



UNIVERSIDADE  
ESTADUAL DE LONDRINA

---

MAIYARA CAROLYNE PRETE

**AVALIAÇÃO DAS FRAÇÕES MOLARES DE  
COMPONENTES ORGÂNICOS E INORGÂNICOS NO  
DESENVOLVIMENTO DE UM POLÍMERO HÍBRIDO  
(POLIVINILPIRIDINA/SiO<sub>2</sub>/APTMS) E SEU EFEITO NA  
SORÇÃO DE BISFENOL A EM MEIO AQUOSO**

MAIYARA CAROLYNE PRETE

**AVALIAÇÃO DAS FRAÇÕES MOLARES DE  
COMPONENTES ORGÂNICOS E INORGÂNICOS NO  
DESENVOLVIMENTO DE UM POLÍMERO HÍBRIDO  
(POLIVINILPIRIDINA/SiO<sub>2</sub>/APTMS) E SEU EFEITO NA  
SORÇÃO DE BISFENOL A EM MEIO AQUOSO**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Estadual de Londrina, como requisito para a obtenção do título de Mestre em Química.

Orientador: Prof. Dr. César Ricardo Teixeira Tarley.

Londrina  
2018

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor, através do Programa de Geração Automática do Sistema de Bibliotecas da UEL

Prete, Maiyara Carlyne.

Avaliação das frações molares de componentes orgânicos e inorgânicos no desenvolvimento de um polímero híbrido (Polivinilpiridina/SiO<sub>2</sub>/APTMS) e seu efeito na sorção de Bisfenol A em meio aquoso / Maiyara Carlyne Prete. - Londrina, 2018. 107 f.

Orientador: César Ricardo Teixeira Tarley.

Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Estadual de Londrina, Centro de Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Química, 2018.

Inclui bibliografia.

1. 4-vinilpiridina - Tese. 2. 3-aminopropiltrimetoxissilano - Tese. 3. Sol-gel - Tese. 4. Híbrido bifuncional - Tese. I. Tarley, César Ricardo Teixeira. II. Universidade Estadual de Londrina. Centro de Ciências Exatas. Programa de Pós-Graduação em Química. III. Título.

MAIYARA CAROLYNE PRETE

**AVALIAÇÃO DAS FRAÇÕES MOLARES DE COMPONENTES  
ORGÂNICOS E INORGÂNICOS NO DESENVOLVIMENTO DE UM  
POLÍMERO HÍBRIDO (POLIVINILPIRIDINA/SiO<sub>2</sub>/APTMS) E SEU  
EFEITO NA SORÇÃO DE BISFENOL A EM MEIO AQUOSO**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Estadual de Londrina, como requisito para a obtenção do título de Mestre em Química.

**BANCA EXAMINADORA**

---

Orientador: Prof. Dr. César Ricardo Teixeira  
Tarley  
Universidade Estadual de Londrina - UEL

---

Profa. Dra. Maria Josefa Santos Yabe  
Universidade Estadual de Londrina - UEL

---

Prof. Dr. Alesandro Bail  
Universidade Tecnológica Federal do Paraná-  
UTFPR

Londrina, 7 de março de 2018.

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço, primeiramente, ao Prof. Dr. César Ricardo Teixeira Tarley pela orientação durante esses 3 anos (um ano de iniciação científica e dois anos de mestrado), pela paciência, confiança e todos os ensinamentos passados a mim, tanto como orientador quanto como professor;

À Universidade Estadual de Londrina (UEL) pelo espaço concedido, onde me dediquei a 7 anos de estudo e pude crescer tanto profissionalmente quanto pessoalmente.

Ao Laboratório de Microscopia Eletrônica e Microanálise (LMBM-UEL), ao Laboratório de Espectroscopia (ESPEC-UEL) e ao Complexo de Laboratórios Multiusuários (C-LABMU-UEPG), pelas análises realizadas.

Ao CNPq, à CAPES, à Fundação Araucária e ao INTC Bioanalítica pelas bolsas fornecidas para minhas iniciações científicas, para meu intercâmbio no programa “Ciências sem Fronteiras” e para o desenvolvimento do mestrado, o que demonstra a integralidade dos programas de fomento às pesquisas realizadas por essas instituições;

A todos os professores que passaram pela minha vida, pelos conhecimentos passados, incentivos e exemplo profissional;

Aos meus pais Gelso Prete e Fátima Prete, e ao meu irmão Mairus Prete por todo o amor, carinho, apoio, paciência e por me concederem o privilégio de estudar;

Ao meu namorado Rafael Rodrigues, que me acompanhou durante este último ano da minha caminhada, pelo amor, pela paciência e por estar sempre me incentivando a ser uma pessoa melhor;

Aos “lindos do HPLC” Fernanda Midori, Juliana Casarin e Guilherme Scheel, por me ensinarem a técnica e me ajudarem tanto nos experimentos quanto em assuntos pessoais;

Às maravilhosas Luana Rocha, Tainara Capelari, Jhessica Mendonça pela amizade e companheirismo, e por terem se tornado minhas amigas, que levarei para a vida toda;

Ao Gabriel Coelho, por ser amigo e parceiro para todas as horas, desde a

iniciação científica, por dividir momentos bons e ruins e por estar sempre presente;

Aos meus amigos Fabio Cajamarca e Eduardo Duarte, com quem dividi tanto a rotina de laboratório quanto momentos da vida, e com quem sempre pude contar.

Às técnicas de laboratório Dalva lamamura e Ana Peretti, por tornarem os dias mais leves com seus quitutes e conversas;

A todos os meus colegas de laboratório e de UEL, em especial Alexandra Beal, Fernanda Garcia, Dayana Moscardi e Danilo Mansani com quem dividi a maior parte dos meus dias durante esses últimos anos e a todos que contribuíram de alguma forma para a execução desse trabalho.

*“Conheça todas as teorias, domine todas as técnicas, mas ao tocar uma alma humana, seja apenas outra alma humana.”*

(Carl Jung)

PRETE, Maiyara Carlyne. **Avaliação das frações molares de componentes orgânicos e inorgânicos no desenvolvimento de um polímero híbrido (Polivinilpiridina/SiO<sub>2</sub>/APTMS) e seu efeito na sorção de Bisfenol A em meio aquoso**. 2018. 107f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2018.

## RESUMO

Este trabalho reporta a síntese de um polímero híbrido bifuncional pela associação do processo sol-gel e da polimerização por radicais livres. Foram avaliados o efeito da natureza do catalisador e a combinação do monômero 4-vinilpiridina (4-VP) e do agente silano 3-aminopropiltrimetoxisilano (APTMS) para a sorção de bisfenol A (BFA). Os polímeros híbridos sintetizados foram caracterizados por isotermas de sorção/dessorção de N<sub>2</sub>, espectroscopia na região do infravermelho, microscopia eletrônica de varredura, microscopia eletrônica de transmissão, análise térmica e análise elementar e comparados com os polímeros orgânico (Polivinilpiridina) e inorgânico (SiO<sub>2</sub>/APTMS). Observou-se que a inserção do agente silano APTMS na síntese proporciona diminuição na sorção de BFA, comparado aos polímeros sem APTMS Polivinilpiridina/SiO<sub>2</sub> (proporções molares 4:1 e 2:1) principalmente devido à baixa molhabilidade do APTMS. Em relação aos polímeros híbridos sintetizados sem o APTMS, concluiu-se, a partir dos dados de cinética de sorção e isoterma de sorção, que o Polivinilpiridina/SiO<sub>2(4:1)</sub> proporcionou sorção de BFA mais rápida e maior do que o Polivinilpiridina/SiO<sub>2(2:1)</sub>. O Polivinilpiridina, por sua vez, proporcionou capacidade de sorção um pouco superior quando comparado a todos os polímeros híbridos. Assim sendo, concluiu-se que a sorção de BFA é maior em polímeros que contêm maior quantidade de 4-VP. A partir dos resultados obtidos, constata-se que o polímero de Polivinilpiridina é mais indicado para a sorção de BFA. No entanto, com base no experimento realizado para avaliar a hidrofiliabilidade dos polímeros (teor de água em equilíbrio), constatou-se que o polímero Polivinilpiridina/SiO<sub>2(4:1)</sub> apresentou menor caráter hidrofílico que o polímero orgânico Polivinilpiridina. Esse resultado revela que a aplicabilidade do polímero híbrido é superior como sorvente em colunas de SPE (extração em fase sólida), pois evita o efeito de inchaço na coluna em elevada vazão em meio aquoso. A partir dos parâmetros termodinâmicos  $\Delta H$  (-13,02 kJ mol<sup>-1</sup>),  $\Delta G$  (-3,38 kJ mol<sup>-1</sup>) e  $\Delta S$  (-32,34 K<sup>-1</sup> J mol<sup>-1</sup>) verificou-se que a sorção de BFA no Polivinilpiridina/SiO<sub>2(4:1)</sub> é exotérmica e espontânea, com diminuição da desordem do sistema na interface sorvente/meio de sorção. Além disso, a magnitude do  $\Delta H$  implica que a natureza da sorção do BFA é física. Considerando que o polímero Polivinilpiridina/SiO<sub>2(4:1)</sub> apresentou melhores características para ser usado em procedimento SPE, estudos iniciais foram conduzidos visando o desenvolvimento de um método de pré-concentração. As condições otimizadas foram: vazão de pré-concentração da amostra (pH 6,5) de 15 mL min<sup>-1</sup>, 3,0 mL de acetonitrila como solvente de eluição, rendendo recuperação de 97 ± 6%. A partir da construção da curva de ruptura/exaustão, observou-se que a quantidade de ruptura foi de 1,5 ± 0,1 mg g<sup>-1</sup> e a capacidade máxima de sorção foi de 34,0 ± 5,0 mg g<sup>-1</sup>. Esses resultados permitem inferir que fatores de pré-concentração elevados podem ser obtidos pré-concentrando elevados volumes de amostra.

**Palavras-chave:** 4-vinilpiridina. 3-aminopropiltrimetoxisilano. Sol-gel. Híbrido. Bifuncional.

PRETE, Maiyara Carolyne. **Evaluation of the molar fractions of organic and inorganic components in the development of a hybrid polymer (Polyvinylpyridine/SiO<sub>2</sub>/APTMS) and its effect on Bisphenol A sorption in aqueous medium.** 2018. 107p. Dissertation (Master's degree in Chemistry) - Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2018.

## ABSTRACT

This work reports the synthesis of a bifunctional hybrid polymer by the association of sol-gel process and polymerization by free radicals. It was evaluated the effect of the catalyst nature and the combination of 4-vinylpyridine (4-VP) and 3-aminopropyltrimethoxysilane (APTMS) as organic monomers and silane agent, respectively, towards bisphenol A (BFA) sorption. Synthesized hybrid polymers were characterized by sorption/desorption isotherms of N<sub>2</sub>, infrared spectroscopy, scanning electron microscopy, transmission electron microscopy, thermal analysis and elemental analysis and compared with the organic (Polyvinylpyridine) and inorganic (SiO<sub>2</sub>/APTMS) polymers. It was observed that insertion of the APTMS silane agent into the synthesis provided a decrease in the BFA sorption, compared to the polymers without APTMS Polyvinylpyridine/SiO<sub>2</sub> (4:1 and 2:1 molar ratios) mainly due to the low wettability of APTMS. Regarding the hybrid polymers synthesized without APTMS, it was found that, from the sorption kinetics and sorption isotherm data, Polyvinylpyridine/SiO<sub>2</sub>(4:1) provided faster and higher BFA sorption than Polyvinylpyridine/SiO<sub>2</sub>(2:1). Polyvinylpyridine, on the other hand, provided a slightly higher sorption capacity when compared to all hybrid polymers. Thus, it was concluded that the sorption of BFA is higher in polymers containing higher amount of 4-VP. From the results obtained, it was found that the Polyvinylpyridine is more suitable for the sorption of BFA. However, based on the experiment carried out in order to evaluate the hydrophilicity of the polymers (equilibrium water content), it was found that Polyvinylpyridine/SiO<sub>2</sub>(4:1) presented a lower hydrophilic character than Polyvinylpyridine. This result shows that the applicability of the hybrid polymer is superior as sorbent in SPE (solid-phase extraction) columns because it avoids the swelling effect on the column at high flows in aqueous medium. From the thermodynamic parameters  $\Delta H$  (-13.02 kJ mol<sup>-1</sup>),  $\Delta G$  (-3.38 kJ mol L<sup>-1</sup>) and  $\Delta S$  (-32.34 K<sup>-1</sup> mol<sup>-1</sup>), it was found that the sorption of BFA in Polyvinylpyridine/SiO<sub>2</sub>(4:1) is exothermic and spontaneous, with decrease of the system disorder at the sorbent interface/sorption medium. In addition, the magnitude of  $\Delta H$  implies that the sorption nature of the BFA is physical. Considering that Polyvinylpyridine/SiO<sub>2</sub>(4:1) presented better characteristics for use in SPE procedure, initial studies were conducted aiming the development of a preconcentration method. The optimized conditions were: samples at pH 6.5 with a preconcentration flow of 15 mL min<sup>-1</sup> and 3.0 mL of acetonitrile as the elution solvent, yielding a recovery of 97 ± 6%. From breakthrough curve construction, it was observed that the breakthrough amount was 1.5 ± 0.1 mg g<sup>-1</sup> and the maximum sorption capacity was 34.0 ± 5.0 mg g<sup>-1</sup>. These results allow to infer that high preconcentration factors can be obtained by preconcentrating high sample volumes.

**Keywords:** 4-vinylpyridine. 3-aminopropyltrimethoxysilane. Sol-gel. Hybrid. Bifunctional.

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1</b>	– Esquema representativo das disfunções endócrinas .....	21
<b>Figura 2</b>	– Estrutura molecular do bisfenol A (BFA) .....	22
<b>Figura 3</b>	– Estrutura molecular dos hormônios a) 17 $\beta$ -Estradiol e b) Dietilestilbestrol .....	23
<b>Figura 4</b>	– Esquema representativo do método de extração em ponto nuvem (CPE).....	25
<b>Figura 5</b>	– Esquema representativo do método de a) microextração líquido- líquido dispersiva (DLLME) e b) microextração líquido-líquido assistida por vortex (VALLME).....	27
<b>Figura 6</b>	– Esquema representativo do método de extração em fase sólida (SPE).....	28
<b>Figura 7</b>	– Esquema representativo da estrutura de materiais híbridos da classe I e II. Fração orgânica em vermelho e fração inorgânica em azul.....	30
<b>Figura 8</b>	– Estrutura dos organosilanos: a) feniltrietoxisilano (FTES), b) aminopropiltrimetoxisilano (APTMS), c) aminopropiltriethoxisilano (APTES) e d) isocianatopropiltriethoxisilano (ICPTS) .....	31
<b>Figura 9</b>	– Monômeros orgânicos funcionais mais utilizados: a) ácido acrílico; b) ácido metacrílico; c) ácido metil metacrílico; d) 4-vinilpiridina; e) 2-vinilpiridina; f) 1-vinilimidazol; g) acrilamida; h) metacrilamida .....	31
<b>Figura 10</b>	– Agentes de ligação cruzada mais utilizados: a) EGDMA e b) TRIM .....	32
<b>Figura 11</b>	– Estrutura dos organossilanos utilizados como agente de acoplamento: a) viniltrimetoxisilano (VTMS), b) viniltriethoxisilano (VTES) e 3-trimethoxisililpropil metacrilato (KH-570). .....	32
<b>Figura 12</b>	– Estrutura do tetraortossilicato (TEOS) .....	34
<b>Figura 13</b>	– Mecanismo da reação de hidrólise sob condições de catálise ácida.....	35
<b>Figura 14</b>	– Mecanismo da reação de hidrólise sob condições de catálise básica.....	35

<b>Figura 15</b> – Esquema de transição sol-gel: (a) formação de gel particulado catalisado por ácido e (b) formação de gel polimérico catalisado por base .....	36
<b>Figura 16</b> – Esquema representativo da síntese dos polímeros híbridos pela combinação do processo sol-gel e da polimerização por radicais livres. 1 = Polivinilpiridina/SiO <sub>2</sub> /APTMS <sub>(ácido)</sub> , 2 = Polivinilpiridina/SiO <sub>2</sub> /APTMS <sub>(básico)</sub> , 3 = Polivinilpiridina/SiO <sub>2(4:1)</sub> , e 4 = Polivinilpiridina/SiO <sub>2(2:1)</sub> . .....	45
<b>Figura 17</b> – Proposta de mecanismo para a síntese dos polímeros híbridos bifuncionais e possíveis interações que podem ocorrer com o BFA .....	48
<b>Figura 18</b> – Representação do sistema utilizado para a pré-concentração de BFA utilizando o método de SPE .....	52
<b>Figura 19</b> – Quantidade sorvida (mg g <sup>-1</sup> ) de BFA (30,0 mg L <sup>-1</sup> ) em 25,0 mg de Polivinilpiridina/SiO <sub>2</sub> /APTMS <sub>(ácido)</sub> em função do pH utilizando tampão BR (0,01 mol L <sup>-1</sup> ) .....	54
<b>Figura 20</b> – a) Espécies de BFA b) Porcentagem da distribuição das espécies da molécula de BFA em relação ao pH (pKa 9,8 e 10,2) .....	55
<b>Figura 21</b> – a) Estrutura molecular do 4-VP (pKa = 5,6) e b) Estrutura molecular do APTMS (pKa = 9,0) .....	56
<b>Figura 22</b> – Imagens de microscopia eletrônica de varredura nas ampliações de 900x, 15000x e 35000x, respectivamente, dos polímeros Polivinilpiridina/SiO <sub>2</sub> /APTMS <sub>(ácido)</sub> , Polivinilpiridina/SiO <sub>2</sub> /APTMS <sub>(básico)</sub> , Polivinilpiridina/SiO <sub>2(4:1)</sub> , Polivinilpiridina/SiO <sub>2(2:1)</sub> , Polivinilpiridina e SiO <sub>2</sub> /APTMS. ....	63
<b>Figura 23</b> – Imagens de microscopia eletrônica de transmissão com ampliação de 97000x para os materiais Polivinilpiridina/SiO <sub>2</sub> /APTMS <sub>(ácido)</sub> , Polivinilpiridina/SiO <sub>2</sub> /APTMS <sub>(básico)</sub> , Polivinilpiridina/SiO <sub>2(4:1)</sub> , Polivinilpiridina/SiO <sub>2(2:1)</sub> , Polivinilpiridina e SiO <sub>2</sub> /APTMS .....	66
<b>Figura 24</b> – FT-IR dos materiais poliméricos a) Polivinilpiridina/SiO <sub>2</sub> /APTMS <sub>(ácido)</sub> , b) Polivinilpiridina/SiO <sub>2</sub> /APTMS <sub>(básico)</sub> , c) Polivinilpiridina/SiO <sub>2(4:1)</sub> , d) Polivinilpiridina/SiO <sub>2(2:1)</sub> , e) Polivinilpiridina e f) SiO <sub>2</sub> /APTMS .....	68

<b>Figura 25</b> – a) Análise termogravimétrica (TGA) e b) Derivada da análise termogravimétrica (DTG) dos polímeros .....	69
<b>Figura 26</b> – Estudo da influência do tempo de contato do BFA com os polímeros Polivinilpiridina/SiO <sub>2</sub> /APTMS <sub>(ácido)</sub> , Polivinilpiridina/SiO <sub>2(4:1)</sub> , Polivinilpiridina/SiO <sub>2(2:1)</sub> e Polivinilpiridina .....	75
<b>Figura 27</b> – Isotermas de sorção do BFA nos materiais poliméricos Polivinilpiridina/SiO <sub>2</sub> /APTMS <sub>(ácido)</sub> , Polivinilpiridina/SiO <sub>2(4:1)</sub> , Polivinilpiridina/SiO <sub>2(2:1)</sub> e Polivinilpiridina em pH 9,0 (tampão BR 0,01 mol L <sup>-1</sup> ) agitados por 180 minutos a 25 °C. ....	78
<b>Figura 28</b> – Gráfico de Van't Hoff representando a relação entre o inverso da temperatura (K) versus a razão da quantidade sorvida e a concentração do sobrenadante de BFA (ln K <sub>d</sub> ) .....	85
<b>Figura 29</b> – a) Porcentagem de eluição em função do solvente. b) Variação da % de eluição em função do volume do solvente .....	87
<b>Figura 30</b> – Variação da % de sorção de BFA em 100 mg do polímero Polivinilpiridina/SiO <sub>2(4:1)</sub> em função da vazão da amostra. ....	88
<b>Figura 31</b> – Curva de ruptura/exaustão do polímero Polivinilpiridina/SiO <sub>2(4:1)</sub> . C <sub>t</sub> = Concentração de BFA no efluente; C <sub>0</sub> = Concentração inicial de BFA (10 mg L <sup>-1</sup> ).....	89

## LISTA DE TABELAS

- Tabela 1** – Proporção dos reagentes APTMS, 4-VP e TEOS e a natureza do catalisador utilizado nas sínteses dos polímeros híbridos (Polivinilpiridina/SiO<sub>2</sub>/APTMS ácido e básico, e Polivinilpiridina/SiO<sub>2</sub> 4:1 e 2:1), inorgânico (SiO<sub>2</sub>/APTMS) e orgânico (Polivinilpiridina) .....46
- Tabela 2** – Resultados texturais (área superficial, volume e diâmetro médio de poros) e quantidade de BFA sorvida nos polímeros híbridos Polivinilpiridina/SiO<sub>2</sub>/APTMS (ácido e básico) e Polivinilpiridina/SiO<sub>2</sub> (4:1 e 2:1), inorgânico (SiO<sub>2</sub>/APTMS) e orgânico (Polivinilpiridina) .....58
- Tabela 3** – Temperatura onset de decomposição dos materiais poliméricos e seus respectivos percentuais de rendimento cerâmico.....70
- Tabela 4** – Porcentagem dos elementos carbono, hidrogênio e nitrogênio em cada material polimérico de acordo com a análise elementar.....72
- Tabela 5** – Porcentagem molar de monômero 4-VP antes da síntese (teórico) e após a síntese (calculada) .....74
- Tabela 6** – Parâmetros calculados para os modelos aplicados no estudo de cinética de sorção de BFA nos materiais Polivinilpiridina/SiO<sub>2</sub>/APTMS<sub>(ácido)</sub>, Polivinilpiridina/SiO<sub>2</sub>(4:1), Polivinilpiridina/SiO<sub>2</sub>(2:1) e Polivinilpiridina. Q<sub>e(experimental)</sub>: 21,07 mg g<sup>-1</sup>, 21,01 mg g<sup>-1</sup>, 18,37 mg g<sup>-1</sup> e 23,21 mg g<sup>-1</sup>, respectivamente. ....77
- Tabela 7** – Parâmetros calculados para os modelos aplicados aos dados experimentais no estudo de isoterma de sorção para o BFA nos materiais poliméricos Polivinilpiridina/SiO<sub>2</sub>/APTMS<sub>(ácido)</sub>, Polivinilpiridina/SiO<sub>2</sub>(4:1), Polivinilpiridina/SiO<sub>2</sub>(2:1) e Polivinilpiridina .....80
- Tabela 8** – Comparação da capacidade sorviva e do tempo de equilíbrio de outros materiais utilizados para sorção de BFA descritos na literatura .....82

<b>Tabela 9</b> – Concentração de grupos básicos em mmol g <sup>-1</sup> dos polímeros Polivinilpiridina/SiO <sub>2</sub> /APTMS <sub>(ácido)</sub> e Polivinilpiridina/SiO <sub>2</sub> (2:1) obtidas pelo método de Boehm.....	83
<b>Tabela 10</b> – Porcentagem do teor de água em equilíbrio (% TAE) dos polímeros Polivinilpiridina/SiO <sub>2</sub> (4:1) e Polivinilpiridina .....	84

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

4-VP	4-Vinilpiridina
ACN	Acetonitrila
AIBN	2,2'-azobis-isobutironitrila
ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
APTES	3-Aminopropiltriétoxisilano
APTMS	3-Aminopropiltrimetóxisilano
BET	Brunauer, Emmet e Teller
BFA	Bisfenol A
BJH	Barret, Joyner e Halenda
BR	Britton-Robinson
CPE	Extração em Ponto Nuvem (do inglês <i>Cloud Point Extraction</i> )
DAD	Detector de Arranjo de Diodos
DLLME	Micro-extração Líquido-Líquido Dispersiva (do inglês <i>Dispersive Liquid-Liquid Micro-Extraction</i> )
DTG	Derivada da Análise Termogravimétrica
EC	Comissão Europeia (do inglês <i>European Commission</i> )
EDC	Compostos Disruptores Endócrino (do inglês <i>Endocrine Disruptor Compounds</i> )
EtOH	Etanol
FT-IR	Infravermelho por Transformada de Furrier
ICPTES	3-Isocianatopropiltriétoxisilano
KH-570	3-trimetóxisililpropilmetacrilato
LLE	Extração Líquido-Líquido (do inglês <i>Liquid-Liquid Extraction</i> )
MAA	Ácido metacrílico
MeOH	Metanol
MET	Microscopia Eletrônica de Transmissão
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
ORMOSIL	Silicatos Organicamente Modificados (do inglês <i>Organically Modified Silicates</i> )
SPE	Extração em Fase Sólida (do inglês <i>Solid Phase Extraction</i> )
TEOS	Tetraetilortosilicato
TGA	Análise Termogravimétrica
TRIM	Trimetilolpropano Trimetacrilato
USEPA	Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (do inglês <i>United States Environment Protection Agency</i> )

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	<b>16</b>
<b>2</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	<b>20</b>
<b>2.1</b>	<b>COMPOSTOS DISRUPTORES ENDÓCRINOS E BISFENOL A</b> .....	<b>20</b>
<b>2.2</b>	<b>MÉTODOS DE QUANTIFICAÇÃO DE BFA</b> .....	<b>24</b>
<b>2.3</b>	<b>POLÍMEROS HÍBRIDOS ORGÂNICO-INORGÂNICOS</b> .....	<b>29</b>
<b>2.4</b>	<b>CINÉTICA DE SORÇÃO</b> .....	<b>37</b>
<b>2.5</b>	<b>ISOTERMA DE SORÇÃO</b> .....	<b>39</b>
<b>3</b>	<b>OBJETIVOS</b> .....	<b>42</b>
<b>3.1</b>	<b>OBJETIVO GERAL</b> .....	<b>42</b>
<b>3.2</b>	<b>OBJETIVOS ESPECÍFICOS</b> .....	<b>42</b>
<b>4</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	<b>43</b>
<b>4.1</b>	<b>EQUIPAMENTOS</b> .....	<b>43</b>
<b>4.2</b>	<b>REAGENTES</b> .....	<b>44</b>
<b>4.3</b>	<b>PROCEDIMENTO DE SÍNTESE DOS POLÍMEROS</b> .....	<b>44</b>
<b>4.3.1</b>	Síntese dos polímeros híbridos Polivinilpiridina/SiO <sub>2</sub> /APTMS e Polivinilpiridina/SiO <sub>2</sub> .....	<b>46</b>
<b>4.3.2</b>	Síntese do polímero orgânico Polivinilpiridina .....	<b>49</b>
<b>4.3.3</b>	Síntese do polímero Inorgânico SiO <sub>2</sub> /APTMS .....	<b>49</b>
<b>4.4</b>	<b>EFEITO DO PH NA SORÇÃO DE BFA NO POLÍMERO HÍBRIDO POLIVINILPIRIDINA/SiO<sub>2</sub>/APTMS<sub>(ÁCIDO)</sub></b> .....	<b>49</b>
<b>4.5</b>	<b>CINÉTICA DE SORÇÃO</b> .....	<b>50</b>
<b>4.6</b>	<b>ISOTERMA DE SORÇÃO</b> .....	<b>50</b>
<b>4.7</b>	<b>TITULAÇÃO DE GRUPOS BÁSICOS NOS POLÍMEROS PELO MÉTODO DE BOEHM</b> .....	<b>50</b>
<b>4.8</b>	<b>DETERMINAÇÃO DO CARÁTER HIDROFÍLICO DOS POLÍMEROS</b> .....	<b>51</b>
<b>4.9</b>	<b>DETERMINAÇÃO DAS CONSTANTES TERMODINÂMICAS</b> .....	<b>51</b>
<b>4.10</b>	<b>PROCEDIMENTO DE EXTRAÇÃO EM FASE SÓLIDA (SPE)</b> .....	<b>52</b>
<b>4.11</b>	<b>CURVA DE RUPTURA/EXAUSTÃO</b> .....	<b>52</b>

<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b>	<b>54</b>
<b>5.1</b>	<b>EFEITO DO PH NA SORÇÃO DE BFA NO POLÍMERO HÍBRIDO POLIVINILPIRIDINA/SiO<sub>2</sub>/APTMS<sub>(ÁCIDO)</sub></b>	<b>54</b>
<b>5.2</b>	<b>INFLUÊNCIA DO CATALISADOR E DAS FRAÇÕES MOLARES ORGÂNICAS E INORGÂNICAS SOBRE AS PROPRIEDADES TEXTURAS DOS POLÍMEROS E PERFIL SORTIVO</b>	<b>56</b>
<b>5.3</b>	<b>CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA, ESPECTROSCÓPICA E TÉRMICA DOS POLÍMEROS</b>	<b>60</b>
5.3.1	Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	60
5.3.2	Microscopia eletrônica de transmissão (MET)	65
5.3.3	Infravermelho (FTIR)	67
5.3.4	Análise termogravimétrica (TGA)	68
5.3.5	Análise elementar (CHN)	71
<b>5.4</b>	<b>CINÉTICA DE SORÇÃO</b>	<b>74</b>
<b>5.5</b>	<b>ISOTERMA DE SORÇÃO</b>	<b>78</b>
<b>5.6</b>	<b>TITULAÇÃO DE GRUPOS BÁSICOS NOS POLÍMEROS PELO MÉTODO DE BOEHM</b>	<b>83</b>
<b>5.7</b>	<b>DETERMINAÇÃO DO CARÁTER HIDROFÍLICO DOS POLÍMEROS</b>	<b>83</b>
<b>5.8</b>	<b>DETERMINAÇÃO DAS CONSTANTES TERMODINÂMICAS</b>	<b>84</b>
<b>5.9</b>	<b>OTIMIZAÇÃO DO PROCEDIMENTO DE EXTRAÇÃO EM FASE SÓLIDA (SPE)</b>	<b>86</b>
5.9.1	Otimização do pH da solução	86
5.9.2	Otimização do solvente e volume de eluição	86
5.9.3	Otimização da vazão da amostra	87
5.10	Curva de exaustão/ruptura	88
<b>6</b>	<b>CONCLUSÕES</b>	<b>90</b>
	<b>REFERÊNCIAS</b>	<b>91</b>
	<b>ANEXOS</b>	<b>99</b>
	ANEXO A - Modelos cinéticos	100
	ANEXO B - Modelos de isoterma	104

## 1 INTRODUÇÃO

O Bisfenol A (BFA), utilizado principalmente como monômero na produção de policarbonato e de resinas epoxi, é um contaminante emergente e também conhecido como um composto disruptor endócrino (EDCs - *Endocrine Disruptor Compounds*). Estes se assemelham estruturalmente com hormônios naturais e afetam a operação ou função do sistema endócrino, causando superprodução ou subprodução de hormônios por imitar ou bloquear o sistema hormonal natural. São prejudiciais aos organismos, mesmo em baixas concentrações (VANDENBERG *et al.*, 2009);(BHATNAGAR; ANASTOPOULOS, 2017). Embora o BPA seja degradável em condições aeróbicas naturais (DORN; CHOU; GENTEMPO, 1987), estudos reportaram a presença de BFA em águas superficiais na ordem de ng L<sup>-1</sup>. (CAREGHINI *et al.*, 2015; KANG; KONDO; KATAYAMA, 2006).

Devido à presença de BFA em concentrações na ordem de ng L<sup>-1</sup> encontrado nas amostras ambientais, faz-se necessário o uso de métodos de pré-concentração para viabilizar a análise quando feita com o objetivo de aumentar a detectabilidade de técnicas analíticas e/ou promover a limpeza da amostra. A extração em fase sólida (SPE) é o método de pré-tratamento mais comum visando a quantificação de BFA por técnicas cromatográficas, caracterizada pela facilidade de operação e purificação efetiva (SUN *et al.*, 2016). Diversos tipos de materiais sorventes têm sido utilizados na SPE para extração de compostos orgânicos, incluindo o BFA, tais como materiais carbonáceos (AHMADKHANIHA; SALIMI; RASTKARI, 2013; CAI *et al.*, 2003), sílicas (CHU; HAFFNER; LETCHER, 2005; JIN *et al.*, 2016; LU *et al.*, 2015; MARAGOU *et al.*, 2006; RODRÍGUEZ-GÓMEZ *et al.*, 2014; VEGA-MORALES; SOSA-FERRERA; SANTANA-RODRÍGUEZ, 2010), argila modificada (CHU; CAI; SHAO, 2015) e biosorventes (SOHRABI *et al.*, 2016). Porém, no geral, alguns desses materiais citados podem apresentar instabilidade química, não serem reutilizáveis ou apresentarem baixa capacidade sortiva. Geralmente, materiais sortivos empregados na SPE devem ser quimicamente resistentes, possuir elevada capacidade sortiva, alta área superficial, ser reutilizáveis e apresentar robustez na sorção em ampla faixa de pH.

Nesse contexto, os polímeros orgânicos destacam-se como sorventes extratores vantajosos, pois possuem rede polimérica rígida altamente reticulada e quimicamente estável. Além disso, a inserção de monômeros com grupos funcionais

capazes de interagir com o analito por ligações não-covalentes fornecem ao polímero alta capacidade sortiva (DINIZ; SEGATELLI; TARLEY, 2013). Também possuem estabilidade em ampla faixa de pH, alta flexibilidade e grande variedade de monômeros disponíveis comercialmente. Dentre os monômeros mais utilizados na síntese de polímeros para a sorção de BFA, há o ácido metacrílico (MAA) (WANG *et al.*, 2017), capaz de formar ligações de hidrogênio com o BFA, ao passo que a 4-vinilpiridina (4-VP) (LASAGABÁSTER-LATORRE *et al.*, 2013), pode interagir por ligações  $\pi$ - $\pi$  e de hidrogênio. No entanto, os polímeros orgânicos podem encolher ou inchar quando são expostos a diferentes solventes e oferecem resistência à passagem de líquidos, o que dificulta seu empacotamento em colunas.

Além de polímeros orgânicos, polímeros inorgânicos sintetizados pelo processo sol-gel também têm sido desenvolvidos para sorção de BFA. É comum, para isso, utilizar o 3-aminopropiltriétoxissilano (APTES) e o 3-isocianatopropiltriétoxissilano (ICPTES) como agentes silanos, visto que interagem com o BFA por ligações de hidrogênio, suportados na superfície de sílicas mesoporosas, utilizando o tetraortossilicato (TEOS) como precursor (CHENG *et al.*, 2014; WEI *et al.*, 2013; ZHU *et al.*, 2010). Entretanto, esses polímeros apresentam reduzida capacidade sortiva em meios aquosos e possuem instabilidade em meios acentuadamente ácidos ou básicos (CLAUSEN; VISENTAINER; TARLEY, 2014).

Uma alternativa de superar as desvantagens desses materiais e melhorar suas propriedades consiste na síntese de materiais híbridos capazes de combinar a estabilidade térmica e química dos materiais inorgânicos, com a funcionalidade e a flexibilidade dos polímeros orgânicos. Isso possibilita obter um material com menor caráter hidrofílico e estável em ampla faixa de pH (JOSÉ; SANCHEZ DE ALMEIDA PRADO, 2005; TARLEY *et al.*, 2011). Polímeros híbridos orgânico-inorgânicos são muito vantajosos, uma vez que exibem alta flexibilidade, baixa densidade e longa durabilidade. Também têm sido amplamente aplicados como materiais sorventes na extração em fase sólida (SPE) para poluentes emergentes, tanto para moléculas quanto para íons (CLAUSEN; VISENTAINER; TARLEY, 2014; DINIZ; SEGATELLI; TARLEY, 2013).

Esses polímeros são materiais que, em sua estrutura, incluem unidades orgânicas e inorgânicas que interagem entre si em nível molecular (JOSÉ; SANCHEZ DE ALMEIDA PRADO, 2005). São divididos em classes baseadas no tipo de interação que ocorre entre os componentes orgânicos e inorgânicos durante a síntese (JOSÉ;

SANCHEZ DE ALMEIDA PRADO, 2005). Uma rota interessante para a síntese de materiais híbridos orgânico-inorgânicos nos quais os componentes estão ligados covalentemente, é a combinação do processo sol-gel com a polimerização por radicais livres, utilizando agentes de acoplamento. O agente de acoplamento é, geralmente, um silano que possui uma cadeia orgânica polimerizável, a qual reage com a fração orgânica, e um grupo hidrolisável, que reage com a fração inorgânica. Dessa forma, ele age como “ponte” entre as frações, resultando em materiais híbridos com alta homogeneidade (KICKELBICK, 2007; TARLEY *et al.*, 2011). Nesse caso, a fração inorgânica tem função estrutural, pois auxilia na formação da estrutura do polímero e melhora as suas propriedades texturais, enquanto que a fração orgânica dispõe de grupos funcionais capazes de interagir com o analito de interesse.

Cita-se, por exemplo, o trabalho reportado por Clausen e colaboradores (2014) que prepararam um polímero híbrido homogêneo para sorção de colesterol utilizando o MAA como monômero orgânico, o TEOS como agente reticulante inorgânico e o 3-trimetoxisililpropil metacrilato (KH-570) como agente de acoplamento. Os reagentes foram diluídos em mistura de clorofórmio/dimetilsulfóxido e diferentes proporções de MAA:TEOS foram estudadas. Nesse estudo, foi observado que o polímero com maior proporção de TEOS em sua estrutura apresentou maior área superficial, enquanto que o polímero com maior proporção de MAA obteve o melhor desempenho sortivo, o que indica a importância dos grupos funcionais presentes no monômero orgânico.

Outra maneira de melhorar a estabilidade e a capacidade sortiva dos polímeros é o emprego de dois ou mais monômeros funcionais na síntese, para obter polímeros bi ou multi-funcionais. A síntese de polímeros bifuncionais explorando o efeito sinérgico da combinação de dois monômeros orgânicos já é conhecida na literatura, tanto para molécula quanto para íons metálicos (CAI *et al.*, 2014; DUAN *et al.*, 2016). Porém, não há estudos na literatura empregando polímero híbrido bifuncional para sorção de moléculas. Estudos desta natureza podem levar à formação de materiais interessantes pois, além da função estrutural da fração inorgânica nos polímeros híbridos, a inserção de agentes silanos com grupos funcionais capazes de interagir com o analito de interesse pode contribuir para melhorar na capacidade sortiva e na aplicabilidade do material em procedimento de SPE. O único trabalho sobre o emprego de polímeros híbridos bifuncionais foi recentemente reportado por Tarley e colaboradores (2017), que sintetizaram um polímero híbrido bifuncional utilizando o monômero orgânico 4-vinilpiridina (4-VP) e o agente silano 3-

mercaptopropiltrimetoxissilano (MPTS) para a sorção de cádmio. Neste trabalho ainda utilizaram o TEOS como precursor inorgânico e o agente de acoplamento KH-570. Os autores concluíram que a combinação dos monômeros, de fato, apresentou um efeito sinérgico na sorção de Cd (II) quando comparado aos polímeros apenas orgânico ou apenas inorgânico. Apesar de promissor, como já mencionado, não há informação na literatura sobre a síntese de polímeros bifuncionais híbridos para sorção de moléculas.

Assim sendo, o presente trabalho tem como objetivo a síntese de um novo polímero híbrido bifuncional sintetizado pela combinação do processo sol-gel e da polimerização por radicais livres para sorção de BFA. Foi avaliado o efeito da combinação do agente silano 3-aminopropiltrimetoxissilano (APTMS) e do monômero 4-VP, assim como a proporção das frações molares orgânica e inorgânica. Ademais, também tem como objetivo avaliar as potencialidades do polímero híbrido como fase extratora em SPE, visando o desenvolvimento de um método de pré-concentração de BFA com quantificação por cromatografia líquida de alta eficiência acoplado à um detector de arranjo de diodos (HPLC-DAD).

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

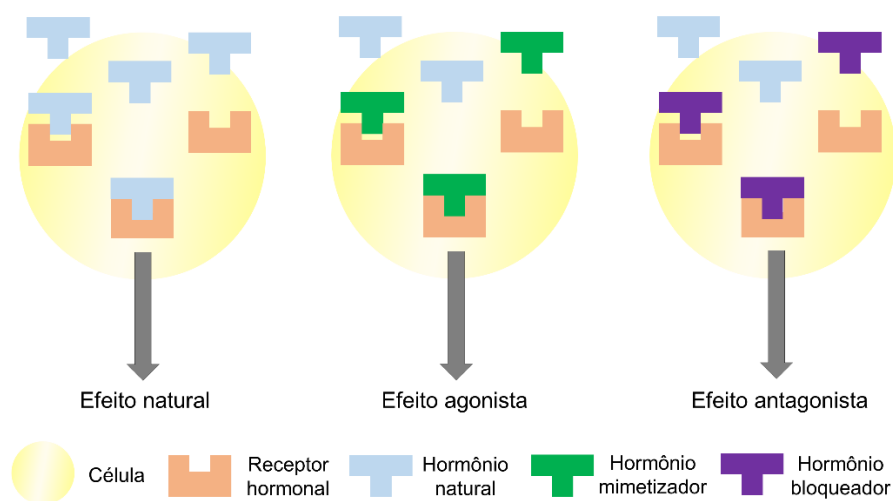
### 2.1 COMPOSTOS DISRUPTORES ENDÓCRINOS E BISFENOL A

A produção de produtos químicos sintéticos e materiais consumíveis teve um aumento significativo nas décadas de 1950 e 1960, e seus fabricantes assumiram, na época, que esses produtos não teriam efeitos em seres humanos ou no meio ambiente se as exposições permanecessem baixas. Todavia, pesquisadores vêm encontrando evidências que contestam essa afirmação (VANDENBERG; LUTHI; QUINERLY, 2017). Um subconjunto destes produtos químicos demonstrou interferir no funcionamento do sistema endócrino e, portanto, foram rotulados de compostos disruptores endócrinos (EDCs - *Endocrine Disruptor Compounds*) (VANDENBERG; LUTHI; QUINERLY, 2017).

Os EDCs são uma classe estruturalmente diversificada de contaminantes emergentes que foram detectados em ambientes aquáticos, como águas superficiais, águas subterrâneas, águas residuais, escorrência e lixiviados de aterro (BHATNAGAR; ANASTOPOULOS, 2017). A Agência de Proteção Ambiental dos EUA (USEPA - *United States Environmental Protection Agency*) define um EDC como "um agente exógeno que interfere na síntese, secreção, transporte, ligação, ação ou eliminação de hormônios naturais no corpo, que são responsáveis pela manutenção da homeostase, reprodução, desenvolvimento e/ou comportamento" (USEPA, 1997).

Podem afetar a operação ou função do sistema endócrino quando interagem com os receptores hormonais, modificando a sua resposta natural por meio de dois efeitos (Figura 1). O efeito agonista ocorre quando a substância química atua como um mimetizador: imita o hormônio natural e liga-se ao receptor hormonal produzindo uma resposta. O efeito antagonista ocorre quando a substância química liga-se ao receptor hormonal, porém não produz nenhuma resposta, agindo, portanto, como um bloqueador (GHISELLI; JARDIM, 2007).

**Figura 1** – Esquema representativo das disfunções endócrinas

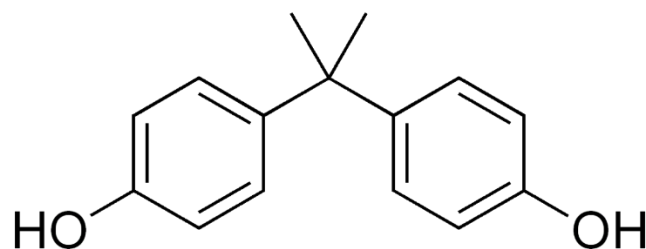


**Fonte:** Adaptado de GHISELLI e JARDIM (2007)

Diversas classes de compostos aromáticos possuem substâncias disruptoras endócrinas. A genisteína e o coumestrol, por exemplo, são estrogênios naturais extraídos de plantas. O dietilestilbestrol e o etinilestradiol são hormônios sintéticos utilizados como fármacos. Alguns poluentes ambientais, como o pesticida diclorodifeniltricloroetano (DDT), também podem ser considerados disruptores endócrinos. Também podem ser citadas substâncias como o bifenilpoliclorado, um óleo utilizado principalmente em transformadores, as dioxinas, que são conservantes alimentícios, e hidrocarbonetos poliaromáticos, que são produtos resultantes da queima de combustíveis fósseis. Além desses, produtos químicos industriais relevantes, como alquilfenóis e o bisfenol A, utilizados na fabricação de plásticos, também possuem atividade estrogênica (BHATNAGAR; ANASTOPOULOS, 2017).

O Bisfenol A (BFA), nome comum para o 4,4'-dihidroxi-2,2-difenilpropano (IUPAC), é um composto orgânico sintético no qual possui dois fenóis em sua estrutura (Figura 2). Possui solubilidade moderável em água em temperatura ambiente e é solúvel em solventes de média polaridade; possui baixa pressão de vapor e volatilidade. Sua estrutura apresenta dois hidrogênios que se dissociam em pHs com valores básicos; seus pKas são de 9,9 e 11,3 (RYKOWSKA; WASIAK, 2006).

**Figura 2** – Estrutura molecular do bisfenol A (BFA)



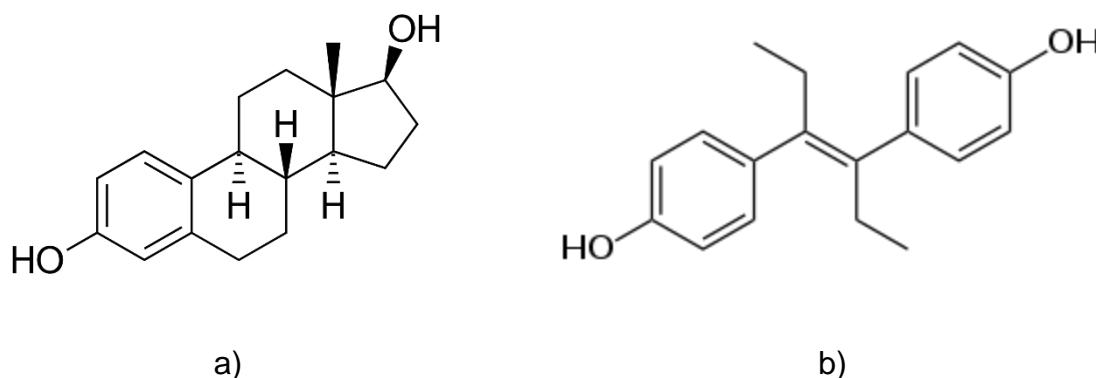
O BFA é utilizado principalmente como monômero na produção de policarbonato. Seu segundo maior uso é na produção de resinas epóxi. O policarbonato é amplamente utilizado na produção de recipientes e embalagens, tais como mamadeiras, garrafas plásticas, utensílios de cozinha e plásticos para micro-ondas. Já a resina epóxi é amplamente utilizada em revestimentos de latas de metal e tampas de garrafa para armazenamento de alimentos (BHATNAGAR; ANASTOPOULOS, 2017). O BFA também pode ser encontrado em outros materiais de uso diário, tais como adesivos, dispositivos médicos, tintas, detergentes, produtos de uso pessoal (shampoo, esmaltes, sabonetes) (DODSON *et al.*, 2012), dinheiro (LIAO; KANNAN, 2011) e papeis termicamente impressos (GOLDINGER *et al.*, 2015).

Sua migração para o meio ambiente ocorre, principalmente, através do seu processamento durante a fabricação, remoção incompleta durante tratamento de águas residuais, lixiviação de aterro e de resíduos de materiais à base de BFA descartados (por exemplo, hidrólise de policarbonato e papel reciclado). Conseqüentemente, o BFA foi detectado em várias matrizes ambientais como solo, sedimentos, águas subterrâneas, águas superficiais e ar, além de alimentos, na ordem de nanogramas por litro (CAREGHINI *et al.*, 2015; KANG; KONDO; KATAYAMA, 2006). No Brasil, o BFA foi detectado na faixa de 1,20 a 1,30 ng L<sup>-1</sup> em águas naturais e na faixa de 1,20 a 2,55 ng L<sup>-1</sup> em águas tratadas (LIMA *et al.*, 2017). Dessa forma, a exposição da população ao BFA pode ocorrer através do consumo de alimentos e bebidas. Contudo, além das vias orais, que são as mais importantes, outras rotas de contaminação já foram reconhecidas, como, a exposição dérmica (EFSA, 2013), por exemplo.

O BFA é conhecido como disruptor endócrino devido à sua semelhança estrutural com hormônios naturais, tal como 17  $\beta$ -estradiol e sintéticos, como o dietilestilbestrol (Figura 3a e 3b, respectivamente). Ele liga-se aos receptores estrogênicos e imita a ação de hormônios naturais, agindo como um agonista

(VANDENBERG *et al.*, 2009). A atividade estrogênica do BFA foi primeiramente reportada em 1993 (KRISHNAN; PERMUTH; ALTO, 1993). A afinidade do BFA pelos receptores estrogênicos é cerca de 10 a 100 mil vezes menor do que do estradiol, o que o caracteriza como um estrogênio fraco. Apesar disso, estudos *in vitro* têm mostrado que, mesmo em baixas doses, como picogramas ( $10^{-12}$ ), o BFA pode afetar funções fisiológicas da tireoide, cérebro, pâncreas endócrino, ovários e órgãos reprodutivos, além do sistema imunológico (VOM SAAL; HUGHES, 2005). Estudos têm sugerido que a exposição ao BFA também pode estar associada com a obesidade, diabetes mellitus, doenças cardiovasculares, hepatotoxicidade, neurotoxicidade e problemas comportamentais (VOM SAAL *et al.*, 2012). Pesquisadores demonstraram ainda que o BFA é tóxico para os organismos aquáticos na faixa de 1000 a 10000  $\mu\text{g L}^{-1}$ , tanto para água doce quanto para espécies marinhas (BHATNAGAR; ANASTOPOULOS, 2017).

**Figura 3** – Estrutura molecular dos hormônios a) 17  $\beta$ -Estradiol e b) Dietilestilbestrol



As descobertas acerca dos efeitos de baixa dose de BFA deram origem a uma controvérsia sobre os valores limite de BFA estabelecidos pelas agências reguladoras. Atualmente, a USEPA e a Comissão Europeia (EC – *European Commission*) estabelecem uma dose de referência de 50  $\mu\text{g}$  de BFA por quilo corporal por dia. Esse valor foi obtido ao se aplicar um fator de incerteza de 100 vezes ao nível geral de efeito adverso não observado (NOAEL - *Non Observed Adverse Effect Level*), atualmente aceito de 5  $\text{mg kg}^{-1}$ . Por outro lado, a EC estabeleceu um limite de migração específico (LME) para BFA a partir de materiais plásticos com alimentos de 600  $\text{ng g}^{-1}$  em 2004 (BALLESTEROS-GÓMEZ; RUBIO; PÉREZ-BENDITO, 2009). No Brasil, a ANVISA (Agência Nacional de Vigilância Sanitária) não possui

regulamentação a respeito do BFA. Entretanto, desde 2012, assim como em outros países, o uso de BFA em mamadeiras está proibido (ANVISA).

Sendo assim, o monitoramento de BFA em amostras ambientais é de extrema importância para o controle de exposição desse composto e avaliação do seu efeito na saúde humana e animal.

## 2.2 MÉTODOS DE QUANTIFICAÇÃO DE BFA

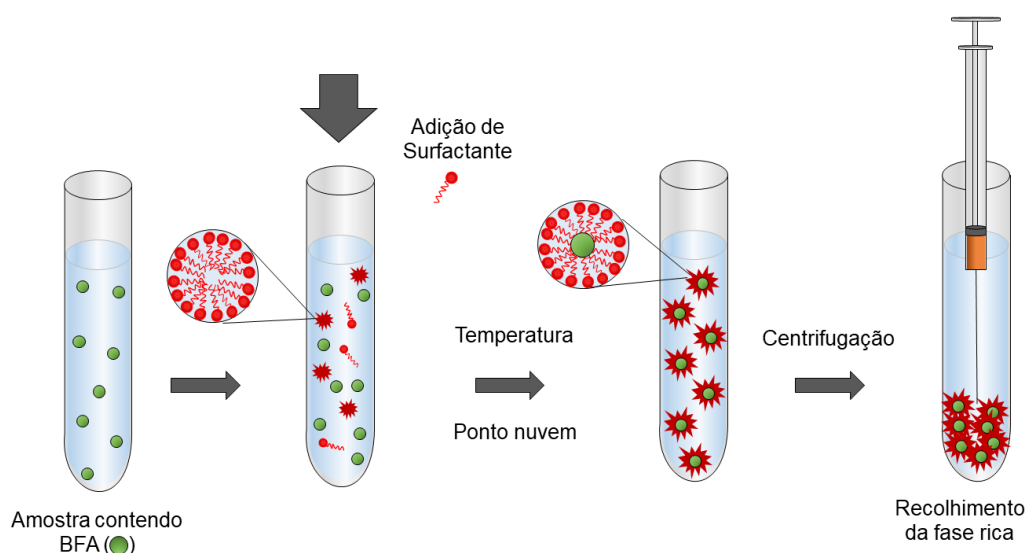
Amostras ambientais, biológicas e, especialmente, alimentícias possuem matrizes complexas que dificultam, devido à presença de várias espécies interferentes, a análise de moléculas como o BFA. Além do mais, o BFA é encontrado em baixas concentrações na ordem  $\text{ng L}^{-1}$  (LIU; KANJO; MIZUTANI, 2009). Dessa forma, o desenvolvimento de métodos de pré-concentração e *clean-up* de amostras, em sua maioria associados com técnicas cromatográficas, se torna necessário (SUN *et al.*, 2016). Dentre os métodos, pode-se citar a extração líquido-líquido (LLE – *Liquid-Liquid Extraction*), extração no ponto nuvem (CPE – *Cloud Point Extraction*), micro-extração líquido-líquido dispersiva (DLLME – *Dispersive Liquid Liquid Micro-Extraction*) e a extração em fase sólida (SPE – *Solid Phase Extraction*) (SUN *et al.*, 2016).

A LLE é um método tradicional de pré-tratamento de amostras e se baseia na solubilidade do analito em duas fases imiscíveis que faz o analito de interesse ser transferido para o solvente com maior afinidade (QUEIROZ; COLLINS; JARDIM, 2001). A LLE tem como vantagens a simples operação, ampla aplicação e eficácia, além de não requerer instrumentação sofisticada. No entanto, tem desafios inerentes à formação de emulsões e o consumo de grandes quantidades de solventes orgânicos tóxicos. Assim, muitas vezes, a LLE é considerada não amigável ambientalmente, visto que os solventes de extração comuns para o BPA são acetonitrila, metanol, 1-clorobutano e n-hexano. Entretanto, o volume de solvente pode ser reduzido, o que melhora a eficiência e diminui a poluição para o meio ambiente, ao combinar a LLE com outros métodos, como microextração (SUN *et al.*, 2016).

A CPE começou a ser utilizada como um tipo “verde” de LLE para a extração de diversos analitos orgânicos, o que inclui o BFA (TAN; LI, 2012; YI-JUN *et al.*, 2009; ZHONG *et al.*, 2011). No procedimento da CPE, uma solução aquosa de um surfactante torna-se turva e separa-se em duas fases isotrópicas se alguma condição, tal como o aumento da temperatura, é aplicada; ou se uma substância apropriada é

adicionada à solução. Esse processo é chamado de "ponto da nuvem". Nesse ponto, a solução de surfactante original separa-se em uma fase de pequeno volume, rico em surfactante, que contém o analito preso por estruturas micelares e uma fase aquosa diluída (Figura 4). Esse método é considerado ambientalmente amigável devido à ausência de solventes orgânicos (BEZERRA; ZEZZI ARRUDA; COSTA FERREIRA, 2007; SUN *et al.*, 2016). Li e colaboradores (2014) obtiveram um limite de quantificação (LOQ) de  $0,27 \mu\text{g L}^{-1}$  para o BFA e recuperação de 92,6 a 103,1 %, utilizando esse método acoplado à técnica HPLC-DAD.

**Figura 4** – Esquema representativo do método de extração em ponto nuvem (CPE)



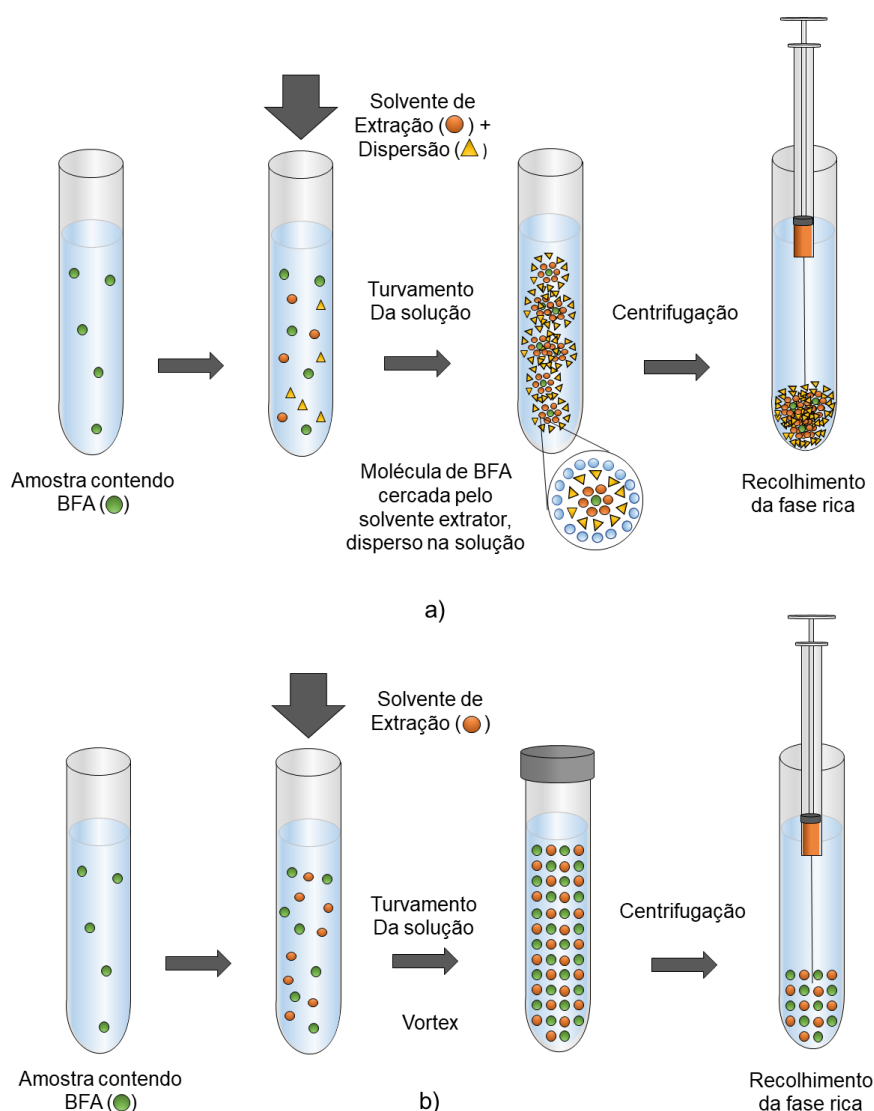
**Fonte:** Adaptado de BEZERRA, ARRUDA e FERREIRA (2007)

A DLLME é um outro tipo de extração derivado da LLE e foi introduzida por Assadi e colaboradores em 2006 (REZAEI *et al.*, 2006). Esse método consiste em duas etapas principais. Primeiramente, uma mistura de solventes de extração e dispersão são adicionados a uma amostra aquosa que contém o analito de interesse. Nessa etapa, o solvente de extração é disperso na amostra aquosa como gotículas pequenas e os analitos são enriquecidos nela (Figura 5a). Devido à grande superfície entre o solvente de extração e a amostra aquosa, o estado de equilíbrio é alcançado rapidamente e a extração é independente do tempo. Esta é a principal vantagem desse método em relação à CPE. O segundo passo é a centrifugação da mistura.

Nesse passo, a fase rica, que contém os analitos, é separada da solução aquosa, o que permite sua retirada e análise por técnicas analíticas (REZAEI; YAMINI; FARAJI, 2010). Esse método vem sendo amplamente utilizado para detecção de BFA e outros compostos orgânicos (CUNHA; FERNANDES, 2010; LI; LIU, 2010; LIU *et al.*, 2013; REZAEI *et al.*, 2009). Li e colaboradores (2010) obtiveram limite de detecção (LOD) de  $0,40 \mu\text{g L}^{-1}$  e porcentagem de recuperação entre 87,2 e 103,0% utilizando esse método acoplado à técnica de HPLC-VWD.

Outra variação da DLLME, que também é utilizada para a pré-concentração de BFA, é a Micro-Extração Líquido-Líquido assistida por vortex (VALLME - *Vortex-Assisted Liquid-Liquid Microextraction*). Nesta é usado somente o solvente extrator e a dispersão ocorre por agitação em vortex (Figura 5b) (YANG *et al.*, 2014; YIANTZI *et al.*, 2010). Yang e colaboradores (2014) obtiveram LOD de  $0,020 \mu\text{g L}^{-1}$  com recuperação de 88,9 a 94,4% utilizando o VALLME acoplado à técnica de HPLC com detector de fluorescência.

**Figura 5** – Esquema representativo do método de a) microextração líquido-líquido dispersiva (DLLME) e b) microextração líquido-líquido assistida por vortex (VALLME)

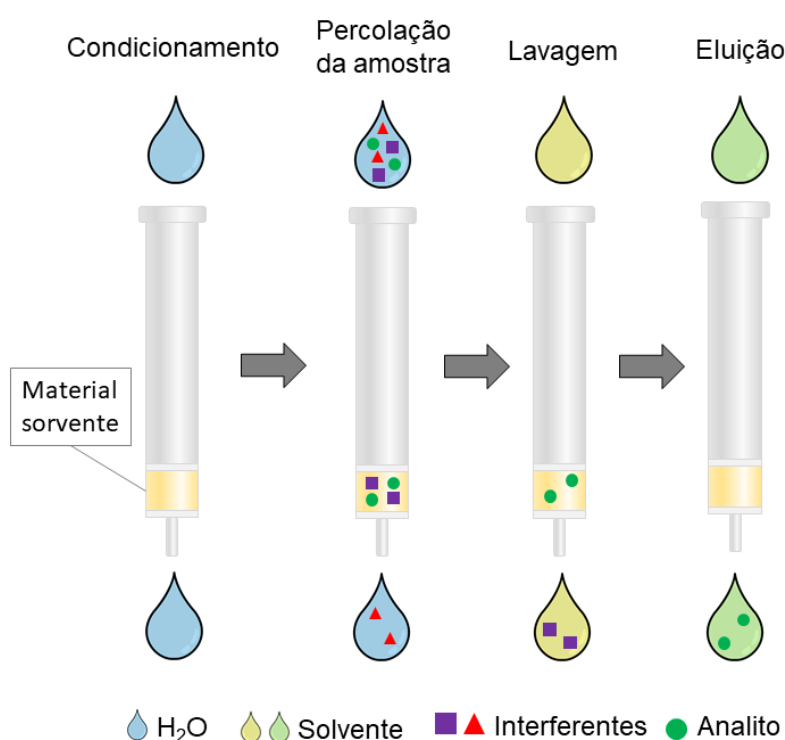


**Fonte:** Adaptado de REZAE, YAMINI e FARAJI (2010) e YANG *et al.* (2014)

Embora as técnicas derivadas da LLE tenham sido amplamente exploradas, a SPE, caracterizada pela facilidade de operação e purificação efetiva, é o método de pré-tratamento mais comum para a detecção de BFA. Sua aplicação na análise de BFA e diversos tipos de materiais sorventes tem sido revisada de forma abrangente (SUN, 2016; BALLESTEROS-GÓMEZ, 2009; BHATNAGAR, 2017). O método de SPE consiste em três etapas (Figura 6). Após o condicionamento, há o percolamento de uma amostra aquosa que contém o analito de interesse por um cartucho empacotado com um material sorvente, o qual retém o analito e possíveis interferentes. Na segunda etapa, que nem sempre é utilizada, um solvente ou uma mistura de solventes

apropriada é utilizado para a lavagem dos interferentes sem que se remova o analito de interesse. Isso possibilita o *clean-up* da amostra; na terceira e última etapa, outro solvente ou uma mistura de solventes apropriada é utilizada para eluir o analito do sorvente. Dessa forma, quando o volume do eluente é menor que o volume da amostra percolado, ocorre a pré-concentração do analito, possibilitando sua detecção (BARRIONUEVO, 2001).

**Figura 6** – Esquema representativo do método de extração em fase sólida (SPE)



**Fonte:** Adaptado de CALDAS *et al.* (2011)

Diversos tipos de materiais sorventes têm sido utilizados na SPE para extração de compostos orgânicos, incluindo o BFA, tais como materiais carbonáceos (AHMADKHANIHA; SALIMI; RASTKARI, 2013; CAI *et al.*, 2003), sílicas (CHU; HAFFNER; LETCHER, 2005; JIN *et al.*, 2016; LU *et al.*, 2015; MARAGOU *et al.*, 2006; RODRÍGUEZ-GÓMEZ *et al.*, 2014; VEGA-MORALES; SOSA-FERRERA; SANTANA-RODRÍGUEZ, 2010), argila modificada (CHU; CAI; SHAO, 2015), partículas magnéticas (GENG *et al.*, 2012; JIAO *et al.*, 2012; MOHAMMAD-REZAEI *et al.*, 2014) e biosorventes (SOHRABI *et al.*, 2016). Os limites de detecção para o BFA foram de

12,3 ng L<sup>-1</sup> utilizando partículas magnéticas de grafeno, com recuperação entre 96,3 e 104,9% (HPLC-UV) e 3,0 µg L<sup>-1</sup> utilizando argila modificada, com recuperação entre 93,0 a 97,0% (HPLC-DAD).

### **2.3 POLÍMEROS HÍBRIDOS ORGÂNICO-INORGÂNICOS**

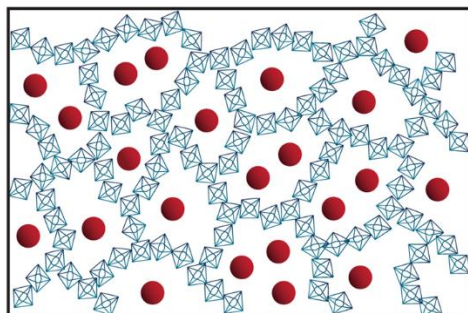
Materiais híbridos orgânico-inorgânicos são materiais homogêneos que combinam, em sua estrutura, componentes orgânicos e inorgânicos em escala molecular, usualmente em escala de nanômetro a sub-micrômetro (JOSÉ; SANCHEZ DE ALMEIDA PRADO, 2005). Embora esses materiais sejam macroscopicamente homogêneos, suas propriedades refletem a natureza química dos componentes pelos quais foram formados e também apresentam propriedades complementares, o que dá origem a um único material com propriedades diferenciadas daquelas que lhe deram origem (JOSÉ; SANCHEZ DE ALMEIDA PRADO, 2005). Uma definição mais detalhada os distingue entre as possíveis interações que conectam as espécies inorgânicas e orgânicas, dividindo em duas classes distintas (Figura 7).

Na classe I, os componentes orgânicos e inorgânicos são incorporados e possuem entre si interações fracas, tais como ligações de hidrogênio, forças de van der Waals, interações π-π ou eletrostáticas. Nesse caso, os componentes orgânicos podem ser impregnados nos poros da matriz inorgânica ou dispersos no sol, ficando presos dentro da matriz inorgânica após a gelatinização (blendas). Podem, também, formar redes poliméricas orgânicas entrelaçadas com a rede inorgânica, sem haver ligações covalentes entre elas (Redes Interpenetrantes). (KICKELBICK, 2007).

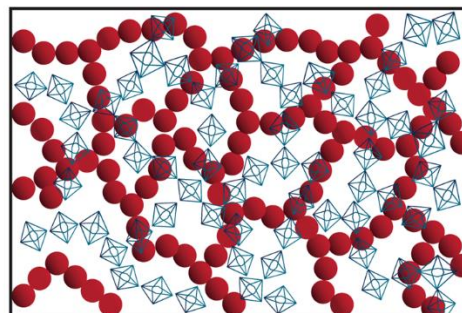
Na classe II, os componentes são ligados através de ligações químicas fortes, tais como ligações covalentes ou íon-covalentes. Nessa classe, os grupos orgânicos estarão ligados covalentemente ao precursor inorgânico e tornam-se parte de uma rede integrada.

**Figura 7** – Esquema representativo da estrutura de materiais híbridos da classe I e II. Fração orgânica em vermelho e fração inorgânica em azul.

### Classe I

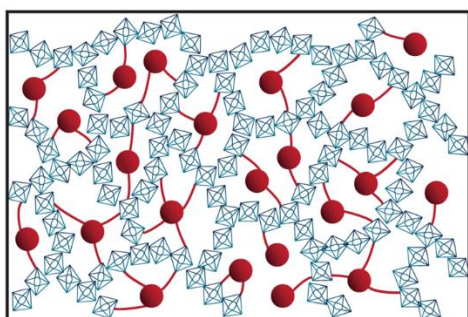


Blendas

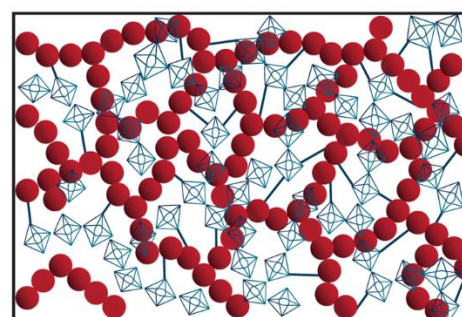


Redes interpenetrantes

### Classe II



ORMOSILs

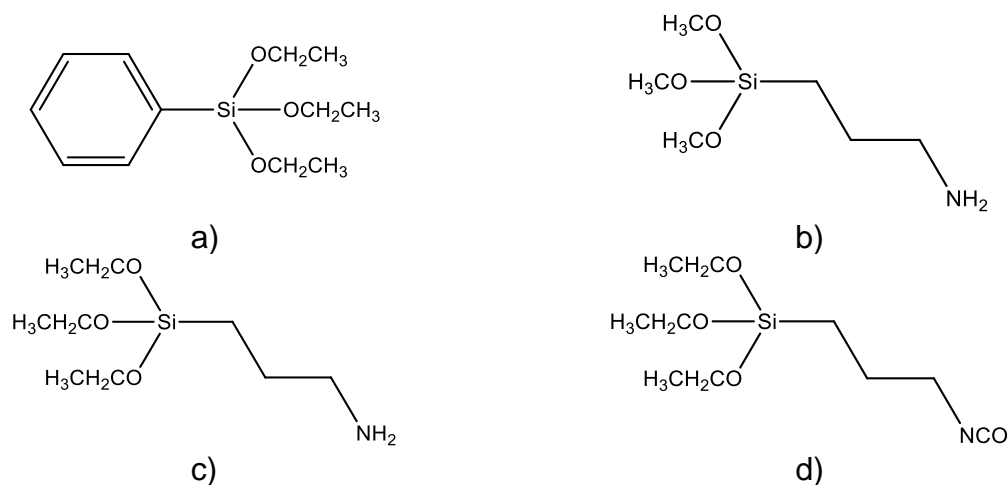


Redes covalentemente conectadas

**Fonte:** Adaptado de KICKELBICK (2007).

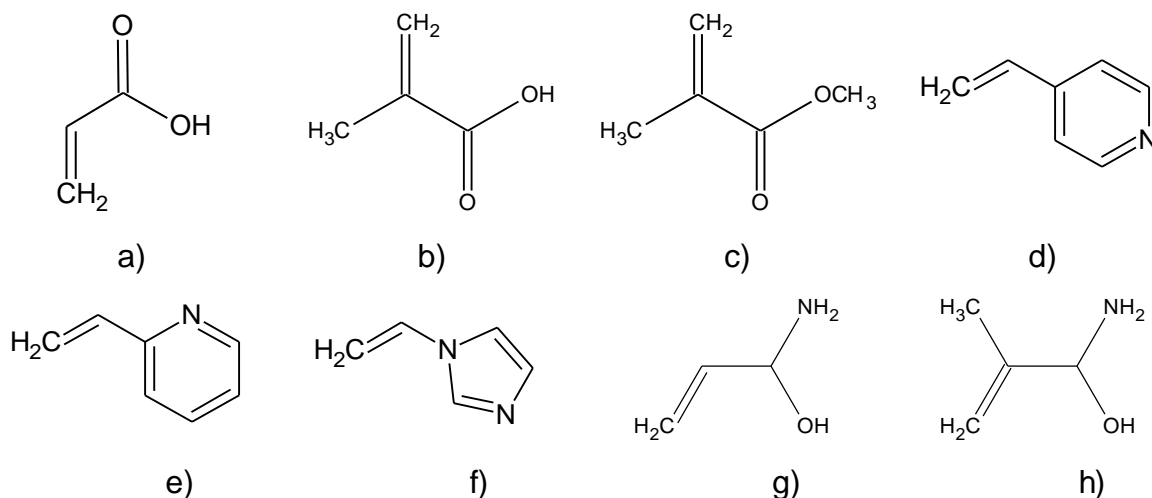
Quando o componente orgânico não é polimerizável, como ocorre quando um material inorgânico é modificado com organossilanos – por exemplo: o feniltrietoxissilano (FTES), o aminopropiltrimetoxissilano (APTMS), o aminopropiltriethoxissilano (APTES) e o isocianatopropiltriethoxissilano (ICPTS) (Figura 8) –, o material é chamado de ORMOSIL (do inglês *Organically Modified Silicates*) e pode apresentar um comportamento próximo do composto inorgânico (ALFAYA; KUBOTA, 2002).

**Figura 8** – Estrutura dos organosilanos: a) feniltrietoxissilano (FTES), b) aminopropiltrimetoxissilano (APTMS), c) aminopropiltrietoxissilano (APTES) e d) isocianatopropiltrietoxissilano (ICPTS)

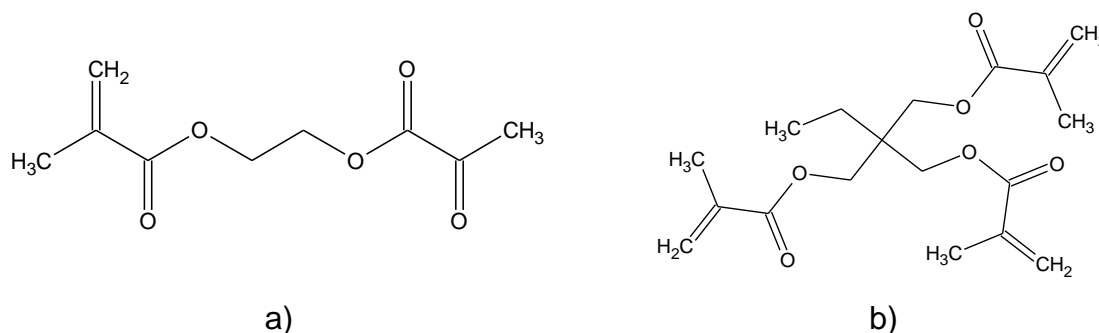


Quando o componente orgânico é polimerizável, tais como os monômeros orgânicos (Figura 9) e agentes de ligação cruzada (Figura 10) utilizados na síntese de polímeros orgânicos, há a formação de uma rede polimérica orgânica e uma inorgânica. Elas podem ligar-se covalentemente por meio de um agente de acoplamento. Um agente de acoplamento é um organossilano que possui duas extremidades reativas, uma que reage estritamente com a porção orgânica e a outra com a inorgânica. (KICKELBICK, 2007).

**Figura 9** – Monômeros orgânicos funcionais mais utilizados: a) ácido acrílico; b) ácido metacrílico; c) ácido metil metacrílico; d) 4-vinilpiridina; e) 2-vinilpiridina; f) 1-vinilimidazol; g) acrilamida; h) metacrilamida.

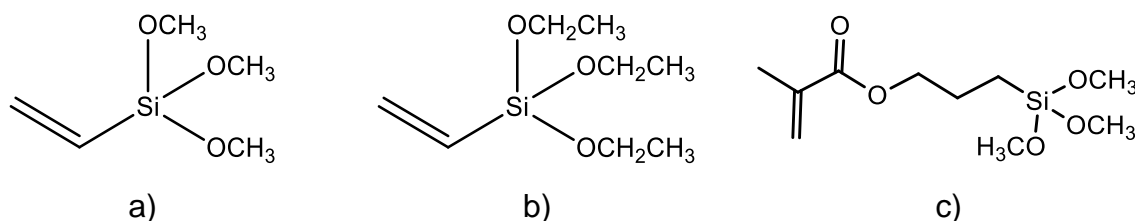


**Figura 10** – Agentes de ligação cruzada mais utilizados: a) EGDMA e b) TRIM.



Os agentes de acoplamento mais utilizados são o viniltrimetoxissilano (VTMS), o viniltrietoxissilano (VTES) e o 3-trimetoxissililpropil metacrilato (KH-570). Nesses agentes, suas moléculas possuem um grupo hidrolisável alcoxi e um grupo metacrilato ou um grupo vinílico funcional (Figura 11).

**Figura 11** – Estrutura dos organossilanos utilizados como agente de acoplamento: a) viniltrimetoxissilano (VTMS), b) viniltrietoxissilano (VTES) e 3-trimetoxissililpropil metacrilato (KH-570).



Existem duas abordagens principais diferentes que podem ser utilizadas para a formação de materiais híbridos da classe II. A primeira é por meio de "*building-blocks*" pré-formados e bem definidos que reagem uns com os outros para formar o material híbrido final. Nesse material, os precursores podem ser modificados com grupos funcionais orgânicos e ainda manter, pelo menos parcialmente, sua integridade original. Essa abordagem é geralmente utilizada para a síntese dos ORMOSILs. A segunda abordagem é a formação de ambas as redes estruturais simultaneamente, a partir de precursores orgânicos e inorgânicos, utilizando o processo sol-gel, que resulta em redes covalentemente conectadas (KICKELBICK, 2007).

A formação simultânea das redes poliméricas inorgânicas e orgânicas pode resultar no tipo mais homogêneo de material híbrido. Normalmente, os precursores inorgânicos polimerizados pelo processo sol-gel são misturados com monômeros para

a polimerização da rede orgânica, e ambos os processos são realizados ao mesmo tempo na presença ou na ausência de solventes. Na aplicação desse método, três processos estarão competindo um com o outro: (a) a cinética de hidrólise e condensação que forma a fase inorgânica, (b) a cinética de polimerização da fase orgânica, e (c) a termodinâmica da separação entre as duas fases (KICKELBICK, 2007). A separação de fases é evitada na presença de um agente de acoplamento, como mencionado anteriormente.

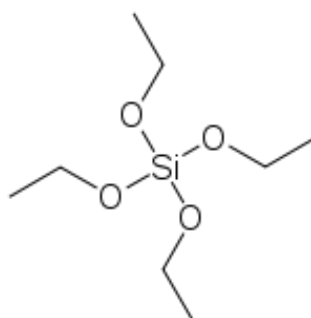
Um problema que surge na formação simultânea de ambas as redes é a compatibilidade de alguns processos de polimerização orgânica com o processo sol-gel. As polimerizações iônicas, por exemplo, muitas vezes interagem com os precursores ou intermediários formados no processo sol-gel. Portanto, eles geralmente não são aplicados nessas reações. Por outro lado, a polimerização por radicais livres é compatível com o processo sol-gel, o que a torna, desse modo, a rota de síntese mais escolhida (KICKELBICK, 2007). Nesse tipo de polimerização, todos os reagentes são misturados em um sistema homogêneo (monômero, solvente porogênico, agente de ligação cruzada e iniciador radicalar). O iniciador radicalar reage com o grupo vinílico do monômero orgânico e a reação se propaga até terminação por combinação. Essa reação ocorre na ausência de oxigênio, a fim de evitar a retardação da polimerização radicalar (FIGUEIREDO; DIAS; ARRUDA, 2008). Ademais, é importante salientar que os componentes da síntese devem ser solúveis tanto no solvente utilizado no processo sol-gel quanto no solvente porogênico utilizado na polimerização orgânica.

O processo sol-gel consiste em uma rota sintética de materiais que parte da formação de uma dispersão de partículas coloidais estáveis em um líquido (solvente), as quais possuem dimensão entre 1 e 100 nm, chamado de sistema sol. Nesse processo, em um determinado momento, ocorre uma transição desse sistema para o sistema gel, que consiste em um sistema formado pela estrutura rígida ou partículas coloidais, também chamado de gel coloidal, ou de cadeias poliméricas, também chamado de gel polimérico, que imobiliza a fase líquida em seus interstícios (ALFAYA; KUBOTA, 2002).

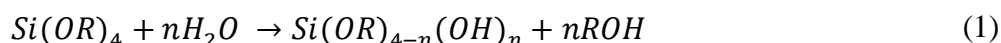
Os precursores mais comuns utilizados são os alcóxidos. Os alcóxidos metálicos de titânio, de zircônio ou de alumínio são muito mais reativos com a água do que os alcóxidos silanos, devido a menor eletronegatividade e maior acidez de Lewis. A reação entre os alcóxidos silanos e a água é bastante suave. Essa característica evita

a separação de fases, conduzindo a boa homogeneidade (MILEA; BOGATU, 2011). Isso torna o processo sol-gel baseado em alcóxidos de silício o mais investigado na literatura e o que mais predomina na formação de materiais híbridos. O Tetraortosilicato (TEOS) (Figura 12) é o alcóxido de silício mais utilizado como precursor (MILEA; BOGATU, 2011).

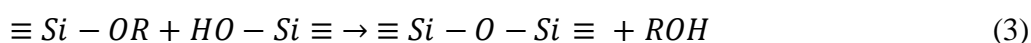
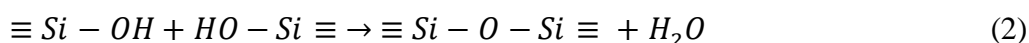
**Figura 12** – Estrutura do tetraortosilicato (TEOS)



Nos primeiros passos do processo sol-gel, ocorre a reação de hidrólise de uma solução do alcóxido de silício em um solvente orgânico, geralmente etanol, o que leva à formação de grupos reativos com função silanol, de acordo com a Equação (1):



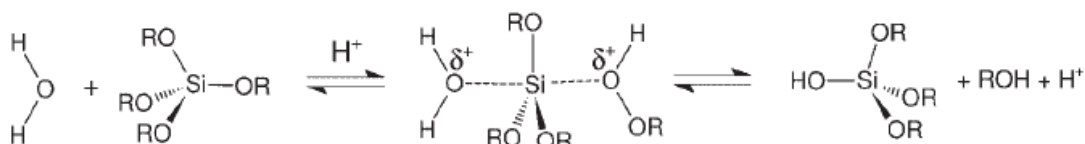
Simultaneamente, ocorre a polimerização via condensação dos silanos já formados, representada nas Equações (2) ou (3). Ela leva inicialmente à formação do sol e, na sequência do processo, leva à formação do gel. Essa transformação é denominada, portanto, de transição sol-gel (ALFAYA; KUBOTA, 2002).



Condições tais como pH/catálise, relação molar H<sub>2</sub>O/TEOS, natureza do precursor e composição do solvente podem influenciar a cinética das reações de hidrólise e condensação e, conseqüentemente, na morfologia do material final (MILEA; BOGATU, 2011).

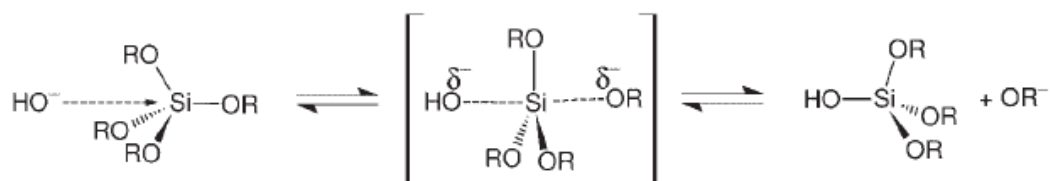
A velocidade da reação de hidrólise é altamente influenciada pelo pH do meio. Sob condições ácidas, o grupo alcóxido é protonado e, em seguida, sofre o ataque nucleofílico da água, formando um intermediário penta-coordenado, que confere a ele um grupo de saída melhor devido à carga positiva, como mostrado na Figura 13 (KICKELBICK, 2007).

**Figura 13** – Mecanismo da reação de hidrólise sob condições de catálise ácida.



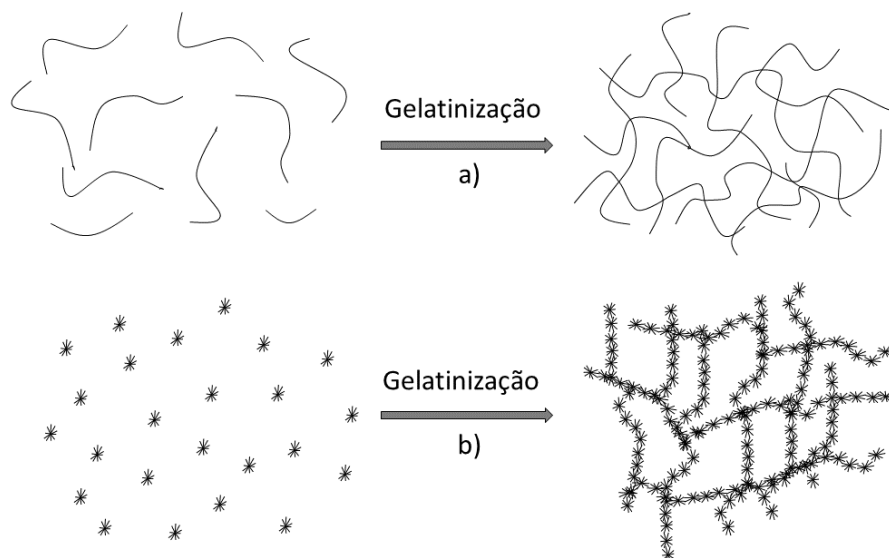
Sob condições básicas, ocorre um ataque nucleofílico do ânion hidróxido sobre o átomo de silício, o qual forma um intermediário penta-coordenado, carregado negativamente. Esse intermediário tem como grupo de saída um ânion alcóxido, como mostrado na Figura 14 (KICKELBICK, 2007).

**Figura 14** – Mecanismo da reação de hidrólise sob condições de catálise básica.



Portanto, sob condições catalisadas por ácido, a cinética de hidrólise é favorecida em vez da condensação. Esta geralmente começa quando a hidrólise é completada, levando à formação de géis compostos de cadeias poliméricas lineares entrelaçadas, as quais, após secagem, formam matriz de baixo volume de poro (Figura 15a). Em reações catalisadas por base, a condensação é mais rápida do que a hidrólise, e resulta em uma espécie altamente condensada que pode aglomerar em partículas finas (Figura 15b) (ALFAYA; KUBOTA, 2002; MILEA; BOGATU, 2011).

**Figura 15** – Esquema de transição sol-gel: (a) formação de gel particulado catalisado por ácido e (b) formação de gel polimérico catalisado por base



**Fonte:** Adaptado de ALFAYA e KUBOTA (2002)

A razão molar  $\text{H}_2\text{O}:\text{TEOS}$  também afeta as propriedades físicas dos materiais. Um aumento no teor de água, mantendo fixa a concentração de TEOS, conduz a um aumento correspondente da velocidade das reações de hidrólise e de condensação. Por outro lado, um baixo teor de água na reação ou alta diluição com álcoois (ou outros solventes) pode levar a um alto teor de oligômeros solúveis ou voláteis e, portanto, à diminuição no rendimento da formação de redes de  $\text{SiO}_2$  (MILEA; BOGATU, 2011). Quanto às características finais dos materiais, em geral, preparações com baixo valor de pH e baixo teor de água produzem materiais densos com tamanho médio de poros pequeno, enquanto preparações com valores altos de pH e altos teores de água produzem materiais mais porosos (ALFAYA; KUBOTA, 2002).

Outro fator que influencia nas velocidades das reações é o tamanho do grupo alcóxido. Isso ocorre devido a fatores estéricos: quanto maior o tamanho do grupo alcóxido e maior o número de ramificações, menor a velocidade da reação de hidrólise. Do mesmo modo, os monômeros orgânicos podem tornar-se imiscíveis no solvente se os monômeros orgânicos possuírem moléculas grandes, visto que a presença de água é necessária no processo sol-gel.

A natureza do solvente empregado na síntese também afeta as reações de hidrólise e condensação, impactando diretamente na estrutura final do material. Independentemente de utilizar a catálise ácida ou básica, sabe-se que a reação de hidrólise requer um ataque nucleofílico no átomo de Silício. Dessa forma, à medida

que a viscosidade do meio aumenta, a mobilidade das moléculas dos reagentes é reduzida, e, como resultado, sua capacidade de difundir através do sistema para participar da reação de deslocamento é diminuída. Sendo assim, solventes menos viscosos, como a acetonitrila (0,37 cP), irão acelerar a reação de hidrólise, enquanto solventes mais viscosos, como a formamida (4,3 cP), irão desacelerá-la (ARTAKI; ZERDA; JONAS, 1985).

Quanto à reação de condensação, os solventes polares próticos (água, metanol, formamida) podem desacelerar a velocidade da reação, desativando o nucleófilo por interações de ligação de hidrogênio. Devido aos seus fortes momentos de dipolo, esses solventes podem estabilizar a carga negativa localizada nos reagentes, o que resulta em um aumento na energia de ativação e, conseqüentemente, em uma desaceleração adicional da velocidade da reação de condensação. Os solventes polares apróticos (acetonitrila, dimetilformamida) não podem desativar o nucleófilo, porque não possuem átomos de hidrogênio capazes de formar ligações de hidrogênio. No entanto, eles podem estabilizar os reagentes em relação ao complexo ativado e, como resultado, retardar a reação de condensação até certo ponto. A reação de condensação é mais eficiente em solventes não polares apróticos (dioxano), pois não possuem um momento de dipolo, nem prótons capazes de desativar o nucleófilo por meio de ligações de hidrogênio. Uma reação de condensação eficiente leva à formação de partículas poliméricas esféricas grandes com empacotamento compacto (ARTAKI; ZERDA; JONAS, 1986).

Mediante o exposto, verifica-se que a escolha dos componentes na síntese de um material híbrido deve ser criteriosa, visando a característica final e a aplicação desejada.

## **2.4 CINÉTICA DE SORÇÃO**

O equilíbrio de sorção, determinado pela cinética, consiste na relação entre a quantidade da substância sorvida com aquela em equilíbrio na solução. Esse equilíbrio é estabelecido quando a fase aquosa que contém o sorbato possui contato com o sorvente por tempo suficiente, e a concentração da substância sorvida está em equilíbrio dinâmico com a sua concentração na interface. Essas relações de equilíbrio descrevem, por meio da aplicação de modelos matemáticos, como as substâncias interagem com os materiais sorventes e, portanto, é essencial avaliar os caminhos do mecanismo de sorção (FOO; HAMED, 2010).

O modelo não-linear de pseudo-primeira ordem, também conhecido como Langergren, é descrito pela Equação (4), na qual  $k_1$  é a constante de velocidade ( $\text{min}^{-1}$ ),  $Q_t$  e  $Q_e$  são referentes à quantidade de analito sorvido no tempo  $t$  e no tempo de equilíbrio ( $\text{mg g}^{-1}$ ), respectivamente. Neste modelo, admite-se que os sítios ativos do material sorvente possuem energias iguais e que a taxa de sorção do analito é proporcional ao número de sítios desocupados e a diferença da concentração de saturação (CELA-PÉREZ *et al.*, 2011; PLAZINSKI; RUDZINSKI; PLAZINSKA, 2009).

$$Q_t = Q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad (4)$$

O modelo não-linear de pseudo-segunda ordem é descrito pela Equação (5), na qual  $k_2$  é a constante de velocidade ( $\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$ ) e, da mesma forma que o modelo descrito anteriormente,  $Q_t$  e  $Q_e$  são referentes à quantidade de analito sorvido no tempo  $t$  e no tempo de equilíbrio ( $\text{mg g}^{-1}$ ), respectivamente. Nesse modelo, constata-se que as energias dos sítios ativos do material sorvente são heterogêneas e que a velocidade de sorção é proporcional ao quadrado do número de sítio desocupados (CELA-PÉREZ *et al.*, 2011; PLAZINSKI; RUDZINSKI; PLAZINSKA, 2009).

$$Q_t = \frac{Q_e^2 k_2 t}{k_2 Q_e (t + 1)} \quad (5)$$

O modelo linear de Elovich é descrito pela Equação (6), na qual  $\alpha$  é a taxa de sorção inicial ( $\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$ ) e  $\beta$  é a constante relacionada com a extensão da superfície de cobertura e a energia de ativação ( $\text{g mg}^{-1}$ ). Este modelo assume que o material possui sítios ativos com diferentes energias, sendo, portanto, complementar ao modelo de pseudo-segunda ordem (CÁCERES *et al.*, 2010; WANG; SHEN; ZHENG, 2000).

$$Q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln t \quad (6)$$

O modelo de difusão intrapartícula, proposto por Weber e Morris (1963), mostra a dependência da sorção em função da raiz quadrada do tempo, e pode ser expresso pela Equação (7), em que  $Q_t$  é a quantidade de soluto na superfície do sorvente no

tempo  $t$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ),  $k_{id}$  a taxa de difusão intrapartícula constante ( $\text{mg g}^{-1} \text{min}^{1/2}$ ),  $t$  o tempo (min) e  $C$  a intercepção, significando a espessura da camada limite ( $\text{mg g}^{-1}$ ).

$$Q_t = k_{id}t^{0,5} + C \quad (7)$$

Os valores de  $k_{id}$  são encontrados a partir da inclinação da reta de  $Q_t$  versus  $t^{1/2}$ . Se a difusão intrapartícula estiver envolvida no processo de sorção, o gráfico da raiz quadrada do tempo *versus* sorção ( $Q_t$ ) resulta em uma relação linear, e caso essa linha passe pela origem, a difusão intrapartícula seria a etapa controle. Se não passar pela origem, indica que a camada limite controla em certo grau o processo sortivo. Ademais, mostra ainda que a difusão intrapartícula não é o único processo que ocorre, mas outros processos também controlam a velocidade de sorção (CRINI *et al.*, 2007).

Este mecanismo de sorção geralmente envolve três etapas, das quais uma delas ou a combinação de duas etapas pode ser a limitante da velocidade da reação. A primeira etapa é referente à transferência de massa através da camada externa de líquido que envolve a partícula do material sorvente. Na segunda etapa, considerada como sendo a etapa mais rápida, ocorre a sorção do analito em um sítio da superfície (interna ou externa), no qual a energia dependerá do processo de ligação, que pode ser químico ou físico. A terceira etapa é a difusão da molécula do analito a um sítio de sorção tanto quanto por um processo de difusão de poros quanto por um mecanismo de difusão superficial (CHEUNG; SZETO; MCKAY, 2007; OFOMAJA, 2010).

## 2.5 ISOTERMA DE SORÇÃO

Uma isoterma de sorção é uma curva que descreve o efeito da concentração da solução do analito na capacidade sortiva de um material sob temperatura constante e no tempo de equilíbrio. A aplicação de modelos matemáticos aos dados experimentais fornece informações sobre o processo de sorção e sobre os sítios de interação.

O modelo de Langmuir, descrito pela Equação (8), prevê a existência de um número fixo de sítios de sorção, no qual todos os sítios são energeticamente homogêneos. De acordo com este modelo, o sorvente interage com um sítio ativo e não ocorrem interações entre as espécies sorvidas. Dessa forma, uma monocamada

do sorbato é formada na superfície do sorvente quando ocorre a saturação (BERGMANN, 2015).

$$Q_e = \frac{K_L \times b \times C_{eq}}{(1 + K_L \times C_{eq})} \quad (8)$$

O modelo de Freundlich, representado pela Equação (9), assume que a concentração do sorbato na superfície do sorvente aumenta com o aumento de sua concentração, sendo assim, teoricamente, ocorreria uma quantidade de sorção infinita. Este modelo também assume que a sorção poderia ocorrer via múltiplas camadas ao invés de uma monocamada (BERGMANN, 2015).

$$Q_e = K_F \times C_{eq}^{1/n} \quad (9)$$

Nas Equações 8 e 9,  $Q_e$  = quantidade sorvida ( $\text{mg g}^{-1}$ );  $C_{eq}$  = concentração do sorvado na solução no equilíbrio ( $\text{mg L}^{-1}$ );  $b$ : capacidade máxima de sorção ( $\text{mg g}^{-1}$ );  $K_L$ : constante de equilíbrio de Langmuir ( $\text{L mg}^{-1}$ ),  $K_F$ : constante de equilíbrio de Freundlich ( $\text{mg g}^{-1}$ ) ( $\text{L g}^{-1}$ ) e  $n$ : constante empírica de Freundlich (adimensional), referente à heterogeneidade dos sítios de sorção.

O modelo de Langmuir-Freundlich originou-se da combinação dos modelos de Langmuir e Freundlich para um sítio de sorção (Equação (10)), e assume a presença de sítios com energias homogêneas, nos quais não há diferença de afinidade em relação ao sorvato. Esse modelo se reduz ao de Freundlich quando o sorvato está em baixas concentrações, contudo quando em altas concentrações, prediz capacidade de sorção em monocamada, característico ao modelo de Langmuir. Já o modelo de Langmuir-Freundlich para dois sítios de sorção (Equação (11)) assume a existência de sítios de ligação com diferentes afinidades com o sorvato, sendo que, em baixas concentrações, o sorvato interage com o sítio de maior afinidade e, em altas concentrações, interage com os sítios de menor afinidade. Nos modelos descritos,  $K$  é a constante de equilíbrio ( $\text{L mg}^{-1}$ ) que representa a afinidade sorvente-sorvato (BERGMANN, 2015; OLIVEIRA *et al.*, 2013).

$$Q_e = \frac{b \times (K \times Ceq)^n}{1 + (K \times Ceq)^n} \quad (10)$$

$$Q_e = \frac{b_1 \times (K_1 \times Ceq)^{n_1}}{1 + (K_1 \times Ceq)^{n_1}} + \frac{b_2 \times (K_2 \times Ceq)^{n_2}}{1 + (K_2 \times Ceq)^{n_2}} \quad (11)$$

### **3 OBJETIVOS**

#### **3.1 OBJETIVO GERAL**

Sintetizar o polímero híbrido bifuncional Polivinilpiridina/SiO<sub>2</sub>/APTMS pela combinação da polimerização por radicais livres e o processo sol-gel avaliando o efeito da combinação dos monômeros APTMS e 4-VP, além da proporção de 4-VP:TEOS na síntese para sorção de BFA em meio aquoso.

#### **3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

- Sintetizar os polímeros híbridos orgânico-inorgânico avaliando a inserção do agente silano APTMS e diferentes proporções molares de 4-VP:TEOS e os polímeros controle orgânico e inorgânico;
- Realizar a caracterização química, estrutural e morfológica dos polímeros sintetizados por meio de isotermas de sorção/dessorção de N<sub>2</sub>, análises de microscopia eletrônica de varredura, microscopia eletrônica de transmissão, infravermelho por transformada de Fourier, curvas termogravimétricas, análise elementar e porcentagem de água em equilíbrio;
- Avaliar os parâmetros cinético-sortivos por estudos cinéticos e construção de isotermas e aplicar modelos matemáticos a fim de elucidar os mecanismos de sorção;
- Realizar estudos termodinâmicos a fim de obter informações sobre a espontaneidade do processo sortivo e energia de ligação, bem como sua natureza sortiva;
- Construir a curva de ruptura/exaustão a fim de avaliar o volume de ruptura e a quantidade máxima sorvida de BFA em condições dinâmicas;
- Avaliar as potencialidades do polímero híbrido como sorvente em procedimento de SPE.

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1 EQUIPAMENTOS

As análises foram realizadas utilizando cromatógrafo líquido de alta eficiência (HPLC – *High Performance Liquid Chromatography*) Shimadzu LC-20AD/T LPGE KIT acoplado a um detector de arranjo de diodos (Tokyo, Japan) operando no comprimento de onda de 225 nm, utilizando uma coluna C<sub>18</sub> (250 mm x 4,5 mm e tamanho de partículas de 5 µm) como fase estacionária, uma mistura de acetonitrila:água (60:40, v/v) como fase móvel com eluição em modo isocrático em vazão de 0,8 mL min<sup>-1</sup> e utilizando volume de injeção de 20,0 µL. Um espectrofotômetro UV-VIS PerkinElmer® Lambda 25 (Massachusetts, USA) foi utilizado para realização das medidas nas regiões do ultravioleta-visível. Para identificação dos grupos funcionais nos polímeros, os materiais foram prensados com KBr previamente seco a 100 °C, formando uma pastilha que foi analisada em espectrômetro de infravermelho por transformada de Fourier modelo Shimadzu FT-IR 8300, o qual operou no modo de transmissão, entre 4000 cm<sup>-1</sup> e 400 cm<sup>-1</sup>. As análises termogravimétricas foram realizadas utilizando o equipamento Perkin Elmer® TGA 4000 (Massachusetts, USA), aquecendo 10,0 mg do material numa faixa de 30 a 800 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C min<sup>-1</sup> em atmosfera de nitrogênio. As propriedades texturais dos materiais, como área superficial, volume e diâmetro dos poros foram determinadas por meio de isotermas de sorção física de nitrogênio em um analisador de área superficial Quanta chrome Model Nova 1200 (Boynton Beach, FL, USA) e os valores foram determinados por meio de modelos matemáticos multipontos BET (Brunauer, Emmett e Teller) e BJH (Barret, Joyner e Halenda). As imagens de microscopia eletrônica de varredura foram realizadas em microscópio eletrônico da marca Tescan, modelo mira 3. As amostras foram colocadas em um porta amostra de alumínio com o auxílio de uma fita de carbono e metalizada com ouro. As análises de microscopia eletrônica de transmissão foram realizadas utilizando um microscópio JEOL® JEM-1400 com voltagem de aceleração de 80 kV, onde as amostras foram previamente preparadas por dispersão em álcool isopropílico (10,0 mg mL<sup>-1</sup>) e, posteriormente, a suspensão obtida foi gotejada em grades de cobre e secas em dessecador. A porcentagem molar de carbono, hidrogênio e nitrogênio presente nos polímeros foi determinada usando um Analisador Elementar Perkin

Elmer 2400 (Shelton, CT, USA). As medidas de pH foram realizadas utilizando um pHmetro Metrohm® 827 pH lab.

## 4.2 REAGENTES

Todos os reagentes utilizados foram de grau analítico. O padrão de BFA ( $\geq 99\%$ ) foi adquirido pela Sigma-Aldrich® e a solução estoque ( $1000 \text{ mg L}^{-1}$  de BFA) foi preparada em 20% de MeOH. As demais soluções foram preparadas com água purificada pelo sistema ELGA PURELAB Máxima (High Wycombe, Bucks, UK.), resistividade  $18,2 \text{ M}\Omega$  e filtradas em filtro de Teflon®  $0,45 \mu\text{m}$  antes de serem injetadas no sistema cromatográfico. Na síntese dos polímeros, foram utilizados os seguintes reagentes: 4-vinilpiridina (4-VP) (95%) como monômero orgânico, 3-aminopropil trimetoxissilano (APTMS) (97%) como agente silano, trimetilpropano trimetacrilato (TRIM) (Grau técnico) e tetraetilortossilicato (TEOS) (98%) como agentes de ligação cruzada, 2,2'-azobis-isobutironitrila (AIBN) (98%) como iniciador radicalar, e 3-trimetoxissililpropil metacrilato (KH 570) ( $>98\%$ ) como agente de acoplamento entre as fases orgânica e inorgânica, todos obtidos pela Sigma-Aldrich (Steinheim, Alemanha). Acetonitrila (ACN) grau HPLC foi adquirida pela F. Maia. Tampão BR (Britton-Robinson) foi preparado utilizando  $\text{H}_3\text{BO}_3$  P. A. (Vetec), ácido acético ( $\geq 99,8\%$ ) e ácido ortofosfórico ( $\geq 85\%$ ), obtidos pela Sigma-Aldrich (Steinheim, Alemanha). O pH do tampão foi ajustado com soluções de hidróxido de sódio (Merck) e/ou ácido clorídrico (Panreac, Espanha). Todas as vidrarias foram lavadas com extran diluído (Merk) e enxaguadas com água ultrapura e acetona para evitar contaminações.

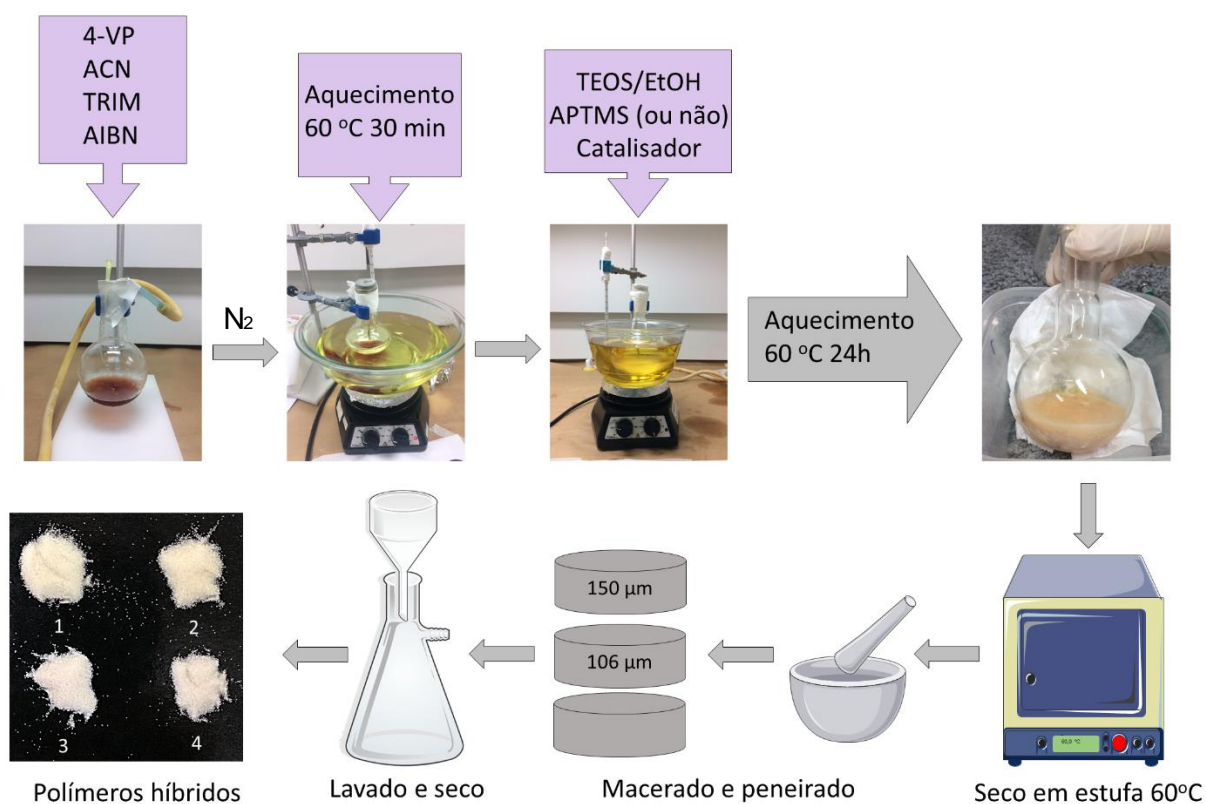
## 4.3 PROCEDIMENTO DE SÍNTESE DOS POLÍMEROS

As sínteses foram realizadas segundo Tarley e seus colaboradores (2017) com algumas modificações. Os polímeros híbridos orgânico-inorgânicos foram sintetizados por meio da combinação da polimerização via radical livre randômica seguida pelo processo sol-gel. O esquema geral da síntese dos polímeros híbridos está representado na Figura 16. Os polímeros controle, somente inorgânico ou orgânico, foram sintetizados pelo processo sol-gel, e pela polimerização em *bulk*, respectivamente. O método de polimerização em *bulk* é um método simples que consiste na reação entre o monômero funcional e o agente de ligação cruzada dissolvidos em um solvente porogênico apropriado em meio homogêneo, iniciada por um iniciador radicalar. A polimerização é realizada em atmosfera inerte com

aquecimento ou na presença de radiação ultravioleta. O material obtido apresenta elevado grau de reticulação, formando partículas grandes e rígidas, exigindo trituração e separação de tamanho de partículas (FIGUEIREDO; DIAS; ARRUDA, 2008).

O procedimento de cada tipo de síntese está descrito a seguir, sendo que a quantidade de reagente utilizada em cada polímero está discriminada na Tabela 1.

**Figura 16** – Esquema representativo da síntese dos polímeros híbridos pela combinação do processo sol-gel e da polimerização por radicais livres. 1 = Polivinilpiridina/SiO<sub>2</sub>/APTMS(ácido), 2 = Polivinilpiridina/SiO<sub>2</sub>/APTMS(básico), 3 = Polivinilpiridina/SiO<sub>2</sub>(4:1), e 4 = Polivinilpiridina/SiO<sub>2</sub>(2:1).



**Tabela 1** – Proporção dos reagentes APTMS, 4-VP e TEOS e a natureza do catalisador utilizado nas sínteses dos polímeros híbridos (Polivinilpiridina/SiO<sub>2</sub>/APTMS ácido e básico, e Polivinilpiridina/SiO<sub>2</sub> 4:1 e 2:1), inorgânico (SiO<sub>2</sub>/APTMS) e orgânico (Polivinilpiridina).

Polímeros	APTMS (mmol)	4-VP (mmol)	TEOS (mmol)	Catalisador
<b>Híbridos</b>				
Polivinilpiridina/SiO <sub>2</sub> /APTMS <sub>(ácido)</sub>	25	40	36	HCl
Polivinilpiridina/SiO <sub>2</sub> /APTMS <sub>(básico)</sub>	25	40	36	NaOH
Polivinilpiridina/SiO <sub>2</sub> <sub>(4:1)</sub>	-	40	10	HCl
Polivinilpiridina/SiO <sub>2</sub> <sub>(2:1)</sub>	-	20	10	HCl
<b>Inorgânico</b>				
SiO <sub>2</sub> /APTMS	25	-	36	HCl
<b>Orgânico</b>				
Polivinilpiridina	-	40	-	-

#### 4.3.1 Síntese dos polímeros híbridos Polivinilpiridina/SiO<sub>2</sub>/APTMS e Polivinilpiridina/SiO<sub>2</sub>

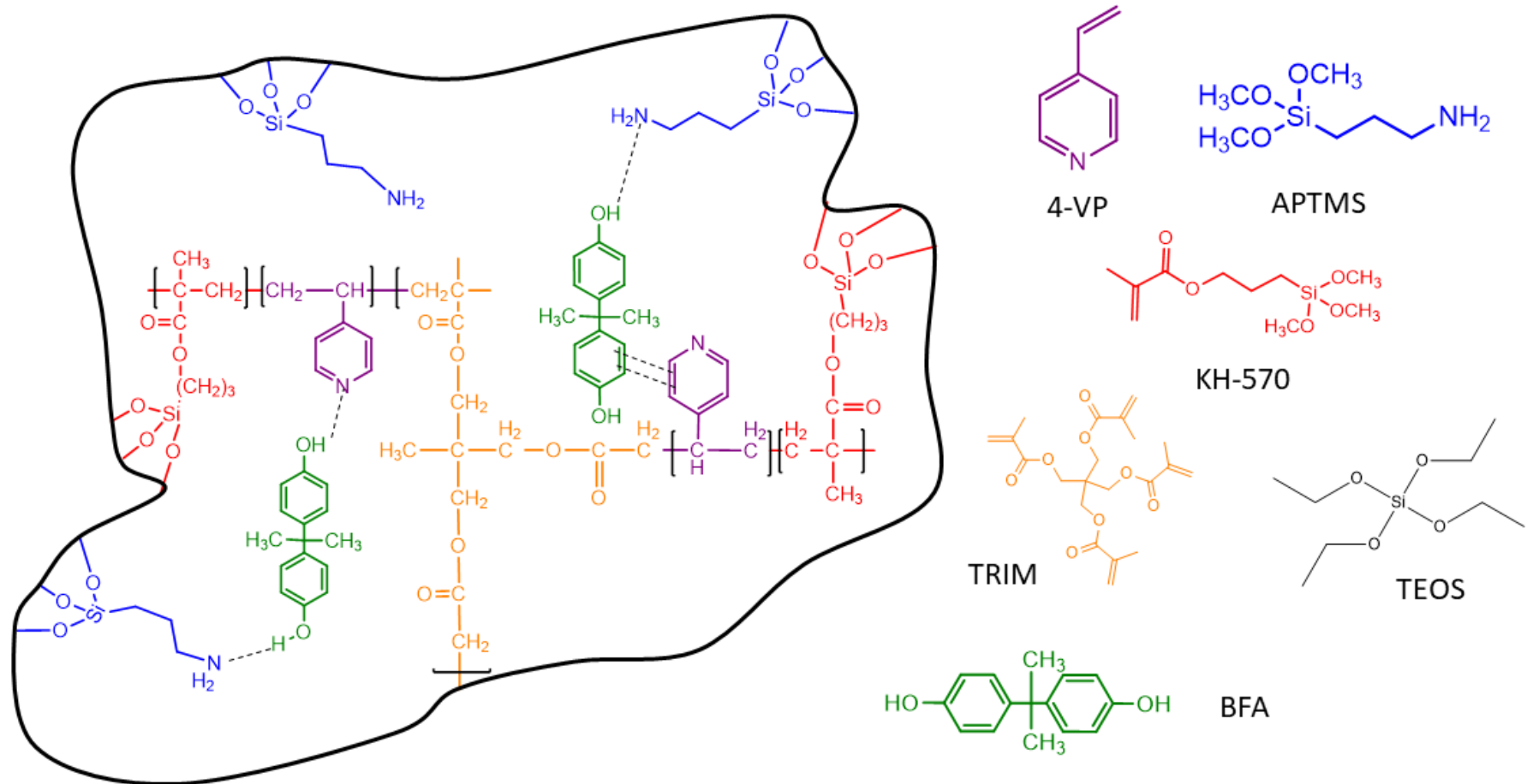
Para a síntese do polímero híbrido bifuncional Polivinilpiridina/SiO<sub>2</sub>/APTMS<sub>(ácido)</sub>, 25 mmol de APTMS (agente silano) e 40 mmol de 4-VP (monômero orgânico) foram diluídos em ACN (solvente porogênico) em um balão de fundo redondo. Posteriormente, adicionou-se ao balão 300 mg de AIBN (iniciador radicalar), juntamente com o KH-570 (agente de acoplamento) e TRIM (agente de ligação cruzada). A mistura foi purgada com N<sub>2</sub> por 10 minutos, selada e submetida ao aquecimento a 60 °C por 30 minutos. Em seguida, adicionou-se 36 mmol de TEOS, diluído em etanol, e HCl 1,0 mol L<sup>-1</sup> (catalisador). O balão foi novamente selado e submetido ao aquecimento a 60 °C por 24h para promover a reação de polimerização. O produto obtido foi seco em estufa a 60 °C, macerado e peneirado para obtenção de partículas entre 106 e 150 μm. O polímero Polivinilpiridina/SiO<sub>2</sub>/APTMS<sub>(básico)</sub> foi sintetizado seguindo o mesmo procedimento descrito anteriormente, exceto pela substituição do catalisador ácido (HCl) pelo catalisador básico, utilizando NaOH 1,0 mol L<sup>-1</sup> (TARLEY *et al.*, 2017).

Para sintetizar o polímero híbrido Polivinilpiridina/SiO<sub>2</sub><sub>(4:1)</sub>, 40 mmol de 4-VP (monômero orgânico) foram misturados com ACN (solvente porogênico) em um balão

de fundo redondo. Em seguida, foram adicionados ao balão 300 mg de AIBN (iniciador radicalar), juntamente com o KH-570 (agente de acoplamento) e TRIM (agente de ligação cruzada). A mistura foi purgada com N<sub>2</sub> por 10 minutos, selada e submetida ao aquecimento a 60 °C por 30 minutos. Em seguida, adicionou-se 10 mmol de TEOS, diluído em etanol, e HCl 1,0 mol L<sup>-1</sup> (catalisador). O balão foi novamente selado e submetido ao aquecimento a 60 °C por 24h para promover a reação de polimerização. O produto obtido foi seco em estufa a 60 °C, macerado e peneirado para obtenção de partículas entre 106 e 150 μm. O polímero híbrido Polivinilpiridina/SiO<sub>2</sub>(2:1) foi sintetizado de forma semelhante, apenas diminuindo a quantidade de 4-VP e de ACN pela metade.

A Figura 17 ilustra o mecanismo proposto para a síntese dos polímeros híbridos bifuncionais e as possíveis interações que podem ocorrer com o BFA.

**Figura 17** – Proposta de mecanismo para a síntese dos polímeros híbridos bifuncionais e possíveis interações que podem ocorrer com o BFA



#### 4.3.2 Síntese do polímero orgânico Polivinilpiridina

Para a síntese do polímero orgânico Polivinilpiridina, 40 mmol de 4-VP (monômero funcional orgânico) foram misturados com ACN (solvente porogênico) em um balão de fundo redondo. Posteriormente, foram adicionados 300 mg de AIBN (iniciador radicalar) e TRIM (agente de ligação cruzada). Na sequência, a mistura foi purgada com N<sub>2</sub> por 10 minutos para remoção de oxigênio. O balão foi selado e aquecido a 60 °C por 24h a fim de promover a reação de polimerização. O produto obtido foi seco em estufa a 60 °C, macerado e peneirado para obtenção de partículas entre 106 e 150 µm (TARLEY *et al.*, 2017).

#### 4.3.3 Síntese do polímero Inorgânico SiO<sub>2</sub>/APTMS

Para a síntese do polímero inorgânico SiO<sub>2</sub>/APTMS, 25 mmol de APTMS (agente silano) foram dissolvidos em ACN (solvente porogênico) em um balão de fundo redondo. Em seguida, foram adicionados 36 mmol de TEOS, diluídos em etanol, e HCl 1,0 mol L<sup>-1</sup> (catalisador). O balão foi selado e mantido a 60 °C por 24h. O produto obtido foi seco em estufa a 60 °C, macerado e peneirado para obtenção de partículas entre 106 e 150 µm (TARLEY *et al.*, 2017).

### 4.4 EFEITO DO PH NA SORÇÃO DE BFA NO POLÍMERO HÍBRIDO POLIVINILPIRIDINA/SiO<sub>2</sub>/APTMS<sub>(ÁCIDO)</sub>

Para estudar o comportamento da sorção do BFA no polímero Polivinilpiridina/SiO<sub>2</sub>/APTMS<sub>(ácido)</sub> em função do pH, 20,0 mL de uma solução de 30,0 mg L<sup>-1</sup> de BFA em pH variando de 2,0 a 10,0 (utilizando tampão BR 0,01 mol L<sup>-1</sup>) foram adicionados um tubo Falcon® contendo 25,0 mg do polímero, o qual foi agitado por 180 minutos utilizando um homogeneizador de soluções. O sobrenadante foi filtrado em filtros de PTFE 0,45 µm e injetados no sistema cromatográfico. A quantidade de BFA sorvida no material (mg g<sup>-1</sup>) foi calculada de acordo com a Equação (12):

$$Q_e = \frac{(C_i - C_f) \times V(L)}{m(g)} \quad (12)$$

Em que C<sub>i</sub> é a concentração inicial da solução (mg L<sup>-1</sup>), C<sub>f</sub> é a concentração de BFA no sobrenadante (mg L<sup>-1</sup>), V é o volume (L) utilizado e m é a massa (g) do polímero.

#### 4.5 CINÉTICA DE SORÇÃO

A fim de avaliar o tempo no qual o BFA atinge o equilíbrio no processo de sorção nos materiais Polivinilpiridina/SiO<sub>2</sub>/APTMS<sub>(ácido)</sub>, Polivinilpiridina/SiO<sub>2</sub>(4:1), Polivinilpiridina/SiO<sub>2</sub>(2:1) e Polivinilpiridina, 20,0 mL de uma solução contendo 30,0 mg L<sup>-1</sup> de BFA em pH 9,0 (Tampão BR 0,01 mol L<sup>-1</sup>) foram adicionados a 25,0 mg de cada material e agitados por tempos variando de 1 minuto a 300 minutos utilizando um homogeneizador de soluções. Os sobrenadantes foram filtrados em filtro de PTFE 0,45 µm e analisados por espectrofotometria UV-VIS. A quantidade de BFA sorvida no material foi calculada de acordo com a Equação (12). Aos dados experimentais, foram aplicados modelos cinéticos não-lineares de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem, e modelos lineares de Elovich e difusão intrapartícula (CÁCERES et al., 2010; CELA-PÉREZ et al., 2011; CHEUNG; SZETO; MCKAY, 2007; PLAZINSKI; RUDZINSKI; PLAZINSKA, 2009).

#### 4.6 ISOTERMA DE SORÇÃO

Para a construção das isotermas de sorção, 25,0 mg dos polímeros Polivinilpiridina/SiO<sub>2</sub>/APTMS<sub>(ácido)</sub>, Polivinilpiridina/SiO<sub>2</sub>(4:1), Polivinilpiridina/SiO<sub>2</sub>(2:1) e Polivinilpiridina foram misturados com 20,0 mL de solução de BFA em um tubo Falcon<sup>®</sup>, com concentrações variando de 5,0 a 700,0 mg L<sup>-1</sup> em pH 9,0 (0,01 mol L<sup>-1</sup> de tampão BR), determinado anteriormente pelo estudo de pH, e agitados pelo tempo de equilíbrio determinado pelo estudo de cinética de cada material. O sobrenadante foi filtrado em filtros de PTFE 0,45 µm e injetados no sistema cromatográfico. Foram realizadas diluições das soluções quando necessário. A quantidade de BFA sorvida em cada material foi calculada de acordo com a Equação (12). Os dados experimentais, foram ajustados a modelos não-lineares de Langmuir, Freundlich, Langmuir-Freundlich para um e dois sítios de interação (BERGMANN, 2015; OLIVEIRA et al., 2013).

#### 4.7 TITULAÇÃO DE GRUPOS BÁSICOS NOS POLÍMEROS PELO MÉTODO DE BOEHM

A quantidade de grupos básicos presentes nos polímeros Polivinilpiridina/SiO<sub>2</sub>/APTMS<sub>(ácido)</sub> e Polivinilpiridina/SiO<sub>2</sub>(2:1) foi determinada segundo o método de Boehm (1994). Este método baseia-se no princípio que o HCl, em contato

com o material, neutraliza todos os grupos básicos. Para a execução do experimento, foram agitados 250,0 mg de cada polímero com 25,0 mL de HCl 0,025 mol L<sup>-1</sup> por 24h. Após esse tempo, a solução foi filtrada e o sobrenadante, contendo excesso de HCl, foi titulado com NaOH 0,025 mol L<sup>-1</sup>, previamente padronizado com biftalato de potássio (KHC<sub>8</sub>H<sub>4</sub>O<sub>4</sub>).

#### 4.8 DETERMINAÇÃO DO CARÁTER HIDROFÍLICO DOS POLÍMEROS

Materiais sorventes que possuem elevado caráter hidrofílico, quando em contato com a água, sofrem inchaço e, portanto, seu uso em colunas destinadas à extração em fase sólida é dificultado devido ao inevitável entupimento, especialmente em elevadas vazões, comumente acima de 5,0 mL min<sup>-1</sup>. Por esse motivo, o experimento chamado “efeito *swelling*” (inchaço) foi realizado para determinar a hidrofiliabilidade de um material (KYZAS *et al.*, 2015).

Para esse experimento, 100,0 mg de cada material polimérico foram agitados com 10,0 mL de água ultra-pura por 24 horas. Posteriormente, os materiais foram filtrados em membranas de Nylon<sup>®</sup> sob vácuo e pesados em balança analítica. As massas iniciais e finais dos materiais foram utilizadas para calcular o teor de água de equilíbrio (TAE) determinado pela Equação (13).

$$TAE = \frac{Massa\ úmida - Massa\ seca}{Massa\ seca} \times 100\% \quad (13)$$

#### 4.9 DETERMINAÇÃO DAS CONSTANTES TERMODINÂMICAS

Para o estudo termodinâmico, foram agitados mecanicamente 25,0 mg do polímero Polivinilpiridina/SiO<sub>2(4:1)</sub> com 20,0 mL de uma solução contendo 30 mg L<sup>-1</sup> de BFA em pH 9,0 (tampão BR 0,01 mol L<sup>-1</sup>) por 40 minutos, tempo de equilíbrio obtido no estudo de cinética, nas temperaturas de 288,15, 298,15, 308,15, 318,15, 326,15 e 338,15 K, utilizando um banho termostático. Posteriormente, a mistura foi filtrada em membrana de PTFE<sup>®</sup> 0,45 μm e injetada no sistema cromatográfico.

A partir da Equação (14), as constantes termodinâmicas foram calculadas, sendo que a constante de distribuição (K<sub>d</sub>) é definida como a razão entre a quantidade sorvida (mg g<sup>-1</sup>) e a concentração do sobrenadante (mg L<sup>-1</sup>), R representa a constante universal dos gases (8,314 J mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>), ΔH a variação de entalpia e ΔS a variação da

entropia do sistema. A energia livre de Gibbs ( $\Delta G$ ) foi calculada a partir da Equação (15), fixando a temperatura em 298,15 K (NEKOU EI *et al.*, 2015).

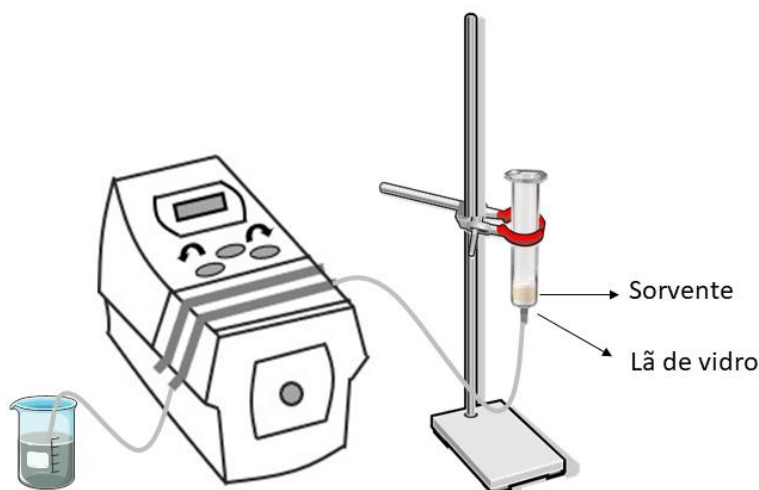
$$\ln_{K_d} = -\frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T}\right) + \frac{\Delta S}{R} \quad (14)$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (15)$$

#### 4.10 PROCEDIMENTO DE EXTRAÇÃO EM FASE SÓLIDA (SPE)

Para realizar o procedimento da SPE (Figura 18), 100,0 mg de polímero foram empacotados em uma seringa de vidro (cartucho) de 20,0 mL utilizando lã de vidro na ponta. O procedimento consistiu ao condicionamento do cartucho com 10,0 mL de H<sub>2</sub>O ultrapura, seguido da percolação da solução aquosa em pH 6,5 na vazão de 15,0 mL min<sup>-1</sup>. O analito foi posteriormente eluído com 3,0 mL de acetonitrila e injetado no sistema cromatográfico.

**Figura 18** – Representação do sistema utilizado para a pré-concentração de BFA utilizando o método de SPE



#### 4.11 CURVA DE RUPTURA/EXAUSTÃO

A curva de ruptura/exaustão tem como objetivo determinar a capacidade de sorção no ponto de ruptura, que é o ponto onde o material deixa de sorver 100% do

analito, e na saturação sob condições dinâmicas. Com base nesses resultados, é possível avaliar o desempenho da coluna no procedimento de SPE.

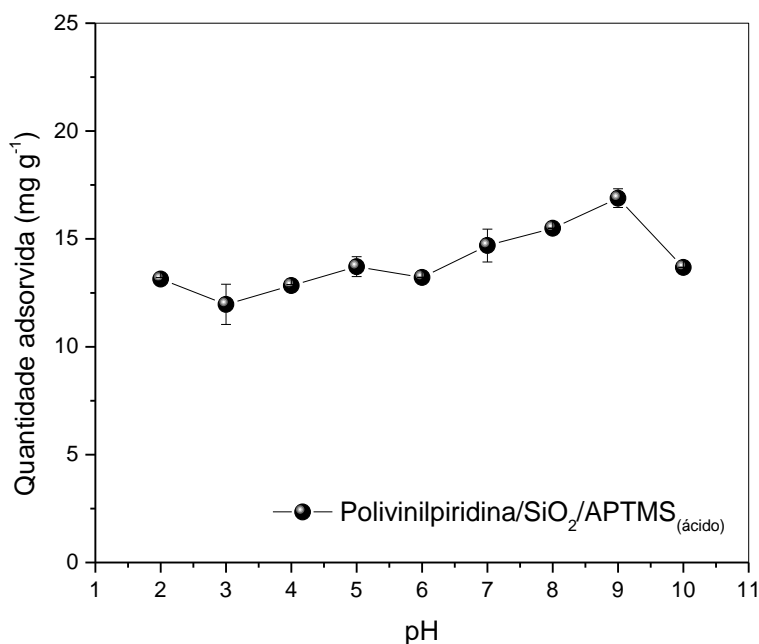
Para a construção da curva, alíquotas de uma solução de  $10,0 \text{ mg L}^{-1}$  de BFA (pH 6,5) foram percoladas por um cartucho contendo  $100,0 \text{ mg}$  de Polivinilpiridina/SiO<sub>2</sub>(4:1) numa vazão contínua de  $15,0 \text{ mL min}^{-1}$  até atingir a saturação. A concentração de BFA em cada alíquota foi determinada por HPLC. A quantidade de BFA sorvida no material nos pontos de ruptura e de exaustão foi calculada de acordo com a Equação 12.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 EFEITO DO PH NA SORÇÃO DE BFA NO POLÍMERO HÍBRIDO POLIVINILPIRIDINA/SiO<sub>2</sub>/APTMS<sub>(ÁCIDO)</sub>

A influência do pH na sorção do BFA no Polivinilpiridina/SiO<sub>2</sub>/APTMS<sub>(ácido)</sub> é mostrada na Figura 19. Este estudo foi realizado com o intuito de observar as mudanças no perfil sortivo do BFA no polímero que contém tanto o monômero orgânico 4-VP quanto o agente silano APTMS em sua estrutura. O efeito do pH na sorção do BFA no Polivinilpiridina/SiO<sub>2</sub>/APTMS<sub>(básico)</sub> também foi avaliado, o qual apresentou um perfil semelhante de sorção ao do Polivinilpiridina/SiO<sub>2</sub>/APTMS<sub>(ácido)</sub> (dado não mostrado).

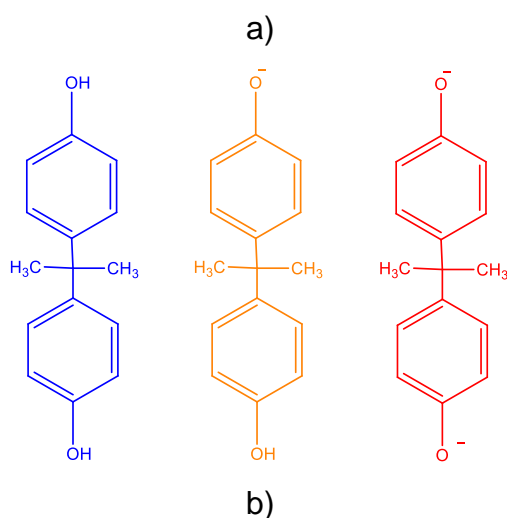
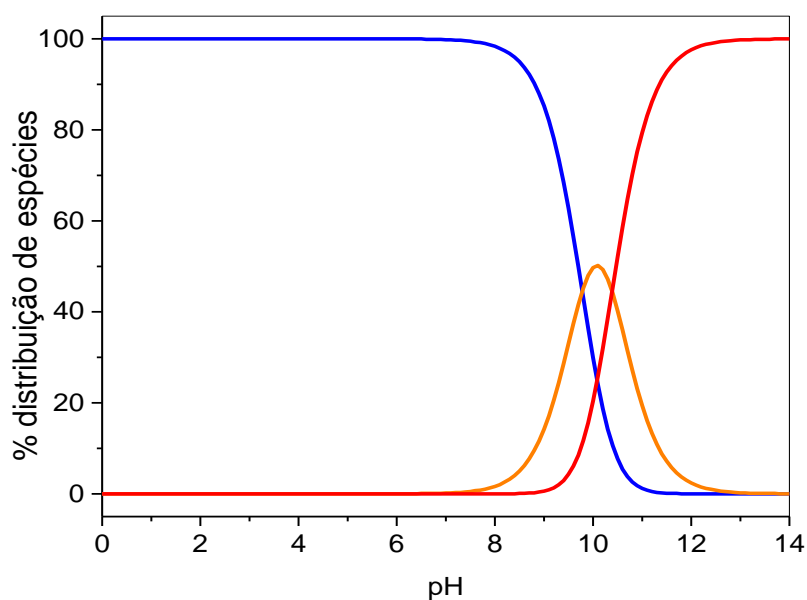
**Figura 19** – Quantidade sorvida (mg g<sup>-1</sup>) de BFA (30,0 mg L<sup>-1</sup>) em 25,0 mg de Polivinilpiridina/SiO<sub>2</sub>/APTMS<sub>(ácido)</sub> em função do pH utilizando tampão BR (0,01 mol L<sup>-1</sup>)



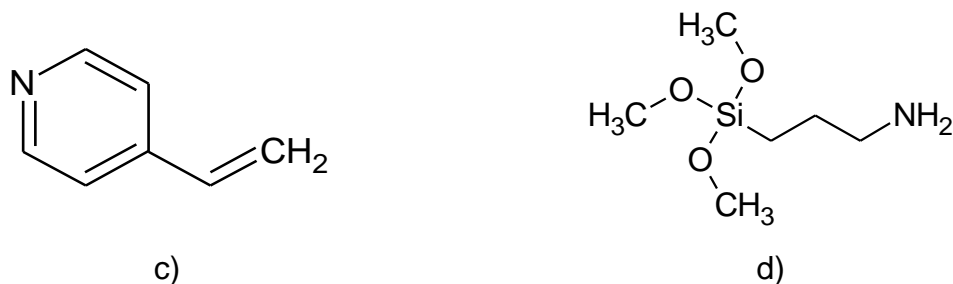
De acordo com os resultados, é possível inferir que a sorção de BFA no polímero híbrido é relativamente constante em relação ao pH. A molécula de BFA está predominantemente na sua forma molecular até próximo de pH 7,0, sendo que a primeira desprotonação ocorre em pH 9,8 e a segunda em pH 10,5 (Figura 20a e 20b). O monômero 4-VP e o agente silano APTMS possuem pKa em 5,6 (LERF, 2000) e

9,0 (BAGWE; HILLIARD; TAN, 2006), respectivamente e suas estruturas estão apresentadas na Figura 21a e 21b. Mediante o exposto, até pH 5, pode-se inferir que a interação do BFA no polímero híbrido ocorre preferencialmente devido às interações  $\pi$ - $\pi$  com o anel do monômero. Entre pH 5,0 e 7,5, ligações de hidrogênio do BFA com o nitrogênio do 4-VP também podem ocorrer (NAVARRO-VILLOSLADA; SAN VICENTE; MORENO-BONDI, 2004). Até pH 7,5, espera-se que a interação do APTMS com o BFA seja pouco pronunciada, pois o agente silano está carregado positivamente e o BFA está em sua forma molecular.

**Figura 20** – a) Espécies de BFA b) Porcentagem da distribuição das espécies da molécula de BFA em relação ao pH (pKa 9,8 e 10,2)



**Figura 21** – a) Estrutura molecular do 4-VP ( $pK_a = 5,6$ ) e b) Estrutura molecular do APTMS ( $pK_a = 9,0$ ).



À medida que se aumenta o pH acima de 7,5, surgem espécies de BFA desprotonadas, podendo, assim, ocorrer interações eletrostáticas com a molécula de APTMS, o que justifica um aumento sutil na sorção de BFA em relação ao meio ácido (FARMANY *et al.*, 2016). Em pH 10, conforme Figuras 20a e 20b, constata-se que as três espécies de BFA estão presentes no meio, todavia, o agente silano APTMS encontra-se desprotonado. Assim sendo, as interações eletrostáticas e por ligações de hidrogênio são desprezíveis, restando apenas as interações  $\pi$ - $\pi$  (JI *et al.*, 2009). Portanto, o pH escolhido para futuros experimentos foi o pH 9,0, no qual o BFA apresentou maior sorção.

## 5.2 INFLUÊNCIA DO CATALISADOR E DAS FRAÇÕES MOLARES ORGÂNICAS E INORGÂNICAS SOBRE AS PROPRIEDADES TEXTURAS DOS POLÍMEROS E PERFIL SORTIVO

Para analisar o efeito dos catalisadores HCl e NaOH e do monômero 4-VP e agente silano APTMS sobre as propriedades texturais dos polímeros (área, volume e diâmetro de poro), estes foram submetidos à análise de sorção de  $N_2$  (Tabela 2). Também foram realizados estudos de sorção agitando 20,0 mL de uma solução de 30,0 mg  $L^{-1}$  de BFA em pH 9,0 (tampão BR 0,01 mol  $L^{-1}$ ) com 25,0 mg de cada material por 180 minutos.

Primeiramente, foi avaliado o efeito da catálise básica e ácida nos dados texturais dos polímeros híbridos Polivinilpiridina/SiO<sub>2</sub>/APTMS<sub>(ácido)</sub> e Polivinilpiridina/SiO<sub>2</sub>/APTMS<sub>(básico)</sub>. O meio reacional catalítico não só desempenha um papel importante no mecanismo, mas também na microestrutura do polímero. Aplicando reações catalisadas por ácido, uma estrutura em rede aberta é formada nos primeiros passos da reação que leva à condensação de pequenos *clusters*. Ao contrário, a reação catalisada por base leva a partículas de sol reticuladas já nas primeiras etapas (KICKELBICK, 2008). Conforme Tabela 2, o polímero

Polivinilpiridina/SiO<sub>2</sub>/APTMS<sub>(ácido)</sub> apresentou valores levemente maiores de área superficial e volume de poro (0,37 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> e 1,69 x 10<sup>-3</sup> cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup>, respectivamente) em relação ao Polivinilpiridina/SiO<sub>2</sub>/APTMS<sub>(básico)</sub> (0,29 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> e 1,09 x 10<sup>-3</sup> cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup>, respectivamente) e menor diâmetro médio de poro (5,64 e 3,08 nm, respectivamente), concordando com dados descritos na literatura (SILVA; AIROLDI, 1997), ainda que essa diferença não tenha sido tão significativa. Ainda, o sorvente Polivinilpiridina/SiO<sub>2</sub>/APTMS<sub>(ácido)</sub> apresentou maior sorção de BFA (19,97 ± 0,15 mg g<sup>-1</sup>) quando comparado ao Polivinilpiridina/SiO<sub>2</sub>/APTMS<sub>(básico)</sub> (16,20 ± 0,82 mg g<sup>-1</sup>). Por esse motivo, a catálise ácida foi escolhida para as próximas sínteses. Cabe salientar que a área superficial dos dois polímeros híbridos é acentuadamente baixa, embora sorvam quantidade apreciável de BFA. Este resultado indica que os dados texturais para estes polímeros não exercem influência na sorção de BFA, mas, sobretudo, os tipos de sítio de interação dos materiais.

Para avaliar o efeito das frações inorgânicas (APTMS) e orgânicas (4-VP), foram sintetizados como polímeros controle o inorgânico SiO<sub>2</sub>/APTMS pelo processo sol-gel e orgânico Polivinilpiridina, pelo processo de polimerização radicalar. O polímero inorgânico (SiO<sub>2</sub>/APTMS), apesar de apresentar área superficial maior (15,46 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>) que a dos os polímeros híbridos, não sorveu o BFA em meio aquoso. Isso pode ser explicado pois, em pH 9,0, cerca de 80% de BFA está na forma molecular e o agente silano APTMS está 50% protonado, como discutido anteriormente, impedindo que ligações de hidrogênio ocorram. Para verificar se a ausência de sorção se deve apenas ao efeito do pH, a sorção de BFA no polímero SiO<sub>2</sub>/APTMS também foi realizada em pH 10, no qual espécies de APTMS na forma molecular estão presentes, favorecendo, portanto, as ligações de hidrogênio. No entanto, constatou-se que a sorção de BFA também não ocorreu em pH 10. Sendo assim, uma possível explicação é que as ligações de hidrogênio do BFA podem ocorrer com as próprias moléculas de H<sub>2</sub>O do meio, enfraquecendo assim as interações BFA-APTMS e até mesmo as possíveis interações BFA-Si-OH (ZHANG, 2014). Outra possibilidade é que o polímero inorgânico apresenta reduzida hidrofiliabilidade por conta da cadeia alifática do APTMS, permitindo maior interação BFA-H<sub>2</sub>O e reduzida interação BFA-APTMS (ARKLES, 2015).

**Tabela 2** – Resultados texturais (área superficial, volume e diâmetro médio de poros) e quantidade de BFA sorvida nos polímeros híbridos Polivinilpiridina/SiO<sub>2</sub>/APTMS (ácido e básico) e Polivinilpiridina/SiO<sub>2</sub> (4:1 e 2:1), inorgânico (SiO<sub>2</sub>/APTMS) e orgânico (Polivinilpiridina).

Polímero	Área superficial (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	Volume de poro x10 <sup>-3</sup> (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	Diâmetro de poro (nm)	Sorção de BFA (mg g <sup>-1</sup> )
<b>Polivinilpiridina/SiO<sub>2</sub>/APTMS</b> <sub>(ácido)</sub>	0,37	1,69	3,08	19,97 ± 0,15
<b>Polivinilpiridina/SiO<sub>2</sub>/APTMS</b> <sub>(básico)</sub>	0,29	1,09	5,64	16,20 ± 0,82
<b>Polivinilpiridina/SiO<sub>2</sub></b> <sub>(4:1)</sub>	132,50	420,00	3,36	21,94 ± 0,08
<b>Polivinilpiridina/SiO<sub>2</sub></b> <sub>(2:1)</sub>	70,36	63,20	3,74	21,07 ± 0,23
<b>SiO<sub>2</sub>/APTMS</b>	15,46	41,32	11,58	0,00
<b>Polivinilpiridina</b>	75,11	140,00	3,36	23,39 ± 0,05

Com relação ao polímero orgânico (Polivinilpiridina) constatou-se maior sorção de BFA (23,39 mg g<sup>-1</sup>) que os polímeros híbridos contendo APTMS, além de apresentar elevada área superficial (75,11 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>). Assim sendo, pode-se inferir que a inserção do agente silano APTMS no polímero híbrido além de não apresentar efeito sinérgico para sorção de BFA, promoveu, sobretudo, um decréscimo acentuado na sorção.

Para reforçar essa hipótese, foram sintetizados mais dois polímeros híbridos na ausência do agente silano APTMS, com diferentes proporções de 4-VP:TEOS (4:1 e 2:1 mol/mol). No primeiro polímero sem APTMS (Polivinilpiridina/SiO<sub>2</sub>(4:1)) a proporção foi de 4:1 e, no segundo polímero (Polivinilpiridina/SiO<sub>2</sub>(2:1)), a proporção foi de 2:1. Além disso, a quantidade de ACN foi reduzida para 20 mL no polímero Polivinilpiridina/SiO<sub>2</sub>(4:1) e 10 mL no polímero Polivinilpiridina/SiO<sub>2</sub>(2:1), devido à diminuição da molaridade dos componentes orgânicos empregados na síntese e para efeito de comparação. A ausência do APTMS da síntese dos polímeros híbridos aumentou significativamente a área superficial em relação ao Polivinilpiridina/SiO<sub>2</sub>/APTMS(ácido), sendo essas de 132,50 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> para o Polivinilpiridina/SiO<sub>2</sub>(4:1) e 70,35 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> para o Polivinilpiridina/SiO<sub>2</sub>(2:1). Estes resultados sugerem que o agente silano tenha obstruído os poros do material (DE OLIVEIRA; SEGATELLI; TARLEY, 2016a). A sorção de BFA foi ligeiramente maior nos dois polímeros (21,94 mg g<sup>-1</sup> para o Polivinilpiridina/SiO<sub>2</sub>(4:1) e 21,07 mg g<sup>-1</sup> para o Polivinilpiridina/SiO<sub>2</sub>(2:1)) em comparação com os polímeros híbridos contendo APTMS, o que reforça a hipótese do menor caráter hidrofílico nos polímeros contendo APTMS. Além do mais, ao comparar o polímero orgânico (Polivinilpiridina) com área superficial de 75,11 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>, inferior à do Polivinilpiridina/SiO<sub>2</sub>(4:1) (132,50 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>), a sorção de BFA foi levemente maior, fato devido à maior % molar de 4-VP no polímero orgânico, conforme será apresentado na Tabela 5 (p. 71).

Em relação à quantidade de solvente, é possível afirmar que o emprego de 20,0 mL de ACN no polímero híbrido Polivinilpiridina/SiO<sub>2</sub>(4:1) provocou aumento substancial na área superficial, sendo esta de 132,50 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>, contra 70,36 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> do Polivinilpiridina/SiO<sub>2</sub>(2:1), devido ao maior volume de poros criado no material em função do maior volume de solvente porogênico. É oportuno mencionar que a sorção de BFA em ambos os polímeros Polivinilpiridina/SiO<sub>2</sub>(4:1) e Polivinilpiridina/SiO<sub>2</sub>(2:1) foi similar, fato associado aos dados texturais, já que a % molar de 4-VP nos polímeros é também similar (Tabela 5, p. 71).

Observando os valores de tamanho médio de poros apresentados na Tabela 2, todos os materiais são considerados mesoporosos, possuindo poros com diâmetros entre 2 e 50 nm, de acordo com a definição da IUPAC (SING, 1985). A distribuição de poros para todos os materiais mostra que 92,7% são mesoporos, enquanto que apenas 7,3% são macroporos.

Com base nos resultados, observa-se claramente o efeito do catalisador na síntese, do agente silano APTMS e da quantidade do solvente porogênico sobre as propriedades texturais e sortivas dos polímeros. Dentre os polímeros sintetizados, os que apresentaram maiores áreas superficiais e maior sorção de BFA foram o orgânico Polivinilpiridina e o híbrido Polivinilpiridina/SiO<sub>2</sub>(4:1). Na seção seguinte serão apresentados resultados de análises morfológicas, espectroscópicas e térmica de todos os materiais com o intuito de obter melhor compreensão das diferenças nos processos de síntese e correlacionar com os dados sortivos.

### **5.3 CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA, ESPECTROSCÓPICA E TÉRMICA DOS POLÍMEROS**

#### **5.3.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)**

A Figura 22 apresenta as imagens de microscopia eletrônica de varredura para todos os materiais sintetizados. Ao comparar as imagens dos polímeros Polivinilpiridina/SiO<sub>2</sub>/APTMS<sub>(ácido)</sub> e Polivinilpiridina/SiO<sub>2</sub>/APTMS<sub>(básico)</sub>, é possível observar certa similaridade na morfologia. No entanto, o polímero sintetizado com o catalisador ácido (Polivinilpiridina/SiO<sub>2</sub>/APTMS<sub>(ácido)</sub>) apresenta, em geral, agregados de partículas isoladas sobre a superfície do sorvente, algumas em escala nanométrica, enquanto o polímero com catalisador básico apresenta partículas mais agregadas e superfície mais lisa. O efeito dos catalisadores é melhor constatado na Tabela 2, conforme já apresentado, em que o polímero híbrido obtido por catálise ácida apresenta maior área e volume de poro (0,37 m<sup>2</sup> cm<sup>-1</sup> e 1,69 cm<sup>3</sup>) e menor diâmetro de poro (3,08 nm) que o obtido por catálise básica (0,29 m<sup>2</sup> cm<sup>-1</sup>, 1,07 cm<sup>3</sup> e 5,64 nm, respectivamente).

Observando as imagens dos polímeros híbridos Polivinilpiridina/SiO<sub>2</sub>(4:1) e Polivinilpiridina/SiO<sub>2</sub>(2:1), que não possuem o APTMS, pode-se notar que ambos os materiais possuem superfícies mais rugosas e partículas menos agregadas que os polímeros híbridos contendo APTMS. Entretanto, observando as imagens com menor ampliação (900x), percebe-se que o Polivinilpiridina/SiO<sub>2</sub>(4:1) possui superfície rugosa

em toda a extensão, ao passo que o Polivinilpiridina/SiO<sub>2</sub>(2:1), apresenta extensão rugosa intercalada com superfícies planas. Nas imagens com maior ampliação (35000x) é observado que o Polivinilpiridina/SiO<sub>2</sub>(2:1) possui partículas mais coesas que o Polivinilpiridina/SiO<sub>2</sub>(4:1). Essa informação corrobora os dados de área superficial, visto que o Polivinilpiridina/SiO<sub>2</sub>(4:1) possui área superficial (132,50 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>) maior que o Polivinilpiridina/SiO<sub>2</sub>(4:1) (70,36 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>).

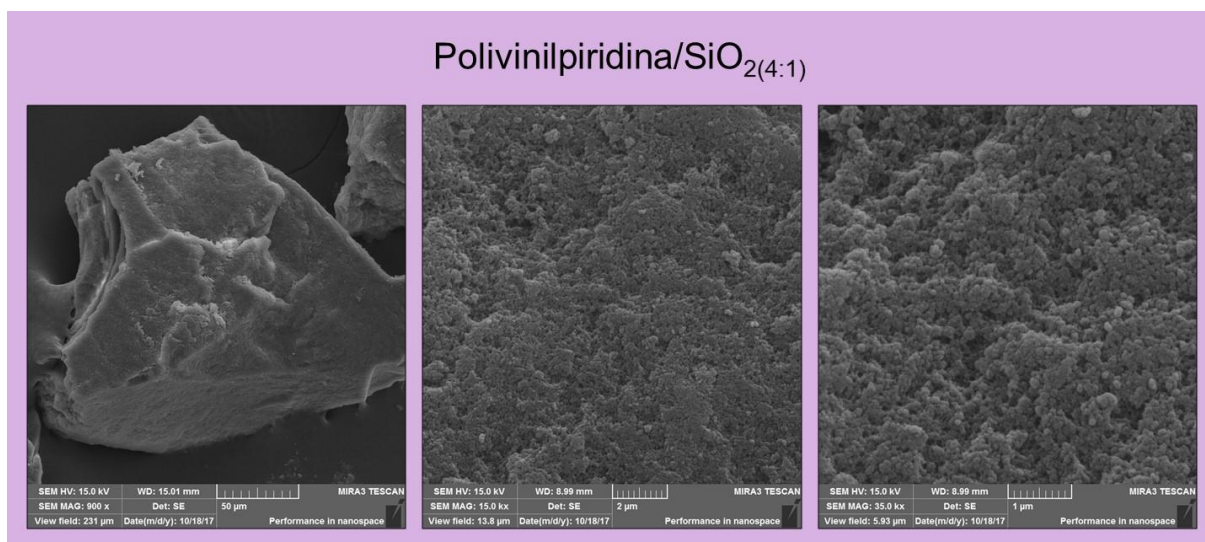
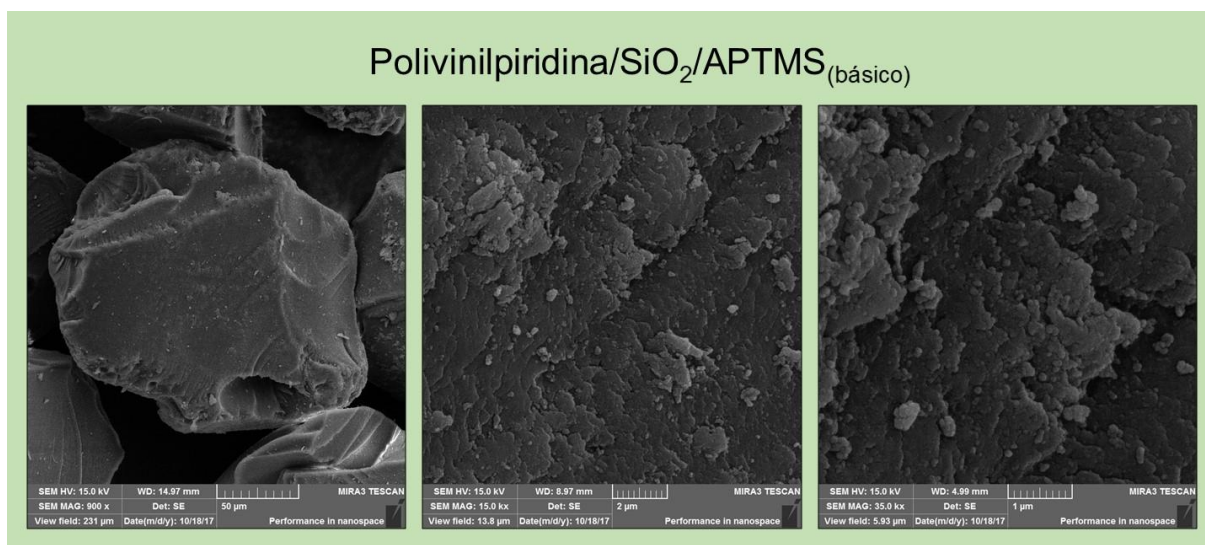
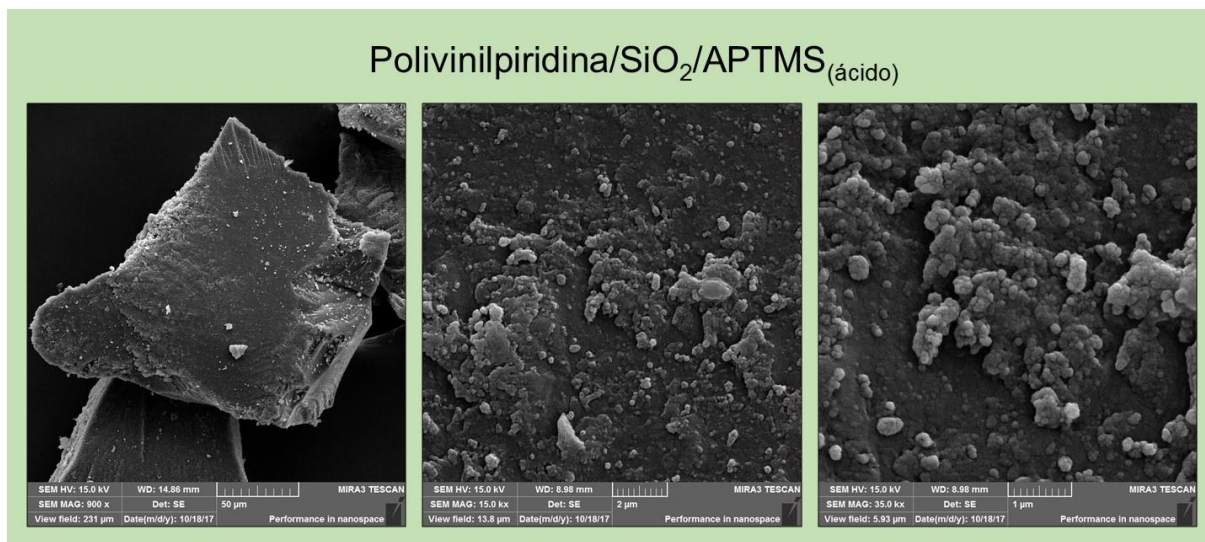
As imagens obtidas para o polímero orgânico Polivinilpiridina são similares às obtidas para o polímero híbrido Polivinilpiridina/SiO<sub>2</sub>(4:1), apresentando superfície rugosa em toda a extensão e partículas pouco coesas, possuindo área superficial de 75,11 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>.

As imagens obtidas para o polímero inorgânico SiO<sub>2</sub>/APTMS mostram superfície com características diferentes, com partículas esféricas bem definidas no interior da partícula e morfologia plana na superfície. Esse perfil morfológico pode estar associado ao uso do catalisador ácido, à presença de ACN na síntese e à reduzida quantidade de H<sub>2</sub>O em relação aos agentes silanos TEOS e APTMS. Sínteses baseadas no processo sol-gel utilizando catálise ácida, ao contrário da catálise básica, que leva à formação de partículas esféricas, fornece géis poliméricos, tendo em vista que a cinética de hidrólise é maior que a cinética de condensação (MILEA; BOGATU, 2011). No entanto, este comportamento não foi observado, muito provavelmente devido à presença de ACN. Segundo ARTAKI *et al.* (1986), as reações de condensação no processo sol-gel são desaceleradas na presença de solventes polares e próticos, como o metanol, levando à formação de partículas menores, devido à maior coalescência, menos compactas e esféricas. Desta forma, a ACN auxilia na formação de partículas maiores, esféricas e menos compactas, pois pouco influencia nas reações de condensação, por meio de interações de hidrogênio com os nucleófilos.

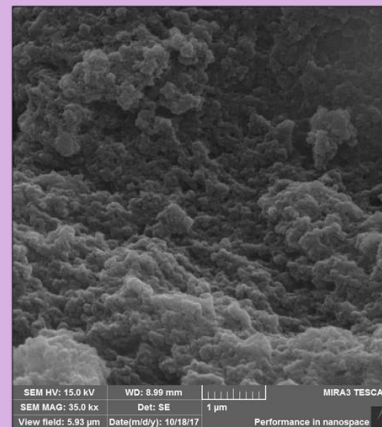
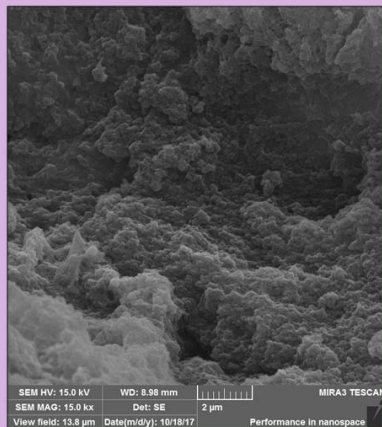
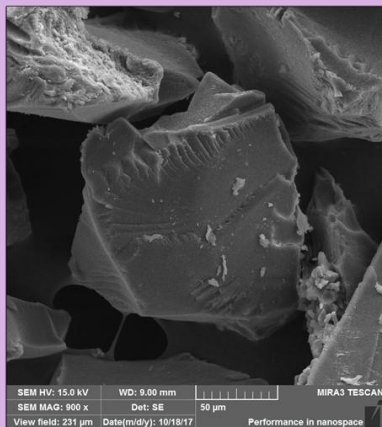
Adicionalmente, a menor quantidade de H<sub>2</sub>O em relação aos silanos TEOS e APTMS leva à formação de reações de hidrólise incompletas, devido à reduzida quantidade de oligômeros, e baixo rendimento na formação da matriz polimérica (SiO<sub>2</sub>) e menor quantidade de ligações cruzadas (MILEA; BOGATU, 2011). O resultado é a formação de partículas ao invés de um filme polimérico. Observa-se ainda, sobre a imagem de MEV do polímero inorgânico SiO<sub>2</sub>/APTMS, que as partículas esféricas estão concentradas no interior das partículas, ao passo que a superfície é considerada plana e pouco rugosa. Neste caso, pode-se inferir que as

partículas esféricas foram formadas pelas reações de hidrólise e condensação do TEOS, enquanto as moléculas de APTMS reagiram posteriormente em solução devido ao maior efeito estérico, o que justifica a maior hidrofiliabilidade do material (MILEA; BOGATU, 2011).

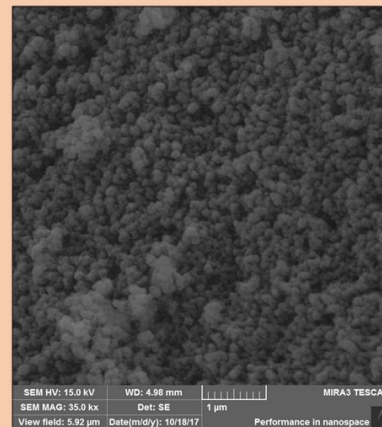
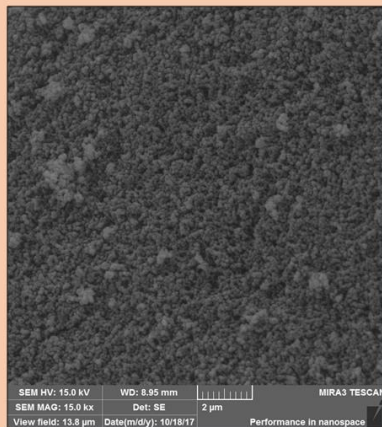
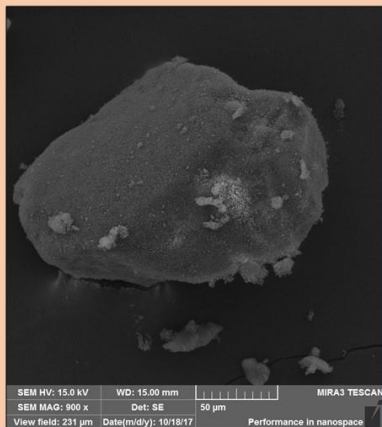
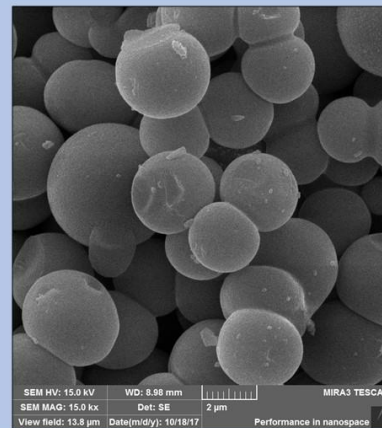
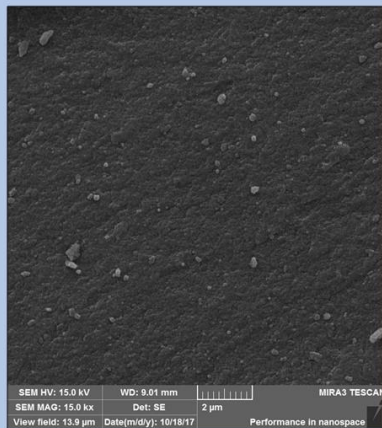
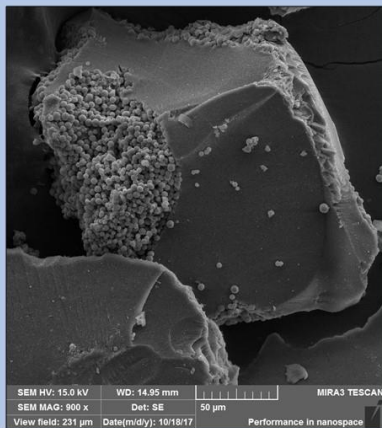
**Figura 22** – Imagens de microscopia eletrônica de varredura nas ampliações de 900x, 15000x e 35000x, respectivamente, dos polímeros Polivinilpiridina/SiO<sub>2</sub>/APTMS(ácido), Polivinilpiridina/SiO<sub>2</sub>/APTMS(básico), Polivinilpiridina/SiO<sub>2</sub>(4:1), Polivinilpiridina/SiO<sub>2</sub>(2:1), Polivinilpiridina e SiO<sub>2</sub>/APTMS.



(Continuação)

Polivinilpiridina/SiO<sub>2</sub>(2:1)

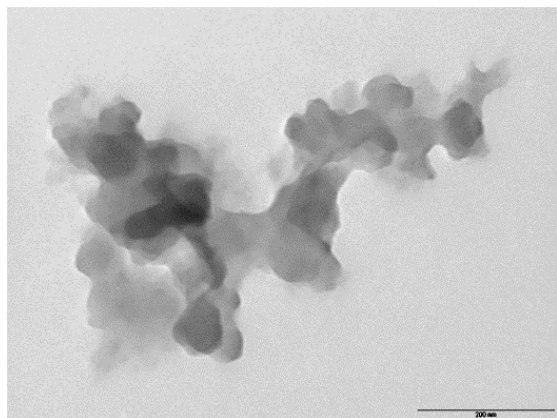
## Polivinilpiridina

SiO<sub>2</sub>/APTMS

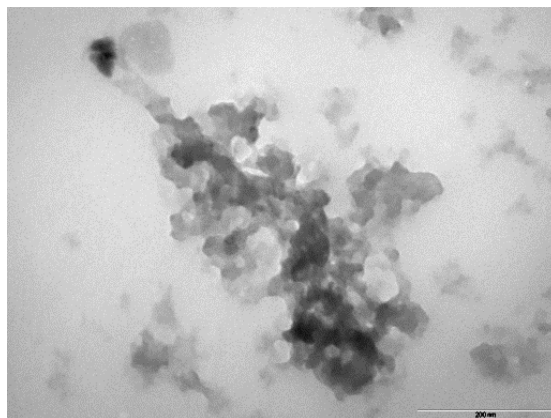
### 5.3.2 Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

As imagens de MET foram obtidas a fim de avaliar a distribuição das frações orgânicas e inorgânicas nos polímeros e estão dispostas na Figura 23. É possível observar que os polímeros híbridos não possuem estrutura de *core-shell*, pois apresentam estrutura interpenetrante entre as fases orgânicas e inorgânicas com característica de monolitos com elevada aderência. Essas características são de grande importância para o emprego desses materiais como sorventes em colunas de SPE, visto que não há partículas isoladas e possuem estrutura uniforme (DE OLIVEIRA; SEGATELLI; TARLEY, 2016b).

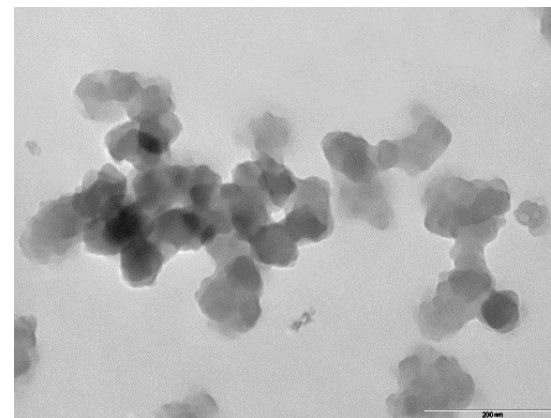
**Figura 23** – Imagens de microscopia eletrônica de transmissão com ampliação de 97000x para os materiais Polivinilpiridina/SiO<sub>2</sub>/APTMS(ácido), Polivinilpiridina/SiO<sub>2</sub>/APTMS(básico), Polivinilpiridina/SiO<sub>2</sub>(4:1), Polivinilpiridina/SiO<sub>2</sub>(2:1), Polivinilpiridina e SiO<sub>2</sub>/APTMS



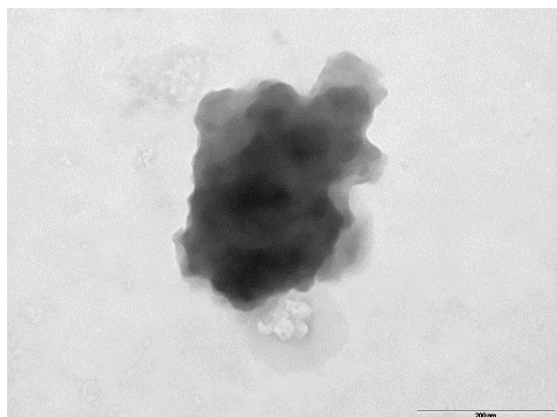
Polivinilpiridina/SiO<sub>2</sub>/APTMS(ácido)



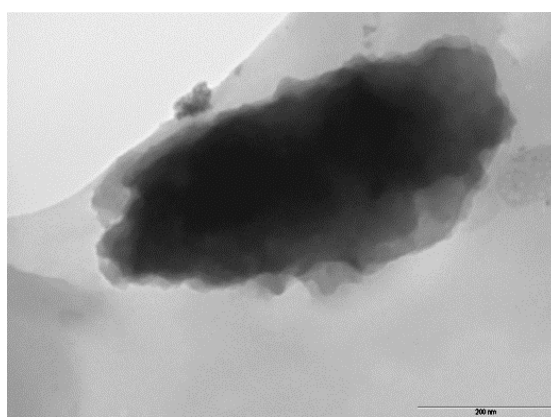
Polivinilpiridina/SiO<sub>2</sub>(4:1)



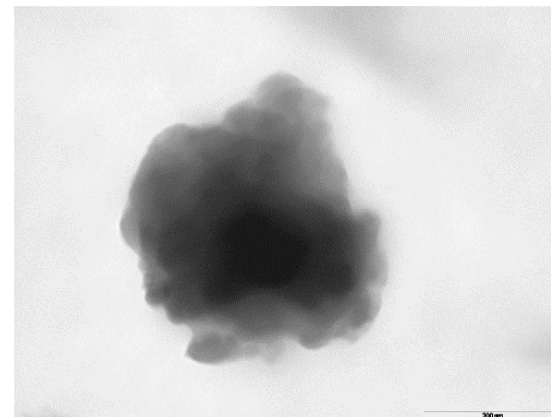
Polivinilpiridina



Polivinilpiridina/SiO<sub>2</sub>/APTMS(básico)



Polivinilpiridina/SiO<sub>2</sub>(2:1)



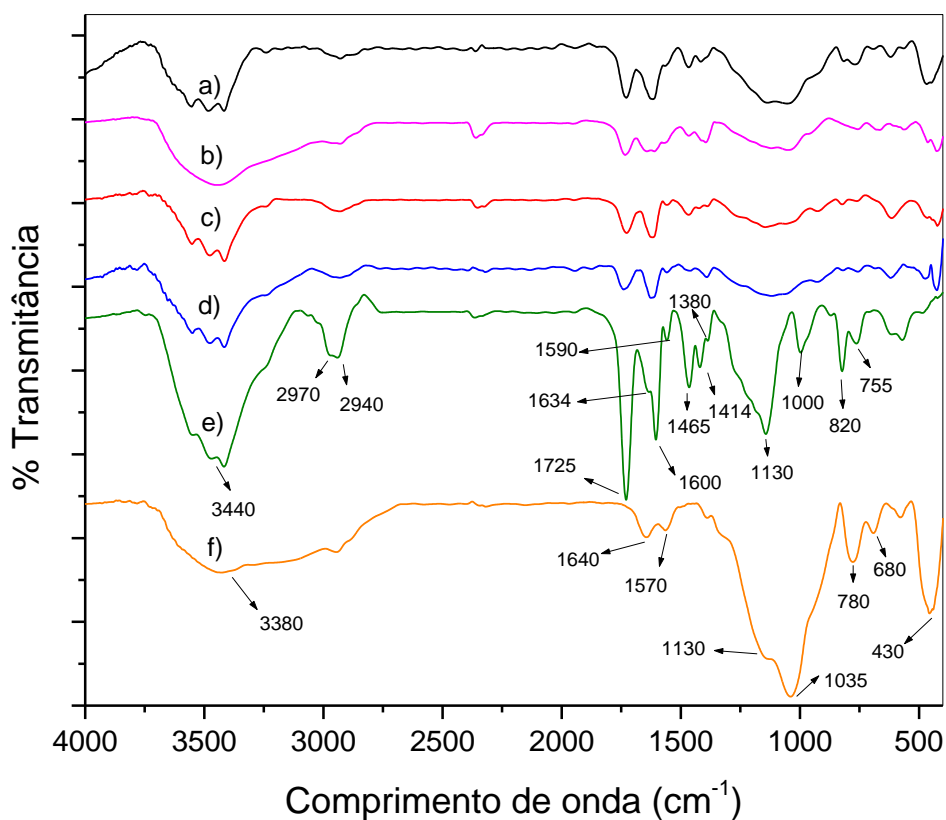
SiO<sub>2</sub>/APTMS

### 5.3.3 Infravermelho (FTIR)

Nos espectros de FT-IR apresentados na Figura 24, referente aos polímeros Polivinilpiridina/SiO<sub>2</sub>/APTMS<sub>(ácido)</sub>, Polivinilpiridina/SiO<sub>2</sub>/APTMS<sub>(básico)</sub>, Polivinilpiridina/SiO<sub>2</sub>(4:1), Polivinilpiridina/SiO<sub>2</sub>(2:1), Polivinilpiridina e SiO<sub>2</sub>/APTMS podem ser observadas características comuns a todos os materiais, como uma banda larga em 3440 cm<sup>-1</sup> que pode ser atribuída ao estiramento OH de água sorvida (EL NAHHAL *et al.*, 2000). As bandas de baixa intensidade em 2970 e 2940 cm<sup>-1</sup> são referentes ao estiramento simétrico e assimétrico de carbono sp<sup>3</sup> das ligações C-H da cadeia polimérica, apresentando seus *overtones* em 1465 e 1414 cm<sup>-1</sup>. Exceto para o polímero inorgânico, em 1725 cm<sup>-1</sup> pode-se observar uma banda atribuída ao estiramento de C=O, proveniente do agente de ligação cruzada (TRIM) e, para os polímeros híbridos, do agente de acoplamento (KH-570) (TARLEY *et al.*, 2012, 2017). O estiramento das ligações C=N e C=C no anel da 4-VP ocorrem em 1600 e 1590 cm<sup>-1</sup>, respectivamente. Em 1634 cm<sup>-1</sup> está representado o estiramento das bandas C=C que não reagiram e ainda estão presentes nos materiais, ou deformação do OH da água (GROCHOWICZ, 2014). A banda em 1380 cm<sup>-1</sup> pode ser atribuída a deformação angular fora do plano das metilas (*umbrella*), presentes no TRIM.

Em 1130 e 1000 cm<sup>-1</sup> são observadas bandas características referentes às ligações O-C(O)-C do TRIM (LÜ; AN; XIE, 2013). Essas bandas não aparecem para os polímeros híbridos, pois a banda larga entre 1130 e 1035 cm<sup>-1</sup>, característica do estiramento das ligações Si-O-Si e Si-O-H se sobrepõem, aparecendo também para o polímero inorgânico SiO<sub>2</sub>/APTMS. No polímero orgânico, as bandas em 820 e 755 cm<sup>-1</sup> são referentes à deformação axial das ligações C-H das cadeias R<sub>2</sub>C=CHR e da deformação angular de etilas do tipo “*rocking*”. No polímero inorgânico SiO<sub>2</sub>/APTMS, a banda em 3380 cm<sup>-1</sup> está relacionada ao estiramento N-H de aminas (AMARAL; GRANJA; BARBOSA, 2005) e em 1640 e 1570 cm<sup>-1</sup> a deformação angular simétrica e assimétrica do NH<sub>2</sub> ou deformação angular do H<sub>2</sub>O (SILVA; LUCHO; PISSETTI, 2018). As bandas entre 780 e 430 cm<sup>-1</sup> podem ser atribuídas aos dobramentos da ligação Si-C e Si-O, indicando a formação da matriz polimérica inorgânica nos polímeros (DINIZ; SEGATELLI; TARLEY, 2013; LÜ; AN; XIE, 2013).

**Figura 24** – FT-IR dos materiais poliméricos a) Polivinilpiridina/SiO<sub>2</sub>/APTMS(ácido), b) Polivinilpiridina/SiO<sub>2</sub>/APTMS(básico), c) Polivinilpiridina/SiO<sub>2</sub>(4:1), d) Polivinilpiridina/SiO<sub>2</sub>(2:1), e) Polivinilpiridina e f) SiO<sub>2</sub>/APTMS.



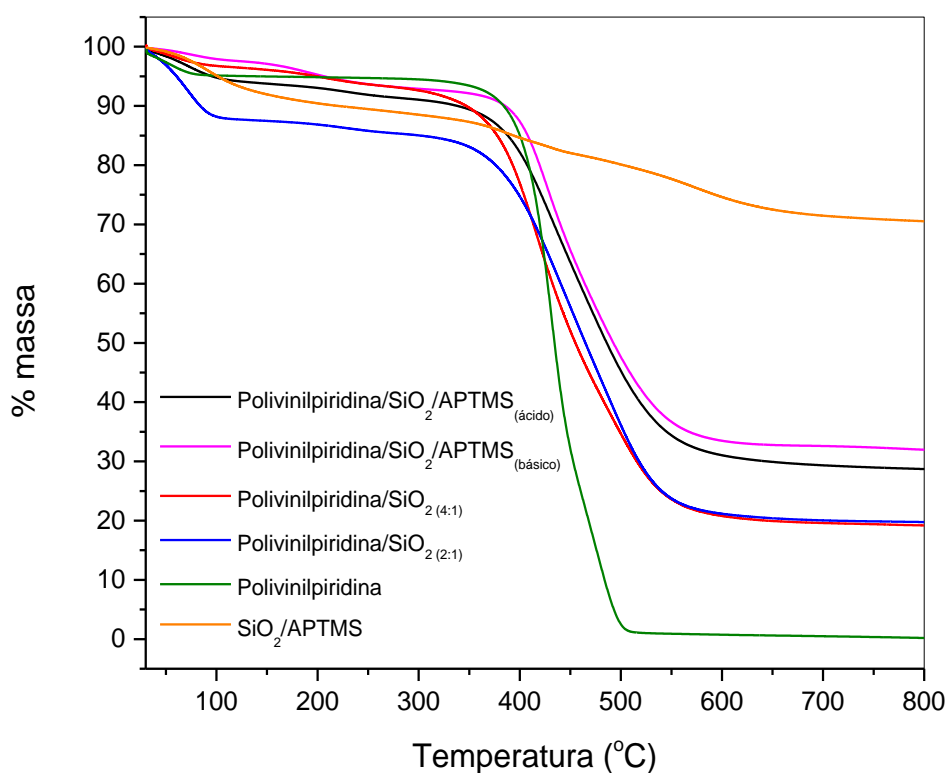
#### 5.3.4 Análise termogravimétrica (TGA)

Os perfis termogravimétricos apresentados em % de massa em função da temperatura (TGA) e as curvas termogravimétricas derivadas (DTG) dos polímeros Polivinilpiridina/SiO<sub>2</sub>/APTMS(ácido), Polivinilpiridina/SiO<sub>2</sub>/APTMS(básico), Polivinilpiridina/SiO<sub>2</sub>(4:1), Polivinilpiridina/SiO<sub>2</sub>(2:1), Polivinilpiridina e SiO<sub>2</sub>/APTMS estão apresentados nas Figura 25a e 25b, respectivamente.

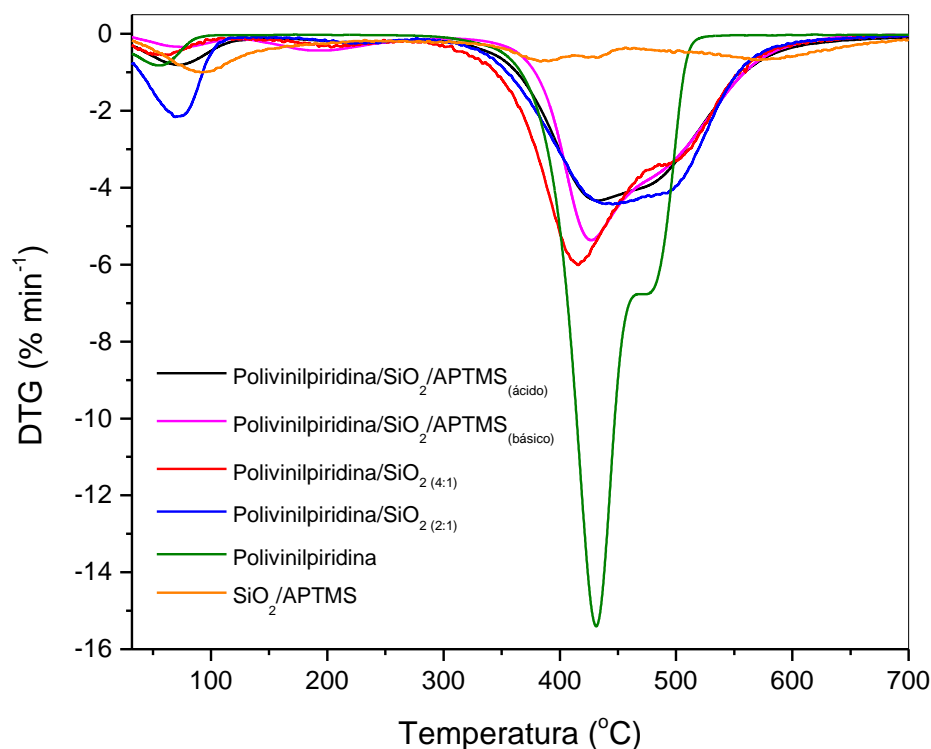
Nas análises termogravimétricas (TGA) apresentadas na Figura 25a é possível observar que o rendimento cerâmico obtido para os polímeros Polivinilpiridina/SiO<sub>2</sub>/APTMS(ácido) e Polivinilpiridina/SiO<sub>2</sub>/APTMS(básico) foi de 29% e 32%, respectivamente. Para o Polivinilpiridina/SiO<sub>2</sub>(4:1) e Polivinilpiridina/SiO<sub>2</sub>(2:1) o valor obtido foi de 19% para ambos e, para o SiO<sub>2</sub>/APTMS, foi de 71%. Como esperado, os materiais híbridos apresentaram rendimento cerâmico intermediário ao polímero inorgânico (SiO<sub>2</sub>/APTMS), que possui maior rendimento cerâmico (71,0%), e orgânico (Polivinilpiridina), que não apresentou nenhum resíduo. Os polímeros híbridos Polivinilpiridina/SiO<sub>2</sub>/APTMS(ácido) e Polivinilpiridina/SiO<sub>2</sub>/APTMS(básico), por

possuírem maior fração inorgânica devido à presença de APTMS, apresentaram maior rendimento cerâmico que os polímeros Polivinilpiridina/SiO<sub>2</sub>(4:1) e Polivinilpiridina/SiO<sub>2</sub>(2:1), os quais apresentaram rendimento cerâmico semelhante. É oportuno mencionar que o Polivinilpiridina/SiO<sub>2</sub>/APTMS(ácido) possui rendimento cerâmico sutilmente menor que o Polivinilpiridina/SiO<sub>2</sub>/APTMS(básico), o que pode ser explicado devido ao uso da catálise ácida, na qual a reação de hidrólise é mais rápida que a reação de condensação, desfavorecendo o rendimento reacional (MILEA; BOGATU, 2011).

**Figura 25** – a) Análise termogravimétrica (TGA) e b) Derivada da análise termogravimétrica (DTG) dos polímeros



a)



b

Os materiais apresentaram estabilidade térmica em torno de 300°C, onde ocorre a temperatura *onset* da decomposição das cadeias poliméricas, conforme mostrado na Tabela 3.

**Tabela 3** – Temperatura *onset* de decomposição dos materiais poliméricos e seus respectivos percentuais de rendimento cerâmico.

Polímero	T. <i>onset</i> (°C)	Rendimento cerâmico (%)
Polivinilpiridina/SiO <sub>2</sub> /APTMS(ácido)	314	29,0
Polivinilpiridina/SiO <sub>2</sub> /APTMS(básico)	332	32,0
Polivinilpiridina/SiO <sub>2</sub> (4:1)	305	19,0
Polivinilpiridina/SiO <sub>2</sub> (2:1)	320	19,0
SiO <sub>2</sub> /APTMS	320	71,0
Polivinilpiridina	370	-

O gráfico das curvas termogravimétricas derivadas (DTG) está apresentado na Figura 25b. O primeiro evento que ocorre em todos os materiais numa faixa de temperatura de 50 a 95 °C é referente à água fisicamente sorvida nos materiais, representando perdas de massa entre 2,4 e 12,0%. Para os polímeros híbridos, entre 200 e 230°C ocorreu um evento com perda de massa de aproximadamente 5%,

possivelmente devido à desidratação do KH-570, visto que esse evento não é observado nos polímeros Polivinilpiridina e SiO<sub>2</sub>/APTMS. Exceto para o SiO<sub>2</sub>/APTMS, os polímeros apresentaram perfis semelhantes de degradação da cadeia polimérica, apresentando dois eventos próximos. O primeiro ocorreu em temperatura máxima de 432°C para o Polivinilpiridina/SiO<sub>2</sub>/APTMS<sub>(ácido)</sub>, 426°C para o Polivinilpiridina/SiO<sub>2</sub>/APTMS<sub>(básico)</sub>, 415°C para o Polivinilpiridina/SiO<sub>2</sub>(4:1), 445°C para o Polivinilpiridina/SiO<sub>2</sub>(2:1) e 430°C para o Polivinilpiridina, com perdas de massa de 32, 31, 47, 35, e 72%, respectivamente. O segundo evento ocorreu logo em seguida em um evento sobreposto, com temperaturas máximas de 474°C para o Polivinilpiridina/SiO<sub>2</sub>/APTMS<sub>(ácido)</sub>, 486°C para o Polivinilpiridina/SiO<sub>2</sub>/APTMS<sub>(básico)</sub>, 496°C para o Polivinilpiridina/SiO<sub>2</sub>(4:1), 492°C para o Polivinilpiridina/SiO<sub>2</sub>(2:1) e 478°C para o Polivinilpiridina, com perdas de massa de 30, 29, 23, 28, e 20%, respectivamente. Esses dois eventos estão relacionados à degradação da cadeia polimérica 4-VP/TRIM (GROCHOWICZ, 2014; WANG; SHEN; ZHENG, 2000). O polímero SiO<sub>2</sub>/APTMS apresentou dois eventos de degradação em 385°C e 432°C com pequenas perdas de 5,0% e 3,8%, respectivamente, devido à quebra das ligações Si-C e redistribuição das ligações Si-O. Em 573°C, ocorre um terceiro evento com perda de massa de 8,7% referente à desidratação dos grupos silanóis residuais (TARLEY *et al.*, 2017).

### 5.3.5 Análise elementar (CHN)

A análise elementar foi realizada com o objetivo de avaliar a conversão do monômero 4-VP nos polímeros Polivinilpiridina, Polivinilpiridina/SiO<sub>2</sub>(4:1) e Polivinilpiridina/SiO<sub>2</sub>(2:1) por meio de cálculos estequiométricos utilizando as informações obtidas sobre a porcentagem dos elementos carbono (C), hidrogênio (H) e nitrogênio (N) na composição de cada polímero, como mostra a Tabela 4. Não foram feitas análises de CHN para os polímeros Polivinilpiridina/SiO<sub>2</sub>/APTMS<sub>(ácido)</sub> e Polivinilpiridina/SiO<sub>2</sub>/APTMS<sub>(básico)</sub> devido à presença do monômero APTMS, impossibilitando os cálculos estequiométricos.

**Tabela 4** – Porcentagem dos elementos carbono, hidrogênio e nitrogênio em cada material polimérico de acordo com a análise elementar.

	<b>Polivinilpiridina</b>	<b>Polivinilpiridina/SiO<sub>2</sub>(4:1)</b>	<b>Polivinilpiridina/SiO<sub>2</sub>(2:1)</b>
<b>C%</b>	67,42 ± 0,19	52,70 ± 0,23	49,22 ± 0,08
<b>H%</b>	7,30 ± 0,06	6,49 ± 0,07	6,24 ± 0,10
<b>N%</b>	6,08 ± 0,25	3,65 ± 0,03	2,92 ± 0,04

A porcentagem molar de cada monômero convertido nos polímeros foi calculada de acordo com a estequiometria. Os cálculos estão apresentados em seguida e os valores obtidos estão apresentados na Tabela 5.

*Cálculos estequiométricos para o Polivinilpiridina:*

Para a síntese do Polivinilpiridina foram adicionados no total 55 mmol de reagentes, sendo que a % inicial de 4-VP equivale a 72,73%.

Para o cálculo da quantidade em mmol de 4-VP no polímero, primeiramente foi calculada a quantidade de  $N_{total}$  em mmol considerando 1g de polímero (Equação 16) e, utilizando a Equação 17, a quantidade de 4-VP final em mmol foi encontrada:

$$N_{total} = 1 \text{ g(pol)} \times \frac{6,08\%}{100\%} \times \frac{1 \text{ mol N}}{14 \text{ g}} = 4,34 \text{ mmol} \quad (16)$$

$$4VP = 4,34 \text{ mmol } N_{total} \times \frac{1 \text{ mol 4VP}}{1 \text{ mol N}} = 4,34 \text{ mmol} \quad (17)$$

De modo similar, foi calculada a quantidade de  $C_{total}$  em mmol considerando 1g de polímero (Equação 18), a quantidade de C referente à 4-VP ( $C_{4VP}$ ) (Equação 19) e, por diferença (Equação 20), foi encontrada a quantidade de C referente ao TRIM ( $C_{TRIM}$ ):

$$C_{total} = 1 \text{ g(pol)} \times \frac{67,42\%}{100\%} \times \frac{1 \text{ mol C}}{12 \text{ g}} = 56,12 \text{ mmol} \quad (18)$$

$$C_{4VP} = 4,34 \text{ mmol 4VP} \times \frac{7 \text{ mol C}}{1 \text{ mol 4VP}} = 30,38 \text{ mmol} \quad (19)$$

$$C_{TRIM} = 56,12 \text{ mmol} - 30,38 \text{ mmol} = 25,80 \text{ mmol} \quad (20)$$

Utilizando a informação da quantidade de C presente no TRIM, foi calculada a quantidade de TRIM em mmol pela da Equação 21:

$$TRIM = 25,80 \text{ mmol C} \times \frac{1 \text{ mol TRIM}}{18 \text{ mols C}} = 1,43 \text{ mmol} \quad (21)$$

Foi calculada a % de conversão de cada reagente final utilizando as Equações 22 e 23:

$$\% 4VP = \frac{4,34 \text{ mmol}}{4,34 \text{ mmol } 4VP + 1,43 \text{ mmol TRIM}} \times 100\% = 75,22\% \quad (22)$$

$$\% TRIM = \frac{1,43 \text{ mmol}}{4,34 \text{ mmol } 4VP + 1,43 \text{ mmol TRIM}} \times 100\% = 24,78\% \quad (23)$$

#### *Cálculos estequiométricos para o Polivinilpiridina/SiO<sub>2</sub>(4:1):*

Para a síntese do Polivinilpiridina/SiO<sub>2</sub>(4:1) foram adicionados no total 85 mmol de reagentes (4-VP + TEOS + TRIM + KH-570), sendo que a % inicial de 4-VP equivale a 47,06%.

A quantidade de N total e de 4-VP foi calculada de maneira similar ao Polivinilpiridina (Equações 16 e 17), assim como o C<sub>total</sub> e o C<sub>4VP</sub> (Equações 18 e 19). Por diferença, utilizando a Equação 20, foi encontrado que a quantidade de C proveniente dos demais reagentes é de 25,65 mmol.

De acordo com a relação apresentada no quadro 1 e utilizando a Equação 24, tem-se que a quantidade molar total dos demais reagentes é de 2,14 mmols:

#### **Quadro 1** – Relação da quantidade molar de C presente em 1 mol de reagente

<b>Quantidade molar de cada reagente</b>	<b>Quantidade de C equivalente</b>
1 mmol TEOS	8 mmols C
1 mmol TRIM	18 mmols C
1 mmol KH-570-	10 mmols C

$$\text{Equação 24} \quad \text{Demais reagentes} = 25 \text{ mmol C} \times \frac{3 \text{ mmol}}{36 \text{ mmol C}} = 2,14 \text{ mmols}$$

Foi calculada a % de conversão de 4-VP final utilizando a Equação 22 e adaptando os valores:

$$\% 4VP = \frac{2,61 \text{ mmol } 4VP}{2,61 \text{ mmol } 4VP + 2,14 \text{ mmol (demais reagentes)}} \times 100\% = 54,98\%$$

Os cálculos para o Polivinilpiridina/SiO<sub>2</sub>(2:1) foram realizados de modo semelhante aos do Polivinilpiridina/SiO<sub>2</sub>(4:1).

**Tabela 5** – Porcentagem molar de monômero 4-VP antes da síntese (teórico) e após a síntese (calculada)

	% molar 4-VP teórico	% molar 4-VP calculada
<b>Polivinilpiridina</b>	72,73	75,22
<b>Polivinilpiridina/SiO<sub>2</sub>(4:1)</b>	47,06	54,98
<b>Polivinilpiridina/SiO<sub>2</sub>(2:1)</b>	30,77	48,55

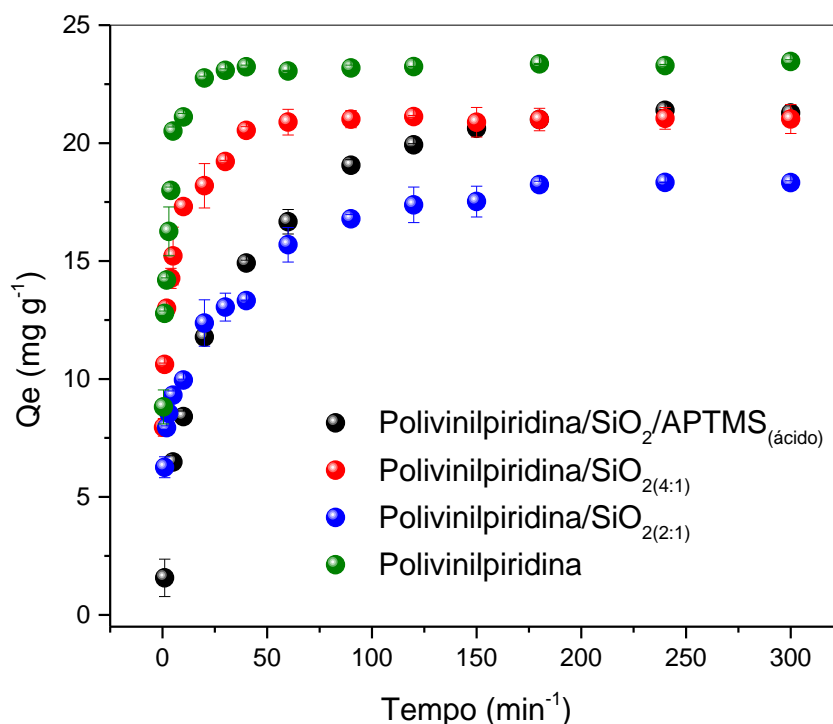
A % molar teórica e calculada de 4-VP no Polivinilpiridina foram bem próximas, significando que a proporção monômero:reticulante utilizada foi suficiente, não gerando excesso de nenhum em relação ao outro. Já para os polímeros Polivinilpiridina/SiO<sub>2</sub>(4:1) e Polivinilpiridina/SiO<sub>2</sub>(2:1), houve conversão do monômero em polímero cerca de 17% e 58% maior do que esperado, respectivamente, significando que esses polímeros possuíram um menor grau de reticulação em relação ao TRIM, principalmente o Polivinilpiridina/SiO<sub>2</sub>(2:1). Ademais, o Polivinilpiridina possui % maior de 4-VP em relação aos polímeros híbridos, levando-o a sorver mais BFA, como mostrado inicialmente nos dados apresentados na Tabela 2.

#### 5.4 CINÉTICA DE SORÇÃO

Os perfis cinéticos para o Polivinilpiridina/SiO<sub>2</sub>/APTMS(ácido), Polivinilpiridina/SiO<sub>2</sub>(4:1), Polivinilpiridina/SiO<sub>2</sub>(2:1) e Polivinilpiridina estão apresentados na Figura 26. É possível observar que o Polivinilpiridina apresenta menor tempo de equilíbrio (30 minutos) devido à maior % de 4-VP (75,22%) em sua matriz polimérica, o que fornece maior quantidade de sítios disponíveis, e também devido à sua elevada área superficial (75,11 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>). Por sua vez, o Polivinilpiridina/SiO<sub>2</sub>(4:1), apesar de apresentar menor % molar de 4-VP (54,98%) em relação ao Polivinilpiridina, apresenta maior área superficial (132,50 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>), possibilitando maior área de contato do analito com o material, resultando, portanto, em um tempo de equilíbrio

relativamente baixo (40 minutos). Os polímeros Polivinilpiridina/SiO<sub>2</sub>/APTMS(ácido) e Polivinilpiridina/SiO<sub>2</sub>(2:1) atingiram o equilíbrio em 180 minutos. Apesar de o Polivinilpiridina/SiO<sub>2</sub>(2:1), possuir % molar de 4-VP (48,55%) próxima ao do Polivinilpiridina/SiO<sub>2</sub>(4:1), ele possui área superficial menor (70,36 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>), dificultando o acesso aos sítios de sorção e, conseqüentemente, levando um tempo maior para atingir o equilíbrio. Em relação ao Polivinilpiridina/SiO<sub>2</sub>/APTMS(ácido), embora possua mais grupos básicos que o Polivinilpiridina/SiO<sub>2</sub>(2:1), conforme será apresentado na Tabela 8, o maior tempo necessário para atingir o equilíbrio é devido a sua área superficial muito baixa (0,37 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>).

**Figura 26** – Estudo da influência do tempo de contato do BFA com os polímeros Polivinilpiridina/SiO<sub>2</sub>/APTMS(ácido), Polivinilpiridina/SiO<sub>2</sub>(4:1), Polivinilpiridina/SiO<sub>2</sub>(2:1) e Polivinilpiridina



A fim de elucidar os mecanismos do processo sorçivo, foram aplicados modelos não-lineares de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem, e modelos lineares de Elovich e Difusão intrapartícula e seus respectivos parâmetros estão apresentados na Tabela 6. No Anexo 8.1 estão reunidos os gráficos com ajustes dos modelos aos dados experimentais.

Considerando os valores de coeficiente de determinação ( $R^2$ ) e o  $Q_e$  calculado próximo ao  $Q_e$  experimental, é possível observar que a partir dos dados de sorção para o polímero Polivinilpiridina/SiO<sub>2</sub>/APTMS(ácido), ambos os modelos não lineares de

pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem se ajustaram aos dados experimentais. O modelo de pseudo-primeira ordem admite a taxa de sorção do analito proporcional ao número de sítios desocupados, e que estes possuem energias iguais. O modelo de pseudo-segunda ordem presume a existência de sítios com energias diferentes, e que a velocidade de sorção é proporcional ao quadrado do número de sítios desocupados. Portanto, o modelo de pseudo-primeira ordem se ajusta melhor aos tempos iniciais devido à maior quantidade de sítios sortivos disponíveis no material, e o modelo de pseudo-segunda ordem se ajusta melhor aos tempos próximos ao equilíbrio, no qual a sorção ocorre tanto nos sítios mais acessíveis quanto em sítios menos acessíveis, onde a sorção é mais lenta. Nos demais polímeros, o modelo de pseudo-segunda ordem obteve melhor ajuste aos dados experimentais que o modelo de pseudo-primeira ordem. O modelo de Elovich também apresentou bom ajuste para todos os polímeros, confirmando a existência de sítios ativos com energias heterogêneas (CELA-PÉREZ *et al.*, 2011; PLAZINSKI; RUDZINSKI; PLAZINSKA, 2009).

Para todos os materiais, no gráfico de  $Q_t$  por  $t^{1/2}$  obtido pela aplicação do modelo de difusão intrapartícula foi possível observar três inclinações, indicando que ocorreram três etapas no transporte de massa. A primeira inclinação refere-se à difusão do analito da solução para a superfície externa do material sorvente. A segunda inclinação é conhecida como difusão intrapartícula, na qual ocorre a sorção gradual do analito no interior do material. A terceira inclinação indica a etapa na qual o equilíbrio de sorção é atingido (não apresentado na Tabela 6). O intercepto da primeira reta é representado pela constante de difusão intrapartícula ( $C$ ), a qual é proporcional à espessura da camada limite ( $\text{mg g}^{-1}$ ). Quando  $C$  apresenta valores positivos e não passa pela origem, significa que o processo de difusão intrapartícula não é o único responsável pelo processo de sorção; com a sorção também ocorrendo na superfície. Em polímeros com área superficial elevada, incluindo o Polivinilpiridina/SiO<sub>2</sub>(4:1), Polivinilpiridina/SiO<sub>2</sub>(2:1) e Polivinilpiridina, o valor de  $C$  é positivo (5,74, 6,00 e 5,05  $\text{mg g}^{-1}$ , respectivamente), com tempos de equilíbrio menores para polímeros com mais sítios disponíveis. Por outro lado, no polímero Polivinilpiridina/SiO<sub>2</sub>/APTMS(ácido) o valor de  $C$  é negativo e muito próximo a zero, significando que não há sorção na superfície do material, somente nos poros, visto que este possui área superficial pequena e, conseqüentemente, a sorção é mais lenta (CHEUNG; SZETO; MCKAY, 2007; CRINI *et al.*, 2007; OFOMAJA, 2010).

**Tabela 6** – Parâmetros calculados para os modelos aplicados no estudo de cinética de sorção de BFA nos materiais Polivinilpiridina/SiO<sub>2</sub>/APTMS(ácido), Polivinilpiridina/SiO<sub>2</sub>(4:1), Polivinilpiridina/SiO<sub>2</sub>(2:1) e Polivinilpiridina. Q<sub>e(experimental)</sub>: 21,07 mg g<sup>-1</sup>, 21,01 mg g<sup>-1</sup>, 18,37 mg g<sup>-1</sup> e 23,21 mg g<sup>-1</sup>, respectivamente.

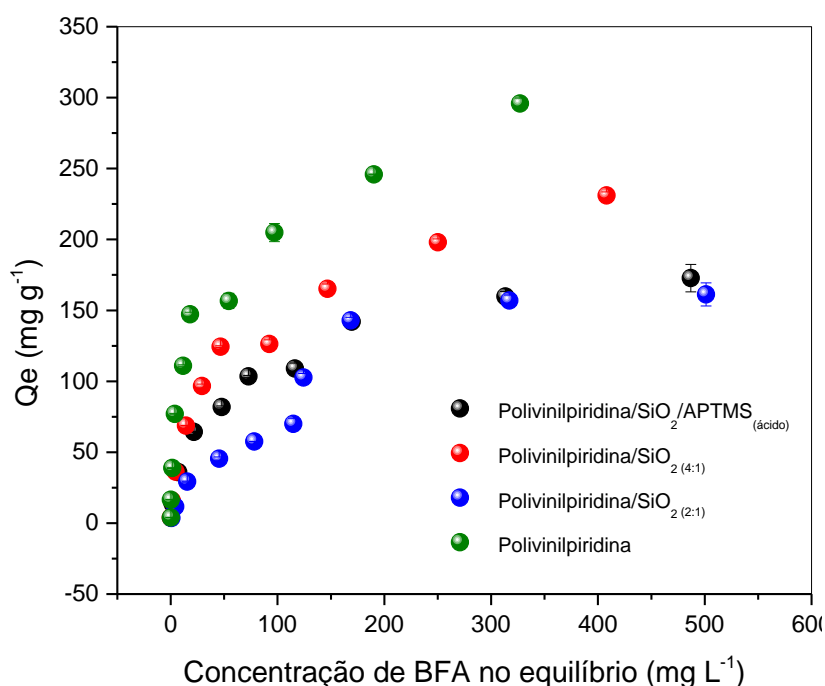
Polímero	Pseudo-primeira Ordem			Pseudo-segunda Ordem			Elovich			Difusão intrapartícula		
	k <sub>1</sub>	Q <sub>e</sub>	R <sup>2</sup>	k <sub>2</sub>	Q <sub>e</sub>	R <sup>2</sup>	α	β	R <sup>2</sup>	C	K <sub>id</sub>	R <sup>2</sup>
<b>P4VP/SiO<sub>2</sub>/APTMS(ácido)</b>	0,041	20,49	0,9578	0,002	22,86	0,9913	4,56	0,25	0,9890	-0,77	2,87	0,9708
<b>P4VP/SiO<sub>2</sub>(4:1)</b>	0,517	19,93	0,7737	0,040	20,72	0,9367	133,79	0,37	0,9856	9,10	1,08	0,9308
<b>P4VP/SiO<sub>2</sub>(2:1)</b>	0,206	15,93	0,6489	0,015	17,09	0,8292	28,50	0,43	0,9726	5,74	4,39	0,9105
<b>P4VP</b>	0,550	22,70	0,8780	0,043	23,48	0,9734	118,05	0,28	0,9384	13,94	1,00	0,9468
										6,00	1,27	0,9406
										12,63	0,42	0,9448
										5,05	6,53	0,9770
										18,68	0,78	0,9533

P4VP = Polivinilpiridina. Q<sub>e</sub> = quantidade de BFA sorvido no tempo de equilíbrio (mg g<sup>-1</sup>). K<sub>1</sub> = constante de pseudo-primeira ordem (min<sup>-1</sup>); K<sub>2</sub> = constante de pseudo-segunda ordem (g mg<sup>-1</sup> min<sup>-1</sup>); α = taxa de velocidade inicial de sorção (min<sup>-1</sup> mg g<sup>-1</sup>); β = está relacionado com a extensão de cobertura da superfície (g mg<sup>-1</sup>); K<sub>id</sub> = coeficiente de difusão interno (mg g<sup>-1</sup> min<sup>-1/2</sup>); C = constante relacionada com a espessura da camada limite (mg g<sup>-1</sup>)

## 5.5 ISOTERMA DE SORÇÃO

As isotermas de sorção obtidas para os materiais Polivinilpiridina/SiO<sub>2</sub>/APTMS(ácido), Polivinilpiridina/SiO<sub>2</sub>(4:1), Polivinilpiridina/SiO<sub>2</sub>(2:1) e Polivinilpiridina estão apresentadas na Figura 27. A fim de obter informações sobre a existência de sítios de ligação com energias diferentes e elucidar o fenômeno sortivo, modelos não lineares de Langmuir, Freundlich, Langmuir-Freundlich para um sítio de sorção e Langmuir-Freundlich para dois sítios de sorção foram aplicados às isotermas.

**Figura 27** – Isotermas de sorção do BFA nos materiais poliméricos Polivinilpiridina/SiO<sub>2</sub>/APTMS(ácido), Polivinilpiridina/SiO<sub>2</sub>(4:1), Polivinilpiridina/SiO<sub>2</sub>(2:1) e Polivinilpiridina em pH 9,0 (tampão BR 0,01 mol L<sup>-1</sup>) agitados por 180 minutos a 25 °C.



É possível observar que em concentrações baixas, em torno de 20 mg L<sup>-1</sup>, os cinco polímeros apresentam sorção de BFA semelhante. Para concentrações maiores, o Polivinilpiridina apresentou maior capacidade sorçiva (295 mg g<sup>-1</sup>), seguido pelo Polivinilpiridina/SiO<sub>2</sub>(4:1) (232 mg g<sup>-1</sup>) e pelos polímeros Polivinilpiridina/SiO<sub>2</sub>/APTMS(ácido) (170 mg g<sup>-1</sup>) e Polivinilpiridina/SiO<sub>2</sub>(2:1) (160 mg g<sup>-1</sup>). Cabe salientar que concentrações mais elevadas de BFA não foram utilizadas devido à sua precipitação em meio aquoso, não atingindo, portanto, a saturação nas isotermas.

De acordo com a análise elementar, o Polivinilpiridina possui maior porcentagem de 4-VP (75%) em sua estrutura comparado ao Polivinilpiridina/SiO<sub>2</sub>(4:1) (55%), justificando a maior capacidade sortiva. Apesar disso, o Polivinilpiridina/SiO<sub>2</sub>(4:1) possui área (132,50 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>) duas vezes maior que o Polivinilpiridina (75,11 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>), compensando na sorção. Estes resultados também foram observados no estudo de cinética (Figura 26).

O polímero Polivinilpiridina/SiO<sub>2</sub>(2:1) (Q<sub>e</sub> = 160 mg g<sup>-1</sup>) apresentou capacidade sortiva menor que o Polivinilpiridina e o Polivinilpiridina/SiO<sub>2</sub>(4:1), tanto devido à menor porcentagem de 4-VP no material (49%) quanto menor área superficial (70,46 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>). Todavia, quando comparado ao Polivinilpiridina/SiO<sub>2</sub>/APTMS(ácido), não houve diferença significativa de sorção em concentrações maiores (Q<sub>e</sub> = 170 mg g<sup>-1</sup>), mesmo apresentando área maior que o Polivinilpiridina/SiO<sub>2</sub>/APTMS(ácido) (0,37 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>). Esse resultado pode ser explicado considerando que, na síntese, o Polivinilpiridina/SiO<sub>2</sub>/APTMS(ácido) possui mais 4-VP do que Polivinilpiridina/SiO<sub>2</sub>(2:1), visto que a quantidade inicial de 4-VP adicionada foi de 40 e 20 mmol, respectivamente. Entretanto, como o Polivinilpiridina/SiO<sub>2</sub>(2:1) possui maior área superficial, a sorção de BFA é favorecida. Essa informação foi confirmada pela titulação de grupos básicos realizada pelo método de Boehm apresentada na Tabela 9 na sessão seguinte.

Os parâmetros ajustados pelos modelos não-lineares de isoterma aplicados estão dispostos na Tabela 7, e os gráficos com ajustes dos modelos aos dados experimentais no Anexo 8.2

**Tabela 7** – Parâmetros calculados para os modelos aplicados aos dados experimentais no estudo de isoterma de sorção para o BFA nos materiais poliméricos Polivinilpiridina/SiO<sub>2</sub>/APTMS(ácido), Polivinilpiridina/SiO<sub>2</sub>(4:1), Polivinilpiridina/SiO<sub>2</sub>(2:1) e Polivinilpiridina.

		<b>K<sub>L</sub></b>	<b>K<sub>F</sub></b>	<b>K<sub>1</sub></b>	<b>K<sub>2</sub></b>	<b>b<sub>1</sub></b>	<b>b<sub>2</sub></b>	<b>n<sub>1</sub></b>	<b>n<sub>2</sub></b>	<b>R<sup>2</sup></b>	<b>RMSE</b>
<b>P4VP</b>	LAN	0,0576				267,6				0,9337	26,97
	FRE		47,67					0,32		0,9803	14,69
	LF1			0,0015		672,3		0,42		0,9838	14,25
	LF2			0,0103	0,0946	72,4	221,8	35,72	0,680	0,9848	18,56
<b>P4VP/ SiO<sub>2</sub> (4:1)</b>	LAN	0,0226				233,8				0,9672	13,99
	FRE		26,51					0,36		0,9869	9,374
	LF1			0,0035		412,8		0,54		0,9942	6,69
	LF2			0,0039	0,0360	69,4	193,2	3,35	3,809	0,9979	5,37
<b>P4VP /SiO<sub>2</sub> (2:1)</b>	LAN	0,0058				230,6				0,9406	15,37
	FRE		8,540					0,49		0,9140	18,50
	LF1			0,0078		200,8		1,25		0,9424	16,18
	LF2			0,0080	0,0124	70,8	116,2	33,55	0,7104	0,9997	1,593
<b>P4VP/ SiO<sub>2</sub>/ APTMS (ácido)</b>	LAN	0,0185				184,4				0,9755	9,876
	FRE		20,98					0,35		0,9773	9,511
	LF1			0,0065		260,6		0,61		0,9933	5,536
	LF2			0,0060	0,0198	25,8	174,4	79,54	0,6981	0,9979	4,101

P4VP= Polivinilpiridina; LAN= Langmuir; FRE= Freundlich; LF1= Langmuir-Freundlich para um sítio LF2= Langmuir-Freundlich para dois sítios; K<sub>1,2</sub>= constante de equilíbrio (L mg<sup>-1</sup>). K<sub>L</sub> = constante de equilíbrio de Langmuir (L mg<sup>-1</sup>); K<sub>2</sub> = constante de equilíbrio de Freundlich (mg g<sup>-1</sup>L g<sup>-1</sup>); b<sub>1</sub> e b<sub>2</sub>: quantidade máxima de sorção (mg g<sup>-1</sup>); n: constante empírica de Freundlich; RSME – *Root Square Mean Error*.

Para todos os materiais, o modelo que melhor se ajustou às isotermas foi o modelo de Langmuir-Freundlich para dois sítios de sorção considerando os valores do coeficiente de determinação ( $R^2$ ) e os valores de RSME (*Root Square Mean Error*). Além disso, a quantidade máxima de BFA sorvido em cada sítio previsto por este modelo, determinada pelos parâmetros  $b_1$  e  $b_2$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ), encontra-se mais próxima dos valores experimentais. Este modelo prevê a existência de dois sítios de sorção com diferentes afinidades pelo analito, determinado pelo parâmetro  $K_1$  e  $K_2$  ( $\text{L mg}^{-1}$ ).

Em todos os polímeros, a maior sorção de BFA ( $b_2$ ) ocorre nos sítios de maior afinidade ( $K_2$ ), enquanto que a sorção é menor ( $b_1$ ) no sítio de menor afinidade ( $K_1$ ). Os sítios de maior afinidade podem ser atribuídos às ligações  $\pi$ - $\pi$  do anel da 4-VP ( $K_2$ ) e os sítios de menor afinidade às ligações de H que ocorrem no N da 4-VP e do APTMS ( $K_1$ ), no caso do Polivinilpiridina/SiO<sub>2</sub>/APTMS(ácido). É possível observar que a adsorção de BFA no sítio de maior afinidade aumenta com o aumento da quantidade de 4-VP nos polímeros. Por outro lado, a adsorção no sítio de menor afinidade é maior em polímeros mais hidrofílicos, como no polímero Polivinilpiridina, e menor nos polímeros híbridos, principalmente no Polivinilpiridina/SiO<sub>2</sub>/APTMS(ácido), visto que este possui maior fração inorgânica.

A Tabela 8 compara a capacidade sorviva e o tempo de equilíbrio de outros materiais utilizados para sorção de BFA. Observa-se que os materiais Polivinilpiridina, Polivinilpiridina/SiO<sub>2</sub>(4:1), Polivinilpiridina/SiO<sub>2</sub>(2:1) e Polivinilpiridina/SiO<sub>2</sub>/APTMS(ácido) sintetizados neste trabalho apresentam alta capacidade sorviva e tempos de equilíbrio relativamente baixos quando comparados a outros materiais descritos na literatura.

**Tabela 8** – Comparação da capacidade sortiva e do tempo de equilíbrio de outros materiais utilizados para sorção de BFA descritos na literatura.

Material	Capacidade sortiva (mg g <sup>-1</sup> )	Tempo de equilíbrio (min)	REF
Argila modificada	44,00	NI	(CHU; CAI; SHAO, 2015)
MIP AMPS-St	85,70	60	(DUAN <i>et al.</i> , 2016)
MIP MAA	112,00	360	(WANG <i>et al.</i> , 2017)
Espuma de Poliuretano	220,00	20	(HAN <i>et al.</i> , 2015)
Nanotubo de Carbono	75,82	4	(ZHANG <i>et al.</i> , 2013)
Ph-MS	351,00	120	(KIM <i>et al.</i> , 2011)
MIP-SiO <sub>2</sub> /APTES	68,90	NI	(JIANG <i>et al.</i> , 2007)
Polivinilpiridina/SiO <sub>2</sub> /APTMS(ácido)	170,00	180	
Polivinilpiridina/SiO <sub>2</sub> (4:1)	232,00	40	
Polivinilpiridina/SiO <sub>2</sub> (2:1)	160,00	180	Este trabalho
Polivinilpiridina	295,00	30	

NI = Não Informado. Ph-MS = Sílica mesoporosa modificada com fenol. MIP = Polímero Molecularmente Impresso. AMPTS= Ácido 2-acrilamido-2-metilpropano sulfônico. St = Estireno. MAA = ácido metacrílico. APTES = 3-Aminopropiltriétoxissilano

## 5.6 TITULAÇÃO DE GRUPOS BÁSICOS NOS POLÍMEROS PELO MÉTODO DE BOEHM

A titulação de Boehm foi realizada nos polímeros Polivinilpiridina/SiO<sub>2</sub>/APTMS<sub>(ácido)</sub> e Polivinilpiridina/SiO<sub>2(2:1)</sub> com o intuito de comparar a quantidade de grupos básicos presentes em cada polímero, referentes ao monômero 4-VP, para poder explicar a razão de apresentarem sorção semelhante no estudo de isoterma apresentado anteriormente. A concentração de grupos básicos em mmol g<sup>-1</sup> de polímero foi calculada de acordo com a Equação (25). Os resultados obtidos estão dispostos na Tabela 9.

$$[Bases] = \left[ [HCl] - \left( \frac{[NaOH] \times V_{NaOH}}{25 \text{ mL}} \right) \right] \times 1000 \times \frac{1}{0,250g} \quad (25)$$

**Tabela 9** – Concentração de grupos básicos em mmol g<sup>-1</sup> dos polímeros Polivinilpiridina/SiO<sub>2</sub>/APTMS<sub>(ácido)</sub> e Polivinilpiridina/SiO<sub>2(2:1)</sub> obtidas pelo método de Boehm.

Polímero	Concentração de grupos básicos em mmol g <sup>-1</sup>
Polivinilpiridina/SiO <sub>2</sub> /APTMS <sub>(ácido)</sub>	96,52 ± 0,05
Polivinilpiridina/SiO <sub>2(2:1)</sub>	28,40 ± 0,09

Como pode ser observado, o Polivinilpiridina/SiO<sub>2</sub>/APTMS<sub>(ácido)</sub> possui maior quantidade de grupos básicos que o Polivinilpiridina/SiO<sub>2(2:1)</sub>, o que favorece a sorção de BFA no polímero. Por outro lado, o Polivinilpiridina/SiO<sub>2(2:1)</sub>, por apresentar maior área superficial (70,36 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>) e volume de poros (63,20 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup>) que o Polivinilpiridina/SiO<sub>2</sub>/APTMS<sub>(ácido)</sub> (0,37 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>, e 1,69 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup>, respectivamente), compensa a menor quantidade de grupos básicos, o que justifica o comportamento sortivo semelhante dos polímeros. Adicionalmente, como observado no estudo de cinética, o BFA sorve no Polivinilpiridina/SiO<sub>2</sub>/APTMS<sub>(ácido)</sub> somente nos poros, enquanto no Polivinilpiridina/SiO<sub>2(2:1)</sub> a sorção também ocorre na superfície.

## 5.7 DETERMINAÇÃO DO CARÁTER HIDROFÍLICO DOS POLÍMEROS

De acordo com os resultados obtidos até o momento, os polímeros que mais apresentaram potencial para aplicação na SPE foram o Polivinilpiridina e o Polivinilpiridina/SiO<sub>2(4:1)</sub>, devido à suas características texturais, reduzido tempo de equilíbrio e capacidade sortiva. Outra característica importante a ser considerada em sorventes extratores para a aplicação na SPE é a hidrofiliabilidade do material e sua

capacidade de inchaço quando empacotados em colunas. Portanto, o efeito *swelling* foi avaliado para determinar o caráter hidrofílico dos materiais Polivinilpiridina/SiO<sub>2(4:1)</sub> e Polivinilpiridina por absorção de água.

Como pode ser observado na Tabela 10, o Polivinilpiridina/SiO<sub>2(4:1)</sub> possui uma diferença significativa de %TAE em relação ao Polivinilpiridina, cerca de 3 vezes menor (60,43 e 179,66 %, respectivamente). Este resultado revela que a inserção da fração inorgânica na síntese de polímeros aumenta a hidrofobicidade do material, sugerindo que o empacotamento deste material em colunas de SPE é menos suscetível a problemas de inchamento e entupimento. Dessa forma, para futuros experimentos aplicando a SPE, o material extrator escolhido foi o Polivinilpiridina/SiO<sub>2(4:1)</sub>.

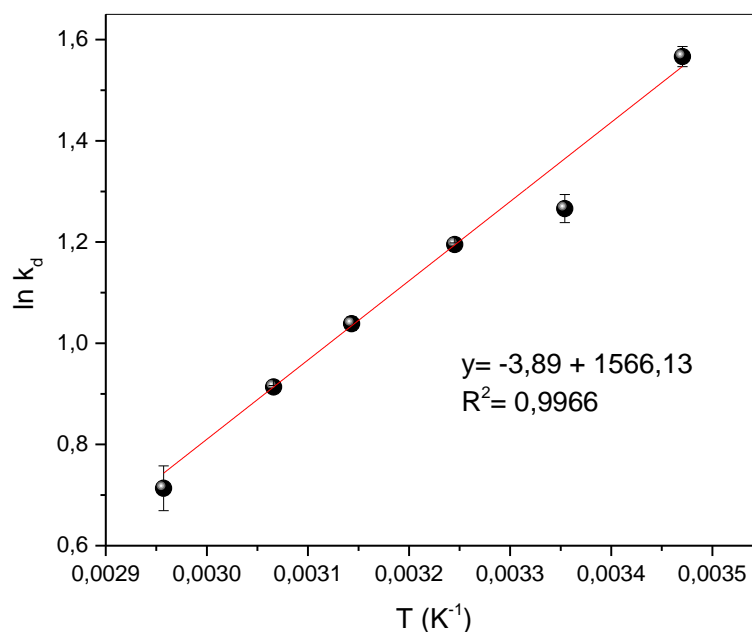
**Tabela 10** – Porcentagem do teor de água em equilíbrio (% TAE) dos polímeros Polivinilpiridina/SiO<sub>2(4:1)</sub> e Polivinilpiridina

Material	Teor de água em equilíbrio (% TAE)
Polivinilpiridina/SiO <sub>2(4:1)</sub>	60,43 ± 1,35
Polivinilpiridina	179,66 ± 11,86

## 5.8 DETERMINAÇÃO DAS CONSTANTES TERMODINÂMICAS

O gráfico de Van't Hoff (Figura 28) foi plotado utilizando o inverso da temperatura (K) *versus* o  $\ln K_d$  (L g<sup>-1</sup>). A partir do gráfico, obteve-se a regressão linear ( $\ln K_d = a (1/T) + b$ ) que pode ser substituída na Equação (14) a fim de determinar as constantes termodinâmicas ( $\Delta H$  e  $\Delta S$ ). Após a determinação do  $\Delta H$  e do  $\Delta S$ , o  $\Delta G$  foi calculado utilizando a Equação (15) na temperatura a de 298,15 K. Os valores obtidos de  $\Delta H$ ,  $\Delta S$  e  $\Delta G$  da sorção do BFA no polivinilpiridina/SiO<sub>2(4:1)</sub> foram de -13,02 kJ mol<sup>-1</sup>, -32,34 K<sup>-1</sup> J mol<sup>-1</sup> e -3,38 kJ mol L<sup>-1</sup>, respectivamente.

**Figura 28** – Gráfico de Van't Hoff representando a relação entre o inverso da temperatura (K) versus a razão da quantidade sorvida e a concentração do sobrenadante de BFA ( $\ln K_d$ )



A entalpia ( $\Delta H$ ) negativa significa que o processo de sorção é exotérmico e o processo é favorecido em baixas temperaturas, visto que a sorção diminui à medida que a temperatura aumenta. Esse comportamento é característico de processos de sorção de natureza física (fiossorção). Na sorção física, não é formado ligações covalentes entre o sorvente e o sorbato e possui baixo calor de reação (SITE, 2001).

A fiossorção envolve interações fracas de Van der Waals, como interações de dipolo-dipolo (permanente ou induzido) e interações  $\pi$ - $\pi$  entre os grupos funcionais do material sorvente e as moléculas sorvidas, com energia variando de 2 a 29 kJ mol<sup>-1</sup>. Ligações de hidrogênio possuem energias variando de 2 a 40 kJ mol<sup>-1</sup>. Embora as ligações de hidrogênio sejam consideradas ligações químicas, não são consideradas quimiossorção, pois esta consiste em ligações químicas covalentes com energia variando de 60 a 80 kJ mol<sup>-1</sup> (SITE, 2001).

A entropia ( $\Delta S$ ) negativa indica que o processo de sorção do BFA no polímero diminui a desordem do sistema. A energia livre de Gibbs ( $\Delta G$ ) negativa indica que esse processo é espontâneo (NEKOU EI  $\Delta G$  *et al.*, 2015).

## 5.9 OTIMIZAÇÃO DO PROCEDIMENTO DE EXTRAÇÃO EM FASE SÓLIDA (SPE)

### 5.9.1 Otimização do pH da solução

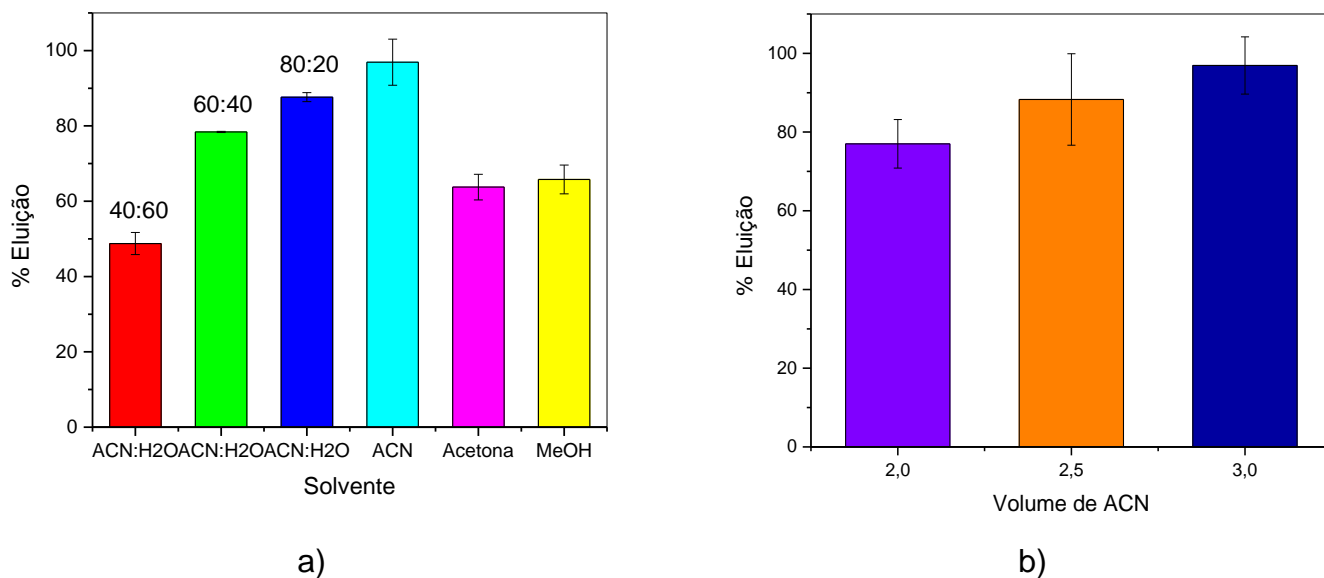
Como observado anteriormente, a sorção de BFA nos polímeros híbridos bifuncionais em função do pH mostrou-se robusta, apresentando um leve aumento em pH 9,0 devido às interações eletrostáticas com o APTMS. Contudo, no polímero Polivinilpiridina/SiO<sub>2</sub>(4:1) o APTMS não está presente e, pelos modelos de isoterma aplicados, constatou-se que a interação do BFA com o polímero é predominantemente por meio de interações  $\pi$ - $\pi$ , que são independentes do pH. Sendo assim, o pH natural da água (entre 6,5-7,0) foi adotado para o procedimento de SPE, facilitando a aplicação em amostras ambientais.

### 5.9.2 Otimização do solvente e volume de eluição

A fim de avaliar o melhor solvente de eluição na SPE foram testados metanol, acetona, e acetonitrila, e misturas de acetonitrila:água nas proporções 40:60, 60:40 e 80:20 (v/v), respectivamente. A eficiência de cada solvente ou mistura estudada está apresentado na Figura 29a. Foi observado que a diminuição da quantidade de H<sub>2</sub>O na mistura ACN:H<sub>2</sub>O resulta no aumento da porcentagem de eluição, sendo que, utilizando somente acetonitrila, houve porcentagem de eluição próxima a 100%. Isso ocorre, pois, como discutido anteriormente, a sorção do BFA ocorre preferencialmente por interações não-específicas hidrofóbicas ( $\pi$ - $\pi$ ) e a acetonitrila, por ser um solvente aprótico, possui maior força de eluição para o BFA, comparado com o metanol e a acetona (CANALE *et al.*, 2010; SAN VICENTE; NAVARRO VILLOSLADA; MORENO-BONDI, 2004).

Após determinado o solvente de eluição, foram avaliados os volumes de 2, 2,5 e 3 mL e os resultados estão apresentados na Figura 29b. Volumes abaixo de 3 mL não foram suficientes para eluir 100% de BFA do cartucho, portanto, para próximos experimentos, o volume de 3 mL de acetonitrila foi adotado.

**Figura 29** – a) Porcentagem de eluição em função do solvente. b) Variação da % de eluição em função do volume do solvente

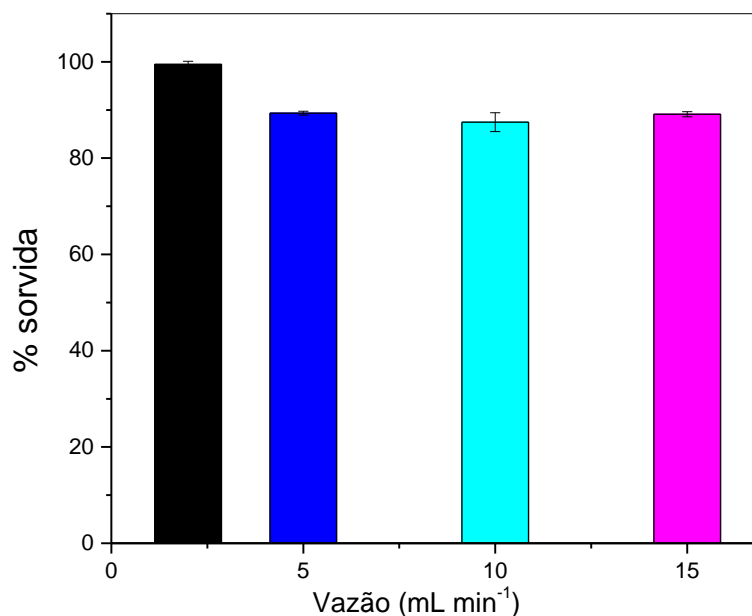


Em a) foram percolados 10 mL de uma solução de 200  $\mu\text{g L}^{-1}$  de BFA e eluído com 3 mL de solvente

### 5.9.3 Otimização da vazão da amostra

A Figura 30 mostra a % de sorção de BFA no polímero Polivinilpiridina/SiO<sub>2</sub>(4:1) nas vazões de 2,0, 5,0, 10,0 e 15,0 mL min<sup>-1</sup>. Na vazão de 2 mL min<sup>-1</sup>, foram sorvidos 99,5  $\pm$  0,6 % de BFA, enquanto que nas vazões de 5,0, 10,0 e 15,0 mL min<sup>-1</sup> foram sorvidos 89,3  $\pm$  0,4 %, 87,0  $\pm$  2,0 % e 89,1  $\pm$  0,5 % de BFA, respectivamente. A fim de melhorar a frequência analítica, a vazão de 15 mL min<sup>-1</sup> foi escolhida. Cabe salientar que esta vazão é muito superior àquelas usualmente empregadas em procedimentos de SPE (0,5 a 1,0 mL min<sup>-1</sup>), o que permite elevar substancialmente a frequência analítica do método.

**Figura 30** – Variação da % de sorção de BFA em 100 mg do polímero Polivinilpiridina/SiO<sub>2</sub>(4:1) em função da vazão da amostra.



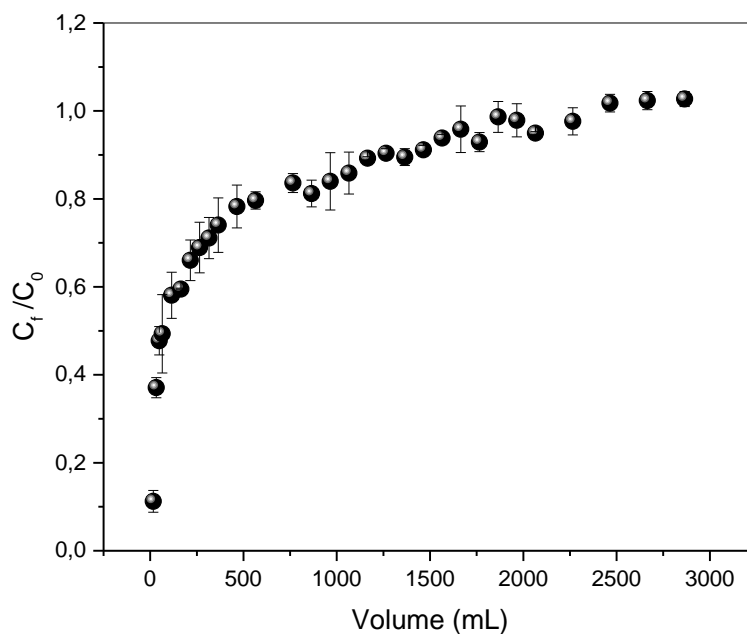
Foram utilizados 10 mL de uma solução de 200  $\mu\text{g L}^{-1}$  de BFA em pH 6.5

### 5.10 CURVA DE EXAUSTÃO/RUPTURA

Após a otimização do procedimento de SPE, foi realizada a curva ruptura/exaustão onde a razão da concentração final do sobrenadante com a concentração inicial da solução de BFA ( $C_f/C_0$ ) foi plotada em função do volume percolado, mostrado na Figura 31.

O volume de ruptura foi obtido após percolar 16,5 mL de uma solução contendo 10  $\text{mg L}^{-1}$  de BFA, rendendo sorção de  $1,5 \pm 0,1 \text{ mg g}^{-1}$ . Este resultado mostra que, em condições dinâmicas e na vazão de  $15,0 \text{ mL min}^{-1}$ , o polímero sorve 90,0 % de BFA. A capacidade máxima sortiva (CMA) do material sob condições dinâmicas foi determinada quando a razão  $C_f/C_0$  foi igual a 1,0, sendo essa de  $34,0 \pm 5,0 \text{ mg g}^{-1}$ , após percolar 2265 mL da solução de BFA  $10 \text{ mg L}^{-1}$ . Cabe salientar que a CMA do material sob condições dinâmicas é inferior à obtida no estudo de isoterma ( $232,0 \text{ mg g}^{-1}$ ), isso se deve ao menor tempo de contato do material com a solução.

**Figura 31** – Curva de ruptura/exaustão do polímero Polivinilpiridina/SiO<sub>2</sub>(4:1). C<sub>f</sub> = Concentração de BFA no efluente; C<sub>0</sub> = Concentração inicial de BFA (10 mg L<sup>-1</sup>)



É importante mencionar que, devido à quantidade de BFA sorvida na ruptura ( $1,5 \pm 0,1 \text{ mg g}^{-1}$ ) na vazão de  $15,0 \text{ mL min}^{-1}$ , seria possível pré-concentrar elevados volumes de amostra, visto que os teores de BFA encontrado em águas naturais são na ordem de  $\text{ng L}^{-1}$  (CAREGHINI et al., 2015; KANG; KONDO; KATAYAMA, 2006).

## 6 CONCLUSÕES

Quanto à síntese dos polímeros, pode-se concluir que a sorção de BFA nos polímeros híbridos é exclusivamente devido à presença do monômero 4-VP. Além disso, constatou-se que a inserção do agente silano APTMS no polímero reduz substancialmente a sorção de BFA, devido à hidrofobicidade de sua cadeia alifática, enfraquecendo as ligações de H e permitindo maior interação BFA-H<sub>2</sub>O, bem como pelo bloqueio de poros do material, diminuindo sua área superficial. Nos estudos cinéticos, o modelo que melhor se ajustou foi o de pseudo-segunda ordem, assumindo a presença de sítios com energias diferentes, e o de difusão intrapartícula, mostrando que o processo sortivo é principalmente difusional. Nos dados de isoterma, o modelo que proporcionou melhor ajuste aos dados experimentais foi o modelo de Langmuir-Freundlich para dois sítios, mostrando que, embora ocorra tanto interações  $\pi$ - $\pi$  quanto ligações de H, essa última é desfavorecida nos polímeros híbridos devido ao seu maior caráter hidrofóbico. Concluiu-se, portanto, que quanto maior a proporção de 4-VP nos polímeros, maior a capacidade sortiva e menor o tempo para atingir o equilíbrio, devido à maior quantidade de sítios de ligação. Desse modo, os polímeros que mais sorveram o BFA foram o Polivinilpiridina (295,0 mg g<sup>-1</sup>) seguido do Polivinilpiridina/SiO<sub>2(4:1)</sub> (232,0 mg g<sup>-1</sup>), com tempos de equilíbrio de 30 e 40 minutos, respectivamente. No entanto, cabe salientar que a inserção da fração inorgânica (SiO<sub>2</sub>) no polímero promove diminuição da hidrofiliidade e aumento da área superficial, resultando num material sorvente com melhor aplicabilidade em procedimento de SPE devido à ausência de problemas associados com vazamentos e entupimento de cartuchos. Os parâmetros termodinâmicos mostraram que sorção do BFA no Polivinilpiridina/SiO<sub>2(4:1)</sub> é espontânea, diminui a entropia do sistema e é exotérmica, na qual a sorção diminui com o aumento da temperatura, característica de sorções de natureza física. Ademais, foi possível concluir que a sorção de BFA no polímero híbrido é robusta, visto que a sorção ocorre principalmente devido às interações  $\pi$ - $\pi$ , que são independentes do pH, permitindo, portanto, realizar estudos sortivos em pH próximo de águas naturais.

## REFERÊNCIAS

- AHMADKHANIHA, R.; SALIMI, M.; RASTKARI, N. Comparison of single-walled carbon nanotubes, multi-walled carbon nanotubes and c18 as adsorbents for the solid phase extraction of bisphenol a and bisphenol F in canned food. **Fullerenes Nanotubes and Carbon Nanostructures**, v. 21, n. 7, p. 604–616, 2013.
- ALFAYA, A. A. S.; KUBOTA, L. T. A utilização de materiais obtidos pelo processo de sol-gel na construção de biossensores. **Química Nova**, v. 25, n. 5, p. 835–841, 2002.
- AMARAL, I. F.; GRANJA, P. L.; BARBOSA, M. A. Chemical modification of chitosan by phosphorylation: an XPS, FT-IR and SEM study. **Journal of biomaterials science. Polymer edition**, v. 16, n. 12, p. 1575–1593, 2005.
- ANVISA**. Disponível em: <<http://portal.anvisa.gov.br/alimentos/embalagens/bisfenol-a>>. Acesso em: 20 jan. 2018.
- ARKLES, B. **Hydrophobicity, Hydrophilicity and Silane Surface Modification**. 2nd. ed. Morrisville, PA: Gelest, Inc., 2015. v. 1
- ARTAKI, I.; ZERDA, T. W.; JONAS, J. Solvent effects on hydrolysis stage of the sol-gel process. **Materials Letters**, v. 3, n. 12, p. 493–496, 1985.
- ARTAKI, I.; ZERDA, T. W.; JONAS, J. Solvent effects on the condensation stage of the sol-gel process. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 81, p. 381–395, 1986.
- BAGWE, R. P.; HILLIARD, L. R.; TAN, W. Surface modification of silica nanoparticles to reduce aggregation and nonspecific binding. **Langmuir**, v. 22, n. 9, p. 4357–4362, 2006.
- BALLESTEROS-GÓMEZ, A.; RUBIO, S.; PÉREZ-BENDITO, D. Analytical methods for the determination of bisphenol A in food. **Journal of Chromatography A**, v. 1216, n. 3, p. 449–469, 2009.
- BERGMANN, C. P. **Carbon Nanomaterials as Adsorbents for Environmental and Biological Applications**. Porto Alegre: Springer, 2015.
- BEZERRA, M. D. A.; ZEZZI ARRUDA, M. A.; COSTA FERREIRA, S. L. Cloud Point Extraction as a Procedure of Separation and Pre-Concentration for Metal Determination Using Spectroanalytical Techniques: A Review. **Applied Spectroscopy Reviews**, v. 40, n. November 2012, p. 269–299, 2007.
- BHATNAGAR, A.; ANASTOPOULOS, I. Adsorptive removal of bisphenol A (BPA) from aqueous solution: A review. **Chemosphere**, v. 168, p. 885–902, 2017.
- BOEHM, H. P. Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks and other carbons. **Carbon**, v. 32, p. 759, 1994.
- CÁCERES, L. et al. Modeling the sorption kinetic of metsulfuron-methyl on Andisols and Ultisols volcanic ash-derived soils: Kinetics parameters and solute transport mechanisms. **Journal of Hazardous Materials**, v. 179, n. 1–3, p. 795–803, 2010.
- CAI, X. et al. Novel Pb<sup>2+</sup> ion imprinted polymers based on ionic interaction via synergy of dual functional monomers for selective solid-phase extraction of Pb<sup>2+</sup> in water samples. **ACS applied materials & interfaces**, v. 6, p. 305–313, 2014.

CAI, Y. et al. multiwalled carbon nanotubes as a solid-phase extraction adsorbent for the determination of Bisphenol A, 4-n-Nonylphenol, and 4-tert-Octylphenol. **Analytical Chemistry**, v. 75, n. 10, p. 2517–2521, 2003.

CALDAS, S. S. et al. Modern techniques of sample preparation for pesticide residues determination in water by liquid chromatography with detection by diode array and mass spectrometry. **Quimica Nova**, v. 34, n. 9, p. 1604–1617, 2011.

CANALE, F. et al. Development of a molecularly imprinted polymer for selective extraction of bisphenol A in water samples. **Journal of Separation Science**, v. 33, n. 11, p. 1644–1651, 2010.

CAREGHINI, A. et al. Bisphenol A, nonylphenols, benzophenones, and benzotriazoles in soils, groundwater, surface water, sediments, and food: a review. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 22, n. 8, p. 5711–5741, 2015.

CELA-PÉREZ, M. C. et al. Synthesis and characterization of bisphenol-A imprinted polymer as a selective recognition receptor. **Analytica Chimica Acta**, v. 706, n. 2, p. 275–284, 2011.

CHENG, W. et al. Hierarchically imprinted mesoporous silica polymer: An efficient solid-phase extractant for bisphenol A. **Talanta**, v. 120, p. 255–261, 2014.

CHEUNG, W. H.; SZETO, Y. S.; MCKAY, G. Intraparticle diffusion processes during acid dye adsorption onto chitosan. **Bioresource Technology**, v. 98, n. 15, p. 2897–2904, 2007.

CHU, G.; CAI, W.; SHAO, X. Preparation of 4-butylaniline-bonded attapulgite for pre-concentration of bisphenol A in trace quantity. **Talanta**, v. 136, p. 29–34, 2015.

CHU, S.; HAFFNER, G. D.; LETCHER, R. J. Simultaneous determination of tetrabromobisphenol A, tetrachlorobisphenol A, bisphenol A and other halogenated analogues in sediment and sludge by high performance liquid chromatography-electrospray tandem mass spectrometry. **Journal of Chromatography A**, v. 1097, n. 1–2, p. 25–32, 2005.

CLAUSEN, D. N.; PIRES, I. M. R.; TARLEY, C. R. T. Improved selective cholesterol adsorption by molecularly imprinted poly(methacrylic acid)/silica (PMAA-SiO<sub>2</sub>) hybrid material synthesized with different molar ratios. **Materials Science and Engineering C**, v. 44, p. 99–108, 2014.

CLAUSEN, D. N.; VISENTAINER, J. V.; TARLEY, C. R. T. Development of molecularly imprinted poly(methacrylic acid)/silica for clean-up and selective extraction of cholesterol in milk prior to analysis by HPLC-UV. **The Analyst**, v. 139, n. 19, p. 5021–5027, 2014.

CRINI, G. et al. Removal of C.I. Basic Green 4 (Malachite Green) from aqueous solutions by adsorption using cyclodextrin-based adsorbent: Kinetic and equilibrium studies. **Separation and Purification Technology**, v. 53, n. 1, p. 97–110, 2007.

CUNHA, S. C.; FERNANDES, J. O. Quantification of free and total bisphenol A and bisphenol B in human urine by dispersive liquid-liquid microextraction (DLLME) and heart-cutting multidimensional gas chromatography-mass spectrometry (MD-GC/MS). **Talanta**, v. 83, n. 1, p. 117–125, 2010.

DE OLIVEIRA, F. M.; SEGATELLI, M. G.; TARLEY, C. R. T. Evaluation of a new water-

compatible hybrid molecularly imprinted polymer combined with restricted access for the selective recognition of folic acid in binding assays. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 133, n. 21, p. 1–10, 2016a.

DE OLIVEIRA, F. M.; SEGATELLI, M. G.; TARLEY, C. R. T. Hybrid molecularly imprinted poly(methacrylic acid-TRIM)-silica chemically modified with (3-glycidyloxypropyl)trimethoxysilane for the extraction of folic acid in aqueous medium. **Materials Science and Engineering C**, v. 59, p. 643–651, 2016b.

DINIZ, K. M.; SEGATELLI, M. G.; TARLEY, C. R. T. Synthesis and adsorption studies of novel hybrid mesoporous copolymer functionalized with protoporphyrin for batch and on-line solid-phase extraction of Cd<sup>2+</sup> ions. **Reactive and Functional Polymers**, v. 73, n. 6, p. 838–846, 2013.

DODSON, R. E. et al. Endocrine disruptors and asthma-associated chemicals in consumer products. **Environmental Health Perspectives**, v. 120, n. 7, p. 935–943, 2012.

DORN, P. B.; CHOU, C.; GENTEMPO, J. J. Degradation of bisphenol A in natural waters. **Chemosphere**, v. 16, n. 7, p. 1501–1507, 1987.

DUAN, F. et al. Water-compatible surface molecularly imprinted polymers with synergy of bi-functional monomers for enhanced selective adsorption of bisphenol A from aqueous solution. **Environ. Sci.: Nano**, v. 3, n. 1, p. 213–222, 2016.

EFSA. Draft scientific opinion on the risks to public health related to the presence of bisphenol A (BPA) in foodstuffs e exposure assessment. In: Parma, Italy: EFSA Panel on Food Contact Materials, Enzymes, Flavourings and Processing Aids, 2013.

EL NAHHAL, I. M. et al. XPS, NMR and FTIR structural characterization of polysiloxane-immobilized amine ligand systems. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 275, n. 1, p. 142–146, 2000.

FARMANY, A. et al. Aminopropyl functionalization of superparamagnetic iron oxide/SiO<sub>2</sub> nanocrystals for adsorption of bisphenol A from water. **Desalination and Water Treatment**, v. 57, n. 56, p. 27355–27362, 2016.

FIGUEIREDO, E. C.; DIAS, A. C. B.; ARRUDA, M. A. Z. Impressão molecular: uma estratégia promissora na elaboração de matrizes para a liberação controlada de fármacos. **Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas Brazilian Journal of Pharmaceutical Sciences**, v. 44, n. 3, p. 361–375, 2008.

FOO, K. Y.; HAMED, B. H. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. **Chemical Engineering Journal**, v. 156, n. 1, p. 2–10, 1 jan. 2010.

GENG, Y. et al. Preparation of hydrophilic carbon-functionalized magnetic microspheres coated with chitosan and application in solid-phase extraction of bisphenol A in aqueous samples. **Talanta**, v. 89, p. 189–194, 2012.

GHISELLI, G.; JARDIM, W. F. Interferentes endócrinos no ambiente. **Química Nova**, v. 30, n. 3, p. 695–706, 2007.

GOLDINGER, D. M. et al. Endocrine activity of alternatives to BPA found in thermal paper in Switzerland. **Regulatory Toxicology and Pharmacology**, v. 71, n. 3, p. 453–462, 2015.

GROCHOWICZ, M. Investigation of the thermal behavior of 4-vinylpyridine-trimethylolpropane trimethacrylate copolymeric microspheres. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 118, n. 3, p. 1603–1611, 2014.

HAN, J. et al. Consumer-grade polyurethane foam functions as a large and selective absorption sink for bisphenol A in aqueous media. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 3, p. 8870–8881, 2015.

Jl, Y. et al. Preparation of magnetic molecularly imprinted polymer for rapid determination of bisphenol A in environmental water and milk samples. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 395, n. 4, p. 1125–1133, 2009.

JIANG, X. et al. A novel sol-gel-material prepared by a surface imprinting technique for the selective solid-phase extraction of bisphenol A. **Talanta**, v. 72, n. 1, p. 119–125, 2007.

JIAO, Y. et al. Determination of bisphenol A, bisphenol F and their diglycidyl ethers in environmental water by solid phase extraction using magnetic multiwalled carbon nanotubes followed by GC-MS/MS. **Anal. Methods**, v. 4, n. 1, p. 291–298, 2012.

JIN, Z. et al. Cubic Mesoporous Silica Material as a Highly Efficient Solid Phase Extraction Sorbent for Bisphenol A, Tert-Nonylphenol from Water. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, v. 16, n. 6, p. 5833–5838, 2016.

JOSÉ, N. M.; SANCHEZ DE ALMEIDA PRADO, L. A. Materiais híbridos orgânico-inorgânicos: Preparação e algumas aplicações. **Química Nova**, v. 28, n. 2, p. 281–288, 2005.

KANG, J. H.; KONDO, F.; KATAYAMA, Y. Human exposure to bisphenol A. **Toxicology**, v. 226, n. 2–3, p. 79–89, 2006.

KICKELBICK, G. **Hybrid Materials: Synthesis, Characterization and Applications**. Weinheim, Alemanha: Wiley, 2007.

KICKELBICK, G. The search of a homogeneously dispersed material-the art of handling the organic polymer/metal oxide interface. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 46, n. 3, p. 281–290, 2008.

KIM, Y. H. et al. Selective adsorption of bisphenol A by organic-inorganic hybrid mesoporous silicas. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 138, n. 1–3, p. 184–190, 2011.

KRISHNAN, V.; PERMUTH, F.; ALTO, P. Bisphenol-A: An Estrogenic Substance Is Released from Polycarbonate Flasks during Autoclaving. **Endocrinology**, v. 132, n. 6, p. 2279–2286, 1993.

KYZAS, G. Z. et al. Effectively designed molecularly imprinted polymers for selective isolation of the antidiabetic drug metformin and its transformation product guanyurea from aqueous media. **Analytica Chimica Acta**, v. 866, p. 27–40, 2015.

LASAGABÁSTER-LATORRE, A. et al. Insight into BPA-4-vinylpyridine interactions in molecularly imprinted polymers using complementary spectroscopy techniques. **Materials Chemistry and Physics**, v. 141, n. 1, p. 461–476, 2013.

LERF, A. **Handbook of Nanostructured Materials and Nanotechnology - Organics, Polymers, and Biological Materials**. San Diego, USA: Academic Press,

2000. v. 5

LI, Y. et al. Cloud point extraction for the determination of bisphenol A, bisphenol AF and tetrabromobisphenol A in river water samples by high-performance liquid chromatography. **Analytical Methods**, v. 6, n. 10, p. 3285–3290, 2014.

LI, Y.; LIU, J. Dispersive liquid-liquid microextraction based on ionic liquid in combination with high-performance liquid chromatography for the determination of bisphenol a in water. **International Journal of Environmental Analytical Chemistry**, v. 90, n. 11, p. 880–890, 2010.

LIAO, C.; KANNAN, K. High levels of bisphenol A in paper currencies from several countries, and implications for dermal exposure. **Environmental Science and Technology**, v. 45, n. 16, p. 6761–6768, 2011.

LIMA, D. R. S. et al. Fármacos e desreguladores endócrinos em águas brasileiras: ocorrência e técnicas de remoção. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, v. 22, n. 6, p. 1043–1054, 2017.

LIU, S. et al. Development and comparison of two dispersive liquid-liquid microextraction techniques coupled to high performance liquid chromatography for the rapid analysis of bisphenol a in edible oils. **Journal of Chromatography A**, v. 1295, p. 16–23, 2013.

LIU, Z. HUA; KANJO, Y.; MIZUTANI, S. Removal mechanisms for endocrine disrupting compounds (EDCs) in wastewater treatment - physical means, biodegradation, and chemical advanced oxidation: A review. **Science of the Total Environment**, v. 407, n. 2, p. 731–748, 2009.

LU, D. et al. Analysis of twenty phenolic compounds in human urine: hydrochloric acid hydrolysis, solid-phase extraction based on K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-treated silica, and gas chromatography tandem mass spectrometry. **Analytical and bioanalytical chemistry**, v. 407, n. 14, p. 4131–41, 2015.

LÜ, H.; AN, H.; XIE, Z. Ion-imprinted carboxymethyl chitosan-silica hybrid sorbent for extraction of cadmium from water samples. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 56, p. 89–93, 2013.

MARAGOU, N. C. et al. Determination of bisphenol A in milk by solid phase extraction and liquid chromatography-mass spectrometry. **Journal of Chromatography A**, v. 1129, n. 2, p. 165–173, 2006.

MILEA, C. A; BOGATU, C. The Influence of Parameters in Silica Sol-Gel Process. **Bulletin of Transilvania University of Brasov: Engineering Sciences**, v. 4, n. 53, p. 59–66, 2011.

MOHAMMAD-REZAEI, R. et al. Preparation and characterization of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/graphene quantum dots nanocomposite as an efficient adsorbent in magnetic solid phase extraction: application to determination of bisphenol A in water samples. **Anal. Methods**, v. 6, n. 20, p. 8413–8419, 2014.

NAVARRO-VILLOSLADA, F.; SAN VICENTE, B.; MORENO-BONDI, M. C. Application of multivariate analysis to the screening of molecularly imprinted polymers for bisphenol A. **Analytica Chimica Acta**, v. 504, n. 1, p. 149–162, 2004.

NEKOU EI, F. et al. Kinetic, thermodynamic and isotherm studies for acid blue 129

removal from liquids using copper oxide nanoparticle-modified activated carbon as a novel adsorbent. **Journal of Molecular Liquids**, v. 201, p. 124–133, 2015.

OFOMAJA, A. E. Intraparticle diffusion process for lead(II) biosorption onto mansonia wood sawdust. **Bioresource Technology**, v. 101, n. 15, p. 5868–5876, 2010.

OLIVEIRA, F. M. DE et al. Kinetic and isotherm studies of Ni<sup>2+</sup> adsorption on poly(methacrylic acid) synthesized through a hierarchical double-imprinting method using a Ni<sup>2+</sup> ion and cationic surfactant as templates. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 52, n. 25, p. 8550–8557, 2013.

PLAZINSKI, W.; RUDZINSKI, W.; PLAZINSKA, A. Theoretical models of sorption kinetics including a surface reaction mechanism: A review. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 152, n. 1–2, p. 2–13, 2009.

QUEIROZ, S. C. N.; COLLINS, C. H.; JARDIM, I. C. S. F. Métodos de extração e/ou concentração de compostos encontrados em fluidos biológicos para posterior determinação cromatográfica. **Quimica Nova**, v. 24, n. 1, p. 68–76, 2001.

REZAEI, M. et al. Determination of organic compounds in water using dispersive liquid–liquid microextraction. **Journal of Chromatography A**, v. 1116, n. 1–2, p. 1–9, 2006.

REZAEI, M. et al. Dispersive liquid-liquid microextraction combined with high-performance liquid chromatography-UV detection as a very simple, rapid and sensitive method for the determination of bisphenol A in water samples. **Journal of Chromatography A**, v. 1216, n. 9, p. 1511–1514, 2009.

REZAEI, M.; YAMINI, Y.; FARAJI, M. Evolution of dispersive liquid-liquid microextraction method. **Journal of Chromatography A**, v. 1217, n. 16, p. 2342–2357, 2010.

RODRