem aplicação em áreas como biotecnologia, imonussensores, nanobiotecnologia e como precursor para síntese de partículas inorgânicas ocas, com o núcleo para sacrifício. Podem ser compostas internamente por polímeros, surfactantes, copolímeros, e externamente por metais, óxidos metálicos e sílica, por exemplo (GHOSH CHAUDHURI; PARI, 2012).

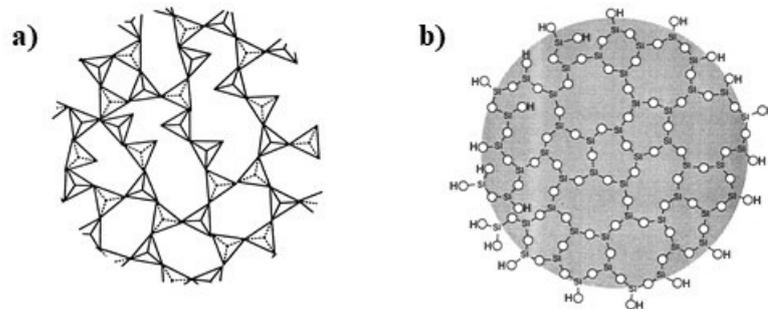
Os compostos comumente empregados em NPCS orgânico@orgânico são proteínas, açúcares, macromoléculas naturais e polímeros. Para formação de NPCS desses compostos, há diversos métodos experimentais, os quais possuem em comum uma mesma etapa que é a precipitação da macromolécula (CRUCHO; BARROS, 2017). Uma das áreas de aplicação desses nanomateriais é a área biomédica, uma vez que essas nanopartículas podem ser empregadas como suporte em fase sólida de biomoléculas, nanorreatores, nanocarreadores de ativos, sistema de liberação controlada de fármacos e como ferramenta de detecção de doenças (GHARIEH; KHOEE; MAHDAVIAN, 2019).

As NPCS do tipo inorgânico@orgânico são compostas, por exemplo, por um núcleo metálico, óxido de metal ou sílica, com casca de material orgânico, como polímeros ou outro material orgânico de alta densidade (GHOSH CHAUDHURI; PARIJA, 2012). A camada polimérica externa fornece estabilidade coloidal por estabilização estérica, além de dar nova funcionalidade à superfície da nanopartícula (BOYER et al., 2010)

Nesta revisão da literatura, maior enfoque será dado à NPCS inorgânico@inorgânico, uma vez que a camada orgânica das NPCS aqui reportadas trata-se de uma funcionalização da camada de sílica, definida pela aplicação final da NPCS. A sílica como camada de recobrimento para nanopartículas pode ser covalentemente funcionalizada na superfície com substituintes orgânicos (DAI et al., 2010).

Em sílicas amorfas, o empacotamento aleatório das unidades de $[\text{SiO}_4]^{4-}$ resulta em uma estrutura não periódica, conforme representações apresentadas na Figura 8.

Figura 8. Representações da estrutura amorfa de sílica: a) átomos de oxigênio estão localizados nos vértices das pirâmides. b) o quarto oxigênio coordenado ao Si está acima ou abaixo do plano da imagem.



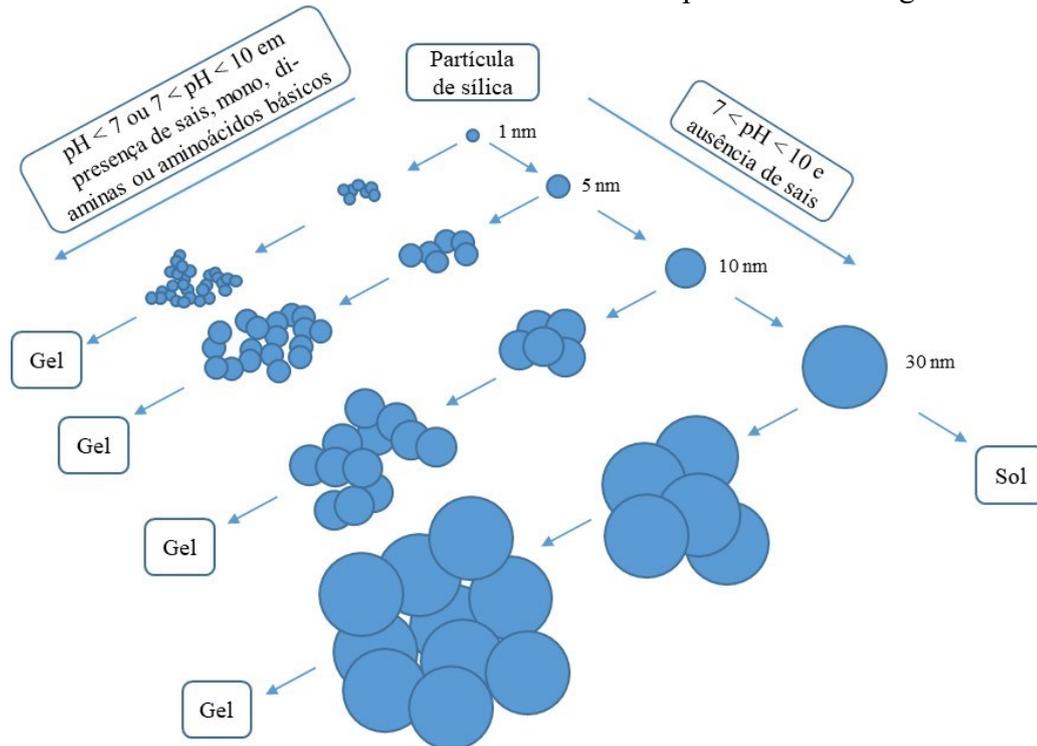
Fonte: adaptado de Bergna (1994).

Todas as formas encontradas de sílica (amorfas ou cristalinas) contém a ligação Si-O, que é a ligação mais estável do tipo Si-X. O comprimento desta ligação é de 0,162 nm, menor que a soma dos raios covalentes do silício e do oxigênio (0,191 nm). Esse tamanho confere caráter parcialmente iônico à ligação e contribui para a estabilidade da ligação (BERGNA, 1994).

Partículas coloidais de sílica são obtidas pelo método sol-gel, que se trata de um processo de polimerização de organosilanos (BUCKLEY; GREENBLATT, 1994). A síntese de estruturas de sílica possui duas principais condições de meio reacional: o meio ácido (ou síntese catalisada por ácido) e o meio básico (ou síntese catalisada por base), uma vez que a reação em meio neutro é lenta (DANKS; HALL; SCHNEPP, 2016; ISSA; LUYT, 2019).

A Figura 9 a seguir representa as estruturas formadas no método sol-gel, de acordo com o meio reacional e foi baseada na referência Belton et al. (2012). A formação de diferentes tipos de estrutura de sílica é devida ao tipo de catalisador empregado (ácido ou básico), e é resultado das diferentes constantes de velocidade das reações de hidrólise e condensação (DANKS; HALL; SCHNEPP, 2016).

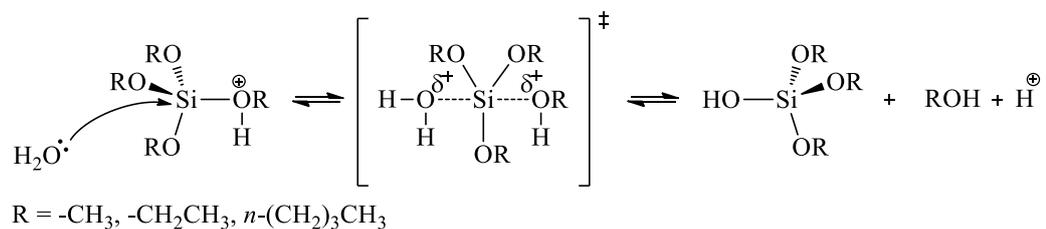
Figura 9. Efeito do meio reacional naas estruturas de sílica pelo método sol-gel.



Fonte: elaborada pela autora (2020), baseado na referência Belton et al. (2012).

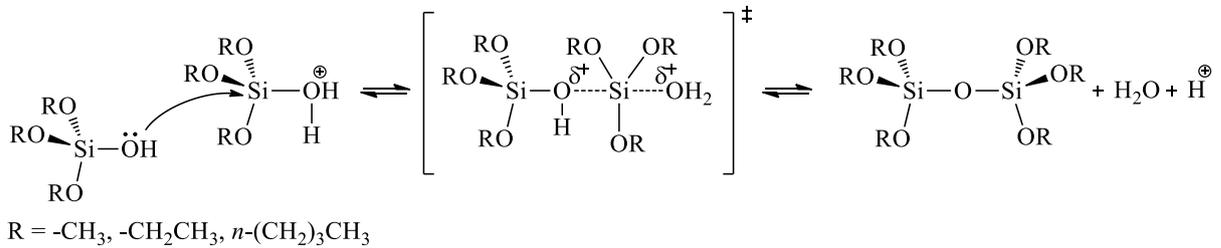
Em meio ácido, são favorecidas as estruturas em cadeia e tipo rede no sol e no gel, respectivamente. Já em meio básico, no sol formam-se estruturas aglomeradas, enquanto no gel esses aglomerados reticulam e formam um gel coloidal (DANKS; HALL; SCHNEPP, 2016).

Para a síntese sol-gel em meio ácido ou método em duas etapas (BOISSIÈRE et al., 1999), a hidrólise do organossilano ocorre conforme representado no Esquema 1, com álcool como grupo de saída.



Esquema 1

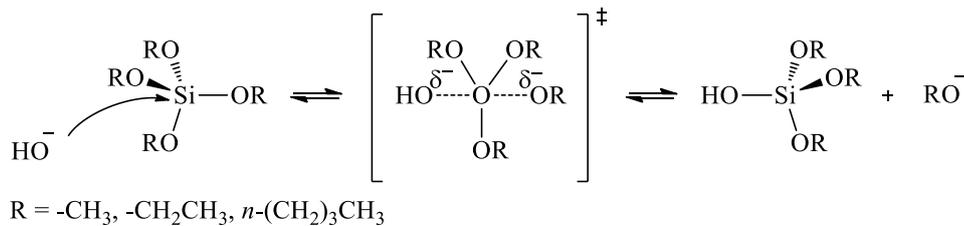
Após a etapa de hidrólise, em que mais de um grupo álcool pode ser hidrolisado, a condensação (Esquema 2) ocorre antes da hidrólise completa do organosilano (DANKS; HALL; SCHNEPP, 2016), ou seja, antes da formação de $\text{Si}(\text{OH})_4$.



Esquema 2

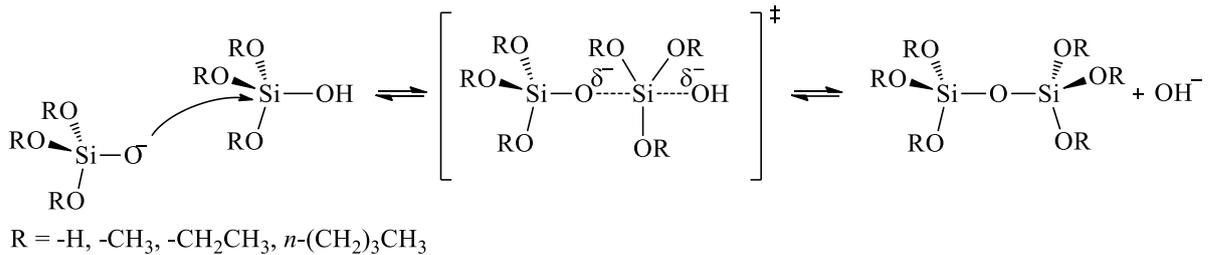
Em meio ácido, a condensação ocorre normalmente em silanóis terminais, o que resulta em estruturas em cadeia, distintas das estruturas formadas em meio de catálise básica.

Para condição de catálise básica ou método de Stöber (STÖBER; FINK; BOHN, 1968), tetraetilortosilicato (TEOS) ou outros organosilanos são combinados em uma mistura de água, álcool e amônia, sob agitação, para formar partículas cujo tamanho é dependente da concentração dos solventes e dos silicatos (LIBERMAN et al., 2014). A reação inicia com a hidrólise, que resulta na substituição de um grupo alcóxido por uma hidroxila via estado de transição pentacoordenado conforme Esquema 3.



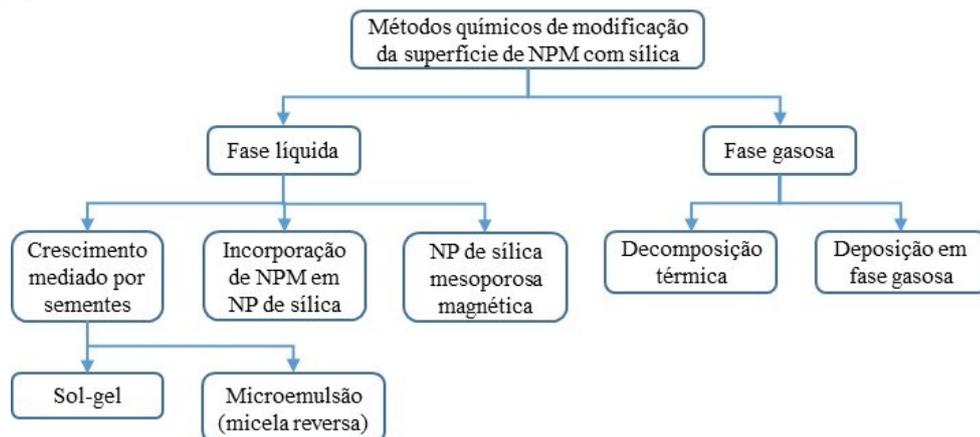
Esquema 3

Nessas condições, antes da condensação ocorrer, a hidrólise do organosilano é completa, onde há presença de $\text{Si}(\text{OH})_4$. A condensação resulta na formação das ligações siloxano (Esquema 4). A progressão da reação depende do grau de hidrólise e forma pequenos aglomerados altamente ramificados (DANKS; HALL; SCHNEPP, 2016), uma vez que a condensação ocorre nos silanóis disponíveis, e não somente nos silanóis terminais.



O método sol-gel também é empregado para preparação de NPCS de nanopartículas magnéticas@sílica. Há alguns métodos químicos reportados na literatura para a síntese desses materiais e que podem ser organizados conforme indicado na Figura 10, com base na referência (SODIPO; AZIZ, 2016).

Figura 10. Métodos empregados para crescimento de camada de sílica em nanopartículas magnéticas.



Fonte: elaborada pela autora (2020).

A síntese de casca de sílica em NPMs mais comumente empregada é a do crescimento mediado por sementes (SODIPO; AZIZ, 2016). Nesta metodologia, as NPMs são as sementes (ou o *template*) para o crescimento da casca de sílica, principalmente pelo método sol-gel. As vantagens desse método frente aos outros métodos são que as condições de reação são relativamente brandas, com baixo custo e livres de surfactantes, entretanto uma limitação desse método é que pode ocorrer agregação das partículas (SINGH; SRIVASTAVA; SINGH, 2019).

É possível controlar a espessura da casca de sílica pelo método sol-gel e microemulsão, o que não ocorre no método de deposição em fase gasosa. Entretanto, o método de microemulsão é mais oneroso e o surfactante é difícil de ser removido após o crescimento da casca de sílica (SINGH; SRIVASTAVA; SINGH, 2019).

O trabalho de Pinho et al. (2010) obteve excelentes resultados na síntese pelo método sol-gel de NPCS de maghemita@sílica com espessura controlada da casca de sílica. Os autores preparam NPCS com espessura variável da casca de sílica. Para cada espessura, o volume adicionado de alquilsilano (tetraetilortosilicato TEOS) foi calculado considerando o número de nanopartículas de maghemita presentes no meio reacional. Houve boa correlação entre os valores calculados e observados para a espessura da casca de sílica, o que possibilitou sintetizar as NPCS com controle da espessura da casca de sílica em escala nanométrica.

Na seção a seguir estão apresentadas a etapa de síntese dos centros magnéticos por coprecipitação e a preparação das nanopartículas *core-shell* compostas de centro magnético baseado em ferritas e maghemita recobertos por camada de sílica com espessura controlada, superficialmente modificada com grupo alquílico *n*-octadecil. O crescimento da camada de sílica e posterior organofuncionalização foi realizado em condições ambientalmente amigáveis, em rota sintética *one-pot*, superando inconvenientes das rotas sintéticas atualmente empregadas na literatura (uso de solvente orgânico perigoso, aumento da chance de contaminação do produto final). Também serão apresentados os resultados das caracterizações físico-químicas dos produtos obtidos.

2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

2.1 MATERIAIS

Água ultrapura (H₂O U.P.) tipo 1 (18,2 MΩ cm a 25 °C) foi utilizada durante toda a realização da pesquisa. Todas as vidrarias foram limpas nesta sequência: detergente, água potável, descontaminadas em banho de ácido nítrico, água destilada e água ultrapura.

Os reagentes apresentados a seguir foram utilizados sem purificação adicional: cloreto férrico anidro (VETEC/Sigma-Aldrich), cloreto ferroso tetra hidratado (Sigma-Aldrich), cloreto de manganês II tetra hidratado (Synth), cloreto de cobalto hexa hidratado (Neon), nitrato férrico nona hidratado (Neon), hidróxido de amônio (Lafan), solução de metilamina 40% em água (Synth), hidróxido de sódio (Neon), ácido clorídrico (VETEC/Sigma-Aldrich), ácido nítrico (Lafan), acetona (Neon), citrato de sódio (Sigma-Aldrich), tetraetilortosilicato – TEOS (Acros Organics), etanol 99,8% (Neon), octadeciltrimetoxisilano – OTMS (Sigma-Aldrich), brometo de potássio grau espectroscópio (Shimadzu), ímã de neodímio (50,8 x 25,4 x 12,7 mm grade N35).

2.2 MÉTODOS

2.2.1 Sínteses das nanopartículas magnéticas

As sínteses das nanopartículas de maghemita e das ferritas de manganês e de cobalto foram realizadas pelo método da coprecipitação dos íons Fe³⁺ e dos cátions bivalentes (Co²⁺, Fe²⁺ e Mn²⁺) em meio alcalino sob agitação (MASSART, 1981; TOURINHO; FRANCK; MASSART, 1990). Ao final de cada síntese, o material nanoparticulado permaneceu estocado em forma de ferrofluido aquoso.

2.2.1.1 Síntese da ferrita de cobalto

(a) Síntese do óxido: as nanopartículas de ferrita de cobalto (CoFe₂O₄) foram sintetizadas de acordo com o procedimento descrito por Tourinho et al. (2007) e Verde et al. (2012), com pequenas modificações. Em um béquer, 35,69 g de CoCl₂.6H₂O (0,15 mol) e 48,68 g de FeCl₃ anidro (0,30 mol) foram dissolvidos em 30 mL de HCl concentrado e 300 mL de H₂O U.P., sob agitação e aquecimento (~ 100 °C) por 30 min. Essa solução ácida foi adicionada

a 1,5 L de solução quente de NaOH 2,0 mol L⁻¹ (~ 100 °C), sob vigorosa agitação. A mistura foi mantida sob aquecimento (~ 90 °C) e agitação por 120 min. (b) Tratamento da superfície da nanopartícula: Após resfriamento e com auxílio do ímã de neodímio, o sobrenadante foi removido e o sólido lavado com H₂O U.P. até pH ~ 7,0. Um volume de 200 mL de ácido nítrico 1,0 mol L⁻¹ foi adicionado ao sólido e a mistura permaneceu sob agitação por 20 min. O sobrenadante foi removido após decantação com o ímã. Foram adicionados 200 mL de Fe(NO₃)₃·9H₂O 1,0 mol L⁻¹ sob agitação e aquecimento. Após início da ebulição da água, a mistura permaneceu agitando por 30 min sob aquecimento. Com auxílio do ímã, o sobrenadante foi removido. Foram realizadas lavagens sucessivas com acetona para remover o nitrato férrico, e após cada volume de acetona adicionado a mistura foi sonicada em banho ultrassônico, em seguida com o auxílio do ímã o sobrenadante foi removido. Água U.P. foi adicionada aos poucos até a formação do ferrofluido. O ferrofluido ficou sob agitação lenta *overnight* para completa evaporação da acetona e foi armazenado em frasco de vidro com auxílio de pipeta de plástico para transferência.

2.2.1.2 Síntese da maghemita

(a) Síntese do óxido: as nanopartículas de maghemita (γ -Fe₂O₃) foram preparadas com pequenas modificações do procedimento reportado por Coelho et al. (2017). Em um béquer, 30,00 g de FeCl₂·4H₂O (0,15 mol) e 48,67 g de FeCl₃ anidro (0,30 mol) foram dissolvidos em 30 mL de HCl concentrado e 300 mL de H₂O U.P., sob agitação por 30 min em temperatura ambiente. Essa solução ácida foi adicionada a 2 L de NH₄OH 2,0 mol L⁻¹, sob agitação magnética vigorosa, que permaneceu sob agitação por 30 min em temperatura ambiente. (b) Tratamento da superfície da nanopartícula: o mesmo procedimento realizado para as nanopartículas de CoFe₂O₄ no item 2.2.1.1(b) foi realizado para obter o ferrofluido de γ -Fe₂O₃.

2.2.1.3 Síntese da ferrita de manganês

(a) Síntese do óxido: as nanopartículas de ferrita de manganês (MnFe₂O₄) foram preparadas de acordo com Castro et al. (2014). Em um béquer, 29,67 g de MnCl₂·4H₂O (0,15 mol) e 48,79 g de FeCl₃ anidro (0,30 mol) foram dissolvidos em 30 mL de HCl concentrado e 300 mL de H₂O U.P., sob agitação e aquecimento (~ 100 °C) por 30 min. Essa solução ácida foi adicionada a uma solução quente (~100 °C) contendo 1575 mL de H₂O U.P. e 175 mL de

solução aquosa de metilamina 40% (a metilamina foi adicionada após a água entrar em ebulição), sob vigorosa agitação. A mistura foi mantida sob aquecimento ($\sim 90\text{ }^\circ\text{C}$) e agitação por 120 min. (b) Tratamento da superfície da nanopartícula: o mesmo procedimento realizado para as nanopartículas de CoFe_2O_4 no item 2.2.1.1(b) foi realizado para obter o ferrofluido de MnFe_2O_4 .

2.2.2 Síntese do compósito tipo *core-shell* com nanopartícula magnética e sílica

Separadamente para cada tipo de nanopartícula magnética sintetizada no item 2.2.1, uma casca de sílica foi crescida sobre o núcleo magnético, de acordo com procedimento descrito a seguir, que foi semelhante para CoFe_2O_4 , $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ e MnFe_2O_4 .

Inicialmente, o ferrofluido de cada diferente nanopartícula foi sonicado em banho ultrassônico por 60 min. Após o tempo no ultrassom, foi retirada uma alíquota do ferrofluido que forneceu 2,0 g de NPMs a serem recobertas com sílica (4,65 mL de ferrofluido de CoFe_2O_4 , 4,61 mL de ferrofluido de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ e 5,56 mL de ferrofluido de MnFe_2O_4). Cada alíquota foi citratada com adição de 50 mL ácido cítrico $0,10\text{ mol L}^{-1}$, sonificada por 20 min, seguida de decantação com auxílio de ímã de neodímio e remoção do sobrenadante. Essa etapa foi repetida 4 vezes. Em seguida, foram adicionados 40 mL de H_2O U.P. e 80 μL de NH_4OH concentrada à massa de NPMs citratadas, que foram sonicados por 30 min até verificação de formação de ferrofluido estável, sem aglomerados visíveis.

Em um béquer de 2 L foram adicionados 750 mL de etanol, 235 mL de H_2O U.P. e 15 mL de NH_4OH concentrada. Sob agitação mecânica de 450 rpm, o ferrofluido citratado foi adicionado e permaneceu agitando por 10 min até homogeneização. Para evitar a aglomeração das nanopartículas que seria induzida pela agitação magnética, foi utilizado o agitador mecânico microprocessado modelo RW 20 marca IKA com haste de vidro e pá de teflon.

A publicação de Pinho et al. (2010) reportou a síntese de maghemita@SiO_2 com casca de sílica com espessura controlável de acordo com o volume de TEOS adicionado. Os autores empregaram a Equação 1 para calcular o volume de TEOS.

$$V_{TEOS} = N_{part} \left[\left(\frac{\rho_{SiO_2}}{M_{TEOS}} \right) / (M_{SiO_2} \rho_{TEOS}) \right] \left[\frac{4}{3} \pi ((r + e_{casca})^3 - r^3) \right] \quad \text{Equação 1}$$

Onde e_{casca} é a espessura da casca de sílica (a diferença $\left[\frac{4}{3} \pi ((r + e_{casca})^3 - r^3) \right]$ corresponde ao volume da casca de sílica), ρ_{SiO_2} e M_{SiO_2} são a densidade e massa molar da sílica. V_{TEOS} ,

ρ_{TEOS} e M_{TEOS} são o volume, densidade e massa molar do TEOS. N_{part} é o número de partículas. Para calcular o número de partículas presentes em 2,0 g de NPMs, as nanopartículas foram consideradas esféricas. O volume de uma única NPM foi calculado usando o diâmetro médio obtido por XRD (MEDEIROS et al., 2012), obtido no item 2.3.4. Com a densidade das NPMs, o volume de 2,0 g de NPMs foi calculado. A divisão do volume de 2,0 g de NPMs pelo volume de 1 única NPM resultou no valor de N_{part} .

Usando a Equação 1 para as três diferentes NPMS sintetizadas, o volume de TEOS foi calculado para obtenção de casca de sílica de 1 nm (2,54 mL para $CoFe_2O_4$, 2,44 mL para $\gamma-Fe_2O_3$ e 2,70 mL para $MnFe_2O_4$). Cada volume calculado de TEOS foi adicionado, gotejando-se o reagente durante um período de 10 min. O tempo de reação para hidrólise e condensação do TEOS foi de 12 h, sob agitação de 400 rpm.

Ao término do tempo de reação, uma fração de 500 mL do volume reacional foi reservada para a etapa 2.2.3 e a outra fração de 500 mL foi colocada sob efeito do ímã de neodímio para auxiliar na decantação do produto de reação ($NPM@SiO_2$), que foi lavado com etanol sucessivamente. Após as lavagens, o produto foi seco em estufa de circulação e renovação de ar marca Tecnal modelo TE-394/I a 50 °C.

2.2.3 Modificação da superfície da casca de sílica com organosilano hidrofóbico

O procedimento descrito a seguir foi realizado para a obtenção das 3 NPCCS, os quais apresentam diferentes NPMs como núcleo.

À fração de 500 mL da etapa 2.2.2 foi novamente avolumada para 1 L, mantendo a proporção de solvente de 75:23,5:1,5 (v/v/v de etanol, H_2O U.P. e NH_4OH concentrada) indicada na publicação de Pinho et al. (2010). Sob agitação mecânica (400 rpm) com o agitador mecânico microprocessado modelo RW 20 marca IKA com haste de vidro e pá de teflon, foi adicionado volume de OTMS (240 μL para $CoFe_2O_4$, 232 μL para $\gamma-Fe_2O_3$ e 260 μL para $MnFe_2O_4$). Esses valores foram calculados a partir do volume de TEOS adicionado, de modo que a proporção entre os dois reagentes fosse de 1:10 (mol:mol OTMS:TEOS).

O organosilano OTMS foi gotejado durante 10 min e o sistema permaneceu reagindo durante 36 horas. Após o término do tempo de reação de organofuncionalização, com o auxílio de ímã de neodímio, o produto de reação $NPM@SiO_2-C18$ foi lavado com etanol e seco em estufa de circulação e renovação de ar marca Tecnal modelo TE-394/I a 50 °C.

2.3 CARACTERIZAÇÕES DOS MATERIAIS OBTIDOS

Esta etapa foi determinante para confirmar a efetividade de toda etapa 2.2, sobretudo porque a etapa 2.2.3, baseada na síntese reportada por Badley et al. (1990), não envolve aquecimento e utiliza solvente menos tóxico do que as metodologias de organofuncionalização anidras utilizando hexano ou tolueno como solventes, sob aquecimento (AHMADI et al., 2014; LIU; LI; LIN, 2009; MADDAH; SHAMSI, 2012; QIAO et al., 2015; RAMEZANI; VAEZI; KAZEMZADEH, 2015; SHA; DENG; LIU, 2008; SYNARIDOU et al., 2014; YAMINI; FARAJI; ADELI, 2015; ZHU et al., 2013), as quais são mais frequentemente reportadas na literatura.

2.3.1 Determinação da concentração e densidade dos ferrofluidos de maghemita, ferrita de manganês e ferrita de cobalto

Três alíquotas de 750 μL de cada ferrofluido foram transferidas utilizando micropipeta de 5000 μL para placas de Petry. O sistema foi seco em estufa de circulação e renovação de ar marca Tecnal modelo TE-394/I a 50 $^{\circ}\text{C}$. A concentração e densidade dos ferrofluidos foram calculadas conforme Equação 2 e Equação 3, respectivamente:

$$C = \frac{\text{massa seca (g)}}{\text{volume transferido (mL)}} \quad \text{Equação 2}$$

$$d = \frac{\text{massa da dispersão (g)}}{\text{volume transferido (mL)}} \quad \text{Equação 3}$$

2.3.2 Espectrometria de Absorção Atômica em Chama (FAAS)

O procedimento utilizado para determinar a composição dos metais presentes na maghemita e nas ferritas foi baseado no trabalho de Sousa et al. (2011), utilizando digestão ácida (HCl). As quantidades de Fe^{3+} , Co^{2+} e Mn^{2+} foram determinadas via comparação com curva de calibração para cada cátion metálico. Foi utilizado espectrômetro de alta resolução com fonte contínua modelo ContrAA 700 (AnalytikJena, Alemanha). Todas as medidas foram realizadas usando chama ar/acetileno como unidade de atomização. Os comprimentos de onda utilizados foram: 240,7254 nm para Co, 248,327 nm para Fe e 279,4817 nm para Mn. As medidas foram realizadas em parceria com a Professora Tatiane de Andrade Maranhão (Departamento de Química/UFSC).

2.3.3 Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM)

Foram preparadas dispersões diluídas de cada material em isopropanol, as quais foram sonicadas e depositadas sobre o grid de cobre recoberto com filme de carbono ultrafino, com auxílio de micropipeta. Após secagem do solvente, as amostras foram armazenadas em porta-amostra adequado.

Os dados de TEM foram adquiridos no microscópio modelo JEM-2100 TEM marca JEOL, em tensão de aceleração de 200 kV, disponível no Laboratório Multiusuário de Microscopia de Alta Resolução (LabMic/UFG), pela técnica Tatiane Oliveira dos Santos.

2.3.4 Difração de Raios X (XRD) e refinamento de Rietveld

Os difratogramas foram obtidos em um difratômetro modelo X'pert PRO Multi-Purpose Diffractometer, marca PANalytical, com radiação $\text{CuK}\alpha_1$ de 1,540598 Å, tensão do gerador de 45 kV, corrente de 40 mA, em velocidade de varredura de 0,0668 ° s⁻¹. Esse equipamento encontra-se disponível no Laboratório de Difração de Raios X (multiusuário), no Departamento de Física da UFSC. As análises foram realizadas em parceria com o Professor Fabrício Luiz Faita (atualmente no Instituto de Física/UFRGS).

Os padrões de difração das nanopartículas sem recobrimento foram submetidos ao refinamento de Rietveld (RIETVELD, 1969) usando o pacote GSAS (LARSON; DREELE, 2004), e os modelos estruturais foram baseados nas informações fornecidas pela base de dados ICSD (Inorganic Crystal Structure Database (ICSD), 2007). O refinamento de estrutura pelo método de Rietveld foi realizado utilizando a modificação Thompson-Cox-Hasting da função de perfil pseudo-Voigt (STEPHENS, 1999). O tamanho médio de cristalito para todas as amostras foi obtido pela equação de Scherrer (CULLITY, 1978).

2.3.5 Espalhamento de Luz Dinâmico (DLS)

A determinação do raio hidrodinâmico foi realizada utilizando o equipamento multiusuário modelo Zetasizer Nano Series marca Malvern Instruments, com laser de 633 nm, disponível no Laboratório de Catálise Biomimética (LaCBio).

A intensidade do espalhamento de luz foi verificada a 173°, em triplicata, e cada medida acumulou 15 correlogramas. Foi utilizada célula capilar plástica de 3 mL e a concentração de

cada dispersão diluída foi de $0,1 \text{ mg mL}^{-1}$, as quais foram previamente filtradas em filtro de membrana com tamanho de poro de $0,2 \text{ }\mu\text{m}$ (acetato de celulose). Foram consideradas somente as medidas com espalhamento pelo menos 10 vezes maior que o espalhamento do solvente (HASSAN; RANA; VERMA, 2015).

2.3.6 Análise Termogravimétrica (TGA)

Para aquisição das curvas termoanalíticas foi utilizada a termobalança modelo TGA-50 Series marca Shimadzu da Central de Análises do Departamento de Química/UFSC, em que aproximadamente 12 mg da amostra foram depositados em suporte de platina e aquecidos até $800 \text{ }^\circ\text{C}$, a uma razão de aquecimento de $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$, utilizando nitrogênio (50 mL min^{-1}) como gás de arraste.

2.3.7 Área superficial específica pelo método BET (Brunauer-Emmett-Teller)

A área superficial específica dos nanomateriais foi determinada utilizando o equipamento Quantachrome ChemBET 3000, disponível no Laboratório de Catálise e Fenômenos Interficiais (LaCFI). Cerca de 25 mg de cada amostra foi degaseificada a $120 \text{ }^\circ\text{C}$, sob vácuo por 2 h. As isotermas foram obtidas em $-196,0 \text{ }^\circ\text{C}$.

2.3.8 Ângulo de contato

A superfície para deposição da gota foi criada colocando pequena quantidade da amostra seca, a qual foi submetida a pressão utilizando o pastilhador do equipamento de FTIR. Cada superfície gerada foi posicionada em fita dupla face previamente aderida à superfície de vidro (lâmina de vidro de microscopia óptica).

As amostras foram posicionadas em Goniômetro modelo 250-F1 marca Ramé-Hart. Uma gota de $\text{H}_2\text{O U.P.}$ foi depositada na superfície de cada pastilha utilizando seringa com agulha para cromatografia gasosa. Foram realizadas 10 medidas do ângulo de contato em um intervalo de 10 s, utilizando câmera fotográfica de alta resolução acoplada a microcomputador equipado com o *software* DROPimage Standard. Essas medidas foram realizadas na Central de Análises do Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos da UFSC.

2.3.9 Potencial Zeta

Foi utilizado o equipamento multiusuário modelo Zetasizer Nano Series marca Malvern Instruments, com laser de 633 nm, disponível no Laboratório de Catálise Biomimética (LaCBio). As medidas foram realizadas em célula capilar plástica de 1 mL, e as dispersões diluídas foram previamente filtradas em filtro de membrana com tamanho de poro de 0,2 μm (acetato de celulose).

2.3.10 Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR com pastilha de KBr)

As amostras secas foram maceradas em gral de ágata com KBr grau espectroscópico, e a proporção em massa foi de aproximadamente 1% de amostra por pastilha. Imediatamente após a produção da pastilha sob lâmpada incandescente, os espectros foram adquiridos no espectrômetro modelo IR-Prestige 21 marca Shimadzu, em modo absorbância, na faixa de 400 a 4000 cm^{-1} , com 64 aquisições e resolução espectral de 2 cm^{-1} .

2.3.11 Magnetometria de Amostra Vibrante (VSM – curvas FC/ZFC e MxH)

O equipamento multiusuário modelo PPMS EverCool-II® DynaCool 9 Tesla, equipado com Vibrating Sample Magnetometer (VSM) marca Quantum Design, disponível no Laboratório Multiusuário de Caracterização Magnética de Materiais (LMCMM) da UFSC, foi utilizado para obtenção das curvas *field-cooled/zero-field-cooled* (FC-ZFC) e das curvas de histerese em determinadas temperaturas na faixa de 2 a 350 K, de -50 a +50 kOe.

As medidas foram realizadas em parceria com o Professor André Avelino Pasa (Departamento de Física/UFSC) e o Professor Fabrício Luiz Faita (Instituto de Física/UFRGS).

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Inicialmente, foi considerado que o produto de condensação do OTMS é formado sob uma restrição: impedimento estérico da cadeia de hidrocarboneto (VIDON; LEBLANC, 1998), que favorece a condensação linear do organosilano. Como a NPCS requer cobertura total da superfície da NPM de maghemita e ferritas, optou-se por realizar inicialmente o recobrimento com sílica, mediante hidrólise e condensação do TEOS, e posteriormente a reação de condensação com OTMS.

O recobrimento das NPMs com casca de sílica e posterior organofuncionalização foi realizado pelo método de Stöber, que envolve a hidrólise e condensação do TEOS em meio alcalino. O trabalho de Pinho et al. (2010) embasou o desenvolvimento desta etapa, no sentido de buscar obter uma casca de sílica com espessura controlada, com aproximadamente 1 nm.

Duas considerações foram importantes para delinear a etapa de organofuncionalização da superfície de sílica: a catálise básica é importante, pois o OTMS hidrolisado é um ácido fraco devido ao efeito indutivo da cadeia de hidrocarboneto (VIDON; LEBLANC, 1998); e Badley et al. (1990) sintetizaram sílica coloidal modificada com OTMS, em temperatura ambiente, pelo método de Stöber (em água, amônia e etanol).

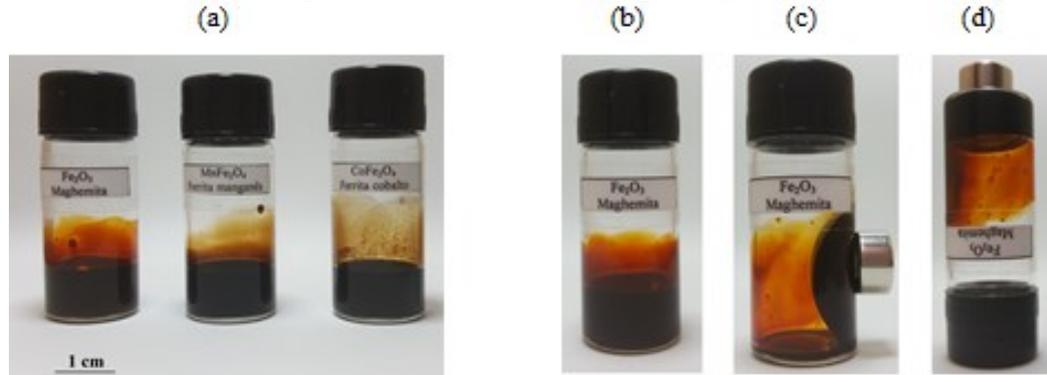
As rotas anídras reportadas na literatura recente (AHMADI et al., 2014; LIU; LI; LIN, 2009; MADDAH; SHAMSI, 2012; QIAO et al., 2015; RAMEZANI; VAEZI; KAZEMZADEH, 2015; SHA; DENG; LIU, 2008; SYNARIDOU et al., 2014; YAMINI; FARAJI; ADELI, 2015; ZHU et al., 2013), apesar de efetivas, demandariam sistema reacional totalmente diferente da etapa empregada para hidrólise e condensação do TEOS, emprego de solvente orgânico e aquecimento. Desta maneira, a rota sintética realizada na etapa 2.2.3 supera esses inconvenientes e é uma alternativa interessante para síntese destas NPCS.

A caracterização dos ferrofluidos e de todos os materiais derivados deles será discutida conforme explicado a seguir: inicialmente serão apresentadas as propriedades de concentração e densidade dos ferrofluidos. Para as NPMs e os derivados, serão discutidos os dados em termos de composição: teor de metais (FAAS) e perfil de degradação com temperatura (TGA), caracterização de tamanho de partícula por XRD, TEM, DLS e demais informações pertinentes destas técnicas; área superficial BET, ângulo de contato, potencial zeta, informações sobre grupos funcionais com técnica espectroscópica (FTIR) e propriedades magnéticas (VSM).

Os três tipos de ferrofluidos baseados em maghemita, ferrita de manganês e ferrita de cobalto (Figura 11(a)) foram obtidos pelo método da coprecipitação conforme indicado no item

2.2.1 e apresentaram resposta ao campo magnético, como pode ser observado qualitativamente na Figura 11(c,d), em que foi aproximado um ímã ao ferrofluido.

Figura 11. a) Os ferrofluidos sintetizados. b) O ferrofluido de maghemita sem campo magnético aplicado. c,d) O ferrofluido de maghemita sob efeito de campo magnético.



Fonte: elaborada pela autora (2020).

A Tabela 2 apresenta os dados de concentração e densidade dos ferrofluidos, conforme realizado no item 2.3.1.

Tabela 2. Informações acerca das dispersões: concentração e densidade.

Ferrofluido	Concentração (g mL ⁻¹)	Densidade (g mL ⁻¹)
γ -Fe ₂ O ₃	0,43 ± 0,01	1,18 ± 0,01
MnFe ₂ O ₄	0,36 ± 0,01	1,13 ± 0,01
CoFe ₂ O ₄	0,43 ± 0,01	1,20 ± 0,01

Fonte: elaborada pela autora (2020).

Para comparação, Pinho et al. (2012) reportaram a concentração do ferrofluido de γ -Fe₂O₃ sintetizada por coprecipitação (diâmetro 9,6 nm, medido pela distribuição de tamanhos obtida por TEM). Os autores obtiveram o valor de 0,68731 mol L⁻¹ de Fe. A conversão desse valor em termos de concentração de γ -Fe₂O₃ em g mL⁻¹ resultou em 0,0549 g mL⁻¹, o que indica que os ferrofluidos obtidos no item 2.2.1 são aproximadamente 8 vezes mais concentrados do que o reportado pela publicação indicada anteriormente. Como os ferrofluidos são aquosos, a densidade desses materiais é próxima à da água (0,99821 g mL⁻¹ a 20 °C (LIDE, 2005)).

3.1 COMPOSIÇÃO DE METAIS

A análise elementar de CoFe₂O₄ e MnFe₂O₄ apresentou razão molar de (Co/Fe) e (Mn/Fe) de 0,400 e 0,396, respectivamente. Considerando que a fórmula das ferritas em

espinélio é MFe_2O_4 , onde M representa o cátion bivalente, a proporção esperada (M/Fe) seria de 0,500. O que se observa é um teor de ferro mais elevado nestas nanopartículas.

Como será mostrado na discussão dos dados de XRD (item 3.3), a estrutura cristalina em espinélio foi confirmada para as amostras obtidas. Em concordância com dados reportados por outros autores (GOMES et al., 2008; RODOVALHO et al., 2016), a etapa de tratamento da superfície (passivação) das nanopartículas com nitrato férrico, a qual aumenta a estabilidade química e previne a solubilização das nanopartículas em meio ácido, também aumenta a fração de ferro das amostras.

O tratamento hidrotérmico forma uma camada protetiva sobre as nanopartículas, composta principalmente por óxidos e hidróxidos de ferro, e é da ordem de 1 nanômetro ou menor. Para representar os nanomateriais obtidos nesse trabalho, essa casca será suprimida.

3.2 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO

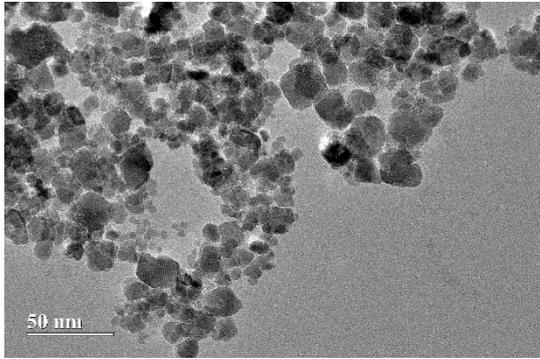
As imagens obtidas por TEM e a distribuição de tamanhos (histogramas) estão apresentadas na Figura 12. A linha corresponde ao melhor ajuste, assumindo uma distribuição log-normal (Equação 4):

$$P(D) = \frac{1}{D(2\pi)^{1/2}} \exp\left(-\frac{(\ln D - \ln D_0)^2}{2\sigma^2}\right) \quad \text{Equação 4}$$

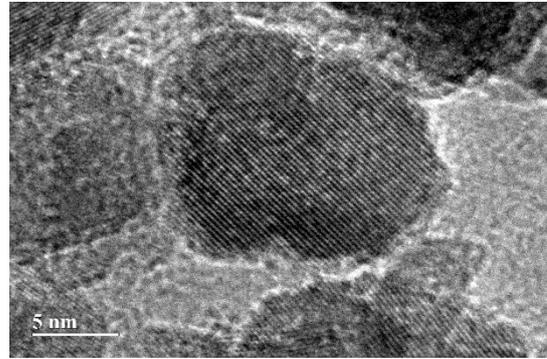
Onde $\ln D_0$ é o valor médio de $\ln D$ e σ é o desvio padrão. Foi considerado como D_{ME} (diâmetro obtido por microscopia eletrônica) o valor de D_0 e o desvio padrão é o valor de σ da distribuição log-normal (TOURINHO; FRANCK; MASSART, 1990). O *software open source* ImageJ foi utilizado para analisar as imagens de TEM e medir o tamanho das partículas. Os valores de diâmetro para cada amostra, bem como da espessura da casca de sílica, estão apresentados na Tabela 3.

Figura 12. Imagens de TEM e HRTEM de CoFe_2O_4 (a,b); $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{SiO}_2$ (d,e); $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-C18}$ (g,h); $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (i,j); $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2$ (l,m); $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2\text{-C18}$ (o,p); MnFe_2O_4 (q,r); $\text{MnFe}_2\text{O}_4@\text{SiO}_2$ (t,u) e $\text{MnFe}_2\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-C18}$ (x,y). Histogramas da distribuição de tamanhos de CoFe_2O_4 (c); $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{SiO}_2$ (f); $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (k); $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2$ (n); MnFe_2O_4 (s) e $\text{MnFe}_2\text{O}_4@\text{SiO}_2$ (v).

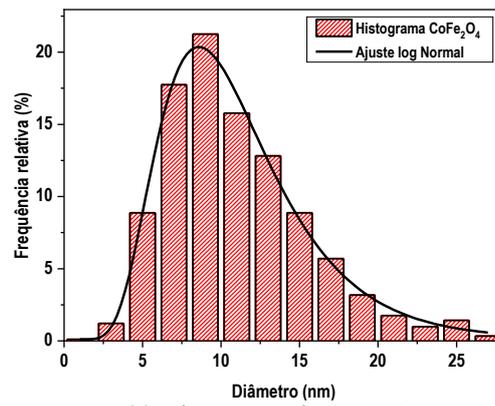
(continua)



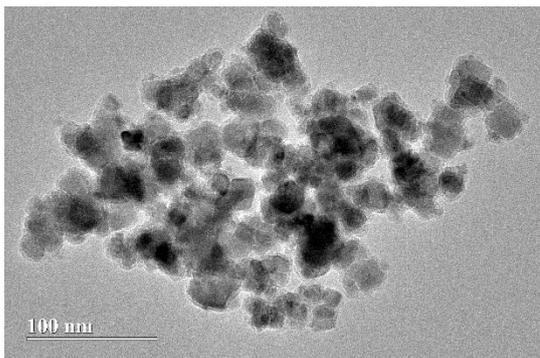
(a) CoFe_2O_4



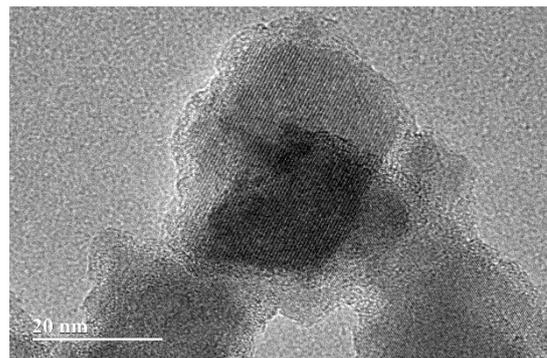
(b) HRTEM de CoFe_2O_4



(c) Histograma de CoFe_2O_4



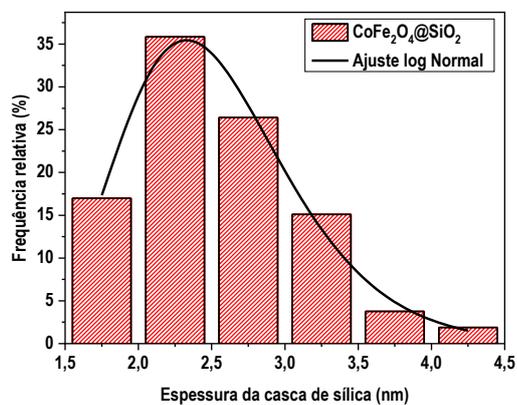
(d) $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{SiO}_2$



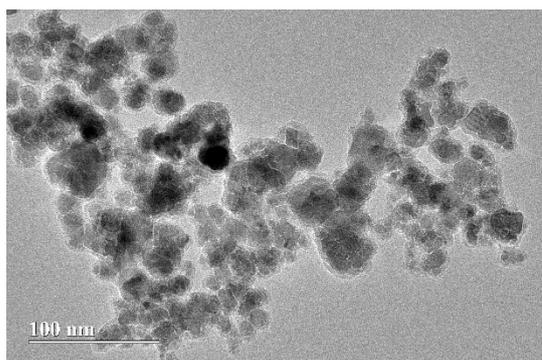
(e) HRTEM de $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{SiO}_2$

Figura 12 Imagens de TEM e HRTEM de CoFe_2O_4 (a,b); $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{SiO}_2$ (d,e); $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-C18}$ (g,h); $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (i,j); $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2$ (l,m); $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2\text{-C18}$ (o,p); MnFe_2O_4 (q,r); $\text{MnFe}_2\text{O}_4@\text{SiO}_2$ (t,u) e $\text{MnFe}_2\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-C18}$ (x,y). Histogramas da distribuição de tamanhos de CoFe_2O_4 (c); $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{SiO}_2$ (f); $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (k); $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2$ (n); MnFe_2O_4 (s) e $\text{MnFe}_2\text{O}_4@\text{SiO}_2$ (v).

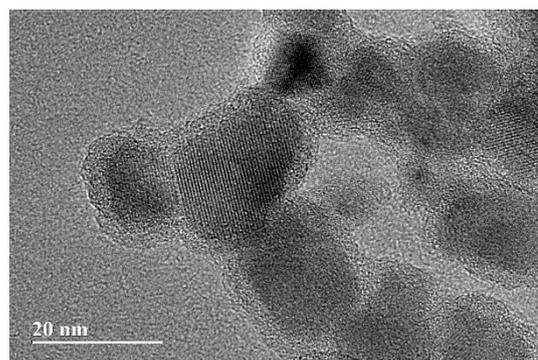
(continuação)



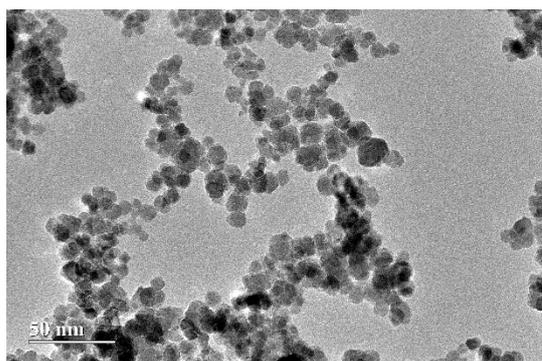
(f) Histograma de $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{SiO}_2$



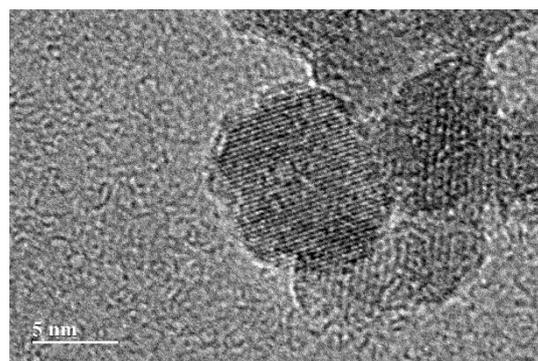
(g) $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-C18}$



(h) HRTEM de $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-C18}$



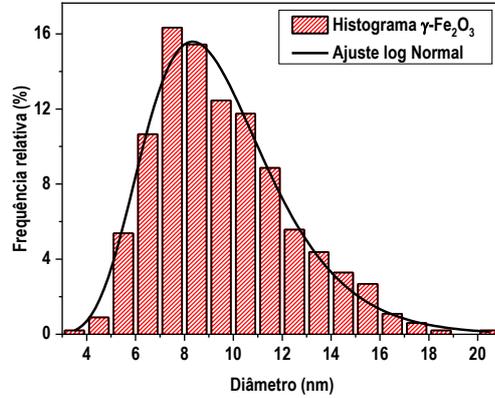
(i) $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$



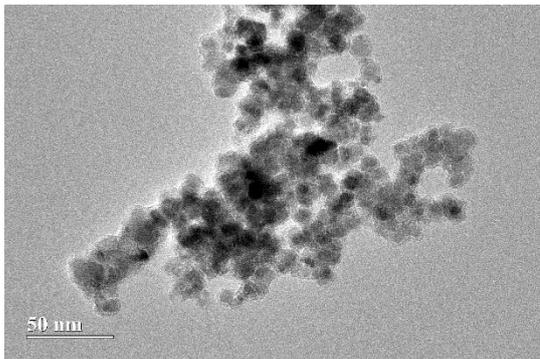
(j) HRTEM de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$

Figura 12. Imagens de TEM e HRTEM de CoFe_2O_4 (a,b); $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{SiO}_2$ (d,e); $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-C18}$ (g,h); $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (i,j); $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2$ (l,m); $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2\text{-C18}$ (o,p); MnFe_2O_4 (q,r); $\text{MnFe}_2\text{O}_4@\text{SiO}_2$ (t,u) e $\text{MnFe}_2\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-C18}$ (x,y). Histogramas da distribuição de tamanhos de CoFe_2O_4 (c); $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{SiO}_2$ (f); $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (k); $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2$ (n); MnFe_2O_4 (s) e $\text{MnFe}_2\text{O}_4@\text{SiO}_2$ (v).

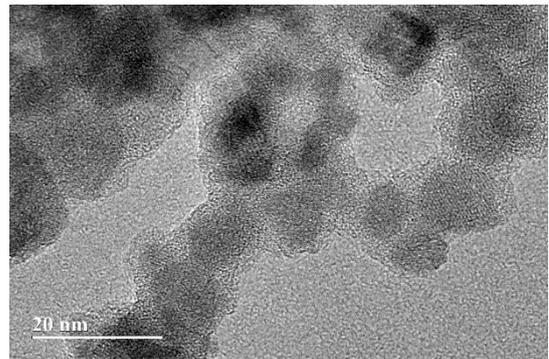
(continuação)



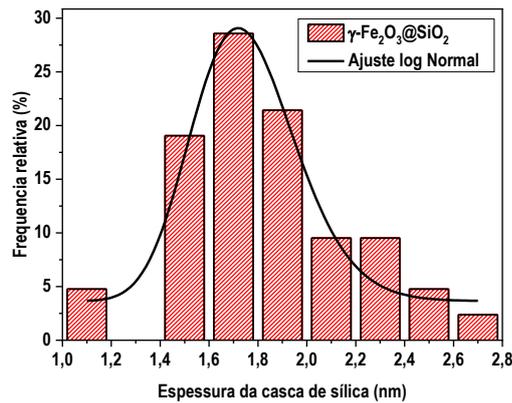
(k) Histograma de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$



(l) $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2$



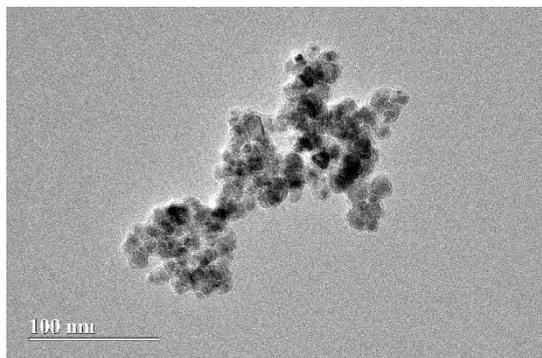
(m) HRTEM de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2$



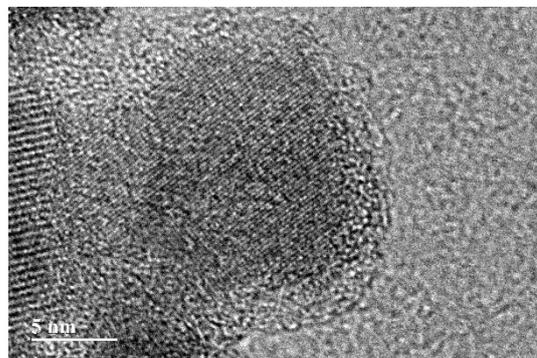
(n) Histograma de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2$

Figura 12. Imagens de TEM e HRTEM de CoFe_2O_4 (a,b); $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{SiO}_2$ (d,e); $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-C18}$ (g,h); $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (i,j); $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2$ (l,m); $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2\text{-C18}$ (o,p); MnFe_2O_4 (q,r); $\text{MnFe}_2\text{O}_4@\text{SiO}_2$ (t,u) e $\text{MnFe}_2\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-C18}$ (x,y). Histogramas da distribuição de tamanhos de CoFe_2O_4 (c); $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{SiO}_2$ (f); $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (k); $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2$ (n); MnFe_2O_4 (s) e $\text{MnFe}_2\text{O}_4@\text{SiO}_2$ (v).

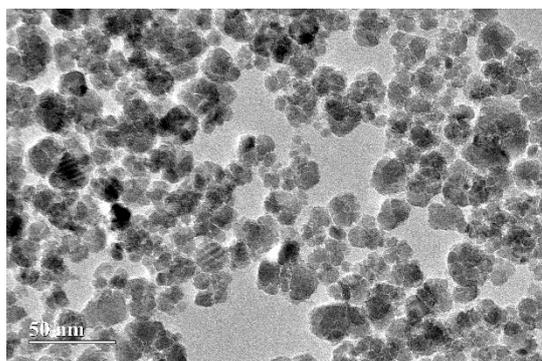
(continuação)



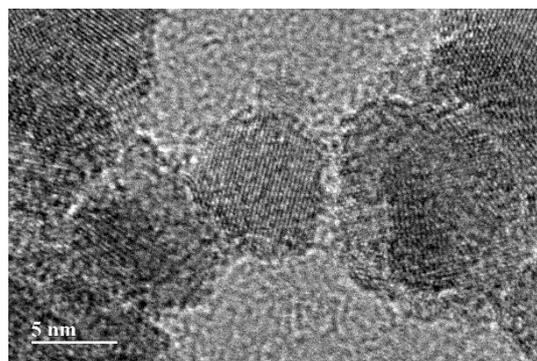
(o) $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2\text{-C18}$



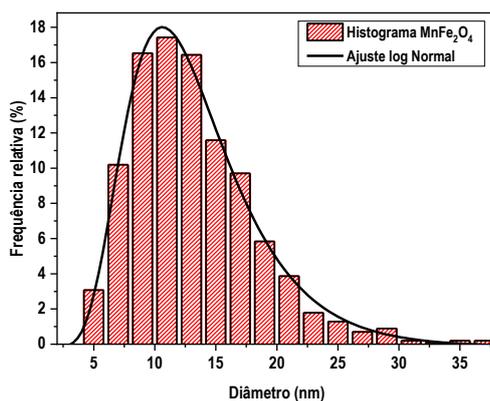
(p) HRTEM de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2\text{-C18}$



(q) MnFe_2O_4



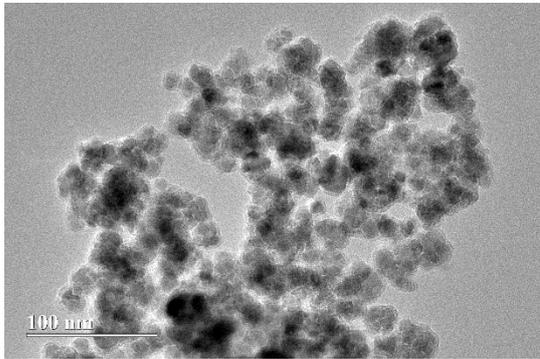
(r) HRTEM de MnFe_2O_4



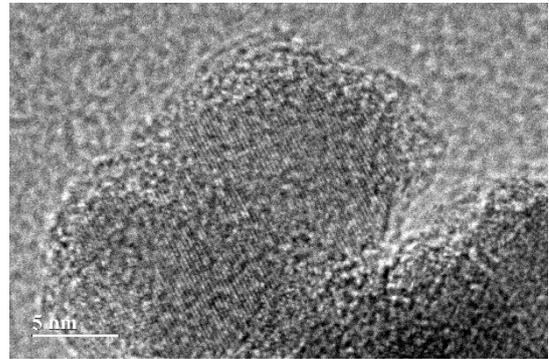
(s) Histograma de MnFe_2O_4

Figura 12. Imagens de TEM e HRTEM de CoFe_2O_4 (a,b); $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{SiO}_2$ (d,e); $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-C18}$ (g,h); $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (i,j); $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2$ (l,m); $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2\text{-C18}$ (o,p); MnFe_2O_4 (q,r); $\text{MnFe}_2\text{O}_4@\text{SiO}_2$ (t,u) e $\text{MnFe}_2\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-C18}$ (x,y). Histogramas da distribuição de tamanhos de CoFe_2O_4 (c); $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{SiO}_2$ (f); $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (k); $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2$ (n); MnFe_2O_4 (s) e $\text{MnFe}_2\text{O}_4@\text{SiO}_2$ (v).

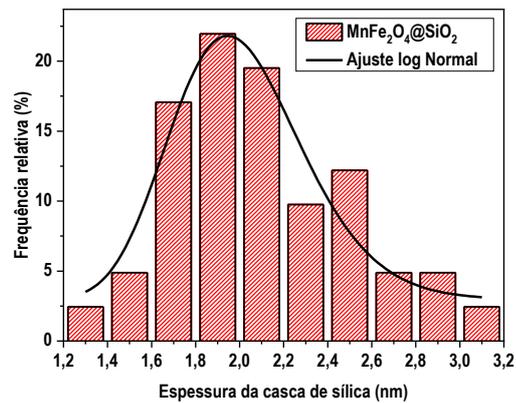
(conclusão)



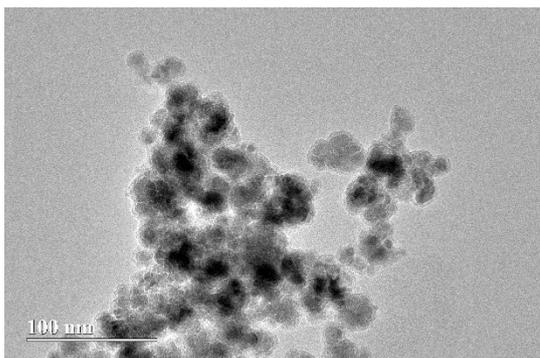
(t) $\text{MnFe}_2\text{O}_4@\text{SiO}_2$



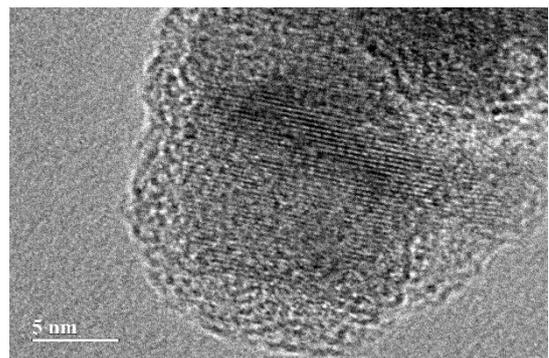
(u) HRTEM de $\text{MnFe}_2\text{O}_4@\text{SiO}_2$



(v) Histograma de $\text{MnFe}_2\text{O}_4@\text{SiO}_2$



(x) $\text{MnFe}_2\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-C18}$



(y) HRTEM de $\text{MnFe}_2\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-C18}$

Fonte: elaborada pela autora (2020).

Tabela 3. Propriedades dos nanomateriais acerca de tamanho, obtidas por microscopia eletrônica.

Nanomaterial	Diâmetro ^(a) (nm)	Espessura da casca de sílica ^(a) (nm)
CoFe₂O₄	12,8 ± 0,4	-
CoFe₂O₄@SiO₂	17,4 ± 0,3	2,3 ± 0,1
CoFe₂O₄@SiO₂-C18	^(b)	^(b)
γ-Fe₂O₃	10,1 ± 0,3	-
γ-Fe₂O₃@SiO₂	13,5 ± 0,1	1,7 ± 0,1
γ-Fe₂O₃@SiO₂-C18	^(b)	^(b)
MnFe₂O₄	15,1 ± 0,4	-
MnFe₂O₄@SiO₂	18,9 ± 0,2	1,9 ± 0,1
MnFe₂O₄@SiO₂-C18	^(b)	^(b)

^(a) Os valores de diâmetro foram obtidos pela medida da área (círculo) de aproximadamente 1000 nanopartículas, usando o *software* ImageJ. Os valores de espessura foram obtidos pela medida direta da espessura de aproximadamente 200 nanopartículas *core-shell*, usando o *software* ImageJ. ^(b) Não houve quantidade suficiente de NPCS nas imagens para uma contagem estatisticamente representativa.

Fonte: Elaborada pela autora (2020).

A casca de sílica fornece proteção química às nanopartículas de maghemita e ferritas, e também pode ser funcionalizada. Entretanto, caso ela seja muito espessa, pode comprometer a resposta magnética das NPCS por diminuir o conteúdo magnético por unidade de massa. Por isso, optou-se por casca fina de sílica, controlada pelo volume de TEOS adicionado no momento das sínteses, que foi calculado empregando a Equação 1, apresentada no item 2.2.2.

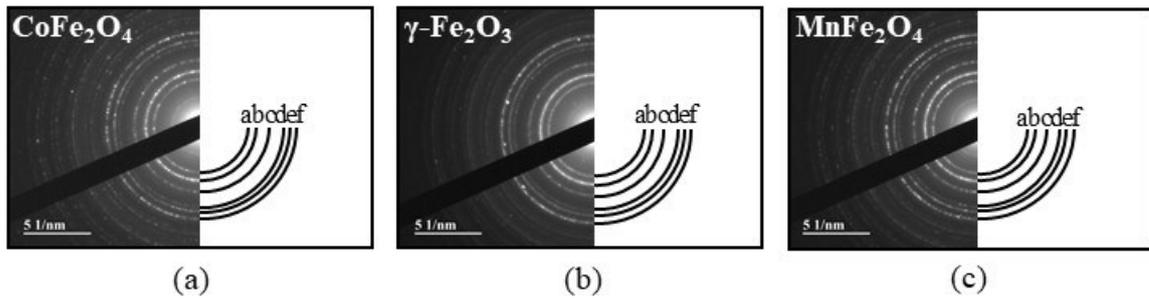
As imagens apresentadas na Figura 12 apresentam nanopartículas aproximadamente esféricas. As imagens de HRTEM na Figura 12(b,e,h,j,m,p,r,u,y) mostram os planos cristalinos das nanopartículas magnéticas, o que indica que esses materiais possuem porção cristalina na estrutura. Para as NPCS, é possível verificar a presença de uma casca amorfa na camada mais externa de cada partícula, que se refere à presença da camada amorfa de sílica.

Para as amostras CoFe₂O₄@SiO₂, γ-Fe₂O₃@SiO₂ e MnFe₂O₄@SiO₂, o valor experimental da espessura da casca de sílica foi maior do que o valor esperado (1 nm). Os valores de espessura reportados na Tabela 3 foram obtidos empregando o volume de TEOS nas sínteses indicado por Pinho et al. (2010), calculado por meio da Equação 1. Esses autores também verificaram um desvio dos valores esperados com os valores obtidos da espessura da casca de sílica. Eles indicaram que esses desvios ocorrem devido a erros na etapa de síntese, e principalmente devido à alguma agregação das nanopartículas puras. Desta forma, os autores também obtiveram espessuras maiores do que o esperado.

A organofuncionalização com OTMS não pode ser confirmada por TEM porque a espessura prevista para a camada de carbono hidrofóbica é da ordem de 2 nm, e para o caso do carbono que tem baixo número atômico ($Z = 6$), esse elemento fornece pouco contraste Z frente ao feixe de elétrons do microscópio, na tensão de 200 kV utilizada.

O padrão de difração de elétrons das nanopartículas de CoFe_2O_4 , $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ e MnFe_2O_4 (Figura 13) apresenta anéis concêntricos. Esses anéis são originados pela superposição do padrão de diversos cristais únicos (HAMMOND, 1997), o que indica a existência de uma orientação aleatória das nanopartículas.

Figura 13. Difração de elétrons de área selecionada (SAD) de a) CoFe_2O_4 , b) $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ e c) MnFe_2O_4 . As letras de “a” até “f” representam as reflexões nos planos (220), (311), (400), (422), (511) e (440), respectivamente.



Fonte: elaborada pela autora (2020).

Pelo padrão de difração de elétrons obtido, não é possível avaliar a existência de outras fases cristalinas nas três diferentes nanopartículas magnéticas sintetizadas.

Utilizando a Equação 5, adequada ao sistema cúbico, foi calculado o valor do parâmetro de rede (a) para CoFe_2O_4 , $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ e MnFe_2O_4 , considerando d_{hkl} como a distância interplanar do plano (3 1 1), obtida dos padrões de difração (Figura 13), $h = 3$, $k = 1$ e $l = 1$.

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2} \quad \text{Equação 5}$$

O valor do parâmetro de rede para CoFe_2O_4 , $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ e MnFe_2O_4 foi de 8,13 Å, 8,04 Å e 8,17 Å, respectivamente. Comparando com os valores padrão encontrados nos cartões ICSD (Inorganic Crystal Structure Database (ICSD), 2007) (nº 184063 para CoFe_2O_4 , nº 172905 para $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ e nº 155275 para MnFe_2O_4), a razão (experimental/padrão) resultou em 0,973, 0,956 e 0,960. Ou seja, os materiais apresentaram parâmetro de rede menor do que o esperado. Como SAD de materiais policristalinos fornece baixo nível de acurácia para determinação de dados cristalográficos (HAMMOND, 1997), os parâmetros de rede também foram obtidos pelos dados de XRD, os quais serão considerados como os parâmetros de rede dos nanomateriais sintetizados.

3.3 DIFRAÇÃO DE RAIOS X

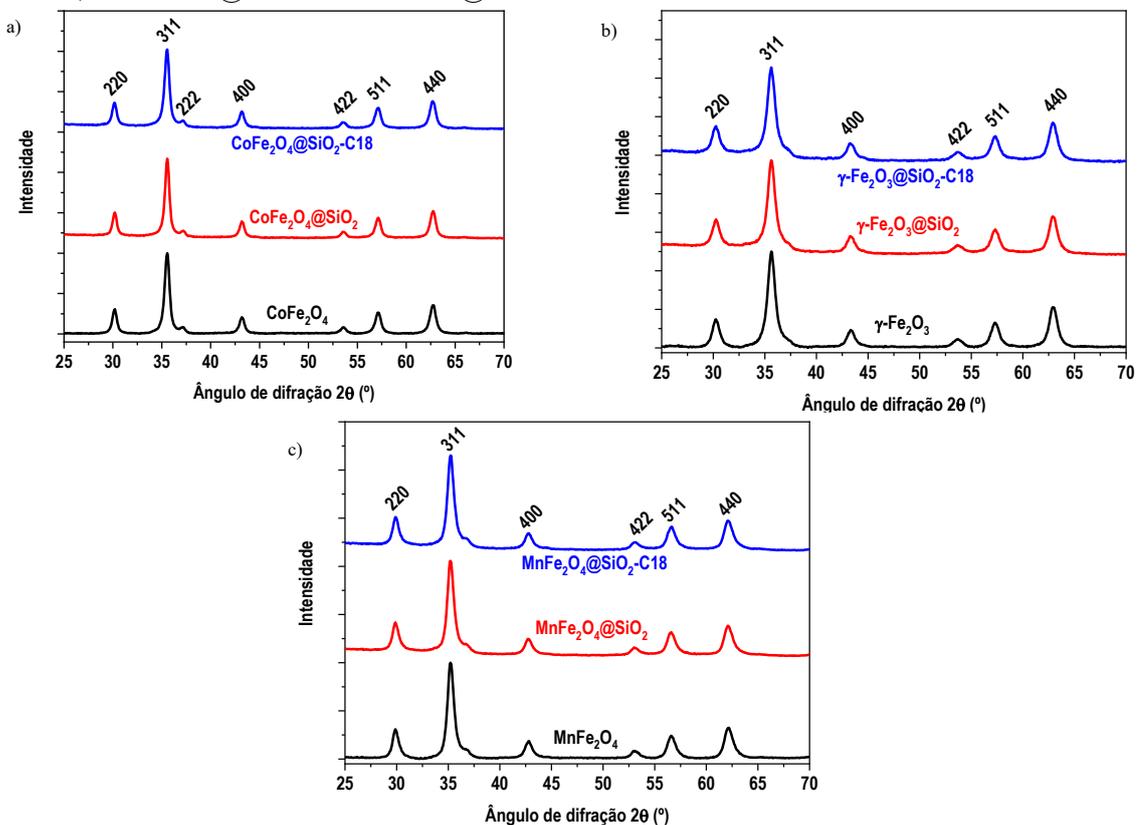
A difração de raios X (XRD) foi empregada para obtenção das propriedades estruturais, fases cristalinas e para determinar o tamanho médio de cristalito, utilizando a equação de Scherrer (CULLITY, 1978) (Equação 6).

$$\tau = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad \text{Equação 6}$$

Em que τ é o tamanho médio do domínio ordenado, K é um fator adimensional que varia de acordo com a forma do cristalito, λ é o comprimento de onda do raio X, β é a medida em radianos do alargamento na meia altura do sinal de maior intensidade (FWHM) após descontar o alargamento instrumental, e θ é o ângulo de Bragg em graus.

As comparações entre os difratogramas de cada nanopartícula pura com seus análogos cobertos apresentadas na Figura 14 mostraram picos de difração de estruturas em espinélio.

Figura 14. Difratogramas de raios X e planos de reflexão assinalados para a) CoFe_2O_4 , $\text{CoFe}_2\text{O}_4@SiO_2$ e $\text{CoFe}_2\text{O}_4@SiO_2\text{-C18}$; b) $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3@SiO_2$ e $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3@SiO_2\text{-C18}$ e c) $MnFe_2O_4$, $MnFe_2O_4@SiO_2$ e $MnFe_2O_4@SiO_2\text{-C18}$.



Fonte: elaborada pela autora (2020).

Na Tabela 4 estão apresentados os ângulos de Bragg e planos cristalinos dos difratogramas de CoFe_2O_4 , $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ e MnFe_2O_4 e de seus análogos cobertos com sílica e organofuncionalizados.

Tabela 4. Picos de difração assinalados para todos os nanomateriais sintetizados.

Nanomaterial	Ângulo de difração (°) de acordo com plano de difração					
	(2 2 0)	(3 1 1)	(4 0 0)	(4 2 2)	(5 1 1)	(4 4 0)
CoFe₂O₄	30,16	35,53	43,18	53,56	57,10	62,70
CoFe₂O₄@SiO₂	30,13	35,49	43,14	53,49	57,05	62,65
CoFe₂O₄@SiO₂-C18	30,14	35,51	43,16	53,49	57,08	62,68
$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	30,26	35,64	43,35	53,47	57,33	62,94
$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{@SiO}_2$	30,25	35,62	43,09	53,67	57,30	62,91
$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{@SiO}_2\text{-C18}$	30,26	35,64	43,32	53,55	57,34	62,93
MnFe₂O₄	29,90	35,24	42,79	53,08	56,62	62,14
MnFe₂O₄@SiO₂	29,88	35,21	42,76	53,06	56,57	62,10
MnFe₂O₄@SiO₂-C18	29,90	35,21	42,75	53,06	56,59	62,10

Fonte: elaborada pela autora (2020).

Pode ser observado nos dados da Tabela 4, quando comparado o difratograma da NPM pura com o difratograma da respectiva NPCS, os ângulos de difração praticamente não sofreram deslocamento. É possível afirmar que a reação de hidrólise e condensação do TEOS, e posterior organofuncionalização, não afetam a estrutura cristalina do núcleo magnético.

O tamanho médio do cristalito permanece praticamente inalterado após a formação da nanopartícula *core-shell*, como pode ser observado na Tabela 5, que apresenta os valores de tamanho médio de cristalito, obtidos pela equação de Scherrer (Equação 6).

Tabela 5. Tamanho médio de cristalito dos materiais sintetizados.

Nanomaterial	Diâmetro (nm)
CoFe₂O₄	13,7
CoFe₂O₄@SiO₂	17,6
CoFe₂O₄@SiO₂-C18	17,6
$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	9,5
$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{@SiO}_2$	11,2
$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{@SiO}_2\text{-C18}$	9,5
MnFe₂O₄	11,2
MnFe₂O₄@SiO₂	11,2
MnFe₂O₄@SiO₂-C18	11,2

Fonte: elaborada pela autora (2020).

Os parâmetros de rede obtidos pelo refinamento de Rietveld para as nanopartículas sem recobrimento estão apresentados na Tabela 6.

Tabela 6. Dados cristalográficos para CoFe_2O_4 , $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ e MnFe_2O_4 , por refinamento de Rietveld.

Nanomaterial	a (Å)	Nº Cartão ICSD
CoFe_2O_4	8,36(4)	184063
$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	8,76(4)	172905
MnFe_2O_4	8,66(2)	155275

Fonte: elaborada pela autora (2020).

Considerando a razão dos valores (experimental/padrão) dos parâmetros de rede, foram obtidos os seguintes valores para CoFe_2O_4 , $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ e MnFe_2O_4 , respectivamente: 1,0011, 1,0305 e 1,0295. Os parâmetros de rede foram ligeiramente maiores do que os valores padrão. Esses resultados sugerem um crescimento do grão com defeitos na estrutura e/ou falhas no empacotamento da rede cristalina.

3.4 ESPALHAMENTO DE LUZ DINÂMICO

O decaimento da autocorrelação do espalhamento de luz é mais rápido para partículas menores, uma vez elas difundem mais rapidamente em determinado meio, o que resulta em um sinal que flutua rapidamente, quando comparado com partículas maiores, que difundem mais lentamente. As curvas de autocorrelação decaem exponencialmente com um determinado tempo de decaimento τ (HASSAN; RANA; VERMA, 2015), de acordo com a Equação 7.

$$g^1(\tau) = Ae^{-Dq^2\tau} + B \quad \text{Equação 7}$$

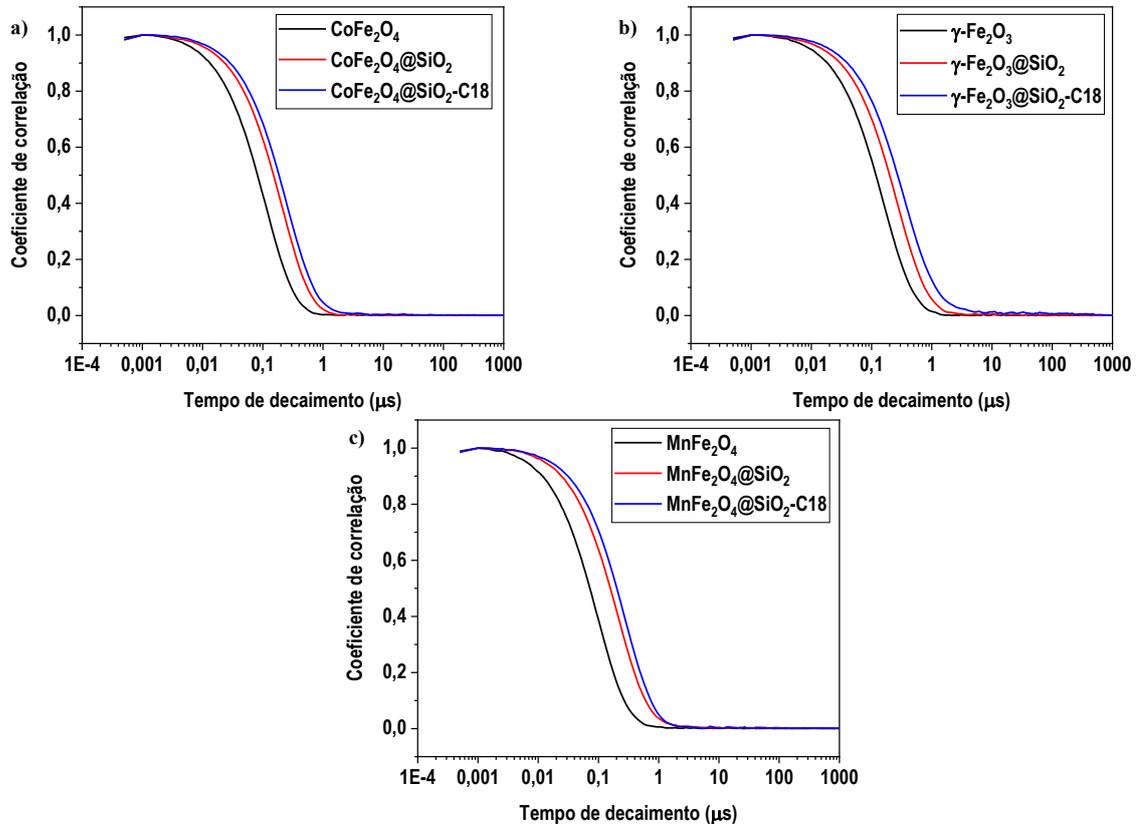
Em que A é a amplitude da função de correlação, B é a linha base, D é o coeficiente de difusão aparente das partículas e q é a magnitude do vetor de espalhamento.

As curvas de autocorrelação do espalhamento de luz dinâmico (DLS) para dispersões aquosas dos nanomateriais estão apresentadas na Figura 15. Com a deconvolução dessas curvas, foram obtidos os valores do coeficiente de difusão aparente de cada amostra. Esses valores foram aplicados na equação de Stokes-Einstein (Equação 8).

$$R_h = \frac{k_B T}{6\pi\eta D} \quad \text{Equação 8}$$

Em que D é o coeficiente de difusão aparente, k_B é a constante de Boltzmann, T é a temperatura da amostra e η é a viscosidade do meio. Com esse cálculo foi possível a determinação do raio hidrodinâmico (R_h).

Figura 15. Curvas de correlação para a) CoFe_2O_4 , $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{SiO}_2$ e $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-C18}$; b) $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2$ e $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2\text{-C18}$ e c) MnFe_2O_4 , $\text{MnFe}_2\text{O}_4@\text{SiO}_2$ e $\text{MnFe}_2\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-C18}$.



Fonte: elaborada pela autora (2020).

A Tabela 7 apresenta os valores de diâmetro hidrodinâmico em meio aquoso (pH 4,0 para as nanopartículas puras, pH 6,0 para as NPCS). Aqui foram apresentados os dados na forma de diâmetro para facilitar a comparação direta com os valores de diâmetro obtidos por TEM e tamanho médio de cristalito por XRD.

Tabela 7. Diâmetro hidrodinâmico em meio aquoso dos nanomateriais sintetizados.

Nanomaterial	Diâmetro hidrodinâmico (nm)
CoFe_2O_4	$30,4 \pm 2,3$
$\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{SiO}_2$	$60,1 \pm 3,7$
$\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-C18}$	$80,7 \pm 2,1$
$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	$43,5 \pm 2,3$
$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2$	$78,4 \pm 3,5$
$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2\text{-C18}$	$107,0 \pm 1,7$
MnFe_2O_4	$29,5 \pm 1,0$
$\text{MnFe}_2\text{O}_4@\text{SiO}_2$	$63,9 \pm 1,3$
$\text{MnFe}_2\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-C18}$	$83,2 \pm 1,7$

Fonte: elaborada pela autora (2020).

Os valores de diâmetro apresentados na Tabela 7 são bastante diferentes dos diâmetros obtidos por TEM (Tabela 3) e do tamanho de cristalito (Tabela 5). Esse fato ocorre porque o diâmetro fornecido por DLS é considerado como o diâmetro da esfera que apresenta o mesmo coeficiente de difusão em um determinado meio viscoso que um conjunto de partículas que está espalhando a luz (LIM et al., 2013). Certa quantidade de solvente e íons contribuem para um diâmetro maior quando comparado com os valores obtidos por TEM e XRD.

O diâmetro obtido por TEM seria o “diâmetro verdadeiro” obtido de uma amostra estatisticamente pequena (LIM et al., 2013). Já a XRD fornece dados da interferência construtiva de raios X espalhados por planos periódicos da amostra (BUNACIU; UDRIȘTIOIU; ABOUL-ENEIN, 2015), ou seja, a porção amorfa da amostra não será considerada para cálculo do tamanho de cristalito.

É possível que haja certa aglomeração de partículas primárias das amostras. Kaasalainen et al. (2017) verificaram o tamanho de partículas de sílica por TEM e DLS. Os valores obtidos por DLS apresentaram certa superestimação quando comparados com os valores obtidos por TEM. Os autores indicaram que aglomeração de partículas primárias das amostras, independente do meio dispersivo, poderia estar ocorrendo.

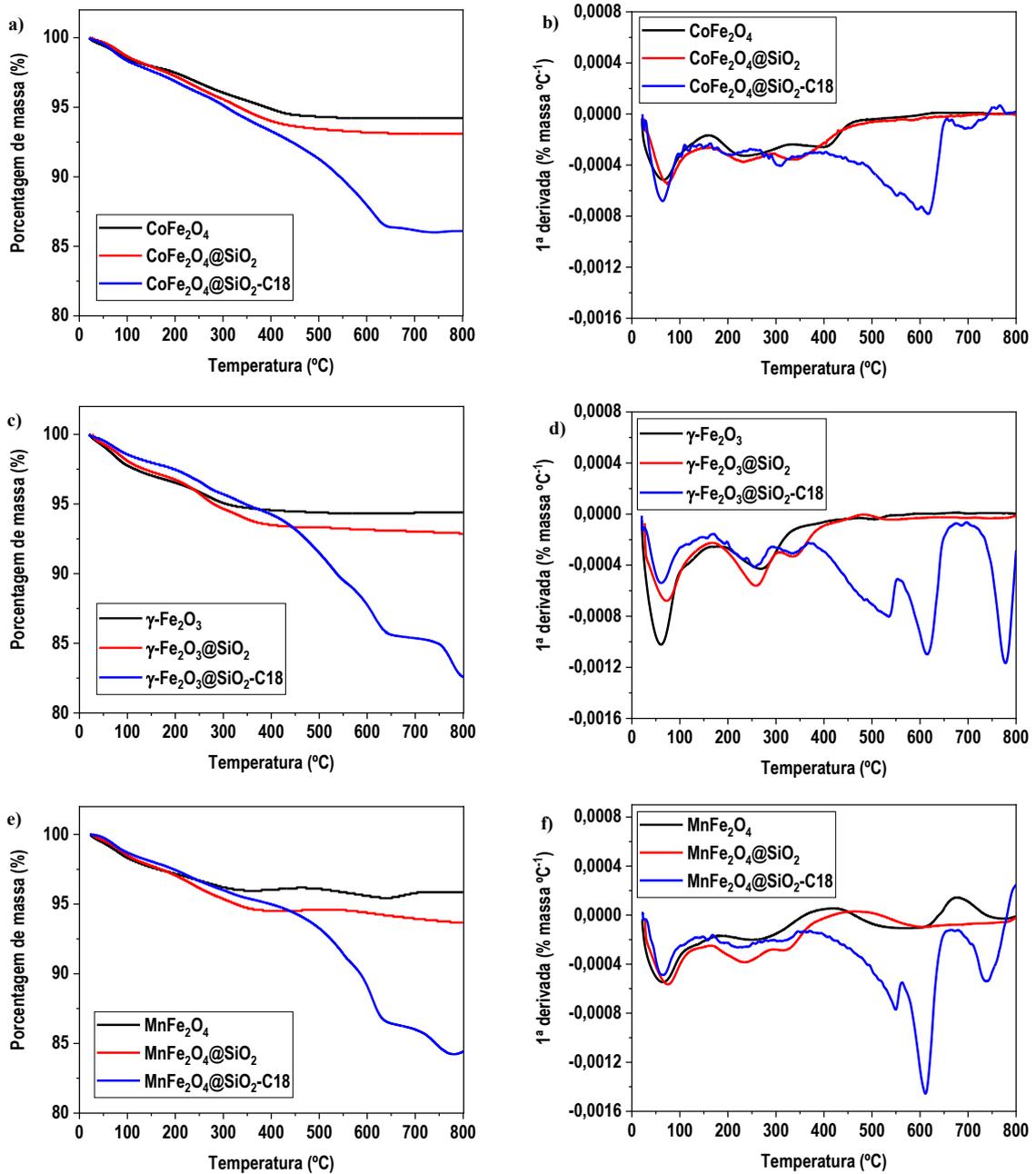
3.5 TERMOGRAVIMETRIA

A termogravimetria é uma técnica que pode fornecer uma aproximação quantitativa do teor de organosilano na superfície da sílica. As curvas termoanalíticas e as respectivas primeiras derivadas dessas curvas estão apresentadas na Figura 16.

Como CoFe_2O_4 , $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, MnFe_2O_4 e a camada de sílica apresentam elevada estabilidade térmica, a perda de massa para esses compostos é pequena. Na Figura 16, para CoFe_2O_4 , $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, MnFe_2O_4 , a primeira perda de massa (até aprox. 100 °C) refere-se à perda de água. Entre 140 a 270 °C, ocorre a perda de nitrato, possivelmente com saída de NO_2 . Depois, não há variação de massa significativa.

Para as NPCS NPM@SiO_2 (Figura 16) a primeira perda de massa (até aprox. 100 °C) refere-se à saída de etanol ou água adsorvida na superfície da sílica. A segunda perda (entre 200 e 400 °C) refere-se a perda de TEOS que pode ter permanecido na superfície da sílica devido à hidrólise incompleta, e também a saída de grupos residuais $-\text{OH}$ pode estar associada à perda de etanol do TEOS que não estava completamente hidrolisado (NASSOR et al., 2011).

Figura 16. Curvas termoanalíticas e primeira derivada para a,b) CoFe_2O_4 , $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{SiO}_2$ e $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-C18}$; c,d) $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2$ e $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2\text{-C18}$ e e,f) MnFe_2O_4 , $\text{MnFe}_2\text{O}_4@\text{SiO}_2$ e $\text{MnFe}_2\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-C18}$.



Fonte: elaborada pela autora (2020).

Na curva de termogravimetria das NPCS $\text{NPM}@\text{SiO}_2\text{-C18}$, o perfil de degradação é bastante diferente quando comparado às $\text{NPM}@\text{SiO}_2$. As etapas de perda de massa acima de 400 °C estão associadas à degradação da parte orgânica das NPCS. O percentual de massa perdida nesta etapa fornece a quantidade de grupo orgânico ligado à superfície de sílica. Esse recobrimento superficial pode indicar o número de camadas de organosilano (OTMS) que estão

presentes na superfície da NPCS NPM@SiO₂-C18. Cálculos semelhantes foram realizados por Medeiros et al. (2012).

A Tabela 8 apresenta os dados das curvas termoanalíticas que foram utilizados para os cálculos. As NPCS foram consideradas esféricas. A densidade das NPM puras (ρ em g cm⁻³) é 5,27 para CoFe₂O₄ (ADEELA et al., 2015), 4,87 para γ -Fe₂O₃ (TEJA; KOH, 2009) e 4,96 para MnFe₂O₄ (VILLARS; CENZUAL, 2012). N_A é constante de Avogadro (6,022 10²³ mol⁻¹). Uma molécula de *n*-octadecil ocupa 20 Å² (VIDON; LEBLANC, 1998) (A_{C18}).

A Equação 9 combina os dados da Tabela 8 e do parágrafo anterior, e expressa a porcentagem de área ocupada pelo grupo C18 em relação à área da NPCS NPM@SiO₂.

Tabela 8. Dados utilizados para cálculo da porcentagem de área ocupada.

Nanomaterial	Raio da NPM pura (nm) ^(a)	Espessura da casca de sílica (nm) ^(a)	% massa de <i>n</i> -octadecil (m _{C18}) ^(b)	% massa de SiO ₂ ^(b)	% massa de NPM (m _{MNP}) ^(b)
CoFe ₂ O ₄ @SiO ₂ -C18	6,4	2,3	10,79	1,06	88,15
γ -Fe ₂ O ₃ @SiO ₂ -C18	5,1	1,7	10,29	1,39	88,33
MnFe ₂ O ₄ @SiO ₂ -C18	7,6	1,9	9,41	2,21	88,39

^(a) Dos dados de TEM. ^(b) Dos dados de TGA.

Fonte: elaborada pela autora (2020).

$$\% = \frac{A_{C18} \left(\frac{m_{C18}}{M_{C18}} \right) N_A}{\left(\frac{m_{NP}}{\rho} \right) \left(\frac{4}{3} \pi r^3 \right) (4\pi(r+e)^2)} \cdot 100 \quad \text{Equação 9}$$

A massa de *n*-octadecil presente no nanomaterial é m_{C18} , a massa molar de *n*-octadecil é M_{C18} , e é a espessura da casca de sílica. O numerador fornece a área total ocupada pelo grupo *n*-octadecil. No primeiro parêntesis do denominador está a quantidade de NPM (dada em número de partículas). O segundo parêntesis do denominador fornece a área da NPM@SiO₂, considerando a contribuição da casca de sílica (obtida das imagens de TEM).

Com os cálculos realizados com a Equação 9, 35,4%, 25,0% e 39,1% da área das NPCS de CoFe₂O₄@SiO₂-C18, γ -Fe₂O₃@SiO₂-C18 e MnFe₂O₄@SiO₂-C18, respectivamente, estão ocupados com o grupo *n*-octadecil. Esses valores são uma aproximação, mas indicam que não há organosilano em multicamadas e que pode haver grupos silanol não substituídos na superfície.

3.6 ÁREA SUPERFICIAL ESPECÍFICA PELO MÉTODO BET

Um parâmetro importante a ser avaliado a respeito de materiais adsorventes é a área superficial específica. De um modo geral, existe relação direta entre a área superficial e a capacidade de adsorção: quanto maior a área superficial, maior a capacidade de adsorção do material (KOKATE; GARADKAR; GOLE, 2013). Para obtenção dos valores de área superficial para os nanomateriais sintetizados, foi empregada a técnica de adsorção e dessorção de nitrogênio. Os valores de área superficial dos nanomateriais sintetizados estão apresentados na Tabela 9.

Tabela 9. Área superficial específica pelo método BET dos nanomateriais sintetizados.

Nanomaterial	Área superficial ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)
CoFe₂O₄	85,68
CoFe₂O₄@SiO₂	55,36
CoFe₂O₄@SiO₂-C18	80,10
γ-Fe₂O₃	107,51
γ-Fe₂O₃@SiO₂	105,12
γ-Fe₂O₃@SiO₂-C18	59,89
MnFe₂O₄	93,67
MnFe₂O₄@SiO₂	72,91
MnFe₂O₄@SiO₂-C18	67,03

Fonte: Elaborada pela autora (2020).

A área superficial das nanopartículas magnéticas puras apresentou valores bem próximos e até superiores ao reportado na literatura para esses nanomateriais (ASADI et al., 2020; KALAM et al., 2018; RANI; RACHNA; SHANKER, 2020; SINGH YADAV et al., 2020). Após o crescimento da casca de sílica sobre os núcleos magnéticos, a área superficial reduziu para CoFe₂O₄@SiO₂, γ -Fe₂O₃@SiO₂ e MnFe₂O₄@SiO₂, quando comparado com as respectivas nanopartículas puras. O método de obtenção da casca de sílica influencia diretamente na porosidade do material de sílica obtido. Considerando o método de Stöber, o emprego de amônia como catalisador e ausência de moléculas como direcionador de estrutura da sílica (surfactantes), obtém-se estrutura não-porosa (CARDOSO et al., 2016), o que justifica os valores baixos de área superficial quando comparados com os valores de outros materiais de sílica mesoporosos, por exemplo, que são da ordem de $500 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (VO; PATRA; KIM, 2017).

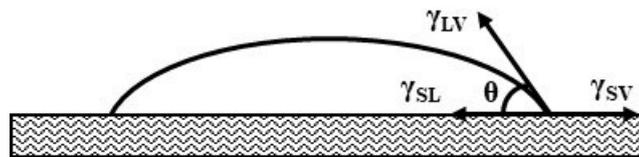
Exceto para CoFe₂O₄@SiO₂-C18, os outros dois nanomateriais hidrofóbicos também reduziram a área superficial após organofuncionalização da superfície da casca de sílica. Isso indica que é possível que tenha ocorrido certa agregação durante a etapa de síntese ou de preparo de amostra.

3.7 ÂNGULO DE CONTATO

As diferenças na molhabilidade de superfícies estão diretamente ligadas à energia interfacial do sistema: superfícies com baixa energia interfacial e que apresentam ângulo de contato maior do que 90° são hidrofóbicas. Por outro lado, quando o ângulo de contato é menor do que 90° , as superfícies são chamadas de hidrofílicas (ADAMSON; GAST, 1997). Essas observações são descritas pela Equação de Young (Equação 10), cujos termos estão indicados na Figura 17.

$$\cos\theta = \frac{(\gamma_{SV} - \gamma_{SL})}{\gamma_{LV}} \quad \text{Equação 10}$$

Figura 17. Energias interfaciais e ângulo de contato. γ_{SV} é a energia interfacial sólido-vapor, γ_{LV} é a energia interfacial líquido-vapor e γ_{SL} é a energia interfacial sólido-líquido.



Fonte: Elaborada pela autora (2020).

Considerando os nanomateriais NPM@SiO_2 e $\text{NPM@SiO}_2\text{-C18}$, esses podem ser considerados sistemas hidrofílicos e hidrofóbicos, respectivamente. Nesse sentido, as medidas de ângulo de contato da gota de água em superfícies prensadas dos pós dos nanomateriais fornecem indicações qualitativas que corroboram com a efetividade da organofuncionalização da superfície de sílica. Não foi possível realizar a medida do ângulo de contato das nanopartículas puras pois as superfícies prensadas dos pós ficaram quebradiças, impossibilitando a formação de uma superfície regular.

Na Tabela 10 estão apresentados os valores de ângulo de contato com água e as imagens das superfícies em contato com a gota. Como superfícies hidrofóbicas possuem ângulo de contato maior do que 90° , e assumindo que a etapa de preparo de amostra apresentaria mesmo efeito no ângulo de contato tanto para as superfícies funcionalizadas quanto para as não-funcionalizadas, no sentido de criação de microfissuras e rugosidades que pudessem alterar o valor do ângulo de contato, pode-se verificar que a organofuncionalização ocorreu nas amostras cuja superfície apresentou ângulo de contato maior do que 90° .

Tabela 10. Valores de ângulo de contato e imagens da gota de água sobre as superfícies prensadas das nanopartículas cobertas com sílica e organofuncionalizadas.

Nanomaterial	Ângulo de contato, θ (°)	Imagem da gota de água
CoFe₂O₄@SiO₂	29,9 ° ± 0,1	
CoFe₂O₄@SiO₂-C18	102,5 ° ± 0,1	
γ-Fe₂O₃@SiO₂	23,8 ° ± 0,2	
γ-Fe₂O₃@SiO₂-C18	90,0 ° ± 0,1	
MnFe₂O₄@SiO₂	22,1 ° ± 0,1	
MnFe₂O₄@SiO₂-C18	104,3 ° ± 0,1	

Fonte: Elaborada pela autora (2020).

É possível verificar na Tabela 10 que o ângulo de contato das amostras antes e depois de serem organofuncionalizadas é bastante diferente. Isso indica elevada alteração na molhabilidade dos nanomateriais. Após a reação com o organosilano OTMS, a superfície se tornou hidrofóbica. Ramezani et al. (2015) estudaram filmes de sílica com funcionalização hidrofóbica e reportaram valor de ângulo de contato de 57 ° para o filme de sílica não-modificada. Após funcionalização com feniltrietoxissilano e isooctiltrimetoxissilano, os filmes apresentaram caráter hidrofóbico e ângulos de contato de 102 ° e 140 °, respectivamente.

Considerando os dados da Tabela 10 e comparando com os valores reportados por Ramezani et al. (2015), a molhabilidade de NPM@SiO₂ é maior do que o filme de sílica não-funcionalizado, provavelmente devido às dimensões nanométricas das NPCCS. O ângulo de contato de NPM@SiO₂-C18 é menor do que o valor reportado para o filme de sílica funcionalizado com isooctiltrimetoxissilano, ou seja, as NPCCS são menos hidrofóbicas do que o filme modificado de sílica. Assim, o impedimento estérico do grupo *n*-octadecil durante a síntese pode estar favorecendo a permanência de grupos –OH de silanol não substituídos, o que afeta diretamente a hidrofobicidade do sistema.

3.8 POTENCIAL ZETA

Em sistemas coloidais, o potencial zeta (potencial ζ) é uma abreviação para potencial eletrocinético: trata-se do potencial elétrico entre a dupla camada elétrica de uma partícula dispersa e um ponto afastado da interface, normalmente determinado por anemometria de laser Doppler (ISAILOVIĆ et al., 2017). As dispersões com valores de potencial zeta maiores ou iguais a ± 30 mV são considerados estáveis (SHARMA et al., 2014).

Para as dispersões aquosas dos nanomateriais, o potencial zeta (Tabela 11) foi calculado pela Equação 11 (aproximação de Helmholtz-Smoluchowski):

$$\zeta = \frac{4\pi\mu\eta}{E\varepsilon} \quad \text{Equação 11}$$

Em que μ é a mobilidade eletroforética, E é o campo elétrico aplicado, η é a viscosidade do solvente e ε é a constante dielétrica do meio.

Tabela 11. Valores de potencial zeta (em pH 4,0 para as nanopartículas puras, em pH 6,0 para a nanopartículas recobertas).

Nanomaterial	Potencial zeta (mV)
CoFe₂O₄	+40,9 ± 2,3
CoFe₂O₄@SiO₂	-30,1 ± 0,9
CoFe₂O₄@SiO₂-C18	-30,7 ± 0,2
γ-Fe₂O₃	+42,0 ± 1,2
γ-Fe₂O₃@SiO₂	-22,1 ± 0,7
γ-Fe₂O₃@SiO₂-C18	-22,9 ± 0,9
MnFe₂O₄	+33,1 ± 0,7
MnFe₂O₄@SiO₂	-33,7 ± 1,2
MnFe₂O₄@SiO₂-C18	-23,9 ± 0,4

Fonte: Elaborada pela autora (2020).

As suspensões das nanopartículas puras apresentam boa estabilidade física, uma vez que os valores de potencial zeta são maiores do que +30,0 mV. Como as nanopartículas são preparadas em meio ácido (ácido nítrico), o valor positivo de potencial zeta é explicado pela protonação dos sítios superficiais (TOURINHO et al., 2002).

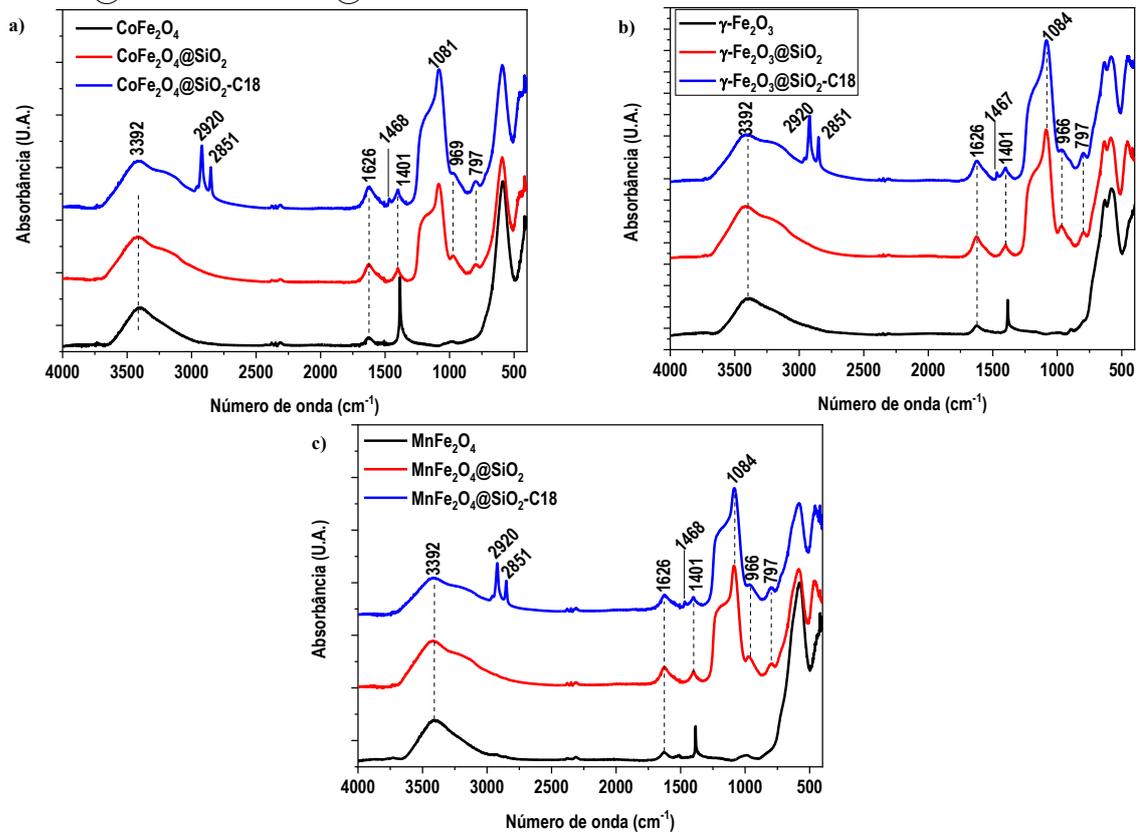
Após a hidrólise e condensação do TEOS na superfície das nanopartículas magnéticas, a casca amorfa de sílica, em pH 6,0, apresenta grupos silanol desprotonados, o que fornece um sistema negativamente carregado, com o potencial zeta negativo.

Corroborando com os dados de ângulo de contato, o valor negativo de potencial zeta das dispersões dos nanomateriais hidrofóbicos indica que há presença de grupos silanol desprotonados na superfície da sílica funcionalizada.

3.9 ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER

Os espectros de infravermelho (Figura 18) fornecem informações importantes acerca da presença ou ausência de grupos funcionais (ativos) de interesse nas nanopartículas magnéticas, nas nanopartículas *core-shell* com sílica e também organofuncionalizadas. Esperam-se sinais específicos relacionados aos estiramentos do grupo siloxano (Si-O-Si) e silanol (Si-OH).

Figura 18. Espectros na região do infravermelho a) CoFe_2O_4 , $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{SiO}_2$ e $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-C18}$; b) $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2$ e $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2\text{-C18}$ e c) MnFe_2O_4 , $\text{MnFe}_2\text{O}_4@\text{SiO}_2$ e $\text{MnFe}_2\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-C18}$.



Fonte: Elaborada pela autora (2020).

Entre 1000 e 100 cm^{-1} , as bandas de infravermelho em sólidos são normalmente assinaladas às vibrações de íons na estrutura cristalina. As bandas próximas de 400 e 600 cm^{-1} indicam a interação cátion-ânion nos sítios octaédricos e tetraédricos, respectivamente (CHAMRITSKI; BURNS, 2005; WALDRON, 1955). Essas bandas estão presentes nos espectros apresentados na Figura 18 e são características das estruturas em espinélio, especialmente ferritas (JACOB et al., 2011). A Tabela 12 apresenta os valores experimentais referentes a esses estiramentos específicos.

Tabela 12. Bandas referentes aos estiramentos das ligações metal-oxigênio.

	Número de onda (cm^{-1})	
	Ligação metal-oxigênio (sítio tetraédrico)	Ligação metal-oxigênio (sítio octaédrico)
$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	578	420
MnFe_2O_4	577	418
CoFe_2O_4	588	418

Fonte: Elaborada pela autora (2020).

As bandas próximas de 3400 e em 1626 cm^{-1} para todas as amostras foram assinaladas como deformação axial da ligação O-H e deformação angular de H-O-H para água livre ou absorvida (SAFI et al., 2016). A banda próxima de 1378 cm^{-1} é referente à deformação axial assimétrica de $-\text{NO}$, o que indica a presença de nitrato residual (JACOB et al., 2011) da etapa de passivação da superfície das nanopartículas puras.

Na Tabela 13 encontram-se as atribuições dos sinais verificados para as NPCCS.

Tabela 13. Atribuições dos sinais de FTIR verificados para as NPCCS.

Atribuições	CoFe_2O_4 @SiO ₂	CoFe_2O_4 @SiO ₂ -C18	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ @SiO ₂	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ @SiO ₂ -C18	MnFe_2O_4 @SiO ₂	MnFe_2O_4 @SiO ₂ -C18
Deformação axial da ligação O-H em silanol	~ 3200	~ 3200	~ 3200	~ 3200	~ 3200	~ 3200
Deformação axial da ligação O-H em água	3392	3392	3392	3392	3392	3392
Deformação axial da ligação C-H de C sp ³	--	2920 2851	--	2920 2851	--	2920 2851
Deformação axial assimétrica de C-H terminal em cadeia alifática	--	1468	--	1467	--	1468
Deformação axial da ligação Si-O-Si em siloxano	1081	1081	1084	1084	1084	1084
Deformação axial de Si-O-H	969	969	966	966	966	966
Vibração de anel em SiO ₄	797	797	797	797	797	797
Deformação angular de H-O-H	1626	1626	1626	1626	1626	1626

Fonte: Elaborada pela autora (2020).

As pontes siloxano (Si-O-Si) tem sinal característico para deformação antissimétrica próximo de 1100 cm^{-1} (IQBAL et al., 2016). Silanol apresenta sinal perto de 960 cm^{-1} pela deformação de Si-O-H, e a vibração do anel de SiO_4 apresenta próximo de 800 cm^{-1} . Zhu et al. (2013) e Fan et al. (2017) reportaram que os sinais característicos para indicar a organofuncionalização com OTMS são dois sinais entre 2900 e 3000 cm^{-1} . De acordo com a Figura 18, pode-se verificar que esses sinais estão presentes.

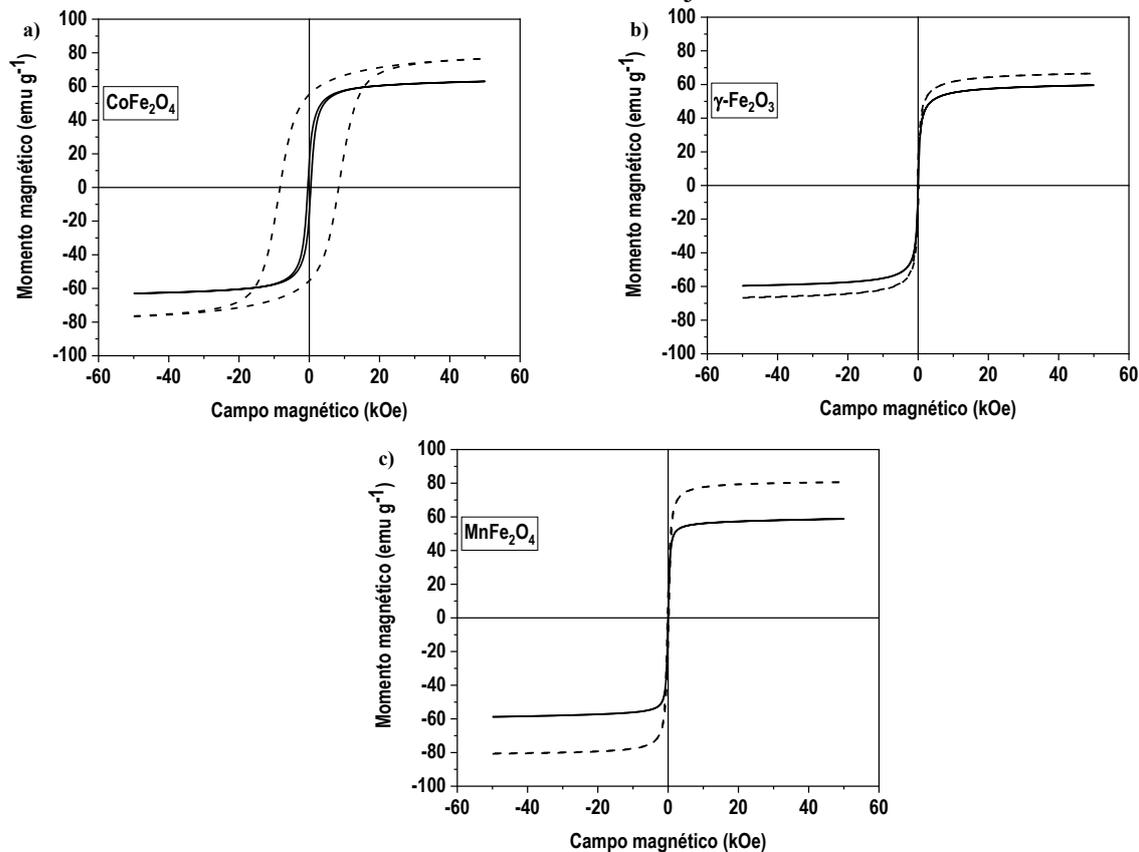
O sinal próximo de 970 cm^{-1} nos espectros dos nanomateriais hidrofóbicos indica a presença de grupos silanol não substituídos na superfície da sílica, mesmo após etapa de funcionalização com OTMS. Esse dado corrobora com o observado nas medidas de ângulo de contato e de potencial zeta. Apesar disso, há presença dos sinais característicos da funcionalização orgânica na superfície da camada de sílica, o que confirma a funcionalização e corrobora com os dados de TGA, que mostram que não há recobrimento completo da superfície de sílica pelo grupo *n*-octadecil. Ou seja, há presença de Si-OH e -O-Si-C18 na superfície dos nanomateriais.

3.10 PROPRIEDADES MAGNÉTICAS

As curvas de magnetização em função do campo aplicado, obtidas a 10 K e 300 K, para as nanopartículas puras estão apresentadas na Figura 19.

Um comportamento superparamagnético em temperatura ambiente pode ser observado (Figura 19(b,c)) para as nanopartículas puras de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ e MnFe_2O_4 . Para esses materiais, as curvas de histerese apresentam remanência (M_r) e coercividade (H_C) com valor muito pequeno, que pode ser devido a acoplamento magnético entre as nanopartículas e/ou ao limite de acurácia do equipamento. Entretanto, para as nanopartículas puras de CoFe_2O_4 , a curva de histerese na Figura 19(a) apresenta remanência de $14,9\text{ emu g}^{-1}$ e coercividade de 417 Oe . Esses resultados sugerem que as nanopartículas de CoFe_2O_4 não possuem comportamento superparamagnético.

Figura 19. Curvas de magnetização em função do campo para a) CoFe_2O_4 , b) $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ e c) MnFe_2O_4 . Linha contínua: dados a 300 K. Linha tracejada: dados a 10 K.

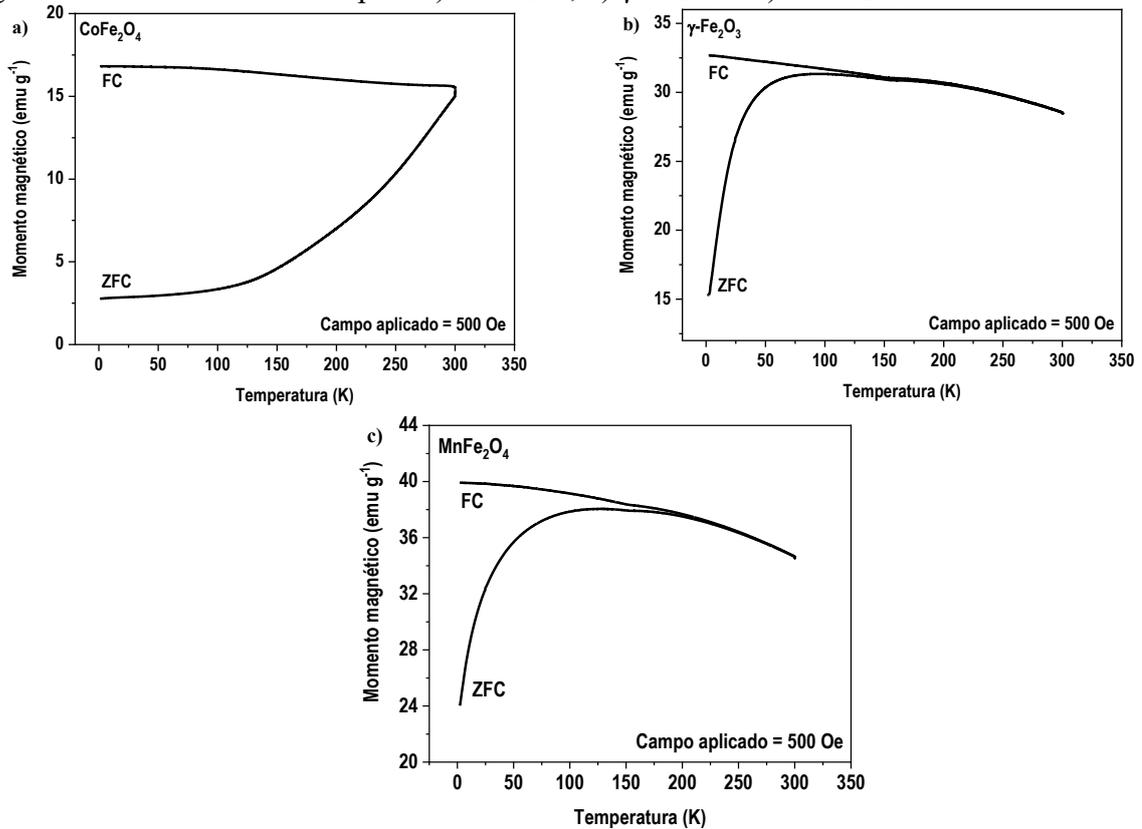


Fonte: Elaborada pela autora (2020).

Considerando as curvas de magnetização da Figura 19, a 10 K, histerese é observada para todas as amostras no regime abaixo da temperatura de bloqueio. Assim, em temperatura ambiente somente CoFe_2O_4 permanece bloqueada. As curvas na Figura 19 confirmam o comportamento superparamagnético para $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ e MnFe_2O_4 : com campo magnético igual a zero, a magnetização é bem próxima de zero. Esse comportamento é coerente com materiais com baixa coercividade, ou seja, ferritas macias. Já CoFe_2O_4 apresenta histerese acentuada em temperaturas baixas, e observa-se que a histerese estreita à medida que a temperatura é elevada. Esse comportamento é associado a materiais com alta coercividade, ou seja, ferritas duras.

As curvas FC-ZFC apresentadas na Figura 20 mostram a temperatura de bloqueio (T_B) para as nanopartículas puras. Para $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ e MnFe_2O_4 , os valores de T_B estão próximos a 150 K e 175 K, respectivamente. O valor de T_B para CoFe_2O_4 está acima de 300 K. Esse dado corrobora com o fato de que nanopartículas de CoFe_2O_4 maiores do que 10 nm estão bloqueadas em temperatura ambiente (BIBANI et al., 2019).

Figura 20. Curvas de FC-ZFC para a) CoFe_2O_4 , b) $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ e c) MnFe_2O_4 .



Fonte: Elaborada pela autora (2020).

Os dados da medida de magnetização em função da temperatura (FC/ZFC) (Figura 20) indicam que para $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ e MnFe_2O_4 , para as medidas realizadas com resfriamento sem campo magnético (ZFC), à medida que a temperatura aumenta, a energia térmica perturba o sistema e mais momentos magnéticos alcançam energia suficiente para se alinharem na direção do campo magnético externo. Nesse intervalo, o valor da magnetização aumenta até o número de momentos magnéticos desbloqueados chegar ao máximo em T_B . Acima desta temperatura de bloqueio, a energia térmica é forte o suficiente para tornar os momentos magnéticos aleatórios, o que causa decréscimo na magnetização.

Já para CoFe_2O_4 , T_B está acima da temperatura ambiente, ponto em que a energia térmica ainda não tem magnitude suficiente para tornar os momentos magnéticos aleatórios e reduzir a magnetização. Ou seja, devido à sua alta anisotropia magnética, apresenta coercividade em temperatura ambiente. Sun et al. (2004) verificaram o mesmo comportamento para CoFe_2O_4 com 14 nm sintetizadas por método solvotérmico.

A 300 K, as nanopartículas de CoFe_2O_4 apresentaram M_S de 63,07 emu g⁻¹ (d_{XRD} 13,7 nm), valor próximo ao obtido por Stein et al. (2018), de 66 emu g⁻¹ (d_{XRD} 7,4 nm). Por outro

lado, Arévalo-Cid et al. (2018) reportaram M_S próximo a 40 emu g^{-1} para nanopartículas de CoFe_2O_4 com diâmetro de 13 nm.

O valor de M_S para $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ a 300 K ($59,57 \text{ emu g}^{-1}$ com d_{XRD} 9,5 nm) é próximo ao valor reportado por Guivar et al. (2014) e Múzquiz-Ramos et al. (2015), que também sintetizaram $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ por coprecipitação com d_{XRD} 6,4 nm e M_S de 60 emu g^{-1} (GUIVAR et al., 2014), e d_{XRD} 10,1 nm e M_S $63,4 \text{ emu g}^{-1}$ (MÚZQUIZ-RAMOS et al., 2015). Entretanto, Smolkova et al. (2015) obtiveram M_S próximo a 48 emu g^{-1} para nanopartículas de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ com diâmetro de 12 nm, mesmo sujeitas a tratamento térmico a $300 \text{ }^\circ\text{C}$ por 6 h.

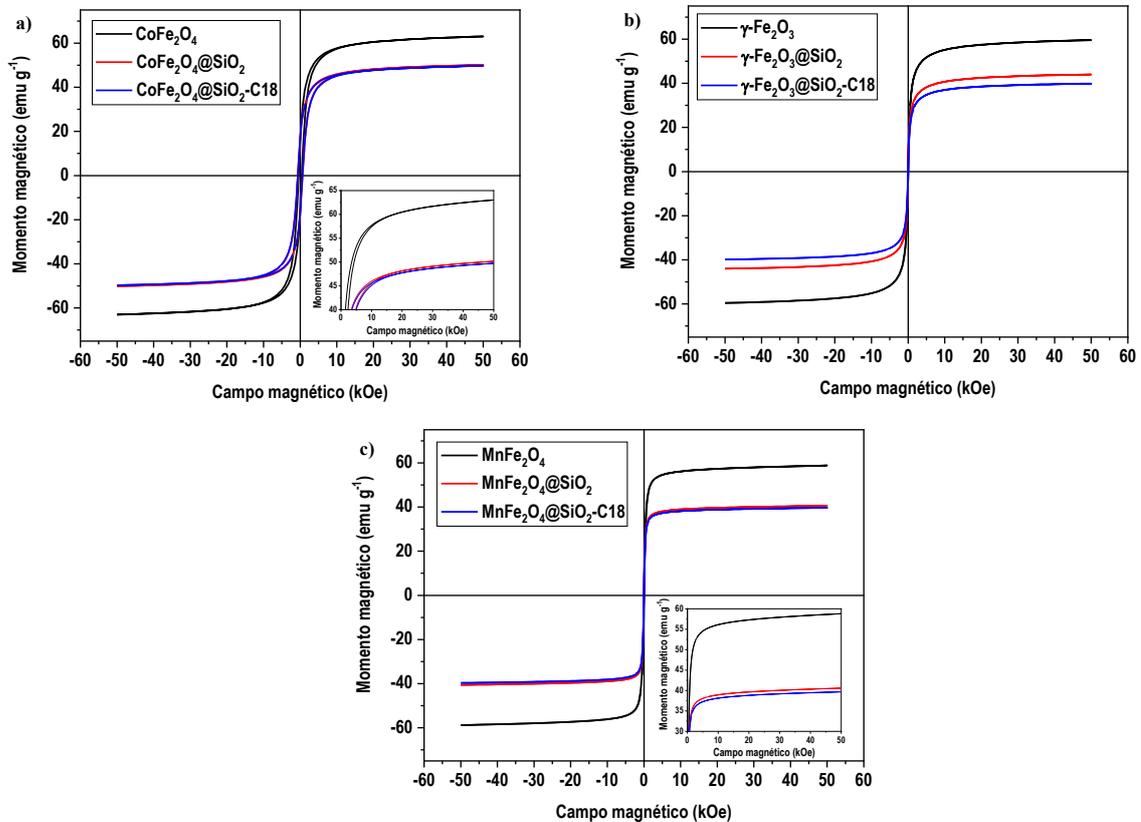
Para as nanopartículas de MnFe_2O_4 a 300 K, o valor obtido de M_S de $58,77 \text{ emu g}^{-1}$ (d_{XRD} 15 nm) é levemente menor do que o valor obtido por Yazdi et al. (2019), que reportaram M_S próximo a 64 emu g^{-1} para nanopartículas de MnFe_2O_4 com diâmetro próximo de $\sim 12 \text{ nm}$. Entretanto, o valor obtido para M_S de MnFe_2O_4 no presente trabalho é maior do que o reportado por Malakootikhah et al. (2018) (M_S de $28,2 \text{ emu g}^{-1}$) com diâmetro próximo de 10 nm.

O valor de M_S para esses materiais na forma massiva (*bulk*) são 74 emu g^{-1} para $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (LEMINE et al., 2014) e 80 emu g^{-1} para CoFe_2O_4 e MnFe_2O_4 (GOPALAN et al., 2009; LIMAYE et al., 2009; RAFIQUE et al., 2013). Os melhores resultados para M_S são aqueles que se aproximam dos valores de M_S para o material na forma massiva. Desta maneira, é esperado que o valor de M_S para as nanopartículas seja inferior ao valor de M_S do material na forma massiva, devido à elevada fração de átomos na superfície, falhas estruturais e/ou baixa cristalinidade (CHIU et al., 2008; MAAZ et al., 2007; RAO et al., 2015). Assim, os valores de M_S para as nanopartículas puras estão coerentes com a dependência de tamanho que a magnetização de saturação possui, uma vez que quanto menor é o tamanho da nanopartícula, menor é o valor de M_S (CHEN et al., 1996; MOEINZADEH; JABBARI, 2014).

Os resultados da XRD mostram que as nanopartículas puras possuem algum defeito estrutural que pode contribuir para a redução do valor de M_S . Mesmo assim, os valores de M_S e as propriedades magnéticas dos materiais continuam significativas para a aplicação proposta.

Após o crescimento da camada de sílica nos núcleos magnéticos e posterior organofuncionalização, o valor da magnetização de saturação decresceu, como apresentado nas curvas de magnetização em função do campo aplicado, a 300 K, para as nanopartículas puras e para os análogos recobertos com sílica e organofuncionalizados (Figura 21).

Figura 21. Curvas de magnetização em função do campo aplicado (curvas de histerese M-H) a 300 K para a) CoFe_2O_4 , $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{SiO}_2$ e $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-C18}$; b) $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2$ e $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2\text{-C18}$ e c) MnFe_2O_4 , $\text{MnFe}_2\text{O}_4@\text{SiO}_2$ e $\text{MnFe}_2\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-C18}$.



Fonte: Elaborada pela autora (2020).

A redução do valor de M_s , quando comparada a nanopartícula pura com a respectiva NPCS, pode ser atribuída, em parte, à uma pequena combinação do efeito de superfície que desestabiliza o arranjo de spin colinear e produz diversas estruturas de spin inclinadas e aleatórias na superfície (RAO et al., 2015), porém devido ao tamanho das NPM, esse efeito não é majoritário; e/ou simplesmente porque material não-magnético foi incorporado na amostra, que forneceu o conteúdo magnético (TENÓRIO-NETO et al., 2015), conforme Equação 12.

$$\text{Conteúdo magnético (\%)} = \left(\frac{M_s}{M_{s0}} \right) 100 \quad \text{Equação 12}$$

Em que M_s é a magnetização de saturação para a NPCS e M_{s0} é a magnetização de saturação para a nanopartícula pura. A Tabela 14 apresenta os valores de conteúdo magnético a 300 K para cada nanomaterial preparado.

Tabela 14. Conteúdo magnético dos nanomateriais sintetizados.

Nanomaterial	Conteúdo magnético (%) a 300 K
CoFe₂O₄@SiO₂	79,5
CoFe₂O₄@SiO₂-C18	78,8
γ-Fe₂O₃@SiO₂	73,8
γ-Fe₂O₃@SiO₂-C18	66,9
MnFe₂O₄@SiO₂	69,0
MnFe₂O₄@SiO₂-C18	61,0

Fonte: Elaborada pela autora (2020).

O nanomaterial CoFe₂O₄@SiO₂-C18 apresentou o maior conteúdo magnético quando comparado aos outros nanomateriais hidrofóbicos. Esse dado indica que, considerando uma mesma massa dos 3 nanomateriais hidrofóbicos, CoFe₂O₄@SiO₂-C18 apresentaria maior resposta ao campo magnético, por conter maior teor de material magnético frente ao não-magnético. Para aplicação em MSPE, a facilidade de remoção magnética é ideal, uma vez que esse fato torna o processo mais rápido e eficiente.

Os três nanomateriais hidrofóbicos (CoFe₂O₄@SiO₂-C18, γ-Fe₂O₃@SiO₂-C18 e MnFe₂O₄@SiO₂-C18) apresentaram valor de M_S superior a 39 emu g⁻¹ a 300 K. Para comparação, Yamini et al. (2015) estudou nanomateriais magnéticos de sílica modificada para extrair plastificantes de amostras de água, usando nanopartículas de Fe₃O₄ como centro magnético. O nanomaterial preparado pelos autores apresentou M_S de 21 emu g⁻¹ e os autores indicaram que esse valor é favorável, que o material pode ser disperso na amostra de água e convenientemente retirado usando um ímã externo.

No APÊNDICE A – Propriedades magnéticas dos nanomateriais estão apresentadas as curvas de magnetização em função do campo aplicado em todas as temperaturas avaliadas (Figura A), bem como a Tabela A com todos os dados de propriedades magnéticas obtidos destas curvas.

4 CONCLUSÕES PARCIAIS

No Capítulo I foram reportadas a preparação e caracterização de nanopartículas *core-shell* hidrofóbicas para aplicação em pré-concentração de contaminantes emergentes. As nanopartículas sintetizadas consistem em dois diferentes materiais: os núcleos magnéticos são baseados em ferritas e maghemita (CoFe_2O_4 , $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ e MnFe_2O_4) e a casca é composta de sílica com espessura controlada, com modificação superficial hidrofóbica (grupo *n*-octadecil).

Os núcleos magnéticos foram sintetizados por coprecipitação. As técnicas de caracterização mostraram que foram obtidos ferrofluidos estáveis compostos por partículas aproximadamente esféricas, positivamente carregadas, com diâmetros inferiores a 13 nm. Os sinais de estruturas em espinélio foram obtidos por XRD e FTIR para os três núcleos sintetizados. O refinamento de Rietveld sugeriu crescimento de grão com defeitos estruturais e/ou falhas no empacotamento da rede cristalina.

Para as nanopartículas de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ e MnFe_2O_4 foi verificado o comportamento superparamagnético em temperatura ambiente, uma vez que os valores de magnetização remanente e campo coercivo foram praticamente desprezíveis. Já para as nanopartículas de CoFe_2O_4 , foram verificados valores significativos de magnetização remanente e campo coercivo em temperatura ambiente, o que indica que esse material se encontra bloqueado e apresenta comportamento ferrimagnético. Para os três núcleos magnéticos, a magnetização de saturação foi próxima aos valores reportados para partículas de tamanho semelhante, sintetizadas por coprecipitação.

A literatura reporta a síntese de camada de sílica sobre núcleos magnéticos e posterior organofuncionalização em duas etapas, que demandam sistema reacional totalmente diferente: a etapa de hidrólise e condensação do TEOS é realizada em condições de Stöber, com catálise básica; a etapa de hidrólise e condensação do OTMS é realizada em hexano ou tolueno, sob refluxo. No presente trabalho, a etapa de crescimento da camada de sílica sobre os núcleos magnéticos e organofuncionalização com o grupo *n*-octadecil foi realizada em meio reacional *one-pot*, em condições de Stöber, sem aquecimento. O método proposto diminui a chance de contaminação do produto final e uso de solventes perigosos em síntese.

As nanopartículas de núcleo magnético encapsado com sílica superficialmente modificada apresentaram os sinais de estrutura em espinélio por XRD. Desta forma, alteração da estrutura cristalina do núcleo magnético está ausente após a reação de hidrólise e condensação do TEOS sobre o núcleo magnético, bem como após a reação de

organofuncionalização. A espessura da casca de sílica em todos os nanomateriais foi de aproximadamente 2 nm, o que favoreceu a formação de nanomateriais com elevado conteúdo magnético.

Não houve substituição total das hidroxilas dos grupos silanol presentes na superfície de sílica, confirmado pelo valor negativo de potencial zeta tanto da amostra funcionalizada como da não-funcionalizada, presença de sinal específico na faixa do infravermelho, e baixa hidrofobicidade das superfícies prensadas do nanomaterial hidrofóbico. A organofuncionalização da superfície de sílica foi verificada pela presença de bandas específicas na faixa do infravermelho, bem como com a temperatura elevada de degradação da porção orgânica ligada à superfície de sílica, verificada por termogravimetria.

CAPÍTULO II

Determinação das melhores condições experimentais para extração em fase sólida magnética de contaminantes emergentes

1 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

1.1 CONTAMINANTES EMERGENTES

A qualidade da água é tradicionalmente monitorada pela quantidade de nutrientes, contaminantes microbiológicos, metais pesados e poluentes prioritários (VARGAS-BERRONES et al., 2020). Entretanto, recentemente uma nova classe de poluentes tem gerado preocupação e demandado novos procedimentos para controle. Como brevemente abordado na Introdução desse estudo, os contaminantes emergentes (CEs) podem ser definidos, segundo Farré et al. (2008), como compostos que não são atualmente regulamentados por legislação da qualidade da água, ainda não foram estudados e são apontados como potenciais ameaças ao ecossistema e a saúde e segurança humana. Conforme apresentado no ANEXO A, há uma classe variada de compostos que são CEs, tais como medicamentos, drogas de abuso, produtos de higiene pessoal, esteroides e hormônios, surfactantes, compostos perfluorados, retardantes de chama, aditivos e agentes industriais, aditivos de gasolina, nanomateriais, 1,4-dioxano e subprodutos da desinfecção de piscinas.

Os CEs também podem ser entendidos como compostos oriundos da atividade antropogênica, que causam preocupação ambiental, e que podem ser encontrados em diferentes níveis de concentração em diversas matrizes ambientais, tais como sedimentos, água e organismos aquáticos. São compostos que podem ser bioacumulados¹ e biomagnificados², colocando em risco os organismos aquáticos e os seres humanos (ÁLVAREZ-RUIZ; PICÓ, 2020). O conceito “emergente” está associado a três interpretações, de acordo com Sauv e & Desrosiers (2014): compostos ou moléculas que foram reportados apenas recentemente na literatura científica; compostos já reportados, mas cujas questões associadas a contaminação ambiental ainda não foram totalmente elucidadas; e a questões ambientais e humanas sobre os efeitos de contaminantes já bem reportados, porém com informações recentes que fazem avançar a compreensão sobre os seus efeitos   saúde e ao meio ambiente.

Os CEs podem agir no sistema endócrino dos seres vivos e possuir a  o desreguladora endócrina. Os compostos desreguladores endócrinos (*endocrine-disrupting chemicals* EDC's) são uma variedade de moléculas que interferem no funcionamento e manutenção de diversos

¹ Bioacumulação é a entrada de uma substância química e sua concentração no organismo. Ele ocorre devido ao contato, respiração e ingestão (ALEXANDER, 1999).

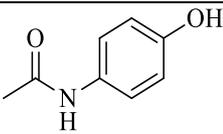
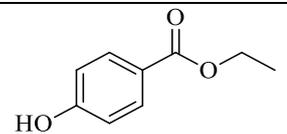
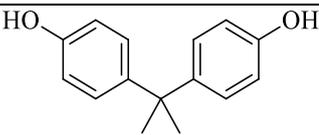
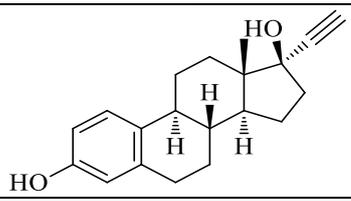
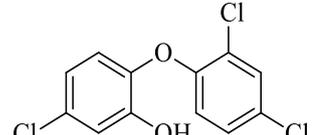
² Biomagnificação ocorre quando há a passagem da substância química para níveis tr ficos mais elevados. Em predadores, a concentração destas substâncias excede o valor esperado onde existe um equilíbrio entre o organismo e o seu ambiente (ALEXANDER, 1999).

hormônios. O monitoramento desses compostos é de extrema importância já que foi demonstrado que a exposição a EDC's está relacionada a problemas como infertilidade, tumores e feminização em organismos aquáticos (BEVER et al., 2018; RICHMOND et al., 2017).

A remoção de contaminantes orgânicos de águas residuais ganhou uma significativa atenção nas últimas décadas. Encontrados em uma gama de produtos esses contaminantes causam preocupação devido a sua persistência, toxicidade e a contínua liberação no ambiente. Esses fatores os tornam uma classe de substâncias onipresentes que pode ser detectada em todos os tipos de ambientes aquáticos (OLIVER et al., 2020).

No presente estudo será dada atenção aos CEs paracetamol (PCM), etilparabeno (EP), bisfenol-A (BPA), 17 α -etinilestradiol (EE2) e triclosan (TCS), que pertencem aos CEs presentes em produtos de higiene pessoal, farmacêuticos e de origem industrial. Na Tabela 15 estão apresentadas algumas propriedades químicas desses CEs.

Tabela 15. Propriedades químicas dos contaminantes emergentes avaliados.

Contaminante	Estrutura	log <i>P</i>	p <i>K</i> _a
Paracetamol (PCM)		0,34 ^(a)	9,7 ^(a)
Etilparabeno (EP)		1,8 ^(b)	8,3 ^(c)
Bisfenol-A (BPA)		3,2 ^(d)	9,8 ^(e) 10,4 ^(e)
17 α -etinilestradiol (EE2)		4,1 ^(d)	10,2 ^(d)
Triclosan (TCS)		4,8 ^(f)	7,9 ^(c)

^(a) HANSEN; PEDERSEN-BJERGAARD; RASMUSSEN, 2011; ^(b) TERASAKI; MAKINO; TATARAZAKO, 2009; ^(c) WATSON, 2011; ^(d) KIM et al., 2009; ^(e) REGUEIRO; BREIDBACH; WENZL, 2015; ^(f) BELL et al., 2019.

Fonte: elaborada pela autora (2020).

Os CEs que compõem a Tabela 15 apresentam uma faixa ampla de $\log P^3$ e atraem interesse para avaliar o efeito da polaridade dos compostos no processo de extração de amostras de águas naturais.

A legislação que regulamenta a presença e manejo de CEs no meio ambiente ainda é insuficiente (VAZ, 2018). Vargas-Berrones et al. (2020) apontam que as pesquisas acerca de CEs são recentes e que nos últimos 10 anos, os níveis de concentração dos CEs aumentaram significativamente. Esse cenário desfavorável coloca em risco as matrizes ambientais, entretanto o ambiente aquático é o mais ameaçado, uma vez que é esse meio que sustenta a biodiversidade. A falta de regulamentação na América Latina abre precedente para o descarte inadequado de CEs, o que consiste em um risco significativo para o meio ambiente e para a saúde pública.

1.1.1 Paracetamol

Um dos medicamentos analgésicos mais usados em todo o mundo é o paracetamol (acetaminofeno). O mecanismo de ação é complexo e é excretado principalmente de forma conjugada no ambiente. No processo de tratamento de água, a reação de conjugação é degradada o que leva a formação do composto original. Apesar da alta eficiência de remoção, esse composto ainda é detectado em efluentes na faixa de ppm (GUILOSKI et al., 2017).

O paracetamol é atualmente recomendado como medicamento farmacológico de primeira linha. O uso terapêutico se dá por uma variedade de diretrizes internacionais para dores agudas e crônicas. Nos últimos anos, o uso exacerbado tem causado preocupação, principalmente devido à contaminação de efluentes pelo paracetamol e os derivados do mesmo que são produzidos durante o tratamento da água. Durante a desinfecção com hipoclorito, o paracetamol pode reagir e formar compostos altamente tóxicos como a 1,4-benzoquinona e N-acetil-p-benzoquinona imina (NAPQI). Além disso, em altas doses, o fármaco gera o metabólito NAPQI no próprio organismo que além de tóxico pode causar problemas no desenvolvimento de fetos e recém-nascidos (ROBERTS et al., 2016).

³ O coeficiente de partição octanol-água (P) é definido como a razão da concentração de equilíbrio de uma substância em equilíbrio na fase rica em octanol em relação à concentração de equilíbrio na fase rica em água, no limite em que a concentração tende a zero. P tende a um valor grande para compostos com estruturas apolares, e tende a um valor pequeno para compostos com grupos altamente polares. Esse coeficiente é mais comumente expresso na forma logarítmica ($\log P$), e fornece uma medida numérica do caráter lipofílico ou hidrofílico de uma substância (LIDE, 2005). Em geral, $\log P > 5$ indica soluto muito apolar (DAVID; OCHIAI; SANDRA, 2019).

O paracetamol é comumente encontrado em efluentes. Assim, é interessante avaliar os potenciais efeitos causados por essa substância no meio ambiente. Em estudos desenvolvidos por Ramos et al. (2014) foram descritas alterações no desenvolvimento de peixes devido a exposição aguda e crônica do paracetamol. Relata-se que durante o tratamento terapêutico mais de 60% do medicamento é excretado pelo corpo humano. Devido a seu grande uso e a bioacumulação, o fármaco é encontrado constantemente em matrizes ambientais como corpos de água e solo. Por causa da produção de agentes tóxicos, a degradação do paracetamol no meio ambiente é preocupante. Relata-se os efeitos mutagênicos nas células humanas causando câncer (ZUR et al., 2018). Nesse aspecto, o paracetamol é considerado um contaminante emergente que exige o tratamento, principalmente de efluentes, de forma ativa.

A literatura já abrange diversas tecnologias no tratamento de água, como eletrodialise, osmose reversa e adsorção. Entre as técnicas amplamente empregadas, a adsorção se sobressai devido a eficiência e ao baixo custo e consumo de energia. Além disso, ao contrário da maioria das técnicas, a adsorção é incapaz de degradar o contaminante, evitando gerar espécies ainda mais tóxicas (SPESSATO et al., 2019).

1.1.2 Etilparabeno

Os parabenos são ésteres que possuem características antimicrobianas e antifúngicas. Utilizado como conservante em uma gama de produtos (cosméticos, alimentos e medicamentos). O uso do etilparabeno dá-se pela sua eficácia em uma ampla faixa de pH. Devido ao uso intensivo, tornou-se um problema ambiental e é um dos poluentes emergentes com maior presença em águas residuais, aquíferos e lagos, causando preocupação ambiental crescente nos últimos vinte anos (ROMERO-NIETO et al., 2019).

Estudos mostram que parabenos interferem nas atividades do sistema imunológico e endócrino (KOHLI; GUPTA; CHAKRABORTY, 2020). O trabalho desenvolvido por Oishi (2002) reporta a diminuição nos níveis de testosterona de ratos na presença de parabenos. Devido aos efeitos causados ao sistema endócrino pelos parabenos, essas substâncias foram restritas na União Européia.

Os parabenos são constantemente quantificados na faixa de ng L^{-1} em amostras de água tanto de rios quanto residuais e urbanas. Dentre os diversos parabenos, o etilparabeno é o que geralmente apresenta maior concentração (KOHLI; GUPTA; CHAKRABORTY, 2020). Alguns processos envolvendo a degradação de parabenos foram amplamente estudados. Por

exemplo, no estudo reportado por Petala et al. (2015) foi apresentada a degradação do etilparabeno através da radiação solar simulada na presença de TiO_2 dopado. Esse estudo mostrou que a fonte de radiação utilizada é 30 vezes mais eficaz que a luz visível. Métodos como esse, além da ozonização são algumas das opções para a remoção de parabenos. Entretanto, esses métodos têm por principal desvantagem a geração de subprodutos mais tóxicos nas águas residuais. Nesse aspecto, a adsorção se torna uma alternativa viável para a remoção desse contaminante (KOHLI; GUPTA; CHAKRABORTY, 2020; PETALA et al., 2015).

1.1.3 Bisfenol-A

A maioria dos CEs são substâncias químicas amplamente produzidas e, destas, o bisfenol A (BPA) é um dos mais consumidos com uma produção que gera milhões de toneladas em todo o mundo. O BPA é um composto quase que onipresente na população. Ele foi testado pela primeira vez na década de 1930 no desenvolvimento da síntese de estrógenos farmacêuticos.

O uso do BPA não é exclusivo apenas a hormônios, já que na década de 1950 a substância começou a ser empregada em uma ampla gama de produtos plásticos e resinas. Atualmente, estudos apontam que a presença do BPA em efluentes causam problemas relacionados tanto com a fauna quanto com a flora do ambiente. O BPA também pode ser classificado como EDC tornando-o ainda mais perigoso no meio ambiente (BHANDARI et al., 2015).

Apesar das intensas pesquisas sobre os efeitos causados nos seres humanos, o BPA ainda gera controvérsias quanto a sua regulamentação. Estudos da última década comprovaram a presença da substância na urina em cerca de 93% da população dos EUA, além de ser detectado no plasma fetal e placenta (VANDENBERG et al., 2013). O BPA é usado em vários produtos e aplicações, incluindo plásticos, revestimento de latas, papel de recibos térmicos, recipientes para armazenamento de alimentos, produtos domésticos, entre outros. Sob condições ácidas ou básicas, o BPA é facilmente hidrolisado e seus produtos lixiviados.

Devido ao seu amplo uso, a exposição dos humanos é inevitável. Ainda que a dose de sua exposição seja bastante baixa, o BPA pode causar efeitos adversos à saúde. Recentemente, a descarga de efluentes foi regulamentada, estabelecendo concentrações máximas para esse composto em países como China, Japão e Estados Unidos. Além disso, estudos apontam correlações entre as concentrações urinárias de BPA e aspectos da síndrome metabólica,

incluindo doenças cardiovasculares, diabetes, doença arterial periférica, enzimas hepáticas e obesidade (MENGTING et al., 2020; RUBIN, 2011).

1.1.4 17 α -etinilestradiol

Várias classes de moléculas podem atuar como desreguladores endócrinos. Dentre elas estão os hormônios. O 17 α -etinilestradiol (EE2) é um hormônio sintético com alto uso devido as suas propriedades contraceptivas, entretanto o organismo humano tem dificuldade em degradá-lo. O hormônio sintético EE2 também é considerado um contaminante emergente de grande importância, devido a sua ampla utilização em contraceptivos, nas terapias de reposição hormonal e no tratamento do câncer de próstata, sendo assim liberado em grandes quantidades através da urina (ARIS; SHAMSUDDIN; PRAVEENA, 2014; BHANDARI et al., 2015).

Dentre os compostos excretados pelo corpo, o EE2 causa preocupação devido a sua meia-vida ser mais longa que os demais hormônios. Devido a sua alta resistência a degradação no sistema hepático, o composto é liberado sem sofrer alterações no ambiente. Além disso, a sua bioacumulação e a atuação como desregulador endócrino torna essa molécula perigosa mesmo que em concentrações da ordem de ng L⁻¹ (SCALA-BENUZZI; TAKARA; et al., 2018).

Os EDC's incluem compostos produzidos naturalmente, tais como estrógenos, andrógenos e fitoestrogênio. Além dos produtos naturais, os hormônios sintéticos, hidrocarbonetos policíclicos, bifenóis clorados, dioxinas e furanos são algumas moléculas produzidas devido a processos industriais que agravaram o problema nas últimas décadas. O EE2 é um derivado do estrogênio natural que possui muitas aplicações. Além disso, processos de purificação de águas residuais não são suficientes para degradar o composto e consequentemente, ele é encontrado nas águas superficiais em concentrações que variam de pg L⁻¹ até ng L⁻¹ (BHANDARI et al., 2015). Os efeitos adversos da presença de EE2 são observados principalmente na matriz ambiental aquática. A diminuição da fecundidade, fertilidade e a reversão de sexo são alguns efeitos observados em peixes quando os mesmos entram em contato com EE2 a longo prazo (ROCHA et al., 2013).

1.1.5 Triclosan

Esse composto é amplamente empregado na indústria dos produtos de higiene pessoal, de limpeza e desinfecção médica devido as suas propriedades antimicrobianas e bacteriostáticas

(CHEN et al., 2016). Inicialmente, sua exposição no meio ambiente não foi considerada problemática, entretanto isso mudou nas últimas décadas. Devido ao seu uso exagerado, começou a ser detectado em diversas matrizes como solo, águas residuais, organismos e até leite humano (XIE et al., 2018).

Os efeitos do TCS para a saúde humana são variados, tais como a desregulação endócrina até o desacoplamento de mitocôndrias. A interrupção de processos celulares pode ser promovida com TCS presente em doses em nível de ppm. A atuação como desregulador endócrino está associada à interferência em algumas funções hormonais. As moléculas de TCS interagem com algumas células receptoras desses hormônios, interferindo no seu funcionamento (OLANIYAN; MKWETSHANA; OKOH, 2016).

Um estudo reportado por Oliver et al. (2020) mostra que os efeitos fisiológicos do TCS estão associados a diferentes combinações de fatores. No estudo, a substância foi inserida em diferentes meios com outras moléculas consideradas contaminantes. O efeito causado pela mistura de contaminantes foi mais adverso do que o efeito causado por cada substância separadamente. A implicação desses resultados indica a preocupação não somente com cada substância isolada, mas também com o ambiente químico que a mesma se encontra.

1.2 MÉTODOS DE EXTRAÇÃO PARA QUANTIFICAÇÃO DE CONTAMINANTES EMERGENTES

O uso e o descarte dos CEs afeta principalmente o ambiente aquático (VAZ, 2018). As propriedades físico-químicas como solubilidade em água, pressão de vapor e polaridade determinam o comportamento dos CEs no meio ambiente (FARRÉ et al., 2008). A quantificação de CEs do meio aquático tem como objetivo verificar o risco aos seres humanos pelo consumo de peixes e mariscos, pesquisar a ocorrência de CEs no ambiente aquático e também descrever o comportamento e efeitos dos CEs nos organismos aquáticos (ÁLVAREZ-RUIZ; PICÓ, 2020).

Para realizar essa quantificação, a Tabela 16 indica a rotina analítica que deve ser empregada. Esta Tabela foi baseada nos dados da publicação de Álvarez-Ruiz & Picó (2020), que avaliaram os procedimentos realizados nas publicações mais recentes sobre quantificação de CEs nos organismos aquáticos.

Tabela 16. Etapas envolvidas na quantificação de amostras ambientais aquáticas.

Etapas	Processo envolvido
1. Coleta da amostra e pré-tratamento	<i>Matriz sólida:</i> homogeneização, liofilização, maceração <i>Matriz líquida:</i> centrifugação
2. Extração	<i>Matriz sólida:</i> UAE, PLE, SE, QuEChERS, Soxhlet, MSPD, homogeneização, PuLE, MAE, FUSLE, enzimática, digestão, filtração <i>Matriz líquida:</i> enzimática, SPE, SE, LLE, UAE, filtração
3. Limpeza	<i>Matriz sólida:</i> SPE, coluna cromatográfica, centrifugação, filtração, dSPE, GPC, LLE, derivatização <i>Matriz líquida:</i> SPE, centrifugação, LLE, GPC, derivatização
4. Determinação	Cromatografia líquida ou gasosa

Legenda: UAE: *ultrasound assisted extraction* (extração assistida por ultrassom); PLE: *pressurized liquid extraction* (extração líquida pressurizada); SE: *solvent extraction* (extração por solvente); QuEChERS: combinação das palavras *Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged e Safe* (rápido, fácil, barato, eficaz, robusto e seguro) é um método de extração em fase sólida; MSPD: *matrix solid phase dispersion*: dispersão em fase sólida da matriz, PuLE: *pulverised liquid extraction* (extração de líquidos pulverizados); MAE: *microwave assisted extraction* (extração assistida por micro-ondas); FUSLE: *focused ultrasound solid-liquid extraction* (extração sólido-líquido com ultrassom focado); SPE: *solid phase extraction* (extração em fase sólida); dSPE: *dispersive solid phase extraction* (extração em fase sólida dispersiva); GPC: *gel permeation chromatography* (cromatografia de permeação em gel); LLE: *liquid-liquid extraction* (extração líquido-líquido).

Fonte: Elaborada pela autora (2020).

A identificação e quantificação de CEs por técnicas analíticas é essencial para fornecer embasamento científico para decisões estratégicas de controle, cujo objetivo seja minimizar a presença e por consequência os danos associados aos CEs (VAZ, 2018). A análise direta dos CEs é inviável, uma vez que eles estão presentes em concentrações muito baixas e associados à matriz. O tratamento prévio das amostras que contém analitos em concentração na faixa de mg L^{-1} e ng L^{-1} é essencial para a análise quantitativa (DI et al., 2020). A etapa de preparo de amostra (pré-tratamento, extração, limpeza) é essencial para superar essas adversidades e as pesquisas nesse tema tem buscado propor técnicas que sejam ambientalmente amigáveis, de baixo custo, simples, automáticas e miniaturizadas (DIMPE; NOMNGONGO, 2016).

A miniaturização e automatização de processos analíticos tem impulsionado os avanços tecnológicos das técnicas analíticas, principalmente com o objetivo de redução de custo e tempo de análise (VAZ, 2018). É importante destacar que o conceito de “Química Analítica Verde” (GAC – *Green Analytical Chemistry*) foi definido no ano 2000 no sentido de reduzir ou remover efeitos das práticas analíticas nos operadores e no meio ambiente. O objetivo é tornar as práticas de laboratório mais ambientalmente amigáveis (PŁOTKA-WASYLKA et al., 2015).

A seguir estão elencadas algumas técnicas de extração empregadas no preparo de amostra: extração em fase sólida (*solid phase extraction* SPE), microextração em fase sólida (*solid phase microextraction* SPME), extração assistida por micro-ondas (*microwave assisted extraction* MAE), extração líquido-líquido (*liquid-liquid extraction* LLE), microextração em fase líquida (*liquid phase microextraction* LPME), extração líquida pressurizada (*pressurized*

liquid extraction PLE) e extração sortiva em barra de agitação (*stir bar sorptive extraction* SBSE) (DIMPE; NOMNGONGO, 2016). A extração em fase sólida magnética (*magnetic solid phase extraction* MSPE) é um tipo de SPE baseada em adsorventes magnéticos, os quais não precisam ser recheados em nenhum dispositivo, como é o caso da SPE tradicional (VASCONCELOS; FERNANDES, 2017). Recentemente, o uso de nanomateriais para preparo de amostras tem aumentado, principalmente devido à elevada razão superfície/volume, alta reatividade e versatilidade com relação à formação de nanomateriais híbridos (DIMPE; NOMNGONGO, 2016).

O emprego da SPE em detrimento da LLE, a qual foi tradicionalmente utilizada para extração de compostos desconhecidos, se tornou mais frequente principalmente devido à simplicidade e economia de tempo e de solvente. A SPE supera algumas desvantagens apresentadas pela LLE, sejam elas: inabilidade de extração de compostos polares, tendência de formar emulsões, necessidade de evaporar grandes volumes de solvente e geração de resíduos químicos tóxicos e inflamáveis (PŁOTKA-WASYLKA et al., 2015).

As técnicas de extração que se enquadram nas premissas da GAC são SPME, SBSE e MSPE (MACIEL et al., 2019; PŁOTKA-WASYLKA et al., 2015). Em outras palavras, o uso destas técnicas busca eliminar ou reduzir o emprego de solventes e reagentes durante as análises. Caso seja necessário o uso de solvente, o ideal é que ele possa ser recuperado e reutilizado, e idealmente que o solvente não seja derivado de petróleo. A quantidade de operações analíticas deve ser minimizada. Os conceitos de miniaturização e automatização também são importantes dentro desse contexto (PŁOTKA-WASYLKA et al., 2015). Essas técnicas com abordagem ambientalmente amigável serão abordadas a seguir.

1.2.1 Microextração em fase sólida (SPME)

Esta técnica é considerada a pioneira no preparo de amostra miniaturizado (MACIEL et al., 2019). Ela foi introduzida em 1990 por Pawliszyn (ARTHUR; PAWLISZYN, 1990; SILVA; RISTICEVIC; PAWLISZYN, 2013) e tem evoluído sobremaneira no sentido de aumentar a rapidez analítica, aliada à busca pela miniaturização, automação e elevada sensibilidade dos métodos analíticos. A SPME baseia-se em um dispositivo que é encapado com uma fase extratora, que pode ser imersa na matriz da amostra ou exposta em ambiente confinado que contém compostos voláteis de interesse da amostra por um período fixo de tempo. A extração depende do equilíbrio de partição do analito entre a matriz da amostra e a fase extratora (HUANG et al., 2019).

As principais vantagens desta técnica são a eficiência e seletividade, além da facilidade de amostragem no local da coleta, quando acoplada a instrumentos analíticos portáteis, o que leva a redução de erros associados ao transporte da amostra e alterações durante a estocagem (VAZ, 2018). Entretanto, devido à grande quantidade de compostos presentes no ambiente, com propriedades físico-químicas diferentes, os tipos de fibras sortivas comercialmente disponíveis ainda é insuficiente. Além disso, são apontados inconvenientes nas fibras, tais como baixa estabilidade térmica, baixa validade e seletividade (PŁOTKA-WASYLKA et al., 2015).

Para superar os problemas encontrados nas fibras de SPME comercialmente disponíveis, pesquisas são realizadas no sentido de desenvolver novas fibras de modo a aumentar a capacidade de sorção e seletividade (MACIEL et al., 2019). São exemplos de materiais atualmente pesquisados como alternativa para recobrimento das fibras de SPME os nanotubos de carbono, nitreto de carbono grafítico, nitreto de boro, estruturas metalorgânicas (*metal organic frameworks* MOF) e estruturas porosas aromáticas. Esses novos recobrimentos aumentam a molhabilidade, área superficial, interações químicas, apresentam fácil modificação da superfície e tamanho de poro controlável (REYES-GARCÉS et al., 2018).

O dispositivo de SPME elaborado por Sun et al. (2019) apresentou cinética de extração rápida e elevada eficiência de extração, devido à presença de muitos sítios ativos de adsorção fornecidos por uma estrutura formada pelo recobrimento de fio de cobre por uma estrutura metalorgânica (MOF) porosa, com elevada área superficial. Os autores também reportaram elevada resistência mecânica do sistema, bem como elevada interação entre a superfície do cobre e o MOF. Esse dispositivo foi empregado para determinação de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (*polycyclic aromatic hydrocarbons* PAH). O método desenvolvido empregando o dispositivo sugerido para extração de PAHs para posterior determinação por cromatografia gasosa com detecção por espectrometria de massa (GC-MS) apresentou baixo limite de detecção, ampla faixa linear e boa repetibilidade.

Para determinação de pesticidas em dois rios (rio São Francisco/Brasil e rio Chinampas/México), Valenzuela et al. (2020) desenvolveram um dispositivo para pré-concentração dos analitos baseado em um cilindro de aço recoberto com nanotubos de carbono via método de deposição química de vapor. O dispositivo apresentou elevada porosidade e alta área superficial, bem como resistência à alta temperatura, essencial para a etapa de dessorção térmica dos analitos no cromatógrafo gasoso. Os autores reportam que foram detectados, além de outros pesticidas, a presença de pesticidas organoclorados no rio São Francisco, os quais são

proibidos no Brasil. Esses pesticidas resistem à degradação, o que possibilita que sejam detectados mesmo após longo período após sua entrada no meio ambiente.

1.2.2 Extração sortiva em barra de agitação (SBSE)

Após a introdução dos dispositivos de SPME para preconcentração de analitos, os pesquisadores verificaram que solutos muito apolares eram adsorvidos na fibra de PDMS (polidimetilsiloxano) do dispositivo de SPME, e também adsorvidos pelo Teflon da barra de agitação, bem como pelas paredes do frasco que continha a solução. A partir desta observação, foi desenvolvida uma barra de agitação coberta com PDMS para extração de analito, e a técnica foi denominada extração sortiva em barra de agitação (SBSE) (DAVID; OCHIAI; SANDRA, 2019).

O dispositivo consiste em um tubo cilíndrico de vidro coberto com uma camada de PDMS, e com um componente magnético dentro do tubo, para a agitação magnética (CARASEK; MORÉS; MERIB, 2018). Essa configuração foi proposta em 1999 e é encontrada comercialmente (DAVID; OCHIAI; SANDRA, 2019). Para determinação de compostos apolares, essa técnica é mais sensível do que a SPME, pois em SBSE é usada mais massa de fase extratora do que na SPME (CARASEK; MORÉS; MERIB, 2018), além do maior volume e área superficial (LIU et al., 2020).

No sentido de dar mais versatilidade à técnica para extração de compostos de menor polaridade, as pesquisas têm proposto novos materiais como revestimento, tais como MOFs, revestimentos poliméricos com impressão molecular (*molecularly imprinted polymeric coating* MIP) e revestimentos compósitos (LIU et al., 2020). Entretanto, a sensibilidade dos métodos propostos tem reduzido, principalmente porque esses novos dispositivos requerem dessorção com solvente, o que não é utilizado na configuração comercial da SBSE (a qual emprega dessorção térmica), e então apenas uma fração do extrato é analisada por GC ou HPLC (DAVID; OCHIAI; SANDRA, 2019).

Liu et al. (2020) apontam que o comportamento no ambiente de contaminantes quirais é de difícil esclarecimento devido à quantidade traço em que são encontrados. Para quantificar o teor de naproxeno, que possui um carbono quiral, e apenas um enantiômero que é empregado na indústria farmacêutica, os autores desenvolveram um método baseado na extração seletiva dos enantiômeros do naproxeno por uma barra sortiva com revestimento polimérico com impressão molecular. Os resultados indicaram que o método apresentou sensibilidade, seletividade e foi eficaz para extração do fármaco quiral. Os autores sugerem que essa técnica

é essencial para realização do reconhecimento de molécula quiral e análise de enantiômeros em amostras complexas.

Um dispositivo para SBSE contendo revestimento de estrutura porosa aromática (*porous aromatic framework* PAF) de elevada porosidade e estabilidade físico-química foi elaborado por Zheng et al. (2020) para extração de herbicidas a base de triazina de amostras de milho. A camada de PAF continha anéis triazina e benzênicos, e os autores sugerem que a adsorção dos herbicidas no dispositivo se deu por interações hidrofóbicas e do tipo π - π . O método desenvolvido apresentou elevado potencial para ser empregado para análise de traços de herbicidas a base de triazina, pois apresentou elevada sensibilidade e boa reprodutibilidade.

1.2.3 Extração em fase sólida magnética (MSPE)

A técnica de MSPE foi reportada pela primeira vez no artigo de Šafaříková & Šafařík (1999), em que os autores reportaram o procedimento para extração de analitos empregando a dispersão de um adsorvente magnético ou magnetizável na solução, e após o processo de adsorção, o adsorvente é recuperado da solução com um ímã apropriado. A quantificação é realizada após a eluição dos analitos do adsorvente por um solvente.

A fase extratora em MSPE contém uma parte magnética rígida, composta de óxidos de ferro ou óxidos mistos de ferro e cobalto, níquel ou outros metais divalentes. Esses núcleos são recobertos (modificados) por materiais funcionais, de acordo com a aplicação almejada do adsorvente. São exemplos de recobrimento a sílica, óxidos metálicos, nanotubos de carbono, polímeros, surfactantes e MOFs (JIANG et al., 2019).

As pesquisas realizadas desde a introdução da técnica compreendem a proposta de novos materiais para a fase extratora, bem como a automatização do processo e análise de amostras diversas, tais como de matrizes ambientais, alimentos e fluidos animais (MACIEL et al., 2019). Como o adsorvente pode ser removido da solução com o uso de um campo magnético externo, etapas como filtração em alta velocidade ou filtração são desnecessárias, o que torna o preparo de amostra mais fácil e conveniente (JIANG et al., 2019). A reutilização da fase extratora de MSPE também é uma das características da técnica (LIU; ZHOU; JIANG, 2014), além do baixo custo e fácil processo de separação (YANG et al., 2014)

Para extração de disruptores endócrinos de amostras de água, bebidas e fluidos humanos, Tan et al. (2020) prepararam uma fase extratora magnética baseada em ferrita de níquel recoberta com estrutura covalente orgânica (*covalent organic framework* COF). Os

autores sugerem que a capacidade de adsorção da fase extratora é devida às forças de van der Waals e a forte interação π - π entre os disruptores endócrinos e a superfície baseada em COF. O método apresentou elevada precisão e baixo limite de detecção.

Gao et al. (2018) elaboraram uma fase extratora magnética baseada em magnetita e óxido de grafeno com modificação carboxílica para extração de antibióticos que contém sulfonamida de amostras de água. Os autores reportaram que o procedimento analítico de extração eliminou os efeitos de interferência da matriz e aumentou a detecção dos analitos. Além disso, indicam que a fase extratora foi dispersa na amostra, sem a necessidade de recheir um cartucho com fase extratora, como é comum na SPE tradicional. O método desenvolvido pelos autores foi bem-sucedido na análise de traços de antibióticos com sulfonamida, com baixo limite de detecção ($0,49 \text{ ng L}^{-1}$) e elevada correlação ($R^2 \geq 0,9983$).

Quando comparada a outros métodos de extração para pré-tratamento de amostras, a principal vantagem da MSPE é a abordagem simples. Esse fator aliado ao custo reduzido para elaboração quando comparado ao custo de fibras comerciais de SPME, por exemplo, torna esse tipo de técnica de preparo de amostra atraente. Desta forma essa técnica foi escolhida para ser investigada nesse estudo quanto ao preparo da fase extratora e à aplicação como método de extração de contaminantes emergentes selecionados.

1.3 INSTRUMENTAÇÃO PARA DETERMINAÇÃO DE CONTAMINANTES EMERGENTES

A quantificação dos CEs depende de técnicas analíticas robustas e confiáveis. As técnicas cromatográficas como cromatografia líquida de alta eficiência (*high performance liquid chromatography* HPLC), cromatografia líquida com espectrometria de massa (*liquid chromatography-mass spectrometry* LC-MS) e cromatografia gasosa com espectrometria de massa (*gas chromatography-mass spectrometry* GC-MS) são as mais empregadas em quantificação de CEs (VAZ, 2018). Entretanto, a detecção direta em amostras ambientais de águas naturais é inviável pois os CEs estão presentes em nível traço. A etapa de pré-tratamento é necessária para enriquecer a amostra de analitos antes da injeção no cromatógrafo (YANG et al., 2014). Por exemplo, LC-MS equipada com ionização por electrospray (ESI) é um dos métodos analíticos mais empregados para determinação de CEs. Entretanto, esse método pode ser limitado por efeitos da matriz, que pode suprimir ou aumentar a ionização devido aos seus componentes (GRANDY et al., 2019).

As técnicas cromatográficas possuem grande variedade de detectores. A Tabela 17 apresenta os principais detectores utilizados em HPLC.

Tabela 17. Principais detectores de HPLC, apresentados do mais sensível (MS) para o menos sensível (FD).

Detector	Aplicação	LOD ^(a)
Espectrômetro de massa (MS)	Detecta espécies orgânicas e inorgânicas	1 pg
Detector de arranjo de diodo (DAD)	Seletivo para grupos cromóforos (como C=O e C=C)	10 pg ^(b)
Detector de fluorescência (FD)	Seletivo para hidrocarbonetos poliaromáticos	1 ng ^(c)

^(a) Limite de detecção – LOD. ^(b) 1 pg = 10⁻¹² g. ^(c) 1 ng = 10⁻⁹ g.

Fonte: Adaptado de Vaz (2018).

Apesar da elevada especificidade e sensibilidade, os custos elevados do equipamento de LC-MS dificultam a sua utilização rotineira. O HPLC-DAD não fornece a mesma sensibilidade e seletividade encontrada no LC-MS, a menos que seja realizada etapa de pré-concentração dos analitos quando esses se encontram na faixa de ng L⁻¹ até µg L⁻¹ (MA et al., 2015). Por exemplo, na análise de parabenos em amostras ambientais, a detecção por HPLC-DAD é o método mais utilizado, apesar da relativa sensibilidade menor do que a encontrada em outros métodos de separação. Esse inconveniente é superado com o emprego de técnicas adequadas de pré-concentração (OCAÑA-GONZÁLEZ et al., 2015).

Yang et al. (2014) utilizaram HPLC-DAD com etapa prévia de MSPE para análise de retardantes de chama bromados e pentaclorofenol de amostras de água, e conseguiram faixa linear entre 0,002-0,08 mg L⁻¹, R² de 0,9968 a 0,9997 e LODs entre 0,2 a 0,5 µg L⁻¹. Abujaber et al. (2018) determinaram paracetamol, ibuprofeno, paroxeno e diclofenaco em amostras de água empregando HPLC-DAD com etapa prévia de MSPE. A faixa linear ficou entre 0,011 a 1,0 mg L⁻¹, R² de 0,9985 a 0,9997 e LODs entre 3,2 a 7,2 µg L⁻¹.

1.4 CONDIÇÕES QUE AFETAM O DESEMPENHO DA MSPE

Há alguns parâmetros que podem ser otimizados durante o processo de MSPE, no sentido de se obter a maior capacidade de adsorção, bem como empregar o menor volume de solvente para dessorção, em menos tempo de rotina analítica. A distribuição do analito entre a fase sólida e a fase aquosa é dependente de vários parâmetros, tais como temperatura, pressão e características da matriz (pH, concentração de sal e concentração de componentes orgânicos). A otimização desses parâmetros pode fornecer máxima extração dos analitos (PAWLISZYN, 2010).

A quantidade de adsorvente pode afetar diretamente a capacidade de adsorção dos analitos. Yang et al. (2014) verificaram que variando a massa de 5 a 50 mg de adsorvente baseado em carbono dopado com magnetita, a maior recuperação dos analitos ocorreu quando 20 mg de adsorvente foi empregado. Assim, os autores utilizaram 25 mg de adsorvente para garantir a completa adsorção dos analitos. Gao et al. (2018) testaram diferentes massas de adsorvente baseado em óxido de grafeno carboxilado magnético (5 a 20 mg) e verificaram que 15 mg de adsorvente era suficiente para realizar o processo de extração.

A adição de sais dissolvidos na amostra pode causar efeitos de *salting-in* ou *salting-out*, de acordo com as características dos analitos e dos adsorventes. O *salting-in* prejudica a transferência do analito da solução para o adsorvente porque a viscosidade da solução aquosa é aumentada quando sal é adicionado (LIU et al., 2020). Já o *salting-out* ocorre quando a adição de sal reduz a solubilidade dos analitos em meio aquoso e aumenta a extração de espécies neutras na fase orgânica (ABUJABER et al., 2018).

O pH é uma propriedade fundamental que pode influenciar a solubilidade de solutos orgânicos e inorgânicos (ABOUL-KASSIM; SIMONEIT, 2001). A espécie predominante do analito e sua estabilidade são atribuídas ao valor do pH da amostra. Gao et al. (2018) investigaram a extração de 8 diferentes sulfonamidas de amostras de água ambiental. As sulfonamidas avaliadas apresentavam pK_a entre 5 a 7, o que indica que essas espécies estão positivamente carregadas em condições ácidas e negativamente carregadas em condições alcalinas. Já o adsorvente, baseado em óxido de grafeno carboxilado magnético apresentou pK_a de 4,5. Os autores avaliaram o efeito do pH (de 2,0 até 11,0) na adsorção das sulfonamidas e verificaram máxima adsorção em pH próximo de 4,0. Nesse pH, as sulfonamidas estão positivamente carregadas e parte dos grupos carboxílicos do adsorvente estão desprotonados e negativamente carregados. Os autores indicam que em pH próximo de 4,0, além das forças hidrofóbicas e interações π - π , a interação eletrostática do adsorvente negativamente carregado com os analitos positivamente carregados favorece a elevada eficiência de extração. Assim, os autores ajustaram o pH das amostras para 4,0 para desenvolver os estudos subseqüentes.

O volume de amostra em contato com o adsorvente também pode influenciar a capacidade de adsorção dos analitos. Yang et al. (2014) colocaram 25 mg de adsorvente baseado em carbono dopado com magnetita em contato com diferentes volumes de solução dos analitos em mesma concentração (50, 100, 150 e 200 mL). Os analitos foram eluídos do adsorvente com 2 mL de acetonitrila, o que resultou em fator de enriquecimento de 25, 50, 75 e 100 vezes, respectivamente. Os autores verificaram que a medida que o fator de enriquecimento era

aumentado, a capacidade de extração reduzia. Assim, empregaram 100 mL de amostra para adsorção (enriquecimento de 50 vezes).

O tempo de extração é um dos fatores primordiais que afeta a extração dos analitos (MA et al., 2015). A MSPE está baseada em um equilíbrio de partição dos analitos entre o adsorvente e a solução. Isso indica que a máxima adsorção dos analitos será alcançada na condição de equilíbrio, e esta é favorecida também em condição de boa dispersão do adsorvente, com elevada área de contato entre o adsorvente e os analitos da amostra (GAO et al., 2018).

1.5 PLANEJAMENTO DE EXPERIMENTOS E OTIMIZAÇÃO DE CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS

A adsorção na MSPE baseia-se na interação do analito de interesse com o adsorvente. A capacidade de adsorção e seletividade dependem das interações de forças de van der Waals, dipolo-dipolo, dipolo-dipolo induzido, ligação de hidrogênio, forças de dispersão, quelação e força eletrostática de grupos funcionais (JIANG et al., 2019). Para alcançar a condição experimental que mais favoreça essas interações, uma ferramenta bastante útil consiste no planejamento experimental baseado em princípios estatísticos, o qual fornece o máximo de informação útil, realizando-se um número mínimo de experimentos (BARROS NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2002).

O método da superfície de resposta (*response surface method* RSM) é uma técnica aplicada com frequência na otimização de processos. A RSM consiste em uma série de procedimentos matemáticos e estatísticos utilizados para estudar a relação entre uma ou mais respostas e um número de fatores, e gera um modelo matemático que descreve o processo (BARROS NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2002). O planejamento experimental fatorial associado à RSM fornece informações confiáveis do processo, reduzindo soluções empíricas, que envolvem tentativa e erro (BOX; HUNTER; HUNTER, 2005). A RSM possui vantagens em relação à abordagem clássica com experimentos univariados, pois gera informações com uma quantidade pequena de experimentos, e possibilita a avaliação dos efeitos de interação entre as variáveis (NOVAES et al., 2017).

A análise de variância (ANOVA) mostra o quanto o ajuste foi adequado, desta maneira é possível propor o modelo probabilístico que correlaciona a resposta em função das variáveis avaliadas, e como resultado a superfície de resposta apresenta a faixa ótima de operação e a melhor condição de todos os fatores. As respostas, que são as variáveis dependentes, podem ou

não ser afetadas por modificações nos fatores. Utilizando o planejamento experimental, as modificações nos fatores podem ser consideradas simultaneamente (BARROS NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2002).

Além da importância primordial de elencar quais são os fatores que influenciam no processo, uma questão que é bastante relevante é o intervalo de variação dos fatores, ou seja, o intervalo de valores das variáveis independentes. Para a definição desses valores, a realização de experimentos univariados pode auxiliar na definição dos intervalos, bem como considerar toda a informação já disponível na literatura sobre o processo em estudo (BARROS NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2002).

Ma et al. (2015) realizaram uma série de experimentos univariados para verificar uma condição considerada ótima para obter a maior capacidade de adsorção de microcistinas por MSPE. Os autores avaliaram a massa de adsorvente, tempo de extração, pH da amostra, força iônica da amostra, solvente para dessorção e volume do solvente para dessorção. A publicação de Gao et al. (2018) apresenta uma série de experimentos univariados para otimização das condições de extração de sulfonamidas por MSPE. Os autores avaliaram os seguintes fatores: massa de adsorvente, tempo de extração, pH da amostra, força iônica da amostra, solvente para dessorção, pH do solvente para dessorção e volume de solvente. Após cada experimento, os autores definiam a melhor condição de uma única variável e testavam a próxima condição empregando o valor já otimizado da variável testada anteriormente.

Estudos com abordagem univariada (ABUJABER et al., 2018; BOON et al., 2019; GAO et al., 2018; HUANG, C. et al., 2019; MA et al., 2015; WU et al., 2020; YANG et al., 2014) fornecem muitas informações a respeito do intervalo de variação dos valores, entretanto são exemplos onde um planejamento experimental baseado em princípios estatísticos reduziria a quantidade de experimentos e levaria em consideração a combinação dos efeitos das variáveis para a otimização do processo. Por exemplo, Wang et al. (2015) empregaram o método da superfície de resposta para analisar o planejamento experimental elaborado para determinar a melhor condição de extração de retardantes de chama bromados por uma fase extratora baseada em nitreto de carbono grafitico dopado com nanopartículas magnéticas. Os autores verificaram o efeito dos fatores concentração de sal, pH da amostra e temperatura, e obtiveram a melhor condição de extração dos analitos considerando simultaneamente os efeitos desses três fatores.

Considerando o que foi abordado nesta seção, a seguir será apresentada a determinação das condições mais adequadas para realização da etapa de adsorção e posterior dessorção dos contaminantes emergentes, dispersos em soluções aquosas, empregando a fase extratora sintetizada e caracterizada conforme apresentado no Capítulo I.

2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

2.1 MATERIAIS

Água ultrapura (H₂O U.P.) tipo 1 (18,2 MΩ cm a 25 °C) foi utilizada durante toda a realização da pesquisa. Todas as vidrarias foram limpas nesta sequência: detergente, água potável, descontaminadas em banho de ácido nítrico, água destilada e água ultrapura.

Os reagentes apresentados a seguir foram utilizados como recebidos: hidróxido de sódio (Neon), ácido clorídrico (VETEC/Sigma-Aldrich), cloreto de sódio (Neon), citrato de sódio tribásico (Sigma-Aldrich), acetato de sódio (Sigma-Aldrich), fosfato de sódio dibásico (Neon), tris(hidroximetil)aminometano (Sigma-Aldrich), etanol 99,8% (Neon), metanol grau HPLC 99,9% (Sigma-Aldrich), acetonitrila grau HPLC 99,9% (Sigma-Aldrich). Os padrões dos contaminantes emergentes apresentavam elevada pureza: bisfenol-A (Sigma-Aldrich), 17α-etinilestradiol (Sigma-Aldrich), triclosan (Sigma-Aldrich), paracetamol (Sigma-Aldrich), etilparabeno (Sigma-Aldrich), ímãs de neodímio (10 x 10 x 10 mm grade N52).

2.2 MÉTODOS

2.2.1 Preparação das soluções de contaminantes emergentes

Foram preparadas soluções estoque dos CEs bisfenol-A, etinilestradiol, etilparabeno, paracetamol e triclosan, em concentração 100 mg L⁻¹, em misturas de solvente conforme indicado na Tabela 18 a seguir.

Tabela 18. Solventes empregados no preparo das soluções de contaminantes emergentes.

Contaminante	Solvente empregado para preparo da solução
Bisfenol-A (BPA)	Etanol:Água 10:90
Etilparabeno (EP)	Etanol:Água 50:50
Étinilestradiol (EE2)	Etanol:Água 40:60
Paracetamol (PCM)	Água
Triclosan (TCS)	Etanol:Água 50:50

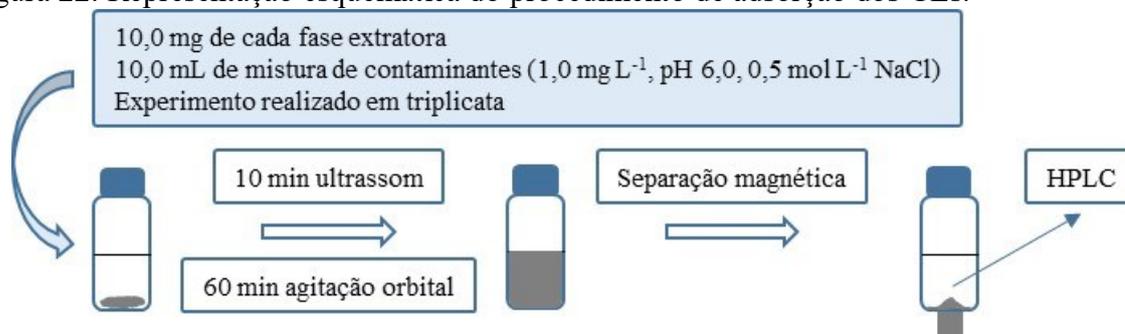
Fonte: elaborada pela autora (2020).

Foi empregado ultrassom para completa dissolução do sólido no solvente apropriado. Destas soluções foram realizadas diluições adequadas para concentrações menores empregadas nas etapas de extração.

2.2.2 Comparação da capacidade de adsorção

O desempenho de cada nanomaterial sólido sintetizado conforme indicado no item 2.2.2 e 2.2.3 do Capítulo I (nanopartículas núcleo-casca baseadas em nanopartícula magnética com camada de sílica, com e sem funcionalização superficial hidrofóbica) foi testado para verificar qual nanomaterial apresenta maior capacidade de adsorção dos CEs, conforme ilustrado na Figura 22, para ser empregado como fase extratora em MSPE.

Figura 22. Representação esquemática do procedimento de adsorção dos CEs.



Fonte: elaborada pela autora (2020).

Em cada frasco foram adicionados 10,0 mg de cada fase extratora ($\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{SiO}_2$, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2$, $\text{MnFe}_2\text{O}_4@\text{SiO}_2$, $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-C18}$, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2\text{-C18}$ e $\text{MnFe}_2\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-C18}$). Em seguida, um volume de 10,0 mL de solução dos CEs em concentração 1,0 mg L⁻¹, pH 6,0 (tampão fosfato 0,01 mol L⁻¹) e concentração de NaCl de 0,5 mol L⁻¹ foi adicionado sobre os sólidos. Cada frasco foi tampado, sonificado por 10 min e agitado por 60 min em agitação orbital (80 rpm) a 25 °C. Após esse procedimento, um ímã cúbico de NdFeB foi colocado abaixo do frasco, de modo a promover a separação magnética da fase extratora da solução.

O sobrenadante foi coletado e os CEs foram quantificados empregando cromatografia líquida com detecção por UV-Vis, com método adaptado de Cardoso (2019) com colaboração do servidor Paulo Alexandre Durant de Moraes (Central de Análises/DQ/UFSC). Foi empregado o cromatógrafo LCMS-2020 (Shimadzu, Japão) equipado com detector de arranjo de diodo. A detecção dos CEs foi realizada em $\lambda = 225$ nm. Foi utilizada uma coluna de fase reversa Phenomenex Luna C18 (2) (150 mm, 4,6 mm de diâmetro interno, 5 μm de tamanho de partícula), a 25 °C, fluxo de 0,5 mL min⁻¹ e volume de injeção de 20 μL . A fase móvel foi composta de água (A) e acetonitrila (B) com eluição gradiente (min/%B): 0,0/20; 7,0/90; 12,0/90; 14,0/20. A coluna foi condicionada por 5 min entre corridas usando a fase móvel inicial.

A capacidade de adsorção de cada fase extratora foi calculada de acordo com a Equação 13.

$$q = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad \text{Equação 13}$$

Em que q é a capacidade de adsorção (em mg g^{-1}), C_0 é a concentração inicial do contaminante (em mg L^{-1}), C_e é a concentração do contaminante no equilíbrio (em mg L^{-1}), V é o volume da solução (em L) e m é a massa da fase extratora (em g).

2.2.3 Avaliação dos fatores que afetam a adsorção dos CEs

A fase extratora $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-C18}$ apresentou o maior conteúdo magnético e maior valor de magnetização de saturação, associado à alta capacidade de adsorção conforme determinado no item 2.2.2 do Capítulo II. Portanto esse foi o nanomaterial escolhido para a realização dos experimentos seguintes.

A abordagem inicial consistiu em definir quais os fatores de interesse. A literatura foi consultada e os fatores de interesse selecionados para otimização foram a massa de fase extratora, a força iônica da amostra e o pH da amostra (fatores independentes). A resposta avaliada foi a quantidade de contaminante removida (%). As análises estatísticas foram realizadas utilizando o *software* StatSoft Statistica versão 13.5.0.17.

Foi elaborado um planejamento experimental composto central com 3 fatores com a finalidade de avaliar quais fatores efetivamente afetam a adsorção dos CEs e definir uma condição adequada para adsorção de todos os contaminantes, simultaneamente. A Tabela 19 apresenta a codificação dos fatores empregados no planejamento.

Tabela 19. Codificação dos fatores no planejamento experimental composto central.

Fatores	Níveis				
	-1,68	-1,00	0,00	1,00	1,68
Massa (mg) (A)	6,6	10,0	15,0	20,0	23,4
Força iônica (mol L^{-1}) (B)	0,0	0,2	0,5	0,8	1,0
pH (C)	3,5	4,5	6,0	7,5	8,5

Fonte: elaborada pela autora (2020).

Foram realizados 16 experimentos com variação de todos os fatores, conforme apresentado na Tabela 20, em duplicata. O tempo de ultrassom para dispersão da fase extratora

foi mantido constante (10 min), que foi o tempo verificado no item 2.2.2 do Capítulo II que foi necessário para verificação visual de dispersão adequada da massa de fase extratora na amostra. Foram empregados os seguintes tampões (concentração final na amostra = 0,01 mol L⁻¹) em cada nível de pH: tampão citrato para pH 3,5, tampão acetato para pH 4,5, tampão fosfato para pH 6,0, tampão tris para pH 7,5 e tampão fosfato para pH 8,5.

Tabela 20. Planejamento experimental para determinação do efeito dos fatores na remoção dos contaminantes.

Experimento	Nível dos fatores		
	Massa (A)	Força iônica (B)	pH (C)
1	-1,00	-1,00	-1,00
2	-1,00	-1,00	1,00
3	-1,00	1,00	-1,00
4	-1,00	1,00	1,00
5	1,00	-1,00	-1,00
6	1,00	-1,00	1,00
7	1,00	1,00	-1,00
8	1,00	1,00	1,00
9	-1,68	0,00	0,00
10	1,68	0,00	0,00
11	0,00	-1,68	0,00
12	0,00	1,68	0,00
13	0,00	0,00	-1,68
14	0,00	0,00	1,68
15 (ponto central)	0,00	0,00	0,00
16 (ponto central)	0,00	0,00	0,00

Fonte: elaborada pela autora (2020).

A quantidade de contaminante removida foi calculada de acordo com a Equação 14.

$$\%R = \left(\frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \right) 100 \quad \text{Equação 14}$$

Em que %R refere-se à remoção do contaminante (%), C₀ refere-se à concentração inicial do contaminante (1,0 mg L⁻¹) e C_e à concentração do contaminante no equilíbrio (em mg L⁻¹). A análise dos dados foi realizada utilizando o *software* StatSoft Statistica versão 13.5.0.17. A Tabela A do APÊNDICE B apresenta os resultados experimentais obtidos.

2.2.4 Otimização do tempo de adsorção

Após determinação das melhores condições de adsorção dos CEs, o tempo de adsorção foi otimizado, no sentido de verificar o tempo necessário para atingir a condição de equilíbrio de partição dos CEs entre a fase extratora e a solução. O tempo de sonicação (10 min) foi mantido constante em todos os experimentos, e a capacidade de adsorção foi verificada após 10, 20, 30, 60, 90 e 120 min de agitação orbital (80 rpm) a 25 °C, empregando as condições otimizadas de massa, pH e força iônica e seguindo o procedimento experimental ilustrado anteriormente na Figura 22.

2.2.5 Dessorção dos CEs

Um planejamento em rede centróide simplex com 10 experimentos (triplicata do ponto central) foi elaborado para verificar qual solvente ou mistura de solventes seria adequado para dessorver os CEs da fase extratora. Foram testados os solventes água, acetonitrila, metanol e misturas desses solventes, conforme as proporções indicadas na Tabela 21. A resposta avaliada foi a área do pico do contaminante, e os dados experimentais encontram-se na Tabela B do APÊNDICE B.

Tabela 21. Planejamento experimental da otimização do solvente de dessorção.

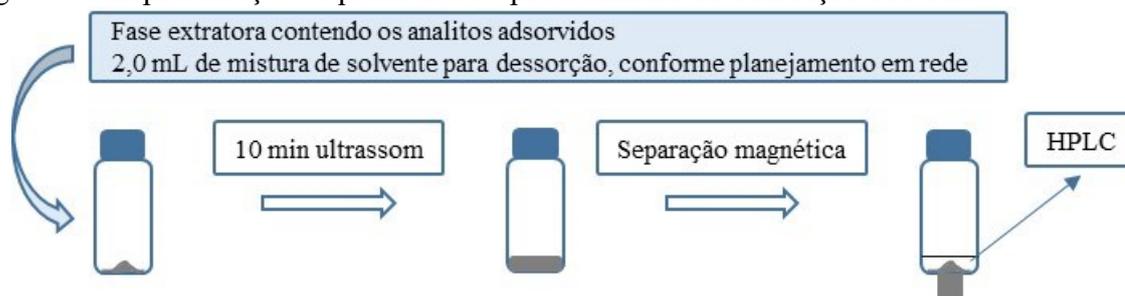
Experimento	Proporção do solvente		
	Água (A)	Acetonitrila (B)	Metanol (C)
1	1,0	0,0	0,0
2	0,0	1,0	0,0
3	0,0	0,0	1,0
4	0,5	0,5	0,0
5	0,5	0,0	0,5
6	0,0	0,5	0,5
7	0,67	0,17	0,17
8	0,17	0,67	0,17
9	0,17	0,17	0,67
10 (ponto central)	0,33	0,33	0,33
11 (ponto central)	0,33	0,33	0,33
12 (ponto central)	0,33	0,33	0,33

Fonte: elaborada pela autora (2020).

Após a etapa de adsorção empregando as condições otimizadas de massa de fase extratora, força iônica da amostra e pH da amostra, bem como o tempo de adsorção otimizado, a amostra foi separada da fase extratora utilizando um ímã de neodímio. O sobrenadante foi

descartado. Conforme representado na Figura 23, um volume de 2 mL de cada mistura de solvente do planejamento apresentado na Tabela 21 foi utilizado para dessorver os contaminantes. A fase extratora carregada com os contaminantes e o respectivo solvente para dessorção foram sonicados por 10 min. Após sonicção e separação magnética, o sobrenadante foi coletado e quantificado utilizando o mesmo método cromatográfico apresentado no item 2.2.2 do Capítulo II.

Figura 23. Representação esquemática do procedimento de dessorção dos CEs.



Fonte: elaborada pela autora (2020).

O aumento do sinal analítico foi calculado conforme Equação 15, em que foi comparada a concentração do contaminante após dessorção (C_d) com a concentração inicial do contaminante antes do processo de extração (C_0), igual a $1,0 \text{ mg L}^{-1}$.

$$\text{Aumento de sinal} = \frac{C_d}{C_0} \quad \text{Equação 15}$$

2.2.6 Ciclos de reuso da fase extratora

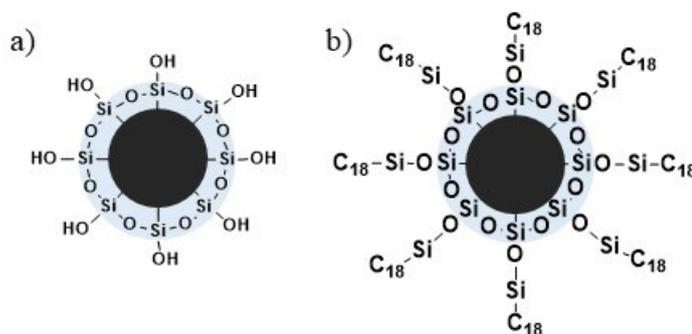
A estabilidade da fase extratora foi avaliada após 10 procedimentos sucessivos de pré-concentração (adsorção/dessorção) usando as condições otimizadas até o item 2.2.5 do Capítulo II. Após cada procedimento de pré-concentração, a fase extratora foi seca sob um fluxo de gás nitrogênio.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1.1 Avaliação da capacidade de adsorção

As fases extratoras (Figura 24) sintetizadas e caracterizadas conforme reportado no Capítulo I foram avaliadas quanto à sua capacidade de adsorção de 5 diferentes CEs.

Figura 24. Representação esquemática das fases extratoras. a) Sem funcionalização hidrofóbica. b) Com funcionalização hidrofóbica. O núcleo magnético foi baseado em CoFe_2O_4 , $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ e MnFe_2O_4 .



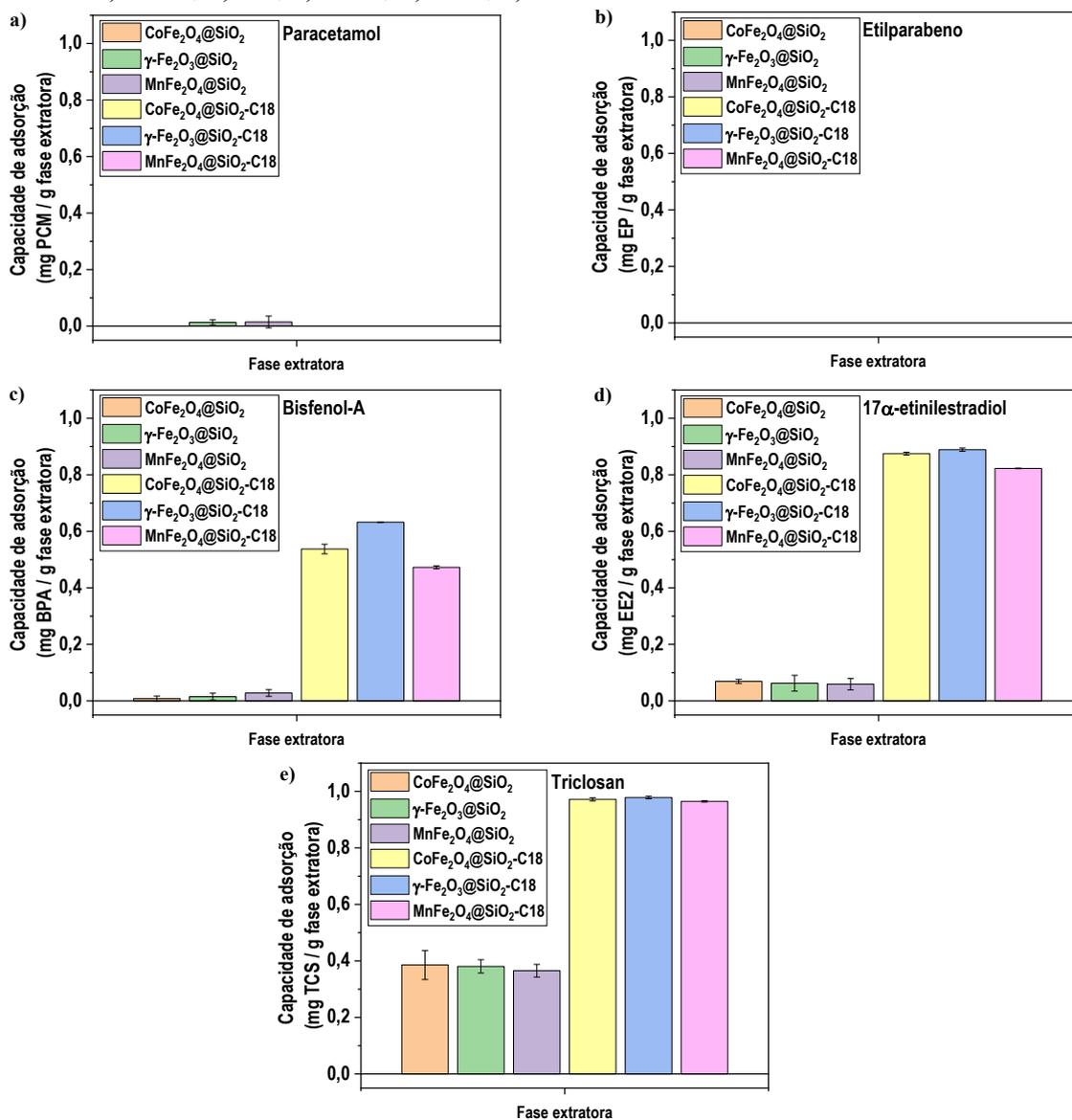
Fonte: elaborada pela autora (2020).

O valor do pK_a do silanol (Si-O-H) presente na parte externa de partículas de sílica com 1 nm de diâmetro (oligômeros de sílica) é 6,8 (BELTON; DESCHAUME; PERRY, 2012). A caracterização dos nanomateriais apresentada no Capítulo I mostra que para as fases extratoras sem funcionalização hidrofóbica, o valor do potencial zeta de dispersões em pH 6,0 desses nanomateriais é negativo. Isso indica que há possibilidade de interação eletrostática (cargas negativas) oriunda da fase extratora.

Para as fases extratoras com funcionalização hidrofóbica, o potencial zeta também é negativo, uma vez que houve presença de grupos silanol não substituídos na superfície desses nanomateriais. Assim, é possível que ocorra interação eletrostática com os CEs, bem como interações hidrofóbicas com as cadeias alquílicas presentes na superfície das nanopartículas.

A capacidade de adsorção dos contaminantes emergentes bisfenol-A (BPA), etilparabeno (EP), etinilestradiol (EE2), paracetamol (PCM) e triclosan (TCS) pelas fases extratoras funcionalizadas e não funcionalizadas foi verificada empregando a mesma condição experimental (amostra em pH 6,0, concentração de NaCl $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, tempo de extração de 60 min) e está apresentada na Figura 25. A concentração inicial dos CEs foi de $1,0 \text{ mg L}^{-1}$.

Figura 25. Comparação da capacidade de adsorção das fases extratoras frente aos CEs avaliados: a) PCM, b) EP, c) BPA, d) EE2, e) TCS.



Fonte: elaborada pela autora (2020).

Os dados da Tabela 15 e as características das fases extratoras que foram apresentadas anteriormente explicam o comportamento observado na capacidade de adsorção das fases extratoras, apresentado na Figura 25.

O valor baixo de $\log P$ do paracetamol indica que uma extração líquido-líquido não seria eficiente, e que somente com grande excesso de solvente orgânico seria possível extrair o paracetamol de solução aquosa (HANSEN; PEDERSEN-BJERGAARD; RASMUSSEN, 2011), empregando método exaustivo. O $\log P$ mostra a característica polar da molécula e corrobora com o tempo de retenção baixo apresentado na cromatografia em fase reversa que foi realizada, ou seja, essa molécula com caráter polar interagiu fracamente com a fase estacionária

composta coluna recheada com sílica funcionalizada com C18. O pK_a do fenol do paracetamol é 9,7 e esse grupo é ionizável. O grupo N-acetil-amino consiste em um grupo amida neutro. Assim, até próximo de pH 8, o paracetamol encontra-se neutro. Dessa maneira, o rendimento da extração de paracetamol não é alterado até pH 8 (HANSEN; PEDERSEN-BJERGAARD; RASMUSSEN, 2011), uma vez que a molécula não sofre ionização até pH 8.

Tanto as fases extratoras compostas de nanopartículas magnéticas e sílica quanto as fases extratoras análogas com funcionalização hidrofóbica não adsorveram o paracetamol, como pode ser observado na Figura 25(a). No caso das fases não funcionalizadas, em pH 6,0, a superfície dos nanomateriais encontra-se negativamente carregada, porém não houve interação eletrostática, uma vez que nesse pH o paracetamol está em sua forma neutra. Já para as fases com funcionalização hidrofóbica, não houve interação hidrofóbica com o paracetamol, devido ao caráter polar da molécula, indicado pelo baixo valor de $\log P$. Assim, esse CE não foi adsorvido por nenhuma das fases extratoras sintetizadas, ou seja, para a adsorção desse CE, as fases propostas não são adequadas.

Considerando a adsorção de etilparabeno (EP), as mesmas considerações feitas para o paracetamol aplicam-se a esse CE: o valor baixo de $\log P$ mostra que EP possui alguma polaridade, entretanto é menos polar do que o paracetamol. Essa característica hidrofílica do EP não favorece o estabelecimento de interações hidrofóbicas com a fase extratora modificada hidrofobicamente, como pode ser verificado pela ausência de adsorção na Figura 25(b). Com relação à interação eletrostática, no pH avaliado (6,0), a molécula de EP encontra-se neutra e não há favorecimento de interação eletrostática.

Nas Figura 25(c,d,e), pode-se verificar que para bisfenol-A, 17 α -etinilestradiol e triclosan, as fases extratoras com modificação hidrofóbica mostraram-se efetivas para a adsorção desses CEs, apresentando capacidade de adsorção em torno de 0,5, 0,85 e 0,97 mg de CE por g de fase extratora, respectivamente. Devido ao caráter hidrofóbico desses CEs, houve pouca interação com as fases extratoras não modificadas, exceto para o triclosan, em que as fases extratoras apresentaram capacidade de adsorção em torno de 0,37 mg de TCS por g de fase extratora. Pode-se verificar que a modificação hidrofóbica nas fases extratoras foi essencial para promover a adsorção dos CEs bisfenol-A, 17 α -etinilestradiol e triclosan.

Das três diferentes fases extratoras hidrofóbicas que foram sintetizadas e caracterizadas conforme apresentado no Capítulo I, $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-C18}$ apresentou maior conteúdo magnético, maior magnetização de saturação, aproximadamente a mesma área ocupada pelo grupo *n*-octadecil quando comparada à $\text{MnFe}_2\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-C18}$ e capacidade de

adsorção elevada dos CEs em estudo, quando comparada às outras fases extratoras hidrofóbicas. Assim, CoFe₂O₄@SiO₂-C18 foi selecionada para avaliar os demais parâmetros referentes à MSPE, uma vez que essa fase extratora possui como vantagem a maior facilidade de ser magneticamente separada da amostra, devido ao valor elevado de magnetização de saturação, e também apresentou ótima performance frente à adsorção dos CEs.

Como os CEs paracetamol e etilparabeno não foram adsorvidos pelas fases extratoras propostas, esses compostos não foram mais avaliados quanto à adsorção pelas fases extratoras.

3.1.2 Avaliação das condições de adsorção

As condições de adsorção foram verificadas para os CEs bisfenol-A, 17 α -etinilestradiol e triclosan, uma vez que esses CEs foram adsorvidos pela fase extratora CoFe₂O₄@SiO₂-C18, como foi verificado no item 3.1.1 do Capítulo II. Foram avaliados três parâmetros de adsorção: massa da fase extratora, força iônica da amostra (em concentração de NaCl) e pH da amostra, conforme planejamento experimental composto central (item 2.2.3 do Capítulo II). Esses parâmetros são frequentemente avaliados em experimentos univariados que tratam sobre condições experimentais de MSPE (GAO et al., 2018; MA et al., 2015).

3.1.2.1 Superfície de resposta para adsorção de bisfenol-A

Com as respostas de remoção de BPA, foi realizado um ajuste dos dados a um modelo quadrático para descrição do fenômeno. A Tabela 22 mostra a análise de variância (ANOVA) e a Tabela 23 apresenta os efeitos de cada variável na resposta. A Figura 26(a) apresenta os valores de remoção observados *versus* os valores previstos pelo modelo e a Figura 26(b) apresenta o gráfico de Pareto de efeitos padronizados. Os termos lineares do modelo serão indicados pela letra L, e os termos quadráticos serão indicados pela letra Q.

Tabela 22. Análise de variância (ANOVA) dos dados do modelo de ajuste para adsorção do bisfenol-A ($R^2 = 0,91931$).

Fontes de variação	SQ ^(a)	GL ^(a)	MQ ^(a)	F _{calculado}	F _{tabelado}
Regressão	2509,33	9	2509,33	222,10	2,34
Resíduo	224,01	22	17,69		
Falta de ajuste	31,94	5	6,39	0,57	2,81
Erro puro	192,07	17	11,30		
Total	2776,22	31			

^(a) SQ: soma quadrática; GL: grau de liberdade; MQ: média quadrática

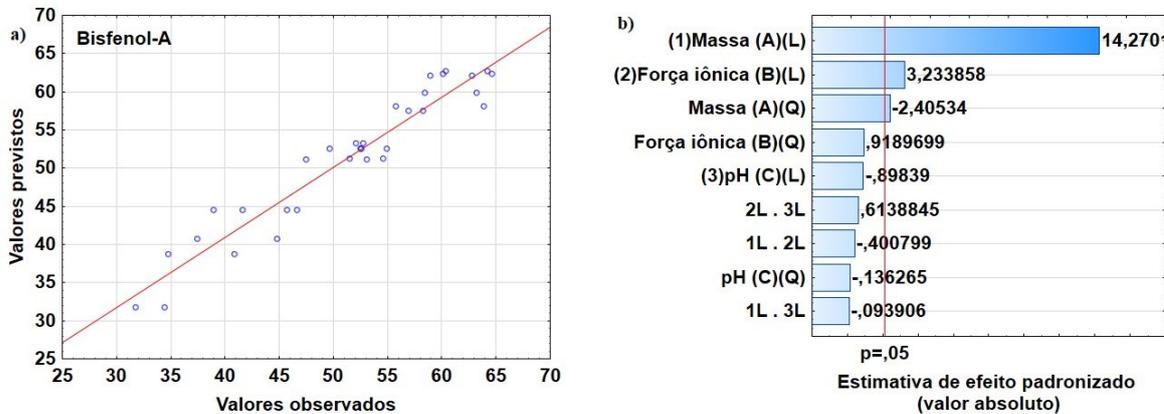
Fonte: elaborada pela autora (2020).

Tabela 23. Efeitos das variáveis sobre a adsorção de BPA.

	Efeito	Desvio padrão	p-valor	Limite de confiança -95,0%	Limite de confiança +95,0%
Média	52,53	1,68	0,000	49,00	56,07
(1)Massa (L)	18,36	1,29	0,000	15,64	21,07
Massa (Q)	-3,76	1,56	0,028	-7,05	-0,46
(2)Força iônica(L)	4,16	1,29	0,005	1,45	6,87
Força iônica(Q)	1,44	1,56	0,371	-1,86	4,73
(3)pH (L)	-1,16	1,29	0,382	-3,87	1,56
pH (Q)	-0,21	1,56	0,893	-3,51	3,08
1L . 2L	-0,67	1,68	0,694	-4,22	2,87
1L . 3L	-0,16	1,68	0,926	-3,70	3,39
2L . 3L	1,03	1,68	0,547	-2,51	4,58

Fonte: elaborada pela autora (2020).

Figura 26. a) Gráfico de valores observados e valores previstos pelo modelo quadrático de ajuste. b) Gráfico de Pareto de efeitos padronizados para adsorção de BPA.



Fonte: elaborada pela autora (2020).

Para considerar que um modelo descreve adequadamente os dados experimentais, o modelo deve apresentar regressão significativa e falta de ajuste não significativa (NOVAES et al., 2017). A análise de variância apresentada na Tabela 22 mostra que a regressão dos fatores é significativa ($F_{regressão} > F_{9;22;0,05} = 2,34$) e que a falta de ajuste não é significativa ($F_{falta\ de\ ajuste} < F_{5;17;0,05} = 2,81$). A maior parte dos resíduos do modelo está atribuída ao erro puro ($MQ_{erro\ puro} > MQ_{falta\ de\ ajuste}$), o que corrobora com a boa qualidade do modelo. A análise estatística dos dados indica que o modelo quadrático apresentou uma percentagem de variação explicada $R^2 = 0,91931$, e quanto mais próximo de 1 for o valor de R^2 , melhor é o ajuste do modelo aos dados (G. NOVAES et al., 2017). Desta forma, 91,9% das variações das respostas podem ser explicadas pelos fatores, ou seja, pode ser explicado pelo modelo.

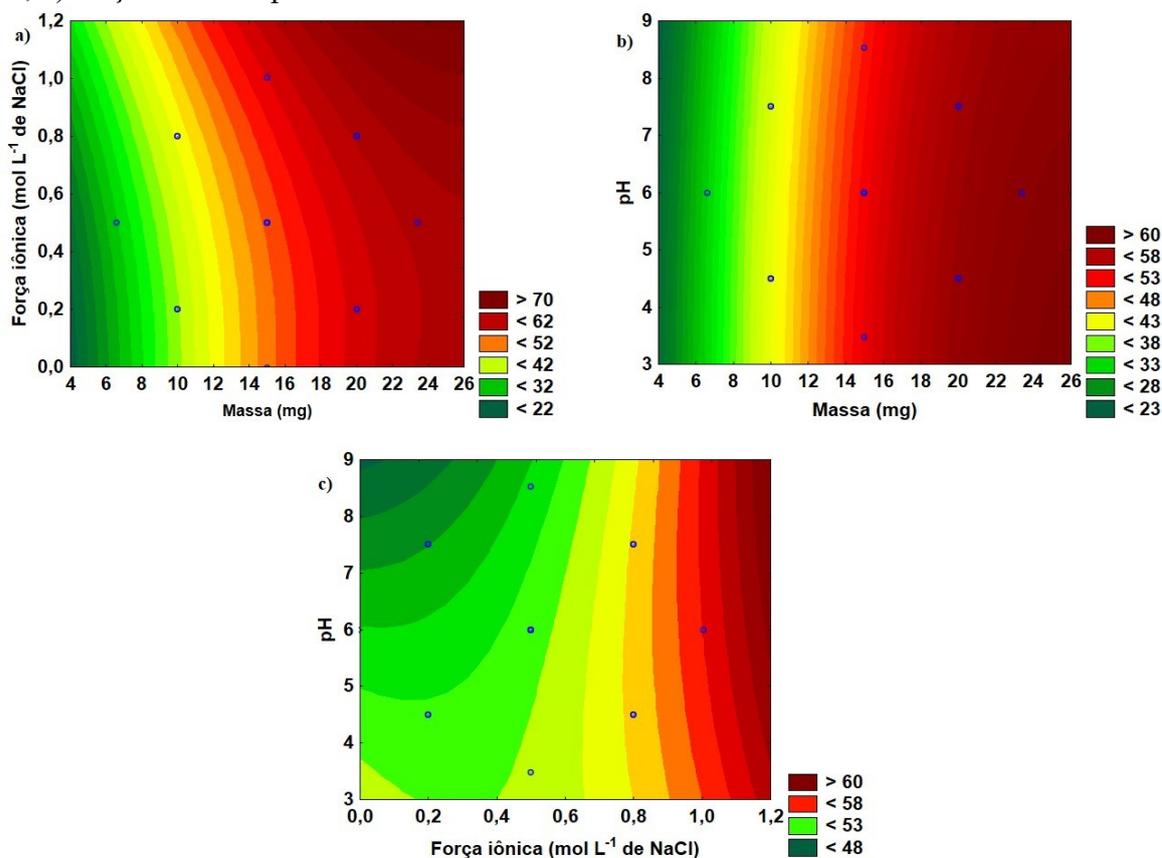
A Figura 26(a) apresenta os valores previstos pelo modelo e os valores experimentais. As diferenças entre esses valores (resíduos) ocorrem porque há um número de observações superior ao número de parâmetros do modelo (BARROS NETO; SCARMINIO; BRUNS,

2002). Pode-se observar que o grau de ajuste do modelo aos dados foi adequado, sem a ocorrência de alguma observação anômala oriunda de algum erro grosseiro. Conforme indicado na Tabela 22, a falta de ajuste do modelo não foi significativa.

Os fatores significativos para a remoção do BPA, a um nível de significância de 5%, podem ser observados em itálico na Tabela 23 e na Figura 26(b). São significativos os fatores: massa (L), força iônica (L) e massa (Q). Tanto o fator massa (L) quanto força iônica (L) apresentaram efeito positivo na adsorção: o aumento da massa e o aumento da força iônica da amostra leva a maior adsorção de BPA. O efeito negativo do termo massa (Q) indica uma dependência parcial não-linear do efeito da massa na resposta.

As curvas de nível apresentadas na Figura 27 foram geradas fixando um dos fatores no valor do ponto central. Essas curvas mostram a variação da resposta ($\%R_{BPA}$) em função dos fatores.

Figura 27. Curvas de nível para adsorção de bisfenol-A: a) massa vs força iônica, b) massa vs pH, c) força iônica vs pH.



Fonte: elaborada pela autora (2020).

As curvas da Figura 27 são descritas pela Equação 16, que considera apenas os fatores significativos.

$$\%R_{BPA} = 8,05 + (4,26A) - (0,0751A^2) + (4,53B) \quad \text{Equação 16}$$

Em que $\%R_{BPA}$ é a porcentagem de remoção de BPA da solução, A é a massa de fase extratora (em mg) e B é a força iônica, em concentração de NaCl (em mol L⁻¹). As unidades dos coeficientes dos termos de dependência linear e quadrática da massa são $\%R \text{ mg}^{-1}$ e $\%R \text{ mg}^{-2}$, respectivamente. A unidade do coeficiente de dependência linear da força iônica é $\%R \text{ mol}^{-1} \text{ L}$.

Ao colocar mais massa de fase extratora em contato com a solução que contém os contaminantes, há aumento da superfície de contato da fase extratora com a fase aquosa e mais disponibilidade de sítios de adsorção, o que favorece a partição dos CEs na fase extratora. O emprego de mais massa de adsorvente resulta em maior recuperação dos CEs, como já reportado por outros autores (GAO et al., 2018; YANG et al., 2014). O aumento da força iônica, nesse caso, favoreceu o efeito de *salting-out*, em que a solubilidade dos CEs na fase aquosa foi reduzida, favorecendo a adsorção pela fase extratora.

É importante indicar que o pH não foi um fator significativo na adsorção do BPA, o que pode ser explicado pelo valor do pK_{a1} de 9,8, em que a molécula de BPA encontra-se neutra em toda a faixa de pH avaliada (3,5 a 8,5). Sugere-se que o pH poderia se tornar um fator significativo ao modelo caso fosse avaliado até valores mais básicos, entretanto a hidrólise da estrutura de sílica e de suas modificações é favorecida em condições mais básicas, portanto a fase extratora seria degradada, perdendo tanto a camada de sílica quanto a funcionalização hidrofóbica.

3.1.2.2 Superfície de resposta para adsorção de 17 α -etinilestradiol

A adsorção do 17 α -etinilestradiol considerando os fatores descritos no planejamento experimental composto central no item 2.2.3 do Capítulo II foi ajustada empregando um modelo quadrático. Os dados da ANOVA estão apresentados na Tabela 24, os efeitos de cada variável na resposta estão mostrados na Tabela 25. A Figura 28(a) apresenta os valores de remoção observados *versus* os valores previstos pelo modelo e a Figura 28(b) apresenta o gráfico de Pareto de efeitos padronizados.

Tabela 24. Análise de variância (ANOVA) dos dados do modelo de ajuste para adsorção do 17 α -etinilestradiol ($R^2 = 0,73474$).

Fontes de variação	SQ ^(a)	GL ^(a)	MQ ^(a)	F _{calculado}	F _{tabelado}
Regressão	332,31	9	332,31	63,13	2,34
Resíduo	130,12	22	13,39		
Falta de ajuste	40,63	5	8,13	1,54	2,81
Erro puro	89,48	17	5,26		
Total	490,52	31			

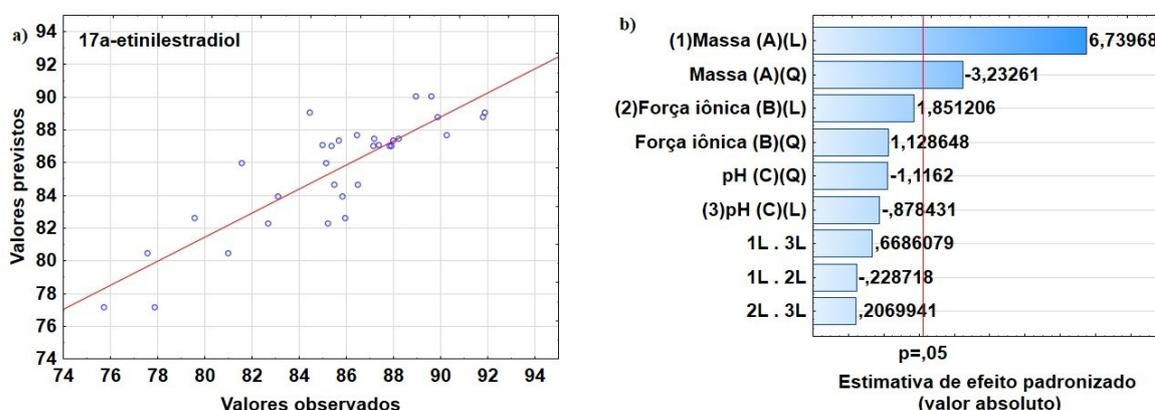
^(a) SQ: soma quadrática; GL: grau de liberdade; MQ: média quadrática
Fonte: elaborada pela autora (2020).

Tabela 25. Efeitos das variáveis sobre a adsorção de EE2.

	Efeito	Desvio padrão	p-valor	Limite de confiança -95,0%	Limite de confiança +95,0%
Média	86,98	1,14	0,000	84,57	89,40
(1)Massa (L)	5,92	0,88	0,000	4,06	7,77
Massa (Q)	-3,45	1,07	0,005	-5,69	-1,20
(2)Força iônica(L)	1,63	0,88	0,082	-0,23	3,48
Força iônica(Q)	1,20	1,07	0,275	-1,05	3,45
(3)pH (L)	-0,77	0,88	0,392	-2,62	1,08
pH (Q)	-1,19	1,07	0,280	-3,44	1,06
1L . 2L	-0,26	1,15	0,822	-2,68	2,16
1L . 3L	0,77	1,15	0,513	-1,65	3,19
2L . 3L	0,24	1,15	0,838	-2,18	2,66

Fonte: elaborada pela autora (2020).

Figura 28. a) Gráfico de valores observados e valores previstos pelo modelo quadrático de ajuste. b) Gráfico de Pareto de efeitos padronizados para adsorção de EE2.



Fonte: elaborada pela autora (2020).

A análise de variância apresentada na Tabela 24 mostra que a regressão dos fatores é significativa (valor de $F > F_{9;22;0,05} = 2,34$) e que a falta de ajuste não é significativa ($F_{\text{falta de ajuste}} < F_{5;17;0,05} = 2,81$). A maior parte dos resíduos está atribuída à falta de ajuste, o que indica que a capacidade do modelo em descrever o fenômeno poderia ser aumentada caso o modelo fosse melhorado (se fossem elencados outros fatores, ou outros níveis dos fatores, por exemplo). Entretanto, o valor de $F_{\text{falta de ajuste}}$ é menor do que o valor de F_{tabelado} para a razão entre 5 e 17 graus de liberdade (2,81), e o modelo ajustado pode ser considerado satisfatório (NOVAES

et al., 2017). O modelo quadrático apresentou porcentagem de variação explicada $R^2 = 0,73474$, o que indica que o modelo possui bom valor explicativo, em que 73,5% das variações das respostas podem ser explicados pelos fatores.

Os valores previstos pelo modelo e os valores experimentais estão apresentados na Figura 28(a). Quando o número de experimentos é maior do que o número de parâmetros, há presença de resíduos (BARROS NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2002). Verifica-se na Figura 28(a) que é provável que existam também, além dos resíduos devido ao número de experimentos ser maior do que o número de parâmetros, resíduos devido à presença de erros randômicos inerentes ao processo.

Na Tabela 25 (em itálico) e na Figura 28(b) estão apresentados os fatores significativos para a remoção do EE2, a um nível de significância de 5%. São significativos os fatores: massa (L) e massa (Q). O fator massa (L) apresentou efeito positivo na adsorção: o aumento da massa favorece a maior adsorção de EE2. O efeito negativo do termo massa (Q) indica uma dependência parcial não-linear do efeito da massa na resposta.

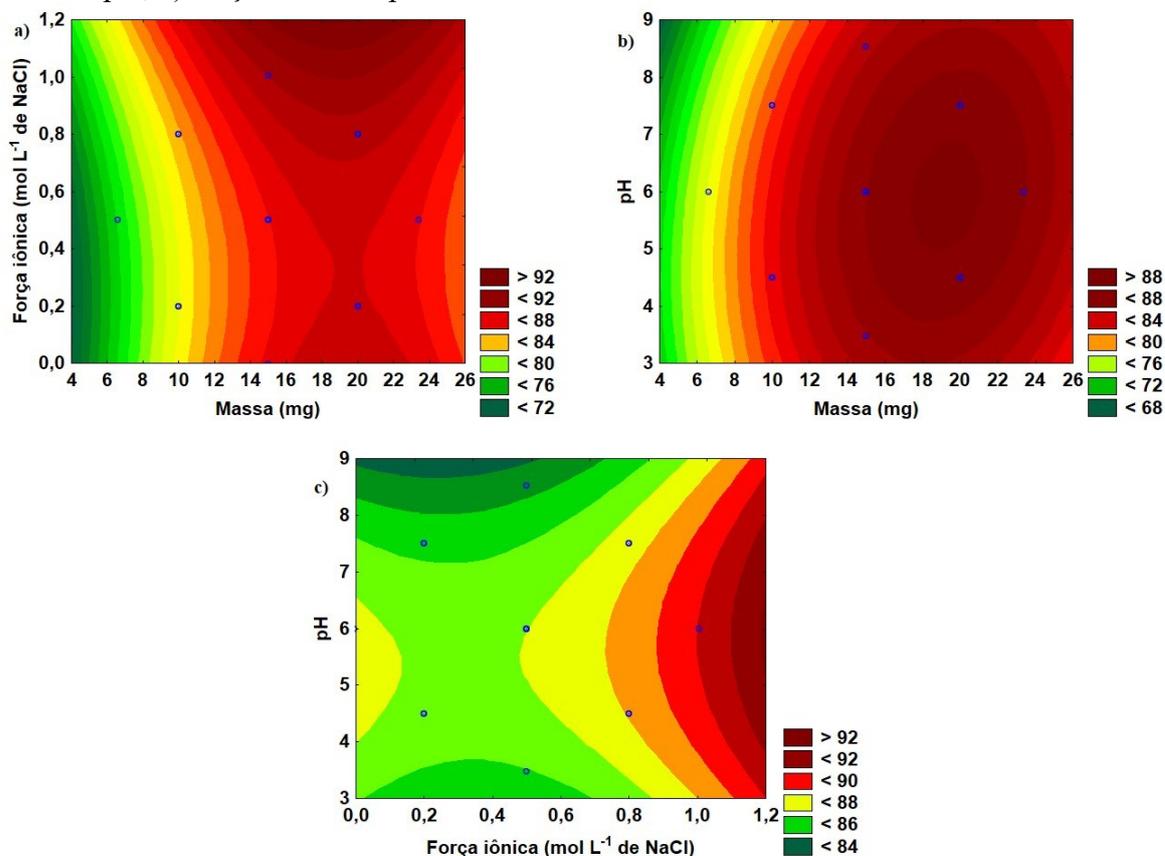
A equação de ajuste do modelo quadrático está apresentada na Equação 17. Além dos fatores estatisticamente significativos, também foi incluído o termo força iônica (L), que não é estatisticamente significativo, mas foi empregado para melhor descrever os dados. Na Figura 29 são apresentadas as curvas de nível da superfície de resposta originadas pelo modelo, em que um dos fatores foi fixado no valor do ponto central.

$$\%R_{EE2} = 59,67 + (2,40A) - (0,0689A^2) + (4,24B) \quad \text{Equação 17}$$

Em que $\%R_{EE2}$ é a porcentagem de remoção de EE2 da solução, A é a massa de fase extratora (em mg) e B é a força iônica, em concentração de NaCl (em mol L⁻¹). As unidades dos coeficientes dos termos de dependência linear e quadrática da massa são $\%R \text{ mg}^{-1}$ e $\%R \text{ mg}^{-2}$, respectivamente. A unidade do coeficiente de dependência linear da força iônica é $\%R \text{ mol}^{-1} \text{ L}$.

O gráfico de Pareto dos efeitos (Figura 28(b)) e as Figura 29(a,c) indicam que a força iônica não apresentou efeito estatisticamente significativo na adsorção do EE2, a um nível de significância de 5%. Apesar do efeito de *salting-out*, promovido pela concentração salina elevada, favorecer a diminuição da solubilidade de compostos orgânicos, o efeito da adição de sal na adsorção de EE2 é negligenciável, como já reportado por Joseph et al. (2011).

Figura 29. Curvas de nível para adsorção de 17α -etinilestradiol: a) massa vs força iônica, b) massa vs pH, c) força iônica vs pH.



Fonte: elaborada pela autora (2020).

O pH da amostra não interferiu significativamente na adsorção do EE2. A molécula de EE2 possui pK_a igual a 10,2, e encontra-se em sua forma neutra em toda a faixa de pH avaliada (3,5 a 8,5). Aparentemente, tanto o contaminante quanto a fase extratora são fracamente afetados pelo pH, exceto em pH altamente alcalino, em que haveria a desprotonação do EE2 e a degradação da fase extratora com a hidrólise da rede de sílica e da funcionalização superficial.

3.1.2.3 Superfície de resposta para adsorção de triclosan

Os dados da ANOVA da adsorção do triclosan considerando os fatores descritos no planejamento experimental no item 2.2.3 do Capítulo II, ajustado por um modelo quadrático, estão apresentados na Tabela 26. Os efeitos de cada variável na resposta estão mostrados na Tabela 27. A Figura 30(a) apresenta os valores de remoção observados *versus* os valores previstos pelo modelo e a Figura 30(b) apresenta o gráfico de Pareto de efeitos padronizados.

Tabela 26. Análise de variância (ANOVA) dos dados do modelo de ajuste para adsorção do triclosan ($R^2 = 0,96336$).

Fontes de variação	SQ ^(a)	GL ^(a)	MQ ^(a)	F _{calculado}	F _{tabelado}
Regressão	150,02	9	150,02	485,80	2,34
Resíduo	5,57	22	0,37		
Falta de ajuste	0,32	5	0,06	0,21	2,81
Erro puro	5,25	17	0,31		
Total	151,94	31			

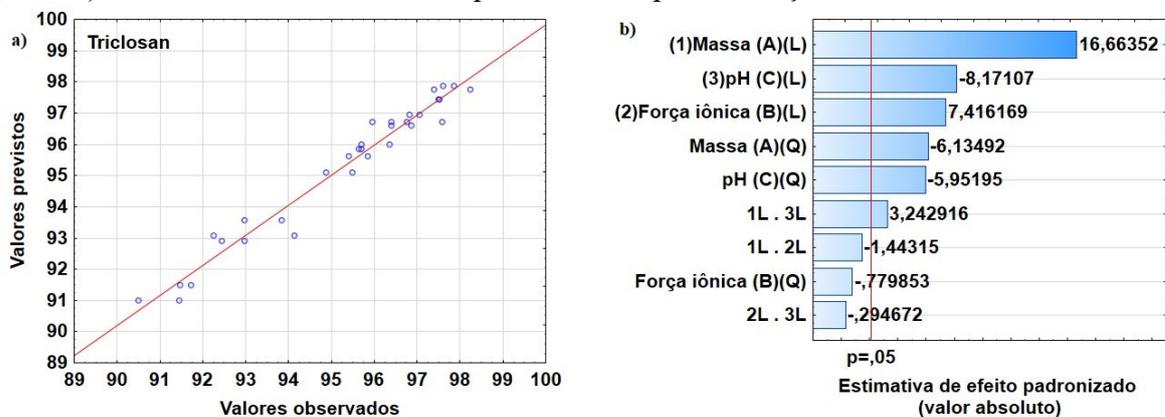
^(a) SQ: soma quadrática; GL: grau de liberdade; MQ: média quadrática
Fonte: elaborada pela autora (2020).

Tabela 27. Efeitos das variáveis sobre a adsorção de TCS.

	Efeito	Desvio padrão	p-valor	Limite de confiança -95,0%	Limite de confiança +95,0%
Média	96,70	0,28	0,000	96,11	97,28
(1)Massa (L)	3,54	0,21	0,000	3,09	3,99
Massa (Q)	-1,58	0,26	0,000	-2,13	-1,04
(2)Força iônica(L)	1,58	0,21	0,000	1,13	2,03
Força iônica(Q)	-0,20	0,26	0,446	-0,75	0,34
(3)pH (L)	-1,74	0,21	0,000	-2,19	-1,29
pH (Q)	-1,54	0,26	0,000	-2,08	-0,99
1L . 2L	-0,40	0,28	0,167	-0,99	0,19
1L . 3L	0,90	0,28	0,005	0,31	1,49
2L . 3L	-0,08	0,28	0,772	-0,67	0,50

Fonte: elaborada pela autora (2020).

Figura 30. a) Gráfico de valores observados e valores previstos pelo modelo quadrático de ajuste. b) Gráfico de Pareto de efeitos padronizados para adsorção de TCS.



Fonte: elaborada pela autora (2020).

Os dados da análise de variância apresentados na Tabela 26 indicam que a regressão dos fatores é significativa ($F_{\text{regressão}} > F_{9;22;0,05} = 2,34$) e que a falta de ajuste não é significativa ($F_{\text{falta de ajuste}} < F_{5;17;0,05} = 2,81$), o que indica que o modelo descreve adequadamente os dados experimentais. A maior parte dos resíduos do modelo está atribuída ao erro puro ($MQ_{\text{erro puro}} > MQ_{\text{falta de ajuste}}$), indicando a boa qualidade do modelo. O modelo quadrático apresentou uma

percentagem de variação explicada $R^2 = 0,96336$. Assim, 96,3% das variações dos dados podem ser explicadas pelos fatores e o modelo é bastante adequado para o ajuste dos dados.

Na Figura 30(a), pode-se verificar que os resíduos gerados entre a diferença dos valores previstos pelo modelo e os valores experimentais indicam que o grau de ajuste do modelo aos dados foi adequado, sem a presença de alguma observação anômala.

Os fatores significativos para a adsorção do TCS, a um nível de significância de 5%, podem ser observados em itálico na Tabela 27 e na Figura 30(b). Os fatores significativos que apresentam efeito positivo na resposta são: massa (L), força iônica (L) e o fator cruzado massa (L) x pH (L). Os fatores que apresentam efeito negativo na resposta são: pH (L), massa (Q) e pH (Q). O efeito negativo dos termos massa (Q) e pH (Q) indica uma dependência parcial não-linear do efeito desses fatores na resposta.

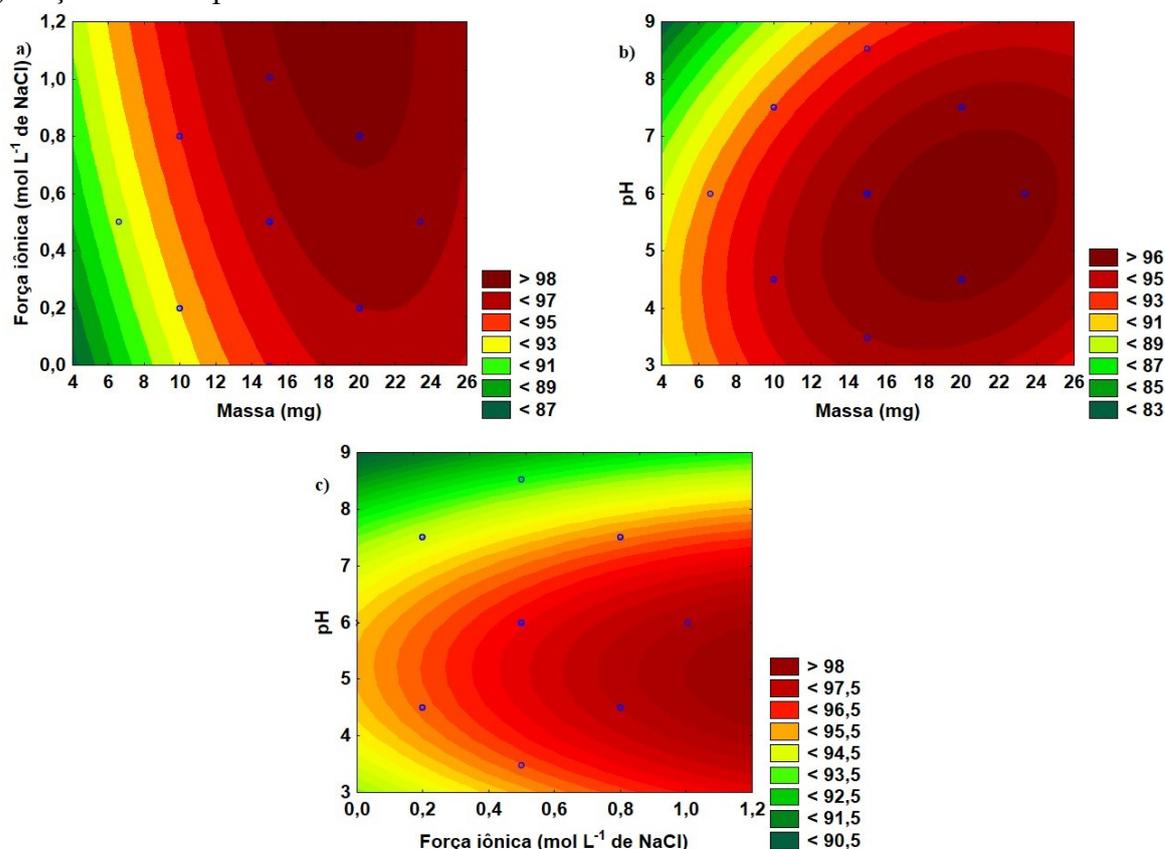
Considerando os fatores estatisticamente significativos, a Equação 18 fornece o modelo quadrático que descreve as superfícies de resposta cujas curvas de nível estão apresentadas na Figura 31, geradas fixando um dos fatores no valor do ponto central.

$$\begin{aligned} \%R_{TCS} = & 77,96 + (1,01A) - (0,0316A^2) + (6,31B) - (2,66C) \\ & - (0,341C^2) + (0,0599AC) \end{aligned} \quad \text{Equação 18}$$

Em que $\%R_{TCS}$ é a porcentagem de remoção de TCS da solução, A é a massa de fase extratora (em mg) e B é a força iônica, em concentração de NaCl (em mol L⁻¹) e C é o pH (em unidades de pH). As unidades dos coeficientes dos termos de dependência linear e quadrática da massa são $\%R \text{ mg}^{-1}$ e $\%R \text{ mg}^{-2}$, respectivamente. A unidade do coeficiente de dependência linear da força iônica é $\%R \text{ mol}^{-1} \text{ L}$. As unidades dos coeficientes dos termos de dependência linear e quadrática do pH são $\%R \text{ pH}^{-1}$ e $\%R \text{ pH}^{-2}$, respectivamente. A unidade do coeficiente do termo cruzado massa x pH é $\%R \text{ mg}^{-1} \text{ pH}^{-1}$.

De acordo com os fatores significativos ao modelo e com a Figura 31, é possível verificar que o aumento da massa e da força iônica levam a um aumento da adsorção do TCS. Quanto mais massa de fase extratora há disponível para adsorção, mais sítios adsorptivos estão disponíveis para a partição dos CEs na fase sólida, o que justifica essa relação direta do fator com a resposta. O mesmo acontece com a força iônica, em que o efeito de *salting-out* gerado pela adição de sal na fase aquosa diminui a solubilidade dos contaminantes neutros, e favorece a partição desses para a fase sólida. O termo cruzado entre massa e pH indica alguma sinergia entre esses fatores.

Figura 31. Curvas de nível para adsorção de triclosan: a) massa vs força iônica, b) massa vs pH, c) força iônica vs pH.



Fonte: elaborada pela autora (2020).

De maneira oposta ao efeito da massa e da força iônica, o pH apresentou efeito negativo na adsorção do TCS. Assim, a adsorção do TCS é favorecida quanto menor for o valor do pH. Essa tendência pode ser explicada pelo valor do pK_a do TCS, de 7,9. As moléculas de TCS estarão neutras até próximo de pH 6,9. Em pH 7,9, metade do total de moléculas estará neutra e a outra metade estará desprotonada (com carga). Acima de pH 8,9, as moléculas estarão todas desprotonadas (com carga).

Então, a adsorção em fase extratora hidrofóbica é favorecida para contaminantes neutros, pois as interações hidrofóbicas são forças fracas entre moléculas com maior caráter apolar, o que não ocorre com moléculas com carga residual. Assim, até pH 6,9, a adsorção das moléculas neutras de TCS é favorecida e de fato entre pH 3,5 a 7,0 é onde está localizado o ponto de máxima adsorção de TCS. Acima de pH 6,9, a adsorção de TCS diminui fracamente, pois a partir desse valor de pH há o começo do desenvolvimento de cargas nas moléculas. Entretanto, é importante lembrar que na superfície da fase extratora estão presentes grupos silanol não-substituídos, que nesse pH também apresentam cargas e podem estabelecer uma

interação com caráter iônico com o TCS desprotonado. Esse fato pode explicar o motivo da adsorção do TCS não diminuir tão fortemente acima de pH 7,0. De fato, em pH 8,5, pode-se observar que ainda há aproximadamente 94% de extração do TCS.

3.1.2.4 Definição de uma condição ideal para os três contaminantes avaliados

Para a definição de uma condição ideal de adsorção para os três CEs, é preciso avaliar uma condição experimental que forneça boa adsorção e satisfaça simultaneamente a adsorção dos três CEs. Nesta otimização simultânea perde-se um pouco da capacidade de adsorção de cada CE, uma vez que a condição deverá atender aos três CEs simultaneamente. Essa é uma desvantagem da otimização simultânea, ainda que pequena (NOVAES et al., 2017).

Dentro do espaço experimental avaliado, as melhores condições de adsorção foram encontradas por inspeção visual (NOVAES et al., 2017). A primeira consideração elencada foi a respeito dos fatores significativos na adsorção de cada CE: massa da fase extratora é significativa para adsorção de BPA, EE2 e TCS; força iônica é significativa para BPA e TCS; e pH apenas para TCS. A segunda consideração foi a respeito da economicidade do processo, em termos de massa de fase extratora, em que foi verificado se haveria diminuição significativa da adsorção caso fosse empregada menor quantidade de massa do que o indicado nos pontos de máximo das superfícies.

Sobre a primeira consideração, o pH foi significativo apenas para TCS. Pela inspeção da curva de nível apresentada na Figura 31(b), a maior adsorção de TCS ocorre em torno de pH 6,0. Como o pH não é significativo para os demais CEs, a otimização foi realizada considerando apenas a adsorção do TCS, e o valor de pH otimizado foi definido em 6,0 para os três CEs.

A remoção dos CEs é maior em valores mais elevados de força iônica para BPA e TCS. Assim, um valor de força iônica de $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ (referente ao maior nível avaliado, +1,68) favorece a maior remoção desses CEs, e também favorece a remoção de EE2, uma vez que em valores extremos de força iônica (extremos inferior e superior dos níveis), a adsorção foi mais favorecida para esse CE. Assim, a força iônica foi otimizada em $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ para os três CEs.

Para a otimização da massa, a Tabela 28 apresenta uma comparação entre o valor otimizado de massa pelo modelo (em força iônica em nível +1,68 e pH em nível 0,0) e o valor proposto de massa (em força iônica em nível +1,68 e pH em nível 0,0), considerado mais econômico, entretanto sem perdas relevantes da adsorção dos CEs.

Tabela 28. Considerações acerca da otimização da massa para a adsorção dos contaminantes emergentes avaliados.

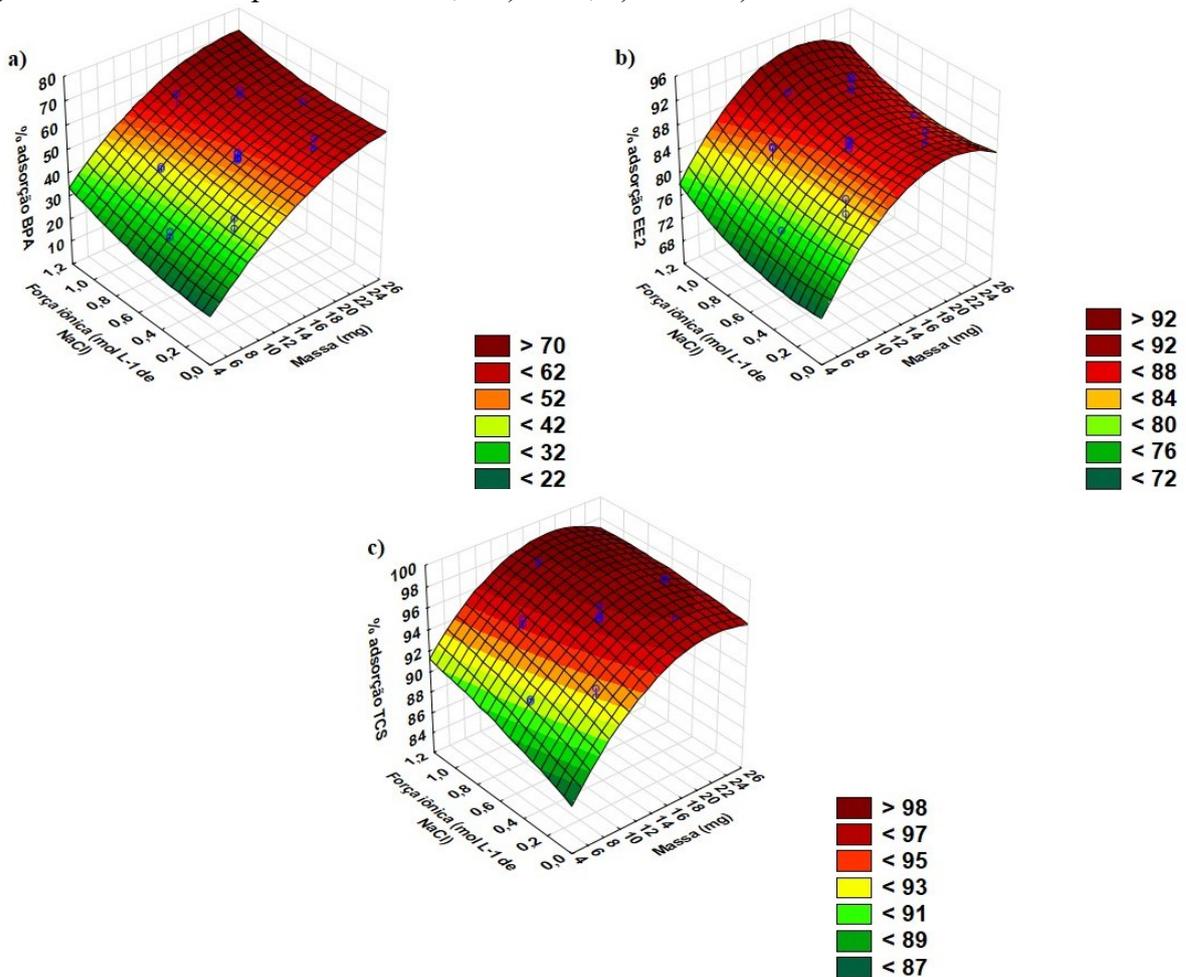
	BPA	EE2	TCS
Nível da massa otimizado pelo modelo	+1,68	+1,0	+1,0
Adsorção na condição otimizada pelo modelo	70%	92%	98%
Nível da massa proposto como econômico	-1,0	-1,0	-1,0
Adsorção na condição proposta como econômica	60%	88%	96%
Perda na adsorção (condição ideal – condição econômica)	-10%	-4%	-2%

Fonte: elaborada pela autora (2020).

Pela análise da Tabela 28, é possível verificar que caso não seja empregada a massa otimizada pelo modelo para cada CE, não haverá grandes perdas na adsorção pela fase extratora. Assim, a condição otimizada da massa para os três CEs foi definida em nível -1,0 (10 mg), considerando economicidade aliada à reduzida perda de eficiência do processo.

A Figura 32 apresenta as superfícies de resposta da adsorção dos três CEs avaliados.

Figura 32. Superfícies de resposta para adsorção dos contaminantes emergentes avaliados, geradas com o fator pH fixado em 6,0: a) BPA, b) EE2 e c) TCS.



Fonte: elaborada pela autora (2020).

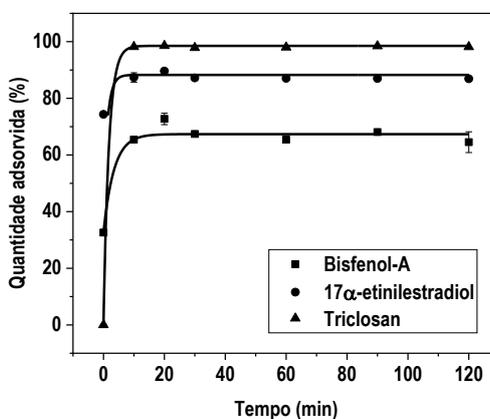
Com as superfícies de resposta apresentadas na Figura 32, é possível verificar as regiões de resposta ótima da adsorção, e também verifica-se que a massa otimizada considerando um balanço entre resposta analítica e economicidade encontra-se dentro das regiões com os maiores valores de adsorção.

3.1.3 Otimização do tempo de adsorção

Para verificar o menor tempo de agitação orbital necessário para atingir o equilíbrio de adsorção dos contaminantes pela fase extratora, foi realizado um experimento cinético nas condições otimizadas no item 3.1.2 do Capítulo II (pH 6,0, 1,0 mol L⁻¹ de NaCl, 10,0 mg de fase extratora). A solução contendo os contaminantes foi colocada em contato previamente com a fase extratora, sob sonicação por 10 min. A etapa de sonicação é essencial para promover a dispersão da fase extratora na solução. Após a amostra aquosa ser vertida sobre o sólido, a dispersão da fase não é espontânea, principalmente devido ao caráter hidrofóbico da fase extratora. Desta forma, a agitação por ultrassom é um método interessante pois favorece a dispersão da fase extratora pelo fenômeno da cavitação, que consiste na formação, crescimento e colapso implosivo de cavidades no meio dispersivo (CHEABURU-YILMAZ; KARASULU; YILMAZ, 2019), que favorecem a dispersão sem o uso de magnetismo, que favoreceria a aglomeração da fase extratora.

A Figura 33 apresenta os dados da determinação do tempo de adsorção para os contaminantes avaliados.

Figura 33. Determinação do tempo de agitação orbital para adsorção dos contaminantes.



Fonte: elaborada pela autora (2020).

Os dados apresentados na Figura 33 mostram que ocorre adsorção na etapa de 10 min de sonicação para BPA e EE2, entretanto o mesmo não ocorre para TCS. O emprego de 20 min de agitação por tombamento aumenta a adsorção do BPA e do EE2 em 2,0 vezes e 1,2 vezes, respectivamente, e efetivamente favorece a adsorção do TCS, uma vez que para esse contaminante não ocorreu adsorção após etapa de sonicação.

Para os dados de adsorção em função do tempo, uma função de crescimento exponencial ajustou bem os dados para BPA e TCS, porém o ajuste foi limitado para EE2 ($R^2 = 0,99673$ para BPA, $R^2 = 0,63312$ para EE2, e $R^2 = 0,99962$ para TCS). Entretanto, essa limitação do coeficiente de correlação para EE2 não impossibilita a visualização do menor tempo para que o equilíbrio de adsorção seja estabelecido. Considerando uma otimização do tempo simultânea para os três contaminantes, o tempo mínimo de agitação por tombamento foi definido em 20 min.

Para comparação, Fan et al. (2017) obtiveram o tempo de equilíbrio de extração para bifenilas policloradas em $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-C16}$ após 10 min de sonicação. Maddah & Shamsi (2012) reportaram que 5 min de sonicação foram necessários para promover a adsorção de diazinon e fenitrothion (concentração de cada contaminante = $0,01 \text{ mg L}^{-1}$) em 100 mg de $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-C18}$, após ativação das cadeias de C18 com metanol.

Com relação à fase extratora proposta nesse estudo, não foi empregada etapa de ativação para evitar o uso de mais solvente orgânico no processo. A concentração inicial dos contaminantes foi de $1,0 \text{ mg L}^{-1}$ e $10,0 \text{ mg}$ da fase extratora foram empregados, em pH 6,0 e concentração de NaCl $1,0 \text{ mol L}^{-1}$. Após 10 min de sonicação, a máxima capacidade de adsorção não foi atingida. Desta forma, após a realização do experimento de agitação orbital dos frascos com controle do tempo, os dados indicaram que 20 min de agitação foram suficientes para extrair o máximo de contaminantes da solução.

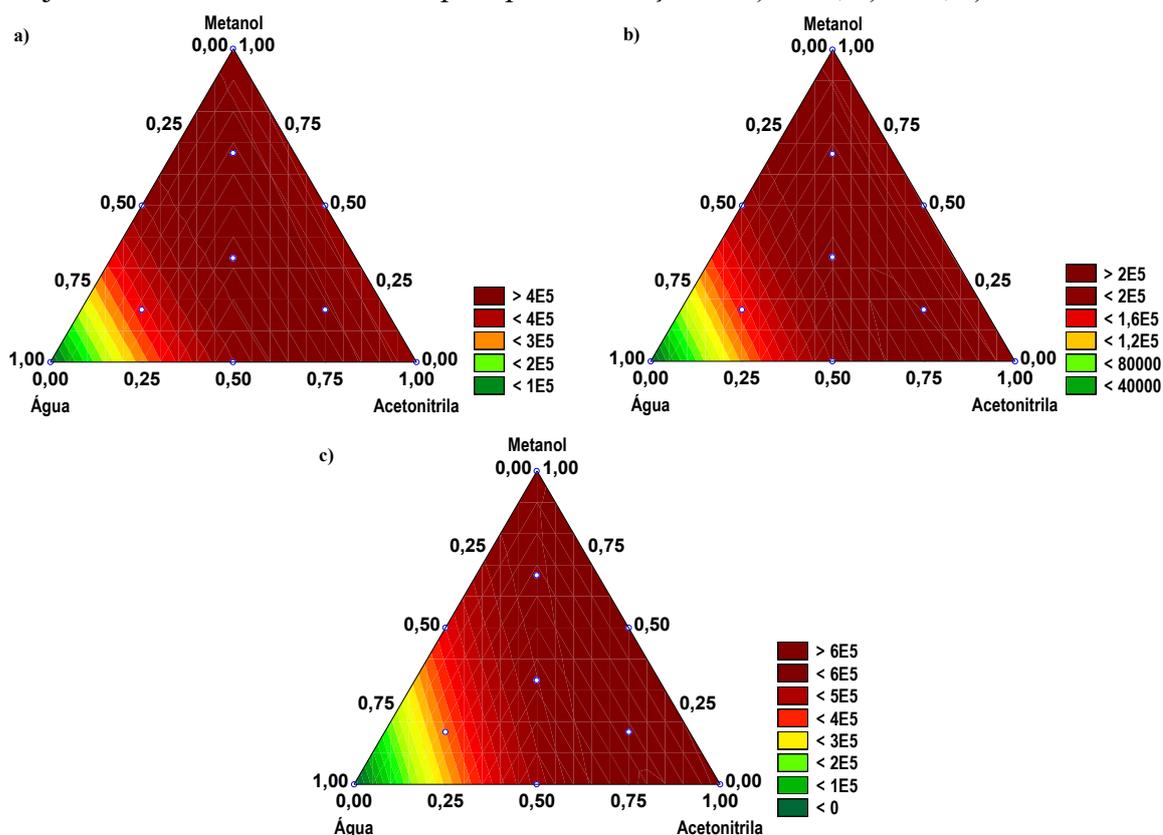
3.1.4 Dessorção e aumento de sinal

A determinação do solvente para dessorção dos contaminantes da fase extratora foi realizada empregando um planejamento experimental em rede centróide simplex com triplicata no ponto central. Foram empregados 2 mL de cada composição da mistura de solvente sobre a massa de fase extratora após realização da etapa de adsorção nas condições otimizadas ($10,0 \text{ mg}$ de fase extratora, amostra em pH 6,0 e concentração de NaCl $1,0 \text{ mol L}^{-1}$, 10 min de sonicação seguidos de 20 min de agitação orbital). O solvente ficou em contato com a fase

extratora por 10 min, em sonicação, e após esse período o solvente foi separado da fase extratora por magnetismo e coletado em vials para HPLC.

Os dados de desorção (Figura 34) foram melhor ajustados por um modelo quadrático em comparação ao ajuste linear, cúbico especial e cúbico (o ajuste quadrático apresentou os maiores valores de R^2 para o caso dos três contaminantes avaliados).

Figura 34. Superfície de resposta do modelo quadrático ajustado aos dados das respostas do planejamento em rede centróide simplex para desorção de a) BPA, b) EE2, c) TCS.



Fonte: elaborada pela autora (2020).

A Tabela 29 apresenta a análise de variância dos dados obtidos para o ajuste do modelo quadrático para cada CE. A análise estatística dos dados apresentou coeficientes de determinação $R^2 > 0,9500$ para os efeitos lineares e quadráticos de cada solvente na resposta (área do pico de cada contaminante). A regressão dos dados, a um nível de significância de 5%, é estatisticamente significativa ($F_{\text{calculado}} > F_{\text{tabelado}}$ e $p\text{-valor} < 0,05$) e representativa da variação dos dados.

Tabela 29. Análise de variância (ANOVA) do modelo de ajuste para dessorção dos contaminantes.

ANOVA – Dessorção BPA ($R^2 = 0,9705$)						
Fontes de variação	SQ ^(a)	GL ^(a)	MQ ^(a)	F _{calculado}	F _{tabelado}	p-valor
Regressão	1,46 10 ¹¹	5	2,91 10 ¹⁰	39,45	4,39	0,000
Resíduo	4,43 10 ⁹	6	7,38 10 ⁸			
Total	1,50 10 ¹¹	11	1,36 10 ¹⁰			
ANOVA – Dessorção EE2 ($R^2 = 0,9812$)						
Fontes de variação	SQ ^(a)	GL ^(a)	MQ ^(a)	F _{calculado}	F _{tabelado}	p-valor
Regressão	3,53 10 ¹⁰	5	7,06 10 ⁹	62,62	4,39	0,000
Resíduo	6,77 10 ⁸	6	1,13 10 ⁸			
Total	3,60 10 ¹⁰	11	3,27 10 ⁹			
ANOVA – Dessorção TCS ($R^2 = 0,9541$)						
Fontes de variação	SQ ^(a)	GL ^(a)	MQ ^(a)	F _{calculado}	F _{tabelado}	p-valor
Regressão	3,30 10 ¹¹	5	6,60 10 ¹⁰	24,97	4,39	0,001
Resíduo	1,59 10 ¹⁰	6	2,64 10 ⁹			
Total	3,46 10 ¹¹	11	3,14 10 ¹⁰			

^(a) SQ: soma quadrática; GL: grau de liberdade; MQ: média quadrática

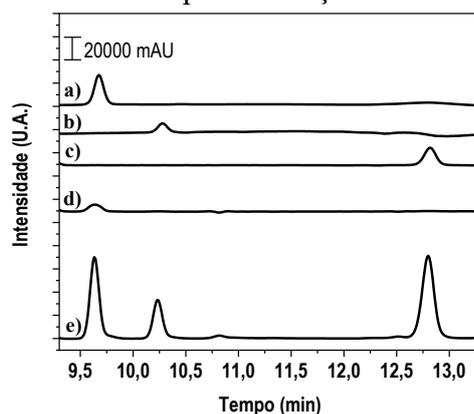
Fonte: elaborada pela autora (2020).

Considerando que o modelo quadrático descreveu adequadamente os dados e que as curvas de nível apresentadas na Figura 34 são estatisticamente representativas a um nível de significância de 5%, algumas observações a respeito da dessorção dos contaminantes podem ser elaboradas. Primeiramente, observa-se nas Figura 34(a-c) que a água não é um bom solvente para dessorção dos contaminantes. A água consiste em um solvente polar que atrai interesse como solvente no processo por tratar-se de um solvente ambientalmente amigável, porém os menores valores de área de pico foram verificados na região próxima de composição = 100% de água (no vértice do triângulo). Os valores de área de pico aumentam significativamente em direção ao lado do triângulo, que corresponde à mistura binária acetonitrila:metanol.

Os solventes orgânicos acetonitrila e metanol são comumente testados em processos de dessorção dos contaminantes emergentes BPA (CORAZZA et al., 2017; VALCÁRCEL et al., 2018), EE2 (CORAZZA et al., 2017; VALCÁRCEL et al., 2018) e TCS (ALSHISHANI et al., 2019; VALCÁRCEL et al., 2018). Em termos de polaridade, os solventes testados podem ser ordenados, do mais polar para o menos polar, como: água > metanol > acetonitrila, e quanto maior for o valor de log *P* do analito, maior será a interação do analito com o solvente menos polar (ALSHISHANI et al., 2019). Acetonitrila é o solvente que compõe a fase móvel no método cromatográfico utilizado para separação e posterior detecção dos CEs. Como aparentemente qualquer composição da mistura binária acetonitrila:metanol (inclusive os componentes puros) fornece uma dessorção eficiente dos CEs, com sinal de área de pico elevado, como pode ser verificado nas Figura 34(a-c), acetonitrila pura foi determinada como solvente adequado para dessorver os contaminantes da fase extratora.

Na Figura 35 estão apresentados os cromatogramas dos CEs puros em concentração $1,0 \text{ mg L}^{-1}$, bem como os cromatogramas da amostra contendo a mistura de CEs após a etapa de adsorção e após a etapa de dessorção.

Figura 35. Cromatogramas dos CEs. a) BPA puro; b) EE2 puro; c) TCS puro; d) amostra dos CEs após adsorção; e) amostra dos CEs após dessorção.

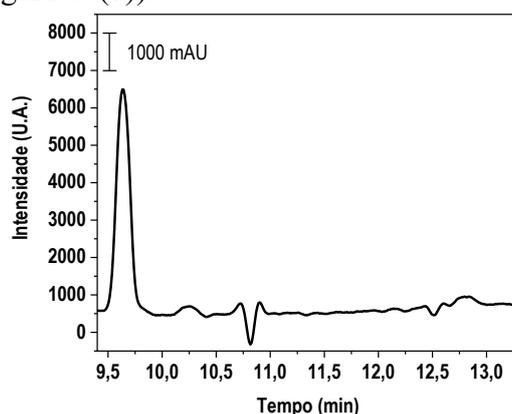


Fonte: elaborada pela autora (2020).

Os cromatogramas (a-c) na Figura 35 são referentes ao BPA, EE2 e TCS, respectivamente. Nessa mesma ordem, os tempos de retenção de cada CE foram 9,69, 10,28 e 12,84 min. A área de cada pico representa a área do sinal analítico de cada CE em concentração $1,0 \text{ mg L}^{-1}$, que foi tomada como a concentração de cada CE antes do processo de pré-concentração (adsorção seguida de dessorção dos CEs).

Na Figura 35, o cromatograma (d) apresenta a resposta analítica após o processo de adsorção dos CEs (CEs remanescentes no sobrenadante). Observa-se o sinal de BPA, que é o CE que foi menos adsorvido pela fase extratora. Os sinais de EE2 e TCS são observados com a ampliação do cromatograma, apresentada na Figura 36.

Figura 36. Ampliação de 20 vezes na escala de intensidade do cromatograma referente à etapa de adsorção dos CEs (Figura 35(d)).



Fonte: elaborada pela autora (2020).

Com a ampliação de 20 vezes realizada na escala de intensidade do gráfico da Figura 36 é possível verificar um sinal pequeno dos CEs EE2 e TCS. Assim, as condições experimentais favoreceram a adsorção dos CEs pela fase extratora.

Os CEs adsorvidos pela fase extratora foram dessorvidos em 2 mL de acetonitrila e assim concentrados em relação à concentração inicial da amostra, de 1,0 mg L⁻¹. O cromatograma (e) da Figura 35 apresenta os sinais analíticos aumentados em relação aos sinais dos cromatogramas (a-c). O aumento de sinal foi calculado pela razão entre a área do pico após a dessorção e a área do pico antes do processo de extração. Para o BPA, o aumento do sinal após a dessorção foi de 3,14 vezes, para EE2 o aumento foi de 4,26 vezes e para TCS, o aumento foi de 4,76 vezes.

Li et al. (2015) avaliaram a performance como fase extratora de um nanocompósito baseado em CoFe₂O₄ e grafeno aplicado em pré-concentração de sulfonamidas de amostras de água e leite. Os autores verificaram aumentos do sinal na faixa de 15 a 20 vezes. Eles sugerem que o nanocompósito apresentou notável habilidade de pré-concentração.

O desempenho de um adsorvente magnético com duas funcionalidades químicas contendo cloreto de trietil-(4-vinilbenzil)amínio e ácido 4-vinilbenzenoborônico na extração de medicamentos inflamatórios não-esteróides foi avaliado por Li et al. (2019). Os autores reportaram aumento de sinal entre 57 a 62 vezes, dependendo da droga extraída. Interações múltiplas, tais como coordenação B-N, troca iônica, π - π e interações hidrofóbicas favorecem o aumento de sinal observado no sistema.

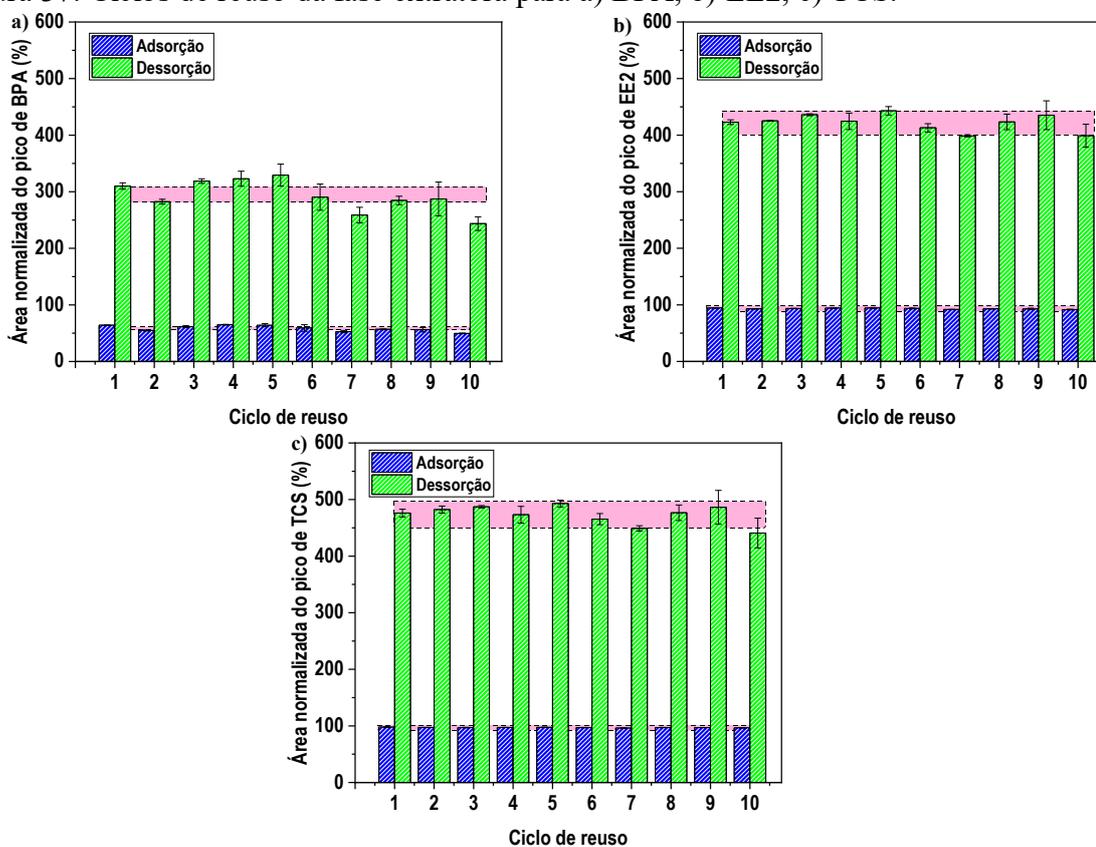
As interações da superfície modificada com o grupo *n*-octadecil presente na fase extratora com os CEs contribuem para o aumento de sinal. Na técnica de MSPE, os CEs são inicialmente adsorvidos pela fase extratora e então posteriormente dessorvidos utilizando um solvente adequado, que ficará mais concentrado com os CEs do que a amostra inicial.

Uma explicação para esse efeito é que, no presente espaço experimental avaliado, os CEs BPA, EE2 e TCS podem ser retidos por meio de interações hidrofóbicas, e interações iônicas adicionais com grupos silanol residuais podem ocorrer. Esse efeito sinérgico forma sítios de adsorção fortemente retentivos (BORGES; VOLMER, 2015). A adição de sal favorece a partição dos CEs da solução aquosa para a fase extratora, por efeito *salting-out*. Na etapa de dessorção, a acetonitrila interage com os CEs retidos na fase extratora e promove a dessorção. Como o volume de solvente empregado para dessorção é menor do que o volume inicial da amostra, o solvente para dessorção torna-se mais concentrado, e, portanto, o sinal analítico após a dessorção é maior do que o sinal da amostra.

3.1.5 Ciclos de reuso da fase extratora

A fase extratora foi testada quanto ao reuso em 10 ciclos de adsorção-dessorção. A Figura 37 apresenta os dados de cada ciclo, que foi avaliado para os três CEs. A área em rosa demarcada pela linha tracejada indica o intervalo de valores entre 95% e 105% do valor médio das medidas de adsorção e dessorção, uma vez que para aplicações práticas, o material adsorvente que apresenta falha de 10% em quatro ciclos apresenta bom reuso (POORALHOSSINI et al., 2018).

Figura 37. Ciclos de reuso da fase extratora para a) BPA, b) EE2, c) TCS.



Fonte: elaborada pela autora (2020).

Os dados referentes à extração do BPA (Figura 37(a)) apresentam uma flutuação significativa em torno do critério de aceitação (10% de falha) e mostram que não é possível reutilizar a fase extratora para extração de BPA. O reuso da fase extratora, nesse caso, leva a resultados de capacidade de adsorção e de aumento de sinal que não são reprodutíveis. Aparentemente, devido ao valor de $\log P$ desse contaminante (que nesse caso não favorece tanto a partição para a fase apolar) pode ser um indicativo de que a partição do contaminante da fase aquosa para a fase extratora, e posteriormente da fase extratora para a fase orgânica seja afetada

por mais fatores além dos considerados, que levam a flutuações do resultado que não são explicadas somente por erros inerentes ao processo proposto.

Entretanto, a fase extratora se mostrou adequada para extração de EE2 e TCS (Figura 37(b,c), em que a fase começou a apresentar falha a partir do 7º ciclo de extração consecutiva. A partir desse ciclo, a fase extratora apresentou redução no desempenho, com valores mais elevados de desvio padrão. Desta maneira, a fase extratora apresentou bom reuso em até 6 ciclos para os CEs EE2 e TCS. Fan et al. (2017) também reportaram 6 ciclos de reuso sem perda na recuperação de bifenilas policloradas após pré-concentração empregando fase extratora composta por microesferas de $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-C16}$.

Os resultados apresentados na Figura 37 indicam que a fase extratora proposta tem bom desempenho para CEs com $\log P \geq 4,1$ ($\log P$ do EE2), ou seja, com maior lipofilicidade.

4 CONCLUSÕES PARCIAIS

A funcionalização hidrofóbica realizada na superfície das fases extratoras cuja síntese e caracterização estão reportadas no Capítulo I mostrou-se determinante para a efetiva extração de bisfenol-A, 17 α -etinilestradiol e triclosan. O mesmo não ocorreu para os contaminantes paracetamol e etilparabeno, que possuem caráter mais hidrofílico.

Das três diferentes fases extratoras hidrofóbicas, CoFe₂O₄@SiO₂-C18 apresentou maior conteúdo magnético, maior magnetização de saturação, aproximadamente a mesma área ocupada pelo grupo *n*-octadecil quando comparada à MnFe₂O₄@SiO₂-C18 e capacidade de adsorção elevada de BPA, EE2 e TCS, quando comparada às outras fases extratoras hidrofóbicas. Assim, CoFe₂O₄@SiO₂-C18 foi selecionada para avaliar os demais parâmetros referentes à MSPE, uma vez que essa fase extratora possui como vantagem a maior facilidade de ser magneticamente separada da amostra, devido ao valor mais elevado de magnetização de saturação, e também apresentou ótima performance frente à adsorção dos contaminantes.

Os resultados do planejamento experimental composto central para avaliação dos fatores que afetam a adsorção dos contaminantes BPA, EE2 e TCS foram ajustados por modelos quadráticos e as superfícies de resposta formadas possibilitaram a identificação de uma condição experimental adequada e econômica para a extração simultânea dos 3 contaminantes. Essa condição adequada de massa de fase extratora, força iônica e pH da amostra foi empregada para otimização do tempo de adsorção. Posteriormente, por meio de um planejamento experimental em rede centróide simplex, verificou-se que acetonitrila foi o solvente adequado para dessorção simultânea dos 3 contaminantes.

A fase extratora foi testada quanto ao reuso e identificou-se que para o contaminante BPA a fase não apresenta resultados reprodutíveis durante os ciclos de adsorção-dessorção. A fase apresentou bom desempenho na adsorção-dessorção dos contaminantes EE2 e TCS, que possuem caráter mais hidrofóbico (valores maiores de log *P*).

CAPÍTULO III

Extração em fase sólida magnética de contaminantes emergentes em amostra real

1 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

1.1 MATRIZ AMBIENTAL: ÁGUAS NATURAIS

As projeções das Nações Unidas (CORCORAN et al., 2010) indicam que os recursos hídricos mundiais não sofrerão alteração em termos de quantidade de água disponível para a humanidade (projeção para o ano 2050 é a mesma para o ano de 2007: 200000 km³), entretanto a demanda mundial e o tamanho da população estão crescendo rapidamente (de 6,6 bilhões de pessoas em 2007 para uma projeção de 9,3 bilhões em 2050). Essas projeções indicam que o uso e também o reuso de água requerem investimentos com bastante planejamento, para haver disponibilidade de água em todos os locais do planeta.

A disponibilidade e a pureza da água são essenciais para a civilização e para a biosfera, e a preservação das fontes de água contra a poluição antropogênica tem sido uma tarefa constante para os seres humanos (OVERWAY, 2017). De fato, correlacionado com os desafios das alterações climáticas e da superpopulação, a distribuição, qualidade e quantidade de água estão entre as maiores preocupações da humanidade atualmente (MANAHAN, 2017). Além disso, a eutrofização do ambiente marinho, anoxia dos ambientes aquáticos, perda da biodiversidade, bioabsorção e bioacumulação de contaminantes por organismos aquáticos tem ocorrido em diversos locais do mundo (DÍAZ-CRUZ; BARCELÓ, 2015). Aproximadamente 900 milhões de pessoas não tem acesso à água potável, e aproximadamente 2,6 bilhões de pessoas (metade da população dos países em desenvolvimento) não tem acesso à saneamento básico (CORCORAN et al., 2010).

De toda água presente no planeta, 97,5% é água salgada, e apenas 2,5% é água doce. Desta pequena porção de água doce, aproximadamente 70% está congelada na Antártida e na Groenlândia, 29% está inacessível em locais subterrâneos ou na umidade do solo, e apenas 1% está disponível para retirada e uso humano (CORCORAN et al., 2010). Como matriz ambiental, a água pode ser classificada como água superficial, que compreende a água dos rios, lagos, mares e oceanos; e como lençol freático, que consiste na água disponível nos aquíferos (VAZ, 2018).

A salinidade é uma das propriedades da água do mar que mais difere da água doce. Por definição, salinidade é a massa de matéria inorgânica dissolvida em 1 kg de água do mar. Essa matéria inorgânica é considerada como íons cloreto, uma vez que a contribuição dos outros haletos compõe apenas 0,2% da massa do soluto e resulta em baixo erro. A faixa de salinidade das águas dos mares varia entre 3,3% a 3,7%, exceto em locais como no Mar Báltico, Europa

(<1,0%) e no Grande Lago Salgado, Utah, EUA (5,0% a 27,0%) (OVERWAY, 2017). Na água potável, o pH encontra-se em torno de 6, porém pode ocorrer variações devido à presença de espécies orgânicas ou inorgânicas (VAZ, 2018).

Os processos de volatilização, dissolução, precipitação, adsorção, dessorção, hidrólise, complexação de íons metálicos e reações fotoquímicas definem o transporte e o comportamento químico dos contaminantes. Eles determinam tanto a biodegradação quanto a bioacumulação e magnificação de contaminantes na cadeia alimentar e são processos que ocorrem na matriz aquática (MANAHAN, 2017).

1.2 OS CONTAMINANTES EMERGENTES NA MATRIZ DE ÁGUAS NATURAIS

As atividades humanas estão mais intensivamente concentradas próximas de fontes de água, rios, estuários e baías. Elas modificam o ambiente aquático pela remoção da biomassa e de habitats e pela inserção de contaminantes. O esgoto, a agricultura e a poluição industrial perturbam o meio ambiente (DÍAZ-CRUZ; BARCELÓ, 2015). O ambiente aquático é o mais impactado pela presença de contaminantes emergentes, e a legislação ainda é insuficiente para regulamentar a presença e o manejo desses contaminantes (VAZ, 2018).

Os contaminantes entram no meio aquático por duas vias principais: a via direta, por meio de atividades recreativas em águas naturais, e a via indireta, pelo descarte de resíduos industriais, vazamentos e uso doméstico de produtos (DÍAZ-CRUZ; BARCELÓ, 2015). As águas superficiais são a principal rota de exposição aos contaminantes porque esses corpos de água recebem grande quantidade de produtos farmacêuticos e produtos de higiene pessoal a partir do uso humano e de sua excreção (VAZ, 2018).

A polaridade influencia a mobilidade e a bioacumulação dos contaminantes no meio ambiente. De forma geral, contaminantes polares permanecem dissolvidos em água e possuem elevada mobilidade no meio ambiente. Se não houver exposição crônica ao contaminante, não há tendência à bioacumulação. Por outro lado, os contaminantes pouco polares e/ou apolares podem ser encontrados como partículas suspensas ou acumulados nos sedimentos e na biota. A biodisponibilidade é determinada pelo equilíbrio de partição desses contaminantes com o sedimento, com o particulado, com a biota e com a água (DÍAZ-CRUZ; BARCELÓ, 2015).

Para reduzir o descarte de contaminantes emergentes pelas estações de tratamento de água, tecnologias avançadas foram desenvolvidas nas últimas décadas, e devido aos custos, os processos oxidativos e sortivos são mais empregados do que os processos de filtração

envolvidos na osmose reversa. Nos processos oxidativos avançados, há o emprego de radiação ultravioleta, H_2O_2 e O_3 , ou combinação desses para fotólise ou formação de radicais para degradação dos contaminantes. Esses processos são de difícil realização em larga escala e podem gerar produtos mais tóxicos do que os contaminantes iniciais ou até aumentar a biodisponibilidade pelo aumento da polaridade dos produtos de transformação (DOPP et al., 2019). O processo mais empregado para remoção de compostos orgânicos é adsorção por carvão ativado, geralmente em colunas de carvão ativado granular (MANAHAN, 2017).

Os produtos de higiene pessoal podem ser introduzidos no ambiente aquático por descarte doméstico de produtos cosméticos e de limpeza, e chegam até a estação de tratamento de água onde não são completamente retirados. A presença de alguns contaminantes, em nível traço, é considerada danosa para o ambiente e para a saúde (LLOMPART et al., 2019). Nesse sentido, os cientistas tem buscado desenvolver técnicas analíticas sensíveis e eficientes para a quantificação com exatidão dos contaminantes nas matrizes ambientais (DI et al., 2020). Devido à complexidade de algumas matrizes ambientais, pode ser necessário o emprego de algumas técnicas de extração antes da determinação analítica dos compostos de interesse (LLOMPART et al., 2019). Os nanomateriais magnéticos apresentam elevada capacidade adsorptiva e cinética rápida de adsorção, que são características importantes para a sensibilidade e para a simplificação do processo analítico. Essas propriedades favorecem a análise de contaminantes em nível traço de amostras ambientais (DI et al., 2020).

Dentro desse contexto de quantificação de contaminantes emergentes em águas, a seguir será apresentado o desenvolvimento da etapa de extração em fase sólida magnética de 17α -etinilestradiol e triclosan de amostra ambiental de águas naturais, empregando $CoFe_2O_4@SiO_2-C18$ como fase extratora e HPLC-UV-Vis como técnica cromatográfica e de quantificação.

2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

2.1 MATERIAIS

Água ultrapura (H₂O U.P.) tipo 1 (18,2 MΩ cm a 25 °C) foi utilizada durante toda a realização da pesquisa. Todas as vidrarias foram limpas nesta sequência: detergente, água potável, descontaminadas em banho de ácido nítrico, água destilada e água ultrapura.

Os reagentes apresentados a seguir foram utilizados como recebidos: hidróxido de sódio (Neon), ácido clorídrico (VETEC/Sigma-Aldrich), citrato de sódio (Sigma-Aldrich), etanol 99,8% (Neon), 17 α -etinilestradiol (Sigma-Aldrich), triclosan (Sigma-Aldrich), cloreto de sódio, acetonitrila, ímã de neodímio (10 x 10 x 10 mm grade N52).

2.2 MÉTODOS

2.2.1 Coleta e armazenamento das amostras de águas naturais

Amostras de água da região metropolitana de Florianópolis, capital do Estado de Santa Catarina, na região Sul do Brasil, foram coletadas, estocadas em frascos de vidro e refrigeradas. Essas amostras foram coletadas com a colaboração da Química Cláudia H. R. Waisczik.

Foram selecionados 4 locais de coleta: Praia de Fora, Rio Cubatão, Rio Imaruí e Estação de Tratamento de Água da Pinheira.

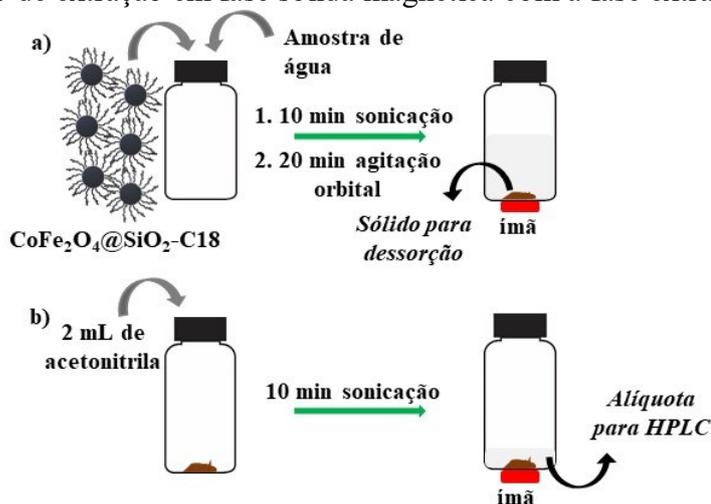
2.2.2 Preparação da curva de calibração

As amostras de águas superficiais foram centrifugadas a 3600 rpm por 10 min e filtradas em filtro de seringa (acetato de celulose, 0,45 μ de diâmetro de poro) antes de passar pelo processo de extração em fase sólida magnética.

Em seguida, alíquotas de 5,0 mL das amostras foram coletadas e ajustadas para concentração de NaCl 1,0 mol L⁻¹ e pH 6,0 (volume final 10,0 mL). Essas amostras foram submetidas ao processo de extração em fase sólida magnética empregando 10,0 mg da fase extratora CoFe₂O₄@SiO₂-C18 para determinação do teor de EE2 e TCS por HPLC com detector de UV-Vis. Cada frasco foi tampado, sonificado por 10 min e agitado por 20 min em agitação orbital (80 rpm) a 25 °C. Após esse procedimento, um ímã cúbico de NdFeB foi colocado abaixo

do frasco, de modo a promover a separação magnética da fase extratora da solução (Figura 38(a)). O sobrenadante foi descartado. Um volume de 2 mL de acetonitrila foi utilizado para dessorver os CEs, e o sistema foi colocado sob sonicação por 10 min (Figura 38(b)).

Figura 38. Processo de extração em fase sólida magnética com a fase extratora proposta.



Fonte: elaborada pela autora (2020).

Após sonicação e separação magnética, o sobrenadante foi coletado e quantificado empregando o cromatógrafo LCMS-2020 (Shimadzu, Japão) equipado com detector de arranjo de diodo. A detecção dos CEs foi realizada em $\lambda = 225$ nm. Foi utilizada uma coluna de fase reversa Phenomenex Luna C18 (2) (150 mm, 4,6 mm de diâmetro interno, 5 μm de tamanho de partícula), a 25 °C, fluxo de 0,5 mL min^{-1} e volume de injeção de 20 μL . A fase móvel foi composta de água (A) e acetonitrila (B) com eluição gradiente (min/%B): 0,0/20; 7,0/90; 12,0/90; 14,0/20. A coluna foi condicionada por 5 min entre corridas usando a fase móvel inicial.

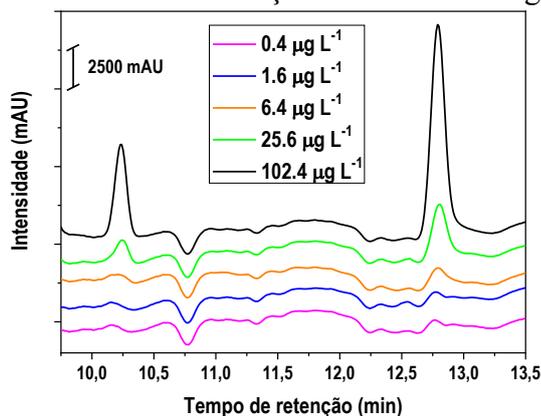
Pela comparação dos cromatogramas com os cromatogramas dos padrões, verificou-se qualitativamente que a amostra de água da Praia de Fora aparentemente continha os 2 CEs avaliados. As demais amostras aparentemente ou não continham nenhum dos CEs avaliados (Rio Cubatão) ou continham apenas 1 dos CEs avaliados (Rio Imaruí e Estação de Tratamento de Água da Pinheira). Para a amostra de água da Praia de Fora foi construída curva de calibração para determinação quantitativa dos contaminantes empregando o método da adição de padrão, em cinco níveis de concentração, variando de 0,40 a 102,4 $\mu\text{g L}^{-1}$. Cada nível de concentração foi submetido ao processo de extração em fase sólida magnética (Figura 38) e cada ponto da curva de calibração foi obtido a partir da realização de triplicata do procedimento.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 FIGURAS ANALÍTICAS DE MÉRITO

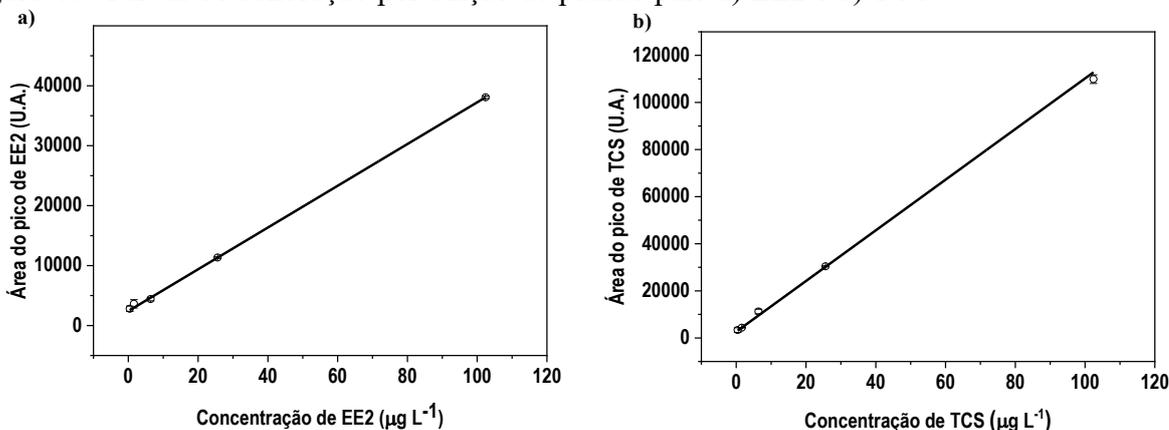
A aplicação da fase extratora $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-C18}$ como MSPE e a quantificação de EE2 e TCS em amostra real foi realizada empregando as condições otimizadas apresentadas no Capítulo II. As curvas de calibração por adição de padrão foram obtidas empregando amostra de água do mar com os padrões adicionados em cinco níveis de concentração, que variaram de 0,40 a 102,4 $\mu\text{g L}^{-1}$, que geraram os cromatogramas apresentados na Figura 39. A escolha da calibração por adição de padrão foi motivada pela intenção de minimizar as interferências introduzidas pela matriz nas respostas. A Figura 40 apresenta as curvas de calibração dos CEs EE2 e TCS. As figuras analíticas de mérito estão apresentadas na Tabela 30. A análise de variância das regressões das curvas de calibração compõe as Tabela 31 e Tabela 32.

Figura 39. Cromatogramas da curva de calibração da amostra de água da Praia de Fora.



Fonte: elaborada pela autora (2020).

Figura 40. Curvas de calibração por adição de padrão para a) EE2 e b) TCS.



Fonte: elaborada pela autora (2020).

Tabela 30. Figuras analíticas de mérito para a determinação de EE2 e TCS empregando $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-C18}$ como MSPE.

	Linearidade ^(a) faixa linear ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Linearidade ^(a) equação	Linearidade ^(a) R^2	LOD ($\mu\text{g L}^{-1}$) ^(b)	LOQ ($\mu\text{g L}^{-1}$) ^(b)
EE2	0,4 – 102,4	$y = 348,2x + 2418,6$	0,99985	1,01	3,35
TCS	0,4 – 102,4	$y = 1075,4x + 2674,5$	0,99928	0,36	1,20

^(a) n = 5 (níveis de concentração). ^(b) Limites de detecção (LOD) e de quantificação (LOQ) foram obtidos usando $\text{LOD} = 3 S_a/b$ e $\text{LOQ} = 10 S_a/b$, S_a é o desvio padrão do intercepto em y e b é a inclinação da curva de calibração.

Fonte: elaborada pela autora (2020).

Tabela 31. Análise de variância (ANOVA) dos dados para calibração por adição de padrão do EE2.

Fontes de variação	SQ ^(a)	GL ^(a)	MQ ^(a)	F _{calculado}	F _{tabelado}
Modelo	16925,56	1	16925,56	27287,68	10,13
Resíduo	1,86	3	0,62		
Total	16927,42	4			

^(a) SQ: soma quadrática; GL: grau de liberdade; MQ: média quadrática

Fonte: elaborada pela autora (2020).

Tabela 32. Análise de variância (ANOVA) dos dados para calibração por adição de padrão do TCS.

Fontes de variação	SQ ^(a)	GL ^(a)	MQ ^(a)	F _{calculado}	F _{tabelado}
Modelo	11819,96	1	11819,96	5573,28	10,13
Resíduo	6,36	3	2,12		
Total	11826,32	4			

^(a) SQ: soma quadrática; GL: grau de liberdade; MQ: média quadrática

Fonte: elaborada pela autora (2020).

Os coeficientes de correlação (R^2) apresentados na Tabela 30 indicam a boa correlação linear entre os dados. A análise de variância realizada para cada série de dados e apresentada nas Tabela 31 e Tabela 32 confirmam a linearidade e a forte correlação entre as variáveis independentes e dependentes, uma vez que os valores de média quadrática do modelo linear são muito maiores do que a média quadrática do resíduo para cada contaminante, além do valor de F ser muito maior do que o valor de F tabelado para 1 grau de liberdade no numerador e 3 graus de liberdade no denominador.

Os limites de detecção (LOD) e limites de quantificação (LOQ) foram calculados de acordo com Shrivastava & Gupta (2011) e a faixa linear da determinação proposta envolveu a faixa de valores testados (os cinco níveis de concentração da curva de calibração).

A Tabela 33 apresenta uma comparação das figuras analíticas de mérito do presente estudo com outros métodos reportados na literatura. Pode ser observado que o método proposto apresenta ampla faixa linear, semelhante aos outros métodos encontrados. Também pode ser observado que os limites de detecção e de quantificação são menores quando a técnica de separação e quantificação empregada consiste em cromatografia líquida ou gasosa com detector

de espectrometria de massas. De fato, o detector de espectrometria de massas possui limite de detecção 10 vezes menor do que o detector de arranjo de diodos (UV-Vis) (VAZ, 2018), que foi o detector empregado nesse estudo.

Tabela 33. Comparação do método proposto com outros métodos reportados na literatura.

Método	Matriz	Faixa linear ($\mu\text{g L}^{-1}$)		LOD ($\mu\text{g L}^{-1}$)		LOQ ($\mu\text{g L}^{-1}$)		Ref.
		EE2	TCS	EE2	TCS	EE2	TCS	
Este estudo	Água do mar	0,4 – 102,4	0,4 – 102,4	1,01	0,36	3,35	1,20	--
MNER-EM/HPLC-FLD ^(a)	Água, bebidas, urina e soro humano	0,5-200	--	0,095	--	0,315	--	(TAN et al., 2020)
RDSE-GC-MS ^(b)	Água potável, de rio e de poço	0,1-20	0,1-20	0,07	0,07	0,21	0,21	(ARISMENDI et al., 2019)
SPE-LC-MS/MS ^(c)	Água potável	25-200	25-200	0,008	0,003	0,026	0,009	(MACHADO et al., 2016)
Mini-bar μ -SPE-HPLC ^(d)	Água em estação de tratamento de água	--	0,5-1000	--	0,07	--	0,22	(ALSHISHANI et al., 2019)
LDS-AALLME-LC-MS/MS ^(e)	Urina	--	1-20	--	0,020	--	0,05	(ALVES et al., 2019)
DPX-biosorbent-HPLC ^(f)	Urina	10-300	--	3	--	10	--	(MAFRA et al., 2018)

^(a) Microextração favorecida por reação efervescente, seguida de HPLC com detector por fluorescência. ^(b) Extração sortiva em barra de agitação seguida de GC-MS. ^(c) Extração em fase sólida comercial (cartuchos Oasis HLB SPE, da Waters[®]). ^(d) Microextração em mini-barra seguida de HPLC com detecção por UV-Vis. ^(e) Microextração líquida com solvente de baixa densidade assistida por ar seguida de LC-MS/MS. ^(f) Extração em ponteiros descartáveis com biossorvente (cortiça) seguida de HPLC com detecção por UV-Vis.

Fonte: elaborada pela autora (2020).

Apesar da sensibilidade inferior apresentada pelo método proposto quando comparada com os métodos empregando LC ou GC-MS, os resultados aqui reportados indicam que as etapas de extração e de quantificação propostas podem ser adequadas para a determinação de contaminantes apolares ($\log P \geq 4$) de amostras de águas naturais caso LOD e LOQ sejam inferiores à concentração de contaminantes normalmente detectadas nesse tipo de amostras e contemplem a faixa linear proposta.

3.2 QUANTIFICAÇÃO DE EE2 E TCS EM AMOSTRA DE ÁGUA NATURAL

A região metropolitana de Florianópolis compreende 22 municípios, está localizada na parte leste do Estado de Santa Catarina, compreende uma área de 7466 km² e apresenta uma população de 1209818 habitantes. A maior densidade demográfica está concentrada na cidade

de São José e 58,6% da população está distribuída na porção continental da região metropolitana (IBGE, 2020). Os dados sobre a presença de contaminantes emergentes nesta região indicam a presença de atrazina e cafeína na água potável. Atrazina é um disruptor endócrino, que após longa exposição a baixas doses causa resistência à insulina em ratos e outros efeitos na reprodução. Devido ao tratamento insuficiente do esgoto doméstico e descarte de água não tratada em corpos de água, a presença de cafeína é uma evidência de que esses corpos de água contêm outros compostos com atividade estrogênica (MACHADO et al., 2016).

Os principais compostos estrogênicos encontrados nos corpos de água são os estrógenos naturais, o 17β -estradiol, o estriol e o estrógeno sintético 17α -etinilestradiol (PEÑA-GUZMÁN et al., 2019). Aproximadamente $10 \mu\text{g}$ de EE2 é excretado diariamente por mulheres que ingerem pílulas contraceptivas, e esse composto não é removido completamente durante o tratamento na estação de tratamento de esgoto, portanto o efluente é mais contaminado com EE2 do que as águas a jusante (BHANDARI et al., 2015). A quantidade de EE2 determinada empregando a técnica proposta nesse estudo foi de $10,4 \mu\text{g L}^{-1}$. Esse valor está muito acima do comumente detectado para amostras ambientais de águas naturais, que são da ordem de ng L^{-1} (BHANDARI et al., 2015).

No caso, o emprego de detecção por espectrometria de massas seria a abordagem analítica mais adequada para quantificação, uma vez que a detecção por UV-Vis apresenta menor sensibilidade. Para esse contaminante especificamente, a resposta obtida aparentemente não condiz com a quantidade de fato presente na amostra. É possível que co-eluição tenha ocorrido, o que pode ter contribuído para o sinal mais elevado do que o esperado desse contaminante.

Devido ao amplo uso de TCS em produtos de higiene pessoal, de limpeza e desinfecção médica, esse contaminante é presente em todos os tipos de ambientes aquáticos, na faixa de concentração entre $0,01$ a $5,16 \mu\text{g L}^{-1}$ (XIE et al., 2018). A quantidade de TCS determinada na amostra de água coletada na Praia de Fora/Palhoça, empregando a técnica proposta no presente estudo, foi de $3,81 \mu\text{g L}^{-1}$. Os autores Quan et al. (2019) indicam que TCS foi detectado na superfície de rios e lagos em concentrações variando de $0,002$ a $0,285 \mu\text{g L}^{-1}$. Ying et al. (2007) reportaram $2,3 \mu\text{g L}^{-1}$ de TCS em águas de córregos e rios.

4 CONCLUSÕES PARCIAIS

A fase extratora $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-C18}$ apresentou desempenho adequado para utilização como extrator em fase sólida magnética de amostra de água natural. As etapas envolvidas no preparo de amostra são simples e rápidas se serem realizadas e o sinal analítico obtido apresentou boa correlação com os valores de concentração da curva de calibração por adição de padrão.

Para a detecção de EE2 são necessários LOD e LOQ inferiores aos obtidos pelo método proposto, uma vez que esse contaminante está presente em águas naturais na faixa de ng L^{-1} . Já para a detecção de TCS, o método mostrou-se adequado.

Foi detectada a presença de triclosan ($3,81 \mu\text{g L}^{-1}$) na amostra coletada na localidade da Praia de Fora, na região metropolitana de Florianópolis. Isso indica que há um contaminante desregulador endócrino, em nível de ppm, presente nesta água e que a exposição crônica a esse contaminante pode levar a efeitos adversos da saúde humana, principalmente com relação à interferência em algumas funções hormonais.

Os resultados indicam que a fase extratora $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-C18}$ tem elevado potencial para ser empregada como extrator em fase sólida magnética de contaminantes com caráter apolar ($\log P \geq 4$) de amostras de águas naturais e tratada.

A fase extratora pode ser uma boa alternativa para ser empregada em combinação com outros métodos cromatográficos e espectroscópicos. É possível que sejam obtidos LOD e LOQ melhores empregando técnicas de quantificação como LC-MS ou GC-MS, uma vez que essas técnicas analíticas apresentam maior sensibilidade do que HPLC com detector de UV-Vis.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

O presente estudo descreveu a preparação e aplicação de nanopartículas magnéticas do tipo *core-shell* baseadas em CoFe_2O_4 , $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ e MnFe_2O_4 , encapadas com uma camada de sílica superficialmente modificada como extratores em fase sólida magnética de contaminantes emergentes apolares de amostras aquosas.

A preparação dos nanomateriais envolveu a síntese dos três centros magnéticos por coprecipitação, seguida da preparação das nanopartículas *core-shell*. Nesta etapa, foi realizada uma rota sintética *one-pot* ambientalmente amigável, diferente das rotas sintéticas reportadas na literatura para a funcionalização da sílica com o grupo *n*-octadecil, que envolvem a utilização de solventes como hexano ou tolueno, sob refluxo.

As caracterizações dos materiais obtidos confirmam a obtenção de materiais nanoestruturados com magnetização e funcionalização orgânica adequadas para a aplicação proposta. A funcionalização hidrofóbica da superfície da sílica foi essencial em relação à habilidade de adsorção dos contaminantes emergentes apolares, que foi bastante similar entre as três fases extratoras hidrofóbicas sintetizadas, baseadas em CoFe_2O_4 , $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ e MnFe_2O_4 . A fase extratora $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-C18}$ apresentou o maior conteúdo magnético e aproximadamente o mesmo teor de funcionalização com o grupo *n*-octadecil quando comparada com a fase extratora $\text{MnFe}_2\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-C18}$. Desta forma, a fase extratora $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-C18}$ foi empregada para determinar as condições mais adequadas para realização do processo de extração em fase sólida magnética de contaminantes emergentes de amostras aquosas.

As condições avaliadas foram o pH e a concentração de NaCl da amostra e a massa de fase extratora empregada, bem como o tempo de agitação orbital e o solvente para dessorção. Verificou-se que as condições mais adequadas para realização do processo de pré-concentração foram amostra em pH 6,0 e concentração de NaCl de $1,0 \text{ mol L}^{-1}$, 10,0 mg de fase extratora, 20 min de agitação orbital e acetonitrila como solvente para dessorção.

Estas condições foram empregadas para a pré-concentração de EE2 e TCS de uma amostra ambiental de água natural, da Praia de Fora, cuja quantificação foi realizada por meio de curva de calibração por adição de padrão, submetidas à separação por cromatografia líquida de alta eficiência com detector de UV-Vis.

Os resultados indicam que as fases extratoras baseadas em CoFe_2O_4 , $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ e MnFe_2O_4 com recobrimento de camada de sílica superficialmente modificada com o grupo *n*-octadecil têm alto potencial para serem empregadas como extratores em fase sólida magnética de contaminantes com caráter apolar ($\log P \geq 4$) de amostras ambientais de águas naturais e

tratada. São exemplos de alguns contaminantes com $\log P \geq 4$ os agentes bactericidas triclocarban ($\log P = 5,27$) (ALSHISHANI et al., 2019), o metiltriclosan ($\log P = 6,07$) (ALSHISHANI et al., 2019), fragrâncias policíclicas ($\log P = 5,4$ a $5,9$) (DÍAZ-CRUZ; BARCELÓ, 2015), alguns filtros de UV como octocrileno ($\log P = 6,9$) (DÍAZ-CRUZ; BARCELÓ, 2015) e homosalato ($\log P = 6,16$) (DÍAZ-CRUZ; BARCELÓ, 2015). As fases extratoras propostas podem ser boas alternativas para serem empregadas em combinação com outros métodos cromatográficos e espectroscópicos.

A obtenção destas nanopartículas *core-shell* é eficiente, envolve menos etapas do que o proposto atualmente na literatura, os núcleos magnéticos obtidos por meio de coprecipitação possuem tamanho, proteção contra degradação, cristalinidade e magnetização adequados para a aplicação demonstrada nesse estudo. As nanopartículas *core-shell* apresentaram capacidade para reutilização em seis ciclos, o que mostra que o material é estável e adequado para utilização em processos de pré-concentração em rotinas analíticas de laboratórios de cromatografia.

INDICADORES DE PRODUTIVIDADE NO PERÍODO DE DOUTORAMENTO

Durante o período de doutorado, foram publicados trabalhos científicos em periódicos, capítulo de livro e apresentação de trabalhos em congressos (painel e oral). Essas publicações são oriundas tanto dos resultados experimentais da presente tese quanto de colaborações envolvendo projetos de outros pesquisadores, tanto da UFSC quanto de outras Universidades. A seguir estão relacionadas as publicações realizadas durante o período:

Artigos completos publicados em periódicos

SANTOS, S. C.; SILVA, N. O.; ESPINELLI JR, J. B. S.; MARINHO, M. A. G.; BORGES, Z. V.; **CAON BRANCO, N. B.**; FAITA, F. L.; SOARES, B. M.; HORN, A. P.; PARIZE, A. L.; LIMA, V. R. Molecular interactions and physico-chemical characterization of quercetin-loaded magnetoliposomes. *Chemistry and Physics of Lipids*, v. 218, p. 22-33, 2019. DOI: 10.1016/j.chemphyslip.2018.11.010

CAON, N. B.; CARDOSO, C. S.; FAITA, F. L.; VITALI, L. PARIZE, A. L. Magnetic solid-phase extraction of triclosan from water using *n*-octadecyl modified silica-coated magnetic nanoparticles. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 8, p. 104003, 2020. DOI: 10.1016/j.jece.2020.104003

Capítulo de livro:

Parize, Alexandre L.; Enumo, Adalberto; **Caon Branco, Natália B.**. Chitosan Nanoparticles and Nanocapsules. *Frontiers in Biomaterials*. 1ed.: BENTHAM SCIENCE PUBLISHERS, 2017, v. 3, p. 78-106. DOI: 10.2174/9781681084855117030007

Apresentação de trabalho em congressos

ANDRZEJEWSKI, R. G.; **BRANCO, N. B. C.**; ENUMO JUNIOR, A.; PARIZE, A. L. Neutral chitosan membranes crosslinked with genipin: preparation and characterization. In: XVI Brazil MRS Meeting, 2017, Gramado. Anais do XVI SBPMat, 2017.

SANTOS, S. C.; BORGES, Z. V.; SOARES, B. M.; KESSLER, F.; MARINHO, M. A. G.; HORN, A. P.; **BRANCO, N. B. C.**; FAITA, F. L.; DAL-BO, A. G.; PARIZE, A. L.; LIMA, V. R. Magnetoliposomes based on maghemite nanoparticles as nanocarriers for antitumor. In: The 16th International Conference on Molecule-based Magnets ICMM2018, 2018, Rio de Janeiro - RJ. livro de resumos - The 16th International Conference on Molecule-based Magnets ICMM2018, 2018.

BRANCO, N. B. C.; FAITA, F. L.; SZLACHETKA, I. O.; SILVA, S. W.; VITALI, L.; PARIZE, A. L. Synthesis and characterization of core-shell nanocomposite $\text{MnFe}_2\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-C18}$: stationary phase in capillary electrochromatography. In: XVII Brazilian MRS meeting, 2018, Natal - RN. livro de resumos do XVII Brazilian MRS meeting, 2018.

SANTOS, S. C.; MARINHO, M. A. G.; HORN, A. P.; **BRANCO, N. B. C.**; PARIZE, A. L.; FAITA, F. L.; LIMA, V. R. Quercetin-loaded magnetoliposomes: a physico-chemical characterization. In: 5th French Brazilian Meeting on Polymers, 2018, Florianópolis - SC. livro de resumos do 5th French Brazilian Meeting on Polymers, 2018.

CAON, N. B.; FAITA, F. L.; PARIZE, A. L. Effective organofunctionalization of silica modified magnetic nanoparticle using mild conditions. In: 9th International Colloids Conference, 2019, Sitges - Espanha. Conference Program of 9th International Colloids Conference, 2019.

VALENTINI, G.; **CAON, N. B.**; PARIZE, A. L. Core-shell nanocomposites of MnFe_2O_4 with poly(4-vinylpyridine) and poly(2-vinylpyridine): synthesis and characterization,. In: XVIII Brazilian MRS Meeting, 2019, Balneário Camboriú - SC. livro de resumos do XVIII Brazilian MRS Meeting, 2019.

Co-orientação de trabalho de conclusão de curso:

VALENTINI, G. Síntese de nanocompósitos magnéticos de ferrita de cobalto e 4-polivinilpiridina aplicados à adsorção de compostos fenólicos. 2020. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Química). Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2020.

REFERÊNCIAS

ABOUL-KASSIM, T. A. T.; SIMONEIT, B. R. T. **The Handbook of Environmental Chemistry**. Vol. 5 Par ed. [S.l.]: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2001.

ABUJABER, F. et al. Magnetic cellulose nanoparticles coated with ionic liquid as a new material for the simple and fast monitoring of emerging pollutants in waters by magnetic solid phase extraction. **Microchemical Journal**, v. 137, p. 490–495, mar. 2018.

ADAMSON, A. W.; GAST, A. P. **Physical Chemistry of Surfaces**. 6th. ed. New York, NY: Wiley-Interscience, 1997.

ADEELA, N. et al. Influence of manganese substitution on structural and magnetic properties of CoFe_2O_4 nanoparticles. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 639, p. 533–540, ago. 2015.

AHMADI, F. et al. Magnetic solid-phase extraction of Zineb by C18-functionalised paramagnetic nanoparticles and determination by first-derivative spectrophotometry. **International Journal of Environmental Analytical Chemistry**, v. 94, n. 11, p. 1123–1138, set. 2014.

AJROUDI, L. et al. Magnetic, electric and thermal properties of cobalt ferrite nanoparticles. **Materials Research Bulletin**, v. 59, p. 49–58, 2014.

ALCANTARA, G. B. et al. Morphology of cobalt ferrite nanoparticle polyelectrolyte multilayered nanocomposites. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 323, n. 10, p. 1372–1377, 2011.

ALEXANDER, D. E. Bioaccumulation, bioconcentration, biomagnification. **Environ. Geol.** Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 1999. p. 43–44.

ALSHISHANI, A. et al. High performance liquid chromatographic determination of triclosan, triclocarban and methyl-triclosan in wastewater using mini-bar micro-solid phase extraction. **Microchemical Journal**, v. 147, n. December 2018, p. 339–348, 2019.

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

ALVES, B. et al. An eco-friendly sample preparation procedure base on low-density solvent- based air-assisted liquid-liquid microextraction for the simultaneous determination of 21 potential endocrine disruptors in urine samples by liquid chromatography-tandem mass spectr. **Microchemical Journal**, v. 147, n. March, p. 207–214, 2019.

ARÉVALO-CID, P.; ISASI, J.; MARTÍN-HERNÁNDEZ, F. Comparative study of core-shell nanostructures based on amino-functionalized $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$ and $\text{CoFe}_2\text{O}_4@ \text{SiO}_2$ nanocomposites. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 766, p. 609–618, out. 2018.

ARIS, A. Z.; SHAMSUDDIN, A. S.; PRAVEENA, S. M. Occurrence of 17 α -ethynylestradiol (EE2) in the environment and effect on exposed biota: a review. **Environment International**, v. 69, p. 104–119, ago. 2014.

ARISMENDI, D. et al. Simultaneous determination of multiresidue and multiclass emerging contaminants in waters by rotating-disk sorptive extraction–derivatization-gas chromatography/mass spectrometry. **Talanta**, v. 201, n. April, p. 480–489, ago. 2019.

ARTHUR, C. L.; PAWLISZYN, J. Solid phase microextraction with thermal desorption using fused silica optical fibers. **Analytical Chemistry**, v. 62, n. 19, p. 2145–2148, out. 1990.

ASADI, R. et al. Effective removal of Zn (II) ions from aqueous solution by the magnetic MnFe_2O_4 and CoFe_2O_4 spinel ferrite nanoparticles with focuses on synthesis, characterization, adsorption, and desorption. **Advanced Powder Technology**, v. 31, n. 4, p. 1480-1489, apr. 2020.

BADLEY, R. D. et al. Surface modification of colloidal silica. **Langmuir**, v. 6, n. 4,

p. 792–801, abr. 1990.

BARROS NETO, B. de; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. **Como fazer experimentos pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria**. Campinas: Editora da UNICAMP, 2002.

BEHRENS, S.; APPEL, I. Magnetic nanocomposites. **Current Opinion in Biotechnology**, v. 39, p. 89–96, jun. 2016.

BELL, C. H. et al. **Emerging Contaminants Handbook**. Boca Raton, Florida: Taylor & Francis Group, 2019.

BELTON, D. J.; DESCHAUME, O.; PERRY, C. C. An overview of the fundamentals of the chemistry of silica with relevance to biosilicification and technological advances. **FEBS Journal**, v. 279, n. 10, p. 1710–1720, may 2012.

BERGNA, H. E. Colloid Chemistry of Silica: An Overview. In: BERGNA, H. E. (Org.). **Colloid Chem. Silica**. [S.l.]: American Chemical Society, 1994. p. 1–47.

BEVER, C. S. et al. Effects of triclosan in breast milk on the infant fecal microbiome. **Chemosphere**, v. 203, p. 467–473, jul. 2018.

BHANDARI, R. K. et al. Effects of the environmental estrogenic contaminants bisphenol A and 17 α -ethinyl estradiol on sexual development and adult behaviors in aquatic wildlife species. **General and Comparative Endocrinology**, v. 214, p. 195–219, abr. 2015.

BIBANI, M. et al. Tailoring the magnetic properties of cobalt ferrite nanoparticles using the polyol process. **Beilstein Journal of Nanotechnology**, v. 10, p. 1166–1176, 4 jun. 2019.

BOISSIÈRE, C. et al. A double step synthesis of mesoporous micrometric spherical MSU-X silica particles. **Chemical Communications**, n. 20, p. 2047–2048, 1999.

BOON, Y. H. et al. Magnetic poly(β -cyclodextrin-ionic liquid) nanocomposites for micro-solid phase extraction of selected polycyclic aromatic hydrocarbons in rice samples prior to GC-FID analysis. **Food Chemistry**, v. 278, n. October 2018, p. 322–332, abr. 2019.

BORGES, E. M.; VOLMER, D. A. Silica, Hybrid Silica, Hydride Silica and Non-Silica Stationary Phases for Liquid Chromatography. Part II: Chemical and Thermal Stability. **Journal of Chromatographic Science**, v. 53, n. 7, p. 1107–1122, ago. 2015.

BOX, G. E. P.; HUNTER, J. S.; HUNTER, W. G. **Statistics for experimenters: design, innovation, and discovery**. [S.l.]: Wiley-Interscience, 2005.

BOYER, C. et al. The design and utility of polymer-stabilized iron-oxide nanoparticles for nanomedicine applications. **NPG Asia Materials**, v. 2, n. 1, p. 23–30, 21 jan. 2010.

BUCKLEY, A. M.; GREENBLATT, M. The Sol-Gel Preparation of Silica Gels. **Journal of Chemical Education**, v. 71, n. 7, p. 599, jul. 1994.

BUNACIU, A. A.; UDRIȘTIOIU, E. G.; ABOUL-ENEIN, H. Y. X-Ray Diffraction: Instrumentation and Applications. **Critical Reviews in Analytical Chemistry**, v. 45, n. 4, p. 289–299, 2 out. 2015.

CALLISTER, W. D.; RETHWISCH, D. G. **Materials science and engineering: An Introduction**. 10th editi ed. Hoboken, NJ: Wiley, 2018.

CAMPOS, A. F. C. et al. Calculation of the pair potential interaction in electric double-layered magnetic fluids: a quantitative analysis of the pH-dependent phase diagram. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 289, p. 171–173, mar. 2005.

CARASEK, E.; MORÉS, L.; MERIB, J. Basic principles, recent trends and future directions of microextraction techniques for the analysis of aqueous environmental samples. **Trends in Environmental Analytical Chemistry**, v. 19, p. e00060, jul. 2018.

CARDOSO, C. S. **Estudos de equilíbrio de adsorção de cinco contaminantes emergentes utilizando quitosana, quitosana modificada com vanilina e sabugo de milho**. 2019. Universidade Federal de Santa Catarina, 2019.

CARDOSO, V. F. et al. Comparative study of sol–gel methods for the facile synthesis of tailored magnetic silica spheres. **Materials Research Express**, v. 3, n. 7, p. 075402, 15 jul. 2016.

CASTRO, C. H. de et al. Manganese ferrite-based nanoparticles induce ex vivo, but not in vivo, cardiovascular effects. **International Journal of Nanomedicine**, v. 9, n. 1, p. 3299, jul. 2014.

CHAMRITSKI, I.; BURNS, G. Infrared- and Raman-Active Phonons of Magnetite, Maghemite, and Hematite: A Computer Simulation and Spectroscopic Study. **Journal of Physical Chemistry B**, p. 4965–4968, 2005.

CHEABURU-YILMAZ, C. N.; KARASULU, H. Y.; YILMAZ, O. Nanoscaled dispersed systems used in drug-delivery applications. In: VASILE, C. (Org.). **Polym. Nanomater. Nanotherapeutics**. [S.l.]: Elsevier Inc., 2019. p. 437–468.

CHEN, J. et al. Oxidative degradation of triclosan by potassium permanganate: Kinetics, degradation products, reaction mechanism, and toxicity evaluation. **Water Research**, v. 103, p. 215–223, out. 2016.

CHEN, J. P. et al. Size-dependent magnetic properties of MnFe_2O_4 fine particles synthesized by coprecipitation. **Physical Review B**, v. 54, n. 13, p. 9288–9296, 1 out. 1996.

CHIU, W. S. et al. Tunable coercivity of CoFe_2O_4 nanoparticles via thermal annealing treatment. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 459, n. 1–2, p. 291–297, jul. 2008.

COELHO, B. C. P. et al. Maghemite–gold core–shell nanostructures ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3@Au$) surface-functionalized with aluminium phthalocyanine for multi-task imaging and therapy. **RSC Advances**, v. 7, n. 19, p. 11223–11232, 2017.

COEY, J. M. D. **Magnetism and Magnetic Materials**. New York, NY: Cambridge University Press, 2009.

CORAZZA, G. et al. A hybrid material as a sorbent phase for the disposable pipette extraction technique enhances efficiency in the determination of phenolic endocrine-disrupting compounds. **Journal of Chromatography A**, v. 1513, p. 42–50, 2017.

CORCORAN, E. et al. **Sick Water? The central role of waste- water management in sustainable development. A Rapid Response Assessment**. United. [S.l.: s.n.], 2010.

CRUCHO, C. I. C.; BARROS, M. T. Polymeric nanoparticles: A study on the preparation variables and characterization methods. **Materials Science and Engineering: C**, v. 80, p. 771–784, nov. 2017.

CULLITY, B. D. **Elements of X-Ray Diffraction**. [S.l.]: Addison-Wesley Publishing Company INC., 1978.

CULLITY, B. D.; GRAHAM, C. D. **Introduction to Magnetic Materials**. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., 2009.

DAI, Q. et al. Monodisperse cobalt ferrite nanomagnets with uniform silica coatings. **Langmuir**, v. 26, n. 22, p. 17546–17551, 2010.

DANKS, A. E.; HALL, S. R.; SCHNEPP, Z. The evolution of ‘sol–gel’ chemistry as a technique for materials synthesis. **Materials Horizons**, v. 3, n. 2, p. 91–112, 2016.

DASH, S. et al. Organically modified silica: Synthesis and applications due to its surface interaction with organic molecules. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 140, n. 2, p. 77–94, ago. 2008.

DAVID, F.; OCHIAI, N.; SANDRA, P. Two decades of stir bar sorptive extraction: A retrospective and future outlook. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, v. 112, p. 102–111, mar. 2019.

DE MEDEIROS, F. et al. Synthesis of CoFe_2O_4 nanocubes. **Nano-Structures & Nano-Objects**, v. 21, p. 100422, fev. 2020.

DE MORAIS, P. C.; LIMA, E. C. de O. Técnicas de preparação de nanopartículas magnéticas e fluidos magnéticos. In: DURÁN, N.; MATTOSO, L. H. C.; DE MORAIS, P. C.

(Org.). **Nanotecnologia introdução, Preparação e Caracterização de Nanomateriais e Exemplos de Aplicação**. 1^a ed. São Paulo, SP: Artiliber Editora, 2012. p. 83–99.

DI, S. et al. Recent advances and applications of magnetic nanomaterials in environmental sample analysis. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, v. 126, p. 115864, maio 2020.

DÍAZ-CRUZ, M. S.; BARCELÓ, D. **Personal Care Products in the Aquatic Environment**. [S.l.]: Springer International Publishing, 2015. v. 36. The Handbook of Environmental Chemistry.

DIMPE, K. M.; NOMNGONGO, P. N. Current sample preparation methodologies for analysis of emerging pollutants in different environmental matrices. **TrAC - Trends in Analytical Chemistry**, v. 82, p. 199–207, 2016.

DOPP, E. et al. Effect-based methods in combination with state-of-the-art chemical analysis for assessment of water quality as integrated approach. **International Journal of Hygiene and Environmental Health**, v. 222, n. 4, p. 607–614, maio 2019.

FAN, Y.-H. et al. Facile preparation of hexadecyl-functionalized magnetic core-shell microsphere for the extraction of polychlorinated biphenyls in environmental waters. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 409, n. 13, p. 3337–3346, 10 maio 2017.

FARRÉ, M. et al. Fate and toxicity of emerging pollutants, their metabolites and transformation products in the aquatic environment. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, v. 27, n. 11, p. 991–1007, dez. 2008.

GAO, S. et al. Magnetic solid phase extraction of sulfonamides based on carboxylated magnetic graphene oxide nanoparticles in environmental waters. **Journal of Chromatography A**, v. 1575, p. 1–10, 2018.

GEISSEN, V. et al. Emerging pollutants in the environment: A challenge for water resource management. **International Soil and Water Conservation Research**, v. 3, n. 1, p. 57–65, 2015.

GHARIEH, A.; KHOEE, S.; MAHDAVIAN, A. R. Emulsion and miniemulsion techniques in preparation of polymer nanoparticles with versatile characteristics. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 269, p. 152–186, jul. 2019.

GHOSH CHAUDHURI, R.; PARIA, S. Core/Shell Nanoparticles: Classes, Properties, Synthesis Mechanisms, Characterization, and Applications. **Chemical Reviews**, v. 112, n. 4, p. 2373–2433, 11 abr. 2012.

GOMES, J. de A. et al. Synthesis of Core–Shell Ferrite Nanoparticles for Ferrofluids: Chemical and Magnetic Analysis. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 112, n. 16, p. 6220–6227, 29 abr. 2008.

GOPALAN, E. V. et al. On the structural, magnetic and electrical properties of sol-gel derived nanosized cobalt ferrite. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 485, n. 1–2, p. 711–717, out. 2009.

GRANDY, J. J. et al. Introducing a mechanically robust SPME sampler for the on-site sampling and extraction of a wide range of untargeted pollutants in environmental waters. **Environmental Pollution**, v. 252, p. 825–834, set. 2019.

GRIBANOV, N. M. et al. Physico-chemical regularities of obtaining highly dispersed magnetite by the method of chemical condensation. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 85, n. 1–3, p. 7–10, abr. 1990.

GUBIN, S. P. **Magnetic Nanoparticles**. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co., 2009.

GUILOSKI, I. C. et al. Paracetamol causes endocrine disruption and hepatotoxicity in male fish *Rhamdia quelen* after subchronic exposure. **Environmental Toxicology and Pharmacology**, v. 53, p. 111–120, jul. 2017.

GUIVAR, J. A. R. et al. Structural and Magnetic Properties of Monophasic Maghemite (γ -Fe₂O₃) Nanocrystalline Powder. **Advances in Nanoparticles**, v. 03, n. 03, p. 114–121, 2014.

GYERGYEK, S. et al. Influence of synthesis method on structural and magnetic properties of cobalt ferrite nanoparticles. **Journal of Nanoparticle Research**, v. 12, n. 4, p. 1263–1273, 2010.

HAJBA, L.; GUTTMAN, A. The use of magnetic nanoparticles in cancer theranostics: Toward handheld diagnostic devices. **Biotechnology Advances**, v. 34, n. 4, p. 354–361, jul. 2016.

HAMMOND, C. **The Basics of Crystallography and Diffraction**. 1^a ed. New York, NY: Oxford University Press, 1997.

HANSEN, S.; PEDERSEN-BJERGAARD, S.; RASMUSSEN, K. **Introd. to Pharm. Chem. Anal.** Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd, 2011.

HASSAN, P. A.; RANA, S.; VERMA, G. Making Sense of Brownian Motion: Colloid Characterization by Dynamic Light Scattering. **Langmuir**, v. 31, n. 1, p. 3–12, 13 jan. 2015.

HAYASHI, Y. Pot economy and one-pot synthesis. **Chemical Science**, v. 7, n. 2, p. 866–880, 2016.

HUANG, C. et al. Magnetic γ -cyclodextrin polymer with compatible cavity promote the magnetic solid-phase extraction of microcystins in water samples. **Analytica Chimica Acta**, v. 1054, p. 38–46, abr. 2019.

HUANG, S. et al. Solid-phase microextraction: An appealing alternative for the determination of endogenous substances - A review. **Analytica Chimica Acta**, v. 1077, p. 67–86, maio 2019.

IBGE. **Cidades Santa Catarina**. Disponível em: <<https://cidades.ibge.gov.br/brasil/sc/florianopolis/panorama>>. Acesso em: 16 jun. 2020.

Inorganic Crystal Structure Database (ICSD), Gmelin-Institut für Anorganische Chemie and Fachinformationszentrum. **FIZ, Karlsruhe**, 2007.

IQBAL, Y. et al. Magnetic heating of silica-coated manganese ferrite nanoparticles. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 409, p. 80–86, jul. 2016.

ISAILOVIĆ, T. M. et al. Natural Surfactants-Based Micro/Nanoemulsion Systems for NSAIDs—Practical Formulation Approach, Physicochemical and Biopharmaceutical Characteristics/Performances. **Microsized Nanosized Carriers Nonsteroidal Anti-inflamm. Drugs**. [S.l.]: Elsevier, 2017. p. 179–217.

ISSA, A.; LUYT, A. Kinetics of Alkoxysilanes and Organoalkoxysilanes Polymerization: A Review. **Polymers**, v. 11, n. 3, p. 537, 21 mar. 2019.

JACOB, B. P. et al. Influence of preparation method on structural and magnetic properties of nickel ferrite nanoparticles. **Bulletin of Materials Science**, v. 34, n. 7, p. 1345–1350, 17 dez. 2011.

JANKIEWICZ, B. J. et al. Silica–metal core–shell nanostructures. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 170, n. 1–2, p. 28–47, jan. 2012.

JIA, L.; KITAMOTO, Y. Influence of silica coating process on fine structure and magnetic properties of iron oxide nanoparticles. **Electrochimica Acta**, v. 183, p. 148–152, nov. 2015.

JIANG, H.-L. et al. Recent application of magnetic solid phase extraction for food safety analysis. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, v. 120, p. 115632, nov. 2019.

JOSEPH, L. et al. Adsorption of bisphenol A and 17 α -ethinyl estradiol on single walled carbon nanotubes from seawater and brackish water. **Desalination**, v. 281, n. 1, p. 68–74, out. 2011.

KAASALAINEN, M. et al. Size, Stability, and Porosity of Mesoporous Nanoparticles Characterized with Light Scattering. **Nanoscale Research Letters**, v. 12, n. 1, p. 74, 25 dez. 2017.

KALAM, A. et al. Modified solvothermal synthesis of cobalt ferrite (CoFe_2O_4) magnetic nanoparticles photocatalysts for degradation of methylene blue with H_2O_2 /visible light. **Results in Physics**, v. 8, p. 1046–1053, mar. 2018.

KEFENI, K. K.; MSAGATI, T. A. M.; MAMBA, B. B. Ferrite nanoparticles: Synthesis, characterisation and applications in electronic device. **Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology**, v. 215, p. 37–55, 2017.

KIM, Y. J. et al. **Atmospheric and Biological Environmental Monitoring**. Dordrecht: Springer Netherlands, 2009.

KITTEL, C. **Introdução à física do estado sólido**. 8^a ed. Rio de Janeiro: LTC, 2006.

KOHLI, H. P.; GUPTA, S.; CHAKRABORTY, M. Characterization and stability study of pseudo-emulsion hollow fiber membrane: Separation of Ethylparaben. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 587, n. October 2019, p. 124308, fev. 2020.

KOKATE, M.; GARADKAR, K.; GOLE, A. One pot synthesis of magnetite–silica nanocomposites: applications as tags, entrapment matrix and in water purification. **J. Mater. Chem. A**, v. 1, n. 6, p. 2022–2029, 2013.

LARSON, A. C.; DREELE, R. B. Von. General Structure Analysis System (GSAS). **Los Alamos National Laboratory Report LAUR**, p. 86–748, 2004.

LAURENT, S. et al. Magnetic Iron Oxide Nanoparticles : Synthesis, Stabilization, Vectorization, Physicochemical Characterizations, and Biological Applications. p. 2064–2110, 2008.

LEMINE, O. M. et al. $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ by sol–gel with large nanoparticles size for magnetic hyperthermia application. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 607, p. 125–131, set. 2014.

LI, Y. et al. Dual functional monomers modified magnetic adsorbent for the enrichment of non-steroidal anti-inflammatory drugs in water and urine samples. **Talanta**, v. 201, n. April, p. 496–502, ago. 2019.

LI, Y. et al. Fabrication of CoFe_2O_4 –graphene nanocomposite and its application in the magnetic solid phase extraction of sulfonamides from milk samples. **Talanta**, v. 144, p. 1279–1286, nov. 2015.

LIBERMAN, A. et al. Synthesis and surface functionalization of silica nanoparticles for nanomedicine. **Surface Science Reports**, v. 69, n. 2–3, p. 132–158, set. 2014.

LIDE, D. R. **CRC Handbook of Chemistry and Physics**. Boca Raton, Florida: CRC Press, 2005.

LIM, J. et al. Characterization of magnetic nanoparticle by dynamic light scattering. **Nanoscale Research Letters**, v. 8, n. 1, p. 381, 8 dez. 2013.

LIMAYE, M. V. et al. High Coercivity of Oleic Acid Capped CoFe_2O_4 Nanoparticles at Room Temperature. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 113, n. 27, p. 9070–9076, 9 jul. 2009.

LIU, Q.; ZHOU, Q.; JIANG, G. Nanomaterials for analysis and monitoring of emerging chemical pollutants. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, v. 58, p. 10–22, jun. 2014.

LIU, Y.; LI, H.; LIN, J. Magnetic solid-phase extraction based on octadecyl functionalization of monodisperse magnetic ferrite microspheres for the determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in aqueous samples coupled with gas chromatography–mass spectrometry. **Talanta**, v. 77, n. 3, p. 1037–1042, 15 jan. 2009.

LIU, Y. et al. Chiral molecularly imprinted polymeric stir bar sorptive extraction for naproxen enantiomer detection in PPCPs. **Journal of Hazardous Materials**, v. 392, p. 122251, 2020.

LLOMPART, M. et al. Environmental applications of solid-phase microextraction.

TrAC - Trends in Analytical Chemistry, v. 112, p. 1–12, 2019.

MA, J. et al. C18-Functionalized Magnetic Silica Nanoparticles for Solid Phase Extraction of Microcystin-LR in Reservoir Water Samples Followed by HPLC-DAD Determination. **Journal of Liquid Chromatography & Related Technologies**, v. 38, n. 6, p. 655–661, 3 abr. 2015.

MAAZ, K. et al. Synthesis and magnetic properties of cobalt ferrite (CoFe_2O_4) nanoparticles prepared by wet chemical route. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 308, n. 2, p. 289–295, jan. 2007.

MACHADO, K. C. et al. A preliminary nationwide survey of the presence of emerging contaminants in drinking and source waters in Brazil. **Science of the Total Environment**, v. 572, p. 138–146, 2016.

MACIEL, E. V. S. et al. New materials in sample preparation: Recent advances and future trends. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, v. 119, p. 115633, out. 2019.

MADDAH, B.; SHAMSI, J. Extraction and preconcentration of trace amounts of diazinon and fenitrothion from environmental water by magnetite octadecylsilane nanoparticles. **Journal of Chromatography A**, v. 1256, p. 40–45, set. 2012.

MAFRA, G. et al. Expanding the applicability of cork as extraction phase for disposable pipette extraction in multiresidue analysis of pharmaceuticals in urine samples. **Journal of Chromatography B**, v. 1102–1103, n. 1–15, p. 159–166, 2018.

MAHMOUDI, M. et al. Superparamagnetic iron oxide nanoparticles (SPIONs): Development, surface modification and applications in chemotherapy. **Advanced Drug Delivery Reviews**, v. 63, n. 1–2, p. 24–46, jan. 2011.

MALAKOOTIKHAH, J. et al. Porous $\text{MnFe}_2\text{O}_4@\text{SiO}_2$ magnetic glycopolymer: A multivalent nanostructure for efficient removal of bacteria from aqueous solution. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 166, n. January, p. 277–284, dez. 2018.

MANAHAN, S. **Environmental Chemistry**. 10th. ed. Boca Raton, Florida: Taylor & Francis Group, LLC., 2017.

MARCOUX, M.-A. et al. Review and prospect of emerging contaminants in waste – Key issues and challenges linked to their presence in waste treatment schemes: General aspects and focus on nanoparticles. **Waste Management**, v. 33, n. 11, p. 2147–2156, nov. 2013.

MARGHUSSIAN, V. **Nano-Glass Ceramics. Processing, Properties and Applications**. Oxford: Elsevier Inc., 2015.

MASSART, R. Preparation of aqueous magnetic liquids in alkaline and acidic media. **IEEE Transactions on Magnetics**, v. 17, n. 2, p. 1247–1248, mar. 1981.

MATHEW, D. S.; JUANG, R.-S. An overview of the structure and magnetism of spinel ferrite nanoparticles and their synthesis in microemulsions. **Chemical Engineering Journal**, v. 129, n. 1–3, p. 51–65, maio 2007.

MEDEIROS, A. M. M. S. et al. Magnetic Ionic Liquids Produced by the Dispersion of Magnetic Nanoparticles in 1-n-Butyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethanesulfonyl)-imide (BMI.NTf_2). **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 4, n. 10, p. 5458–5465, 24 out. 2012.

MENGTING, Z. et al. 2D Graphene oxide (GO) doped p-n type $\text{BiOI}/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ as a novel composite for photodegradation of bisphenol A (BPA) in aqueous solutions under UV-vis irradiation. **Materials Science and Engineering: C**, v. 108, p. 110420, mar. 2020.

MOEINZADEH, S.; JABBARI, E. Handbook of Nanomaterials Properties. In: BHUSHAN, B. et al. (Org.). . **Handbook of Nanomaterials Properties**. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2014. p. 285–297.

MURRAY, K. E.; THOMAS, S. M.; BODOUR, A. A. Prioritizing research for trace pollutants and emerging contaminants in the freshwater environment. **Environmental Pollution**, v. 158, n. 12, p. 3462–3471, dez. 2010.

MÚZQUIZ-RAMOS, E. M. et al. Synthesis and characterization of maghemite nanoparticles for hyperthermia applications. **Ceramics International**, v. 41, n. 1, p. 397–402, jan. 2015.

NASSOR, E. C. de O. et al. Influence of the Hydrolysis and Condensation Time on the Preparation of Hybrid Materials. **Materials Research**, v. 14, n. 1, p. 1–6, 2011.

NOVAES, C. G. et al. Optimization of Analytical Methods Using Response Surface Methodology - Part I: Process Variables. **Revista Virtual de Química**, v. 9, n. 3, p. 1184–1215, 2017.

OCAÑA-GONZÁLEZ, J. A. et al. New developments in the extraction and determination of parabens in cosmetics and environmental samples. A review. **Analytica Chimica Acta**, v. 858, n. 1, p. 1–15, fev. 2015.

OISHI, S. Effects of butyl paraben on the male reproductive system in mice. **Archives of Toxicology**, v. 76, n. 7, p. 423–429, 1 jul. 2002.

OLANIYAN, L. W. B.; MKWETSHANA, N.; OKOH, A. I. Triclosan in water, implications for human and environmental health. **SpringerPlus**, v. 5, n. 1, p. 1639, 21 dez. 2016.

OLIVER, M. et al. Ecotoxicological equilibria of triclosan in Microtox, XenoScreen YES/YAS, CaCO₂, HEPG2 and liposomal systems are affected by the occurrence of other pharmaceutical and personal care emerging contaminants. **Science of The Total Environment**, v. 719, p. 137358, jun. 2020.

OROS, D. R. et al. Surveillance for previously unmonitored organic contaminants in the San Francisco Estuary. **Marine Pollution Bulletin**, v. 46, n. 9, p. 1102–1110, set. 2003.

OVERWAY, K. S. **Environmental Chemistry: an Analytical Approach**. Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 2017.

PAWLISZYN, J. **Handbook of sample preparation**. Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 2010.

PEDDIS, D. et al. Beyond the effect of particle size: Influence of CoFe₂O₄ nanoparticle arrangements on magnetic properties. **Chemistry of Materials**, v. 25, n. 10, p. 2005–2013, 2013.

PEÑA-GUZMÁN, C. et al. Emerging pollutants in the urban water cycle in Latin America: A review of the current literature. **Journal of Environmental Management**, v. 237, n. February, p. 408–423, maio 2019.

PETALA, A. et al. Kinetics of ethyl paraben degradation by simulated solar radiation in the presence of N-doped TiO₂ catalysts. **Water Research**, v. 81, p. 157–166, set. 2015.

PINHO, S. L. C. et al. Fine Tuning of the Relaxometry of γ -Fe₂O₃@SiO₂ Nanoparticles by Tweaking the Silica Coating Thickness. **ACS Nano**, v. 4, n. 9, p. 5339–5349, 28 set. 2010.

PINHO, S. L. C. et al. Relaxometric studies of γ -Fe₂O₃@SiO₂ core shell nanoparticles: When the coating matters. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 116, n. 3, p. 2285–2291, 2012.

PŁOTKA-WASYLKA, J. et al. Miniaturized solid-phase extraction techniques. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, v. 73, p. 19–38, nov. 2015.

POORALHOSSINI, J. et al. Statistical optimization and modeling approach for azo dye decolorization: Combined effects of ultrasound waves and nanomaterial-based adsorbent. **Applied Organometallic Chemistry**, v. 32, n. 3, p. e4205, 2 mar. 2018.

QIAO, Z. et al. Octadecyl functionalized core-shell magnetic silica nanoparticle as a powerful nanocomposite sorbent to extract urinary volatile organic metabolites. **Journal of Chromatography A**, v. 1393, p. 18–25, maio 2015.

QUAN, B. et al. Technology and principle of removing triclosan from aqueous media: A review. **Chemical Engineering Journal**, v. 378, n. July, p. 122185, dez. 2019.

RAFIENIA, M.; BIGHAM, A.; HASSANZADEH-TABRIZI, S. Solvothermal synthesis of magnetic spinel ferrites. **Journal of Medical Signals and Sensors**, v. 8, n. 2, p. 108, 2018.

RAFIQUE, M. Y. et al. Growth of monodisperse nanospheres of MnFe_2O_4 with enhanced magnetic and optical properties. **Chinese Physics B**, v. 22, n. 10, p. 107101, out. 2013.

RAMEZANI, M.; VAEZI, M. R.; KAZEMZADEH, A. Study of the water repellency of the modified silica films using different organoalkoxysilanes. **Applied Physics A**, v. 119, n. 3, p. 845–852, 25 jun. 2015.

RAMOS, A. S. et al. Effect of acetaminophen exposure in *Oncorhynchus mykiss* gills and liver: Detoxification mechanisms, oxidative defence system and peroxidative damage. **Environmental Toxicology and Pharmacology**, v. 37, n. 3, p. 1221–1228, maio 2014.

RANI, M.; RACHNA; SHANKER, U. Efficient photocatalytic degradation of Bisphenol A by metal ferrites nanoparticles under sunlight. **Environmental Technology & Innovation**, v. 19, n. 203, p. 100792, ago. 2020.

RAO, K. S. et al. Structural and Magnetic Properties of Ultrafine CoFe_2O_4 Nanoparticles. **Procedia Materials Science**, v. 10, n. Cnt 2014, p. 19–27, 2015.

REGUEIRO, J.; BREIDBACH, A.; WENZL, T. Derivatization of bisphenol A and its analogues with pyridine-3-sulfonyl chloride: multivariate optimization and fragmentation patterns by liquid chromatography/Orbitrap mass spectrometry. **Rapid Communications in Mass Spectrometry**, v. 29, n. 16, p. 1473–1484, 30 ago. 2015.

REYES-GARCÉS, N. et al. Advances in Solid Phase Microextraction and Perspective on Future Directions. **Analytical Chemistry**, v. 90, n. 1, p. 302–360, 2 jan. 2018.

RICHMOND, E. K. et al. Pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) are ecological disrupting compounds (EcoDC). **Elem Sci Anth**, v. 5, p. 66, 13 nov. 2017.

RIETVELD, H. M. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. **Journal of Applied Crystallography**, v. 2, n. 2, p. 65–71, 2 jun. 1969.

ROBERTS, E. et al. Paracetamol: not as safe as we thought? A systematic literature review of observational studies. **Annals of the Rheumatic Diseases**, v. 75, n. 3, p. 552–559, mar. 2016.

ROCHA, S. et al. Occurrence of Bisphenol A, Estrone, 17β -Estradiol and 17α -Ethinylestradiol in Portuguese Rivers. **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 90, n. 1, p. 73–78, 18 jan. 2013.

ROCO, M. C.; MIRKIN, C. A.; HERSAM, M. C. **Nanotechnology Research Directions for Societal Needs in 2020: Retrospective and Outlook**. . [S.l: s.n.], 2010.

RODOVALHO, F. L. et al. Elaboration of magneto-thermally recyclable nanosorbents for remote removal of toluene in contaminated water using magnetic hyperthermia. **Chemical Engineering Journal**, v. 302, p. 725–732, out. 2016.

ROMERO-NIETO, A. M. et al. Thermodynamic study of the solubility of ethylparaben in acetonitrile + water cosolvent mixtures at different temperatures. **Journal of Molecular Liquids**, v. 287, p. 110894, ago. 2019.

RUBIN, B. S. Bisphenol A: An endocrine disruptor with widespread exposure and multiple effects. **The Journal of Steroid Biochemistry and Molecular Biology**, v. 127, n. 1–2, p. 27–34, out. 2011.

SA, R. et al. The role of pH on the particle size and magnetic consequence of cobalt ferrite. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 396, p. 288–294, 2015.

ŠAFARÍKOVÁ, M.; ŠAFARÍK, I. Magnetic solid-phase extraction. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 194, n. 1–3, p. 108–112, abr. 1999.

SAFI, R. et al. Rietveld structure refinement, cations distribution and magnetic features of CoFe_2O_4 nanoparticles synthesized by co-precipitation, hydrothermal, and

combustion methods. **Ceramics International**, v. 42, n. 5, p. 6375–6382, abr. 2016.

SAUVÉ, S.; DESROSIERS, M. A review of what is an emerging contaminant. **Chemistry Central Journal**, v. 8, n. 1, p. 15, 26 dez. 2014.

SCALA-BENUZZI, M. L.; TAKARA, E. A.; et al. Ethinylestradiol quantification in drinking water sources using a fluorescent paper based immunosensor. **Microchemical Journal**, v. 141, n. March, p. 287–293, set. 2018.

SCALA-BENUZZI, M. L.; RABA, J.; et al. Novel Electrochemical Paper-Based Immunocapture Assay for the Quantitative Determination of Ethinylestradiol in Water Samples. **Analytical Chemistry**, v. 90, n. 6, p. 4104–4111, 20 mar. 2018.

SCHMID, G. **Nanoparticles**. Weinheim, FRG: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2003.

SHA, Y.; DENG, C.; LIU, B. Development of C18-functionalized magnetic silica nanoparticles as sample preparation technique for the determination of ergosterol in cigarettes by microwave-assisted derivatization and gas chromatography/mass spectrometry. **Journal of Chromatography A**, v. 1198–1199, n. 1–2, p. 27–33, jul. 2008.

SHARMA, S. et al. Interfacial and colloidal properties of emulsified systems. In: OHSHIMA, H.; MAKINO, K. (Org.). **Colloid Interface Sci. Pharm. Res. Dev.** 1st. ed. Oxford, UK: Elsevier, 2014. p. 149–172.

SHOKROLLAHI, H. A review of the magnetic properties, synthesis methods and applications of maghemite. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 426, p. 74–81, 2017.

SHRIVASTAVA, A.; GUPTA, V. Methods for the determination of limit of detection and limit of quantitation of the analytical methods. **Chronicles of Young Scientists**, v. 2, n. 1, p. 21, 2011.

SILVA, A. K. da et al. Extração em Fase Sólida Magnética (MSPE): Fundamentos e Aplicações. **Scientia Chromatographica**, v. 8, n. 4, p. 239–256, 2016.

SILVA, M. F.; PINEDA, E. A. G.; BERGAMASCO, R. Aplicação de óxidos de ferro nanoestruturados como adsorventes e fotocatalisadores na remoção de poluentes de águas residuais. **Química Nova**, v. 38, n. 3, p. 393–398, 2015.

SINGH, P.; SRIVASTAVA, S.; SINGH, S. K. Nanosilica: Recent Progress in Synthesis, Functionalization, Biocompatibility, and Biomedical Applications. **ACS Biomaterials Science & Engineering**, v. 5, n. 10, p. 4882–4898, 14 out. 2019.

SINGH YADAV, R. et al. Impact of sonochemical synthesis condition on the structural and physical properties of MnFe₂O₄ spinel ferrite nanoparticles. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 61, n. October 2019, p. 104839, mar. 2020.

SMOLKOVA, I. S. et al. Maghemite based silicone composite for arterial embolization hyperthermia. **Materials Science and Engineering: C**, v. 48, p. 632–641, mar. 2015.

SODIPO, B. K.; AZIZ, A. A. Recent advances in synthesis and surface modification of superparamagnetic iron oxide nanoparticles with silica. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 416, p. 275–291, out. 2016.

SODRÉ, F. F.; LOCATELLI, M. A. F.; JARDIM, W. F. Occurrence of Emerging Contaminants in Brazilian Drinking Waters: A Sewage-To-Tap Issue. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 206, n. 1–4, p. 57–67, fev. 2010.

SOUSA, M. H. et al. Chemical analysis of size-tailored magnetic colloids using slurry nebulization in ICP-OES. **Microchemical Journal**, v. 97, n. 2, p. 182–187, mar. 2011.

SOUZA SILVA, E. A.; RISTICEVIC, S.; PAWLISZYN, J. Recent trends in SPME concerning sorbent materials, configurations and in vivo applications. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, v. 43, p. 24–36, fev. 2013.

SPESSATO, L. et al. KOH-super activated carbon from biomass waste: Insights into the paracetamol adsorption mechanism and thermal regeneration cycles. **Journal of Hazardous Materials**, v. 371, n. February, p. 499–505, jun. 2019.

STARLING, M. C. V. M.; AMORIM, C. C.; LEÃO, M. M. D. Occurrence, control and fate of contaminants of emerging concern in environmental compartments in Brazil. **Journal of Hazardous Materials**, v. 372, n. October 2017, p. 17–36, jun. 2019.

STEIN, C. R. et al. Structural and magnetic properties of cobalt ferrite nanoparticles synthesized by co-precipitation at increasing temperatures. **AIP Advances**, v. 8, n. 5, p. 056303, maio 2018.

STEPHENS, P. W. Phenomenological model of anisotropic peak broadening in powder diffraction. **Journal of Applied Crystallography**, v. 32, n. 2, p. 281–289, 1 abr. 1999.

STÖBER, W.; FINK, A.; BOHN, E. Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 26, n. 1, p. 62–69, jan. 1968.

SUN, S. et al. Controlled Synthesis of MFe_2O_4 ($M = Mn, Fe, Co, Ni$ and Zn) Nanoparticles. **Journal of the American Chemical Society**, v. 126, n. 1, p. 273–279, 2004.

SUN, S. et al. In situ self-transformation metal into metal-organic framework membrane for solid-phase microextraction of polycyclic aromatic hydrocarbons. **Talanta**, v. 202, n. December 2018, p. 145–151, 2019.

SYNARIDOU, M. E. S. et al. Evaluation of magnetic nanoparticles to serve as solid-phase extraction sorbents for the determination of endocrine disruptors in milk samples by gas chromatography mass spectrometry. **Journal of Chromatography A**, v. 1348, p. 71–79, 2014.

YAZDI, S. T. et al. Structural, optical and magnetic properties of $Mn_xFe_{3-x}O_4$ nanoferrites synthesized by a simple capping agent-free coprecipitation route. **Materials Science and Engineering: B**, v. 245, n. February 2018, p. 55–62, jun. 2019.

TAN, C. et al. Core-shell magnetic covalent organic framework nanocomposites as an adsorbent for effervescent reaction-enhanced microextraction of endocrine disruptors in liquid matrices. **Chemical Engineering Journal**, v. 396, n. January, p. 125191, set. 2020.

TANG, S. C. N.; LO, I. M. C. Magnetic nanoparticles: Essential factors for sustainable environmental applications. **Water Research**, v. 47, n. 8, p. 2613–2632, maio 2013.

TANG, T. et al. Chitosan functionalized magnetic graphene oxide nanocomposite for the sensitive and effective determination of alkaloids in hotpot. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 146, p. 343–352, 2020.

TEJA, A. S.; KOH, P.-Y. Synthesis, properties, and applications of magnetic iron oxide nanoparticles. **Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials**, v. 55, n. 1–2, p. 22–45, mar. 2009.

TENÓRIO-NETO, E. T. et al. TGA and magnetization measurements for determination of composition and polymer conversion of magnetic hybrid particles. **Polymers for Advanced Technologies**, v. 26, n. 10, p. 1199–1208, out. 2015.

TERASAKI, M.; MAKINO, M.; TATARAZAKO, N. Acute toxicity of parabens and their chlorinated by-products with *Daphnia magna* and *Vibrio fischeri* bioassays. **Journal of Applied Toxicology**, v. 29, p. 242–247, 2009.

TOURINHO, F. A. et al. Synthesis and magnetic properties of manganese and cobalt ferrite ferrofluids. In: BOTHOREL, P.; DUFOURC, E. J. (Org.). **Trends Colloid Interface Sci. III**. Darmstadt: Steinkopff, 2007. v. 134. p. 128–134.

TOURINHO, F. A. et al. Surface charge density determination in electric double layered magnetic fluids. **Brazilian Journal of Physics**, v. 32, n. 2b, p. 501–508, jun. 2002.

TOURINHO, F. A.; FRANCK, R.; MASSART, R. Aqueous ferrofluids based on manganese and cobalt ferrites. **Journal of Materials Science**, v. 25, n. 7, p. 3249–3254, 1990.

ULUSOY, H. İ.; YILMAZ, E.; SOYLAK, M. Magnetic solid phase extraction of trace

paracetamol and caffeine in synthetic urine and wastewater samples by a using core shell hybrid material consisting of graphene oxide/multiwalled carbon nanotube/Fe₃O₄/SiO₂. **Microchemical Journal**, v. 145, p. 843–851, 2018.

UNITED NATIONS. International Initiative on Water Quality. 2015.

VALCÁRCEL, Y. et al. Determining the presence of chemicals with suspected endocrine activity in drinking water from the madrid region (Spain) and assessment of their estrogenic, androgenic and thyroidal activities. **Chemosphere**, v. 201, p. 388–398, 2018.

VALENZUELA, E. F. et al. A new carbon nanomaterial solid-phase microextraction to pre-concentrate and extract pesticides in environmental water. **Talanta**, v. 217, n. January, p. 121011, set. 2020.

VANDENBERG, L. N. et al. Human exposures to bisphenol A: mismatches between data and assumptions. **Reviews on Environmental Health**, v. 28, n. 1, p. 37–58, 1 jan. 2013.

VARGAS-BERRONES, K. et al. Emerging pollutants (EPs) in Latin América: A critical review of under-studied EPs, case of study -Nonylphenol-. **Science of The Total Environment**, v. 726, p. 138493, jul. 2020.

VASCONCELOS, I.; FERNANDES, C. Magnetic solid phase extraction for determination of drugs in biological matrices. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, v. 89, p. 41–52, abr. 2017.

VAZ, S. **Analytical Chemistry Applied to Emerging Pollutants**. Springer International Publishing, 2018.

VERDE, E. L. et al. Magnetic hyperthermia investigation of cobalt ferrite nanoparticles: Comparison between experiment, linear response theory, and dynamic hysteresis simulations. **Journal of Applied Physics**, v. 111, n. 12, p. 123902, 15 jun. 2012.

VIDON, S.; LEBLANC, R. M. Langmuir Study of Octadecyltrimethoxysilane Behavior at the Air–Water Interface. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 102, n. 7, p. 1279–1286, fev. 1998.

VILLARS, P.; CENZUAL, K. (Org.). **MnFe₂O₄ Crystal Structure: Datasheet from “PAULING FILE Multinaries Edition – 2012” in SpringerMaterials**. . [S.l.]: Springer-Verlag Berlin Heidelberg & Material Phases Data System (MPDS), Switzerland & National Institute for Materials Science (NIMS), Japan. 2012

VO, N. T.; PATRA, A. K.; KIM, D. Pore size and concentration effect of mesoporous silica nanoparticles on the coefficient of thermal expansion and optical transparency of poly(ether sulfone) films. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 19, n. 3, p. 1937–1944, 2017.

WALDRON, R. D. Infrared spectra of ferrites. **Physical Review**, v. 99, n. 6, p. 1727–1735, 1955.

WANG, M. et al. A Taiji-principle-designed magnetic porous C-doped graphitic carbon nitride for environment-friendly solid phase extraction of pollutants from water samples. **Journal of Chromatography A**, v. 1412, p. 12–21, set. 2015.

WATSON, D. G. **Pharmaceutical Chemistry**. [S.l.]: Elsevier Ltd., 2011.

WU, Y. et al. Enrichment and sensitive determination of phthalate esters in environmental water samples: A novel approach of MSPE-HPLC based on PAMAM dendrimers-functionalized magnetic-nanoparticles. **Talanta**, v. 206, n. August 2019, p. 120213, jan. 2020.

XIE, H. et al. Enhanced triclosan and nutrient removal performance in vertical up-flow constructed wetlands with manganese oxides. **Water Research**, v. 143, p. 457–466, out. 2018.

YAMINI, Y.; FARAJI, M.; ADELI, M. Magnetic silica nanomaterials for solid-phase extraction combined with dispersive liquid-liquid microextraction of ultra-trace quantities of plasticizers. **Microchimica Acta**, v. 182, n. 7–8, p. 1491–1499, 26 jun. 2015.

YANG, J. et al. Magnetic solid phase extraction of brominated flame retardants and pentachlorophenol from environmental waters with carbon doped Fe₃O₄ nanoparticles. **Applied Surface Science**, v. 321, p. 126–135, 2014.

YING, G.-G.; YU, X.-Y.; KOOKANA, R. S. Biological degradation of triclocarban and triclosan in a soil under aerobic and anaerobic conditions and comparison with environmental fate modelling. **Environmental Pollution**, v. 150, n. 3, p. 300–305, dez. 2007.

ZHANG, M. et al. Magnetic adsorbent based on mesoporous silica nanoparticles for magnetic solid phase extraction of pyrethroid pesticides in water samples. **Journal of Chromatography A**, v. 1598, p. 20–29, 2019.

ZHAO, Y. et al. Determination of environmental estrogens and bisphenol A in water samples by ultra-high performance liquid chromatography coupled to Q-Exactive high resolution mass spectrometry after magnetic solid-phase extraction. **Microchemical Journal**, v. 151, n. May, p. 104212, 2019.

ZHENG, S. et al. Porous aromatic framework coated stir bar sorptive extraction coupled with high performance liquid chromatography for the analysis of triazine herbicides in maize samples. **Journal of Chromatography A**, v. 1614, p. 460728, mar. 2020.

ZHU, Y. et al. The characteristics of open-tubular capillary electrochromatography columns with series/mixed stationary phases constructed with magnetic nanoparticle coating. **Talanta**, v. 104, p. 173–179, jan. 2013.

ŽUR, J. et al. Paracetamol – toxicity and microbial utilization. *Pseudomonas moorei* KB4 as a case study for exploring degradation pathway. **Chemosphere**, v. 206, p. 192–202, set. 2018.

APÊNDICE A – Propriedades magnéticas dos nanomateriais

Na Figura A estão apresentadas as curvas de magnetização em função do campo aplicado, em diversas temperaturas, para todos os nanomateriais sintetizados. A Tabela A apresenta os valores das propriedades magnéticas obtidos a partir desses gráficos.

Figura A. Curvas de magnetização em função do campo aplicado para a) CoFe_2O_4 ; b) $\text{CoFe}_2\text{O}_4@SiO_2$; c) $\text{CoFe}_2\text{O}_4@SiO_2\text{-C18}$; d) $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$; e) $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3@SiO_2$; f) $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3@SiO_2\text{-C18}$; g) MnFe_2O_4 ; h) $\text{MnFe}_2\text{O}_4@SiO_2$ e i) $\text{MnFe}_2\text{O}_4@SiO_2\text{-C18}$.

(continua)

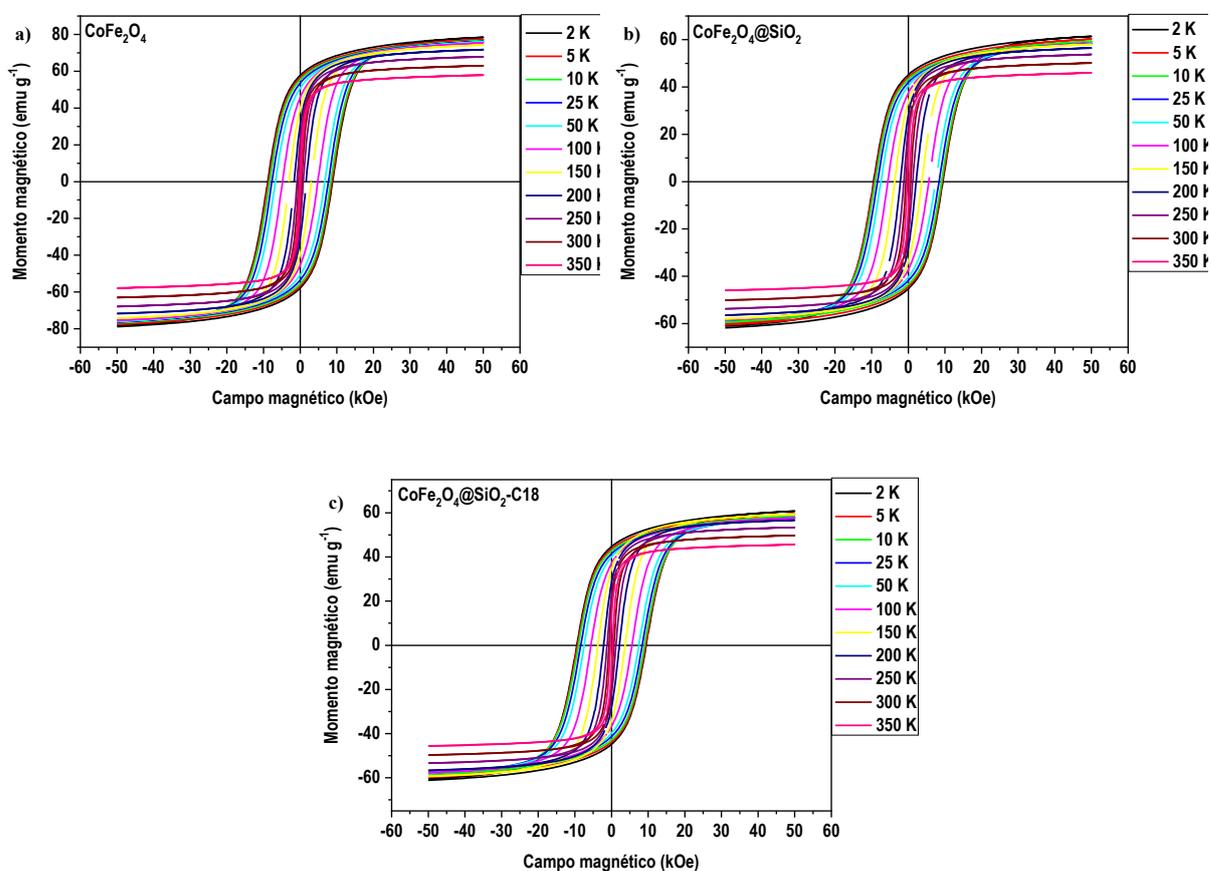


Figura A. Curvas de magnetização em função do campo aplicado para a) CoFe_2O_4 ; b) $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{SiO}_2$; c) $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-C18}$; d) $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$; e) $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2$; f) $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2\text{-C18}$; g) MnFe_2O_4 ; h) $\text{MnFe}_2\text{O}_4@\text{SiO}_2$ e i) $\text{MnFe}_2\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-C18}$.

(continuação)

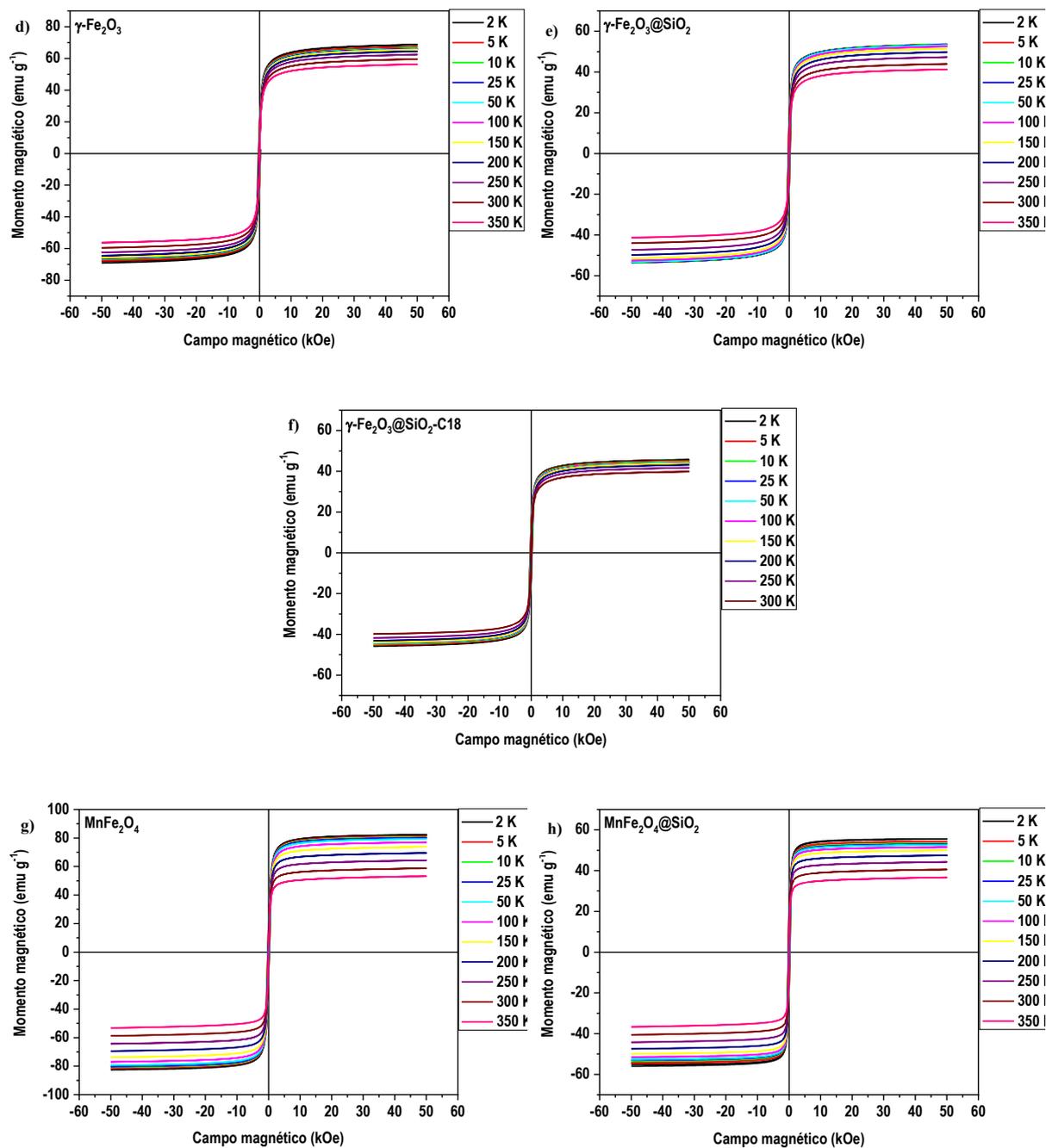
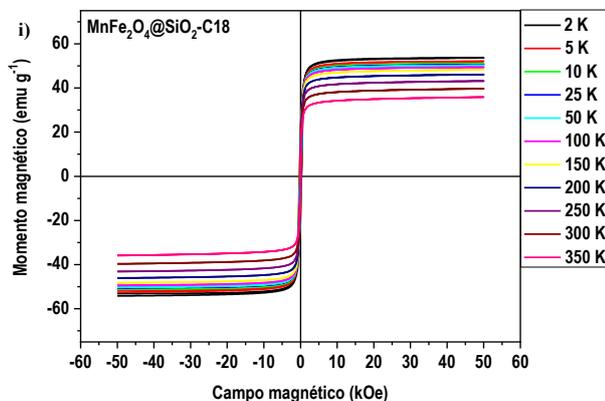


Figura A. Curvas de magnetização em função do campo aplicado para a) CoFe_2O_4 ; b) $\text{CoFe}_2\text{O}_4@SiO_2$; c) $\text{CoFe}_2\text{O}_4@SiO_2\text{-C18}$; d) $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$; e) $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3@SiO_2$; f) $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3@SiO_2\text{-C18}$; g) MnFe_2O_4 ; h) $\text{MnFe}_2\text{O}_4@SiO_2$ e i) $\text{MnFe}_2\text{O}_4@SiO_2\text{-C18}$.

(conclusão)



Fonte: Elaborada pela autora (2020).

Tabela A. Magnetização de saturação (M_S), magnetização remanente (M_R) e campo coercivo (H_C) em 10 temperaturas para os nanomateriais sintetizados.

(continua)

Nanomaterial	Temperatura (K)	M_S (emu g^{-1})	M_R (emu g^{-1})	H_C (kOe)
CoFe_2O_4	2	78.29	57.77	8.85
	5	77.31	56.47	8.64
	10	76.55	55.40	8.33
	25	76.20	53.45	7.68
	50	75.93	50.86	6.72
	100	75.39	45.68	4.79
	150	74.28	39.74	3.04
	200	71.69	30.88	1.61
	250	67.88	22.46	0.859
	300	63.07	14.90	0.417
$\text{CoFe}_2\text{O}_4@SiO_2$	350	57.90	7.342	0.182
	2	61.40	45.13	9.453
	5	60.29	44.24	9.176
	10	59.30	43.22	9.113
	25	58.52	42.01	8.265
	50	58.47	40.49	7.456
	100	58.36	37.48	5.605
	150	58.02	33.84	3.708
	200	56.53	28.16	2.178
	250	53.81	22.58	1.204
$\text{CoFe}_2\text{O}_4@SiO_2\text{-C18}$	300	50.13	17.12	0.6154
	350	45.95	11.93	0.2946

Tabela A. Magnetização de saturação (M_s), magnetização remanente (M_r) e campo coercivo (H_c) em 10 temperaturas para os nanomateriais sintetizados.

(continuação)

Nanomaterial	Temperatura (K)	M_s (emu g ⁻¹)	M_r (emu g ⁻¹)	H_c (kOe)
CoFe ₂ O ₄ @SiO ₂ -C18	2	60.74	44.71	9.464
	5	59.49	43.75	9.299
	10	58.45	42.63	9.034
	25	57.77	41.45	8.406
	50	57.71	39.92	7.469
	100	57.67	37.07	5.586
	150	59.35	34.51	3.721
	200	56.66	28.27	2.146
	250	53.38	22.42	1.200
	300	49.70	16.94	0.6075
	350	45.60	11.61	0.2635
γ -Fe ₂ O ₃	2	68.70	18.56	0.2964
	5	67.42	17.13	0.2684
	10	66.55	15.26	0.2362
	25	66.13	9.901	0.1479
	50	65.87	9.136	0.06742
	100	65.67	2.110	0.01485
	150	65.54	0.1447	0.001216
	200	64.50	0.6260	0.004928
	250	62.47	1.763	0.02204
	300	59.57	1.659	0.02629
	350	56.32	1.720	0.02672
γ -Fe ₂ O ₃ @SiO ₂	2	53.58	17.00	0.2564
	5	53.60	16.07	0.2513
	10	53.54	14.32	0.2539
	25	53.37	10.11	0.1565
	50	53.19	1.251	0.06915
	100	52.59	4.751	0.05177
	150	51.56	5.371	0.04218
	200	49.81	1.839	0.05704
	250	47.32	4.548	0.03828
	300	43.98	3.546	0.03084
	350	41.29	3.238	0.03807
γ -Fe ₂ O ₃ @SiO ₂ -C18	2	45.66	13.92	0.2491
	5	45.11	13.14	0.2741
	10	44.64	11.57	0.1635
	25	44.25	7.701	0.05478
	50	44.12	2.551	0.05420
	100	44.11	1.112	0.03824
	150	43.92	2.783	0.01624
	200	43.14	3.690	0.04126
	250	41.75	3.240	0.02070
	300	39.85	3.310	0.1081

Tabela A. Magnetização de saturação (M_s), magnetização remanente (M_r) e campo coercivo (H_c) em 10 temperaturas para os nanomateriais sintetizados.

(conclusão)

Nanomaterial	Temperatura (K)	M_s (emu g ⁻¹)	M_r (emu g ⁻¹)	H_c (kOe)
MnFe₂O₄	2	82.27	19.42	0.2627
	5	81.29	17.19	0.2493
	10	80.58	14.98	0.2071
	25	80.09	9.553	0.1512
	50	79.35	4.899	0.07909
	100	77.06	2.168	0.04507
	150	73.73	0.06406	0.01027
	200	69.46	0.6417	0.01668
	250	64.30	1.083	0.02947
	300	58.77	1.861	0.02767
MnFe₂O₄@SiO₂	350	53.23	1.973	0.02706
	2	55.56	20.96	0.2715
	5	54.25	19.21	0.2471
	10	53.42	17.26	0.2110
	25	52.94	12.95	0.1397
	50	52.60	8.209	0.07185
	100	51.57	3.156	0.03242
	150	49.95	1.093	0.02257
	200	47.48	0.8363	0.009955
	250	44.29	2.101	0.02572
MnFe₂O₄@SiO₂-C18	300	40.57	2.559	0.02493
	350	36.66	5.044	0.04435
	2	53.62	19.18	0.2644
	5	52.08	17.27	0.2351
	10	50.99	15.06	0.2009
	25	50.51	10.67	0.1286
	50	50.25	5.691	0.07239
	100	49.43	1.702	0.03143
	150	48.26	1.174	0.03387
	200	46.09	4.169	0.02821
250	43.17	3.940	0.03666	
300	39.70	3.258	0.04165	
350	35.84	3.316	0.04391	

Fonte: Elaborada pela autora (2020).

APÊNDICE B – Respostas obtidas nos planejamentos experimentais

Na Tabela A estão apresentadas as respostas analíticas de quantidade de contaminante removida na etapa de avaliação dos fatores que afetam a adsorção dos CEs (item 2.2.3 do Capítulo II). A Tabela B apresenta a resposta da área do pico do contaminante na etapa de dessorção dos CEs (item 2.2.5 do Capítulo II).

Tabela A. Respostas analíticas (quantidade de contaminante removida – %R) da etapa de planejamento experimental para determinação do efeito dos fatores na adsorção dos contaminantes.

Experimento	BPA		EE2		TCS	
	Replicata 1	Replicata 2	Replicata 1	Replicata 2	Replicata 1	Replicata 2
1	37,49	44,80	82,68	85,22	92,97	93,84
2	34,79	40,89	77,57	80,99	90,51	91,45
3	41,68	45,72	85,84	83,10	95,42	95,86
4	39,00	46,69	79,57	85,96	92,46	92,98
5	58,44	63,22	86,44	90,27	96,87	96,39
6	56,92	58,28	87,19	88,23	95,71	95,64
7	60,17	64,68	91,83	89,87	97,60	97,87
8	58,93	62,81	84,48	91,88	96,83	97,05
9	31,79	34,43	75,74	77,89	91,47	91,72
10	60,41	64,27	85,01	87,38	97,52	97,51
11	47,49	53,13	85,71	88,00	95,50	94,88
12	55,74	63,90	89,63	88,98	97,40	98,25
13	52,07	52,79	85,17	81,59	96,37	95,70
14	51,51	54,58	85,52	86,51	92,26	94,15
15 (ponto central)	49,69	54,94	85,40	87,15	96,40	97,59
16 (ponto central)	52,61	52,54	87,94	87,86	95,96	96,76

Fonte: elaborada pela autora (2020).

Tabela B. Respostas analíticas (área do pico do contaminante) da etapa de planejamento em rede centróide simplex para otimização do solvente de dessorção.

Experimento	BPA	EE2	TCS
1	44802	1136	4695
2	407772	194684	565813
3	430500	193567	559087
4	428818	194765	550619
5	421264	181799	452547
6	427826	198588	583480
7	357982	159330	260619
8	423725	197523	576866
9	451717	204119	588766
10 (ponto central)	432233	196461	564212
11 (ponto central)	504910	213376	593875
12 (ponto central)	461633	199782	505670

ANEXO A – Contaminantes emergentes encontrados em cursos de água.

(continua)

Grupo	Sub-grupo	Composto	Uso comum
Industrial	Antioxidante	Hidroxianisol butilado (BHA)	Aditivo em alimentos
	Perfluoratos	Hidroxitolueno butilado (BHT)	Aditivo em alimentos
		Ácido perfluorooctânico (PFOA)	Impermeabilizante, revestimento protetor
	Fenóis	Ácido perfluorooctanosulfônico (PFOS)	Impermeabilizante, revestimento protetor
		Nonilfenol (NP)	Surfactante, produto de limpeza
		Tert-octilfenol (OP)	Surfactante, produto de limpeza
	Ftalatos	Bisfenol-A (BPA)	Constituinte de resina epóxi e plásticos, fungicida
		Bisfenol-F (BPF)	Constituinte de resina epóxi e plásticos, fungicida
		Dietileter ftalato (DEP)	Plastificante
		Bis(2-etilexil) ftalato (DEHP)	Plastificante
Difenileteres polibrominados (PBDEs)	Dibutil ftalato (DBP)	Plastificante	
	2,2',4,4'-tetrabromodifenil éter (BDE-47)	Retardante de chamas	
Triazóis	2,2',4,4',5-pentabromodifenil éter (BDE-99)	Retardante de chamas	
	Benzotriazol (BT)	Inibidor de corrosão	
	Totiltiazol (TT)	Inibidor de corrosão, descongelante	
Pesticidas	Carbamatos	Benomil	Fungicida
		Carbaril	Inseticida
		Carbendazim	Fungicida
	Cloroacetanilidas	Acetoclor	Herbicida
		Alaclor	Herbicida
		Metolaclor	Herbicida
	Ácidos clorofenóis	Bentazona	Herbicida
		Ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D)	Herbicida
	Organoclorados	Aldrin	Inseticida
		Endrin	Inseticida
		DDT	Inseticida
		Dieldrin	Inseticida
		Endosulfan	Inseticida
		Heptaclor	Inseticida
		Lindane	Inseticida
		Clorpirifós	Inseticida
	Organofosfatos	Diazinon	Inseticida

ANEXO A – Contaminante emergentes encontrados em cursos de água

(continuação)

Grupo	Sub-grupo	Composto	Uso comum
Pesticidas	Organofosfatos	Etion	Inseticida
		Malation	Inseticida
	Piretróides	Bifentrina	Inseticida
		Cipermetrina	Inseticida
		Esfenvalerato	Inseticida
	Triazinas	Cianazina	Herbicida
		Simazina	Herbicida
		Atrazina	Herbicida
	Outros pesticidas	Diuron	Herbicida
		Isoproturon	Herbicida
		Mecoprop	Herbicida
		Prometon	Herbicida
Farmacêuticos e produtos de higiene pessoal	Analgésicos	Acetaminofeno	Antipirético, analgésico
	Drogas antiepiléticas (AEDs)	Ácido acetilsalicílico	Analgésico
		Carbamazepina	Anticonvulsivo
	Anti-lipidêmicos	Ácido fenofibrico	Regulador lipídico
		Ácido clorofibrico	Regulador lipídico
	Antimicrobiano	Gemfibrozil	Regulador lipídico
		Eritromicina	Antibiótico
		Roxitromicina	Antibiótico
		Sulfametoxazol	Antibiótico
		Tetraciclina	Antibiótico
		Triclosan	Antibiótico
		Trimetoprim	Antibiótico
		Acetil-hexametil-tetrahydro-naftaleno	Fragrância
	Almíscares policíclicos (PCMs)	Hexahidrohexametil-ciclopentabenzopirano	Fragrância
		Diclofenaco	Anti-inflamatório
	Anti-inflamatórios não esteroides	Ibuprofeno	Anti-inflamatório
Cetoprofeno		Anti-inflamatório	
Naproxeno		Anti-inflamatório	
Estrona (E1)		Hormônio	
Hormônios sintéticos	17 α -estradiol (α E2)	Hormônio	

ANEXO A – Contaminante emergentes encontrados em cursos de água

(conclusão)

Grupo	Sub-grupo	Composto	Uso comum
Farmacêuticos e produtos de higiene pessoal	Hormônios sintéticos	17 β -estradiol (β E2) 17 α -etinilestradiol (EE2)	Hormônio Hormônio
	Outros	Estriol (E3) Acetofenona Cafeína N,N-dietil-meta-tolumida (DEET)	Hormônio Fragrância Estimulante Repelente de insetos

Fonte: MURRAY; THOMAS; BODOUR, 2010.

ANEXO B – Principais características das técnicas envolvidas em síntese de nanopartícula magnéticas

Método	Técnica	Característica	Vantagens	Desvantagens
Físico	Moagem	Moagem do precursor micrométrico	Produção em larga escala	Não há controle de tamanho e aglomeração
	Litografia	Litografia com feixe de elétrons	Configuração em arranjo nanométrico	Cara e complexa
Químico	Coprecipitação	Conversão dos sais metálicos em meio básico	Facilidade e tamanho controlável	Baixa cristalinidade, aglomeração
	Sol-gel	Conversão da solução de sais metálicos em sólido inorgânico por meios químicos	Produção em larga escala de NPM	Aglomeração e controle de diversos parâmetros de reação
	Microemulsão	Reação de duas soluções imiscíveis de sal metálico e agente redutor com surfactante	NPM termodinamicamente estáveis	Processo heterogêneo complexo
	Hidrotérmico	Aquecimento de solução aquosa de sal metálico em autoclave até estado supercrítico da água	<i>Eco-friendly</i> ^a , facilidade, elevada pureza e cristalinidade	Cinética lenta e o crescimento do cristal não pode ser monitorado
	Solvotérmico	Aquecimento de solução não aquosa de sal metálico em temperatura e pressão moderada a alta	Elevada cristalinidade e pureza	Crescimento do cristal não pode ser monitorado
	Sonoquímico	Decomposição de solução de sal metálico usando campo ultrassônico	Ambientalmente amigável, facilidade, rapidez	NPM amorfas e requer recozimento ^b
	Eletroquímico	Reação redox de eletrodo baseado em ferro em um eletrólito	Ambientalmente amigável, elevada pureza, facilidade e controle do tamanho de partícula	Procedimento complexo
Fase gasosa	Reator de chama	Redução de precursor de ferro	Síntese em larga escala	Aglomeração, sem controle de tamanho e procedimento complexo
	Reator de plasma	Geração de plasma quente para síntese de NPM	Síntese em larga escala	Aglomeração, sem controle de tamanho
	Decomposição térmica	Uso de alta temperatura para decomposição química do precursor de ferro	Elevada cristalinidade, baixa dispersão de tamanho, tempo curto de reação, precursor barato	Controle de tamanho ineficiente
Biológico	Biológica	Microrganismos para reduzir fontes de ferro solúveis em NPM	Utiliza menos produtos químicos	Resposta magnética baixa, requer tratamento adicional como ultrassom
	Biossíntese	Extrato de folhas como agente precipitante	Utiliza menos produtos químicos. Os extratos são agentes redutores e camada de recobrimento da NPM.	Resposta magnética baixa

^a Refere-se a processo que é menos prejudicial ao meio ambiente do que outro processo semelhante. ^b Processo que altera a microestrutura do material por tratamento térmico.

Fonte: SODIPO & AZIZ, 2016.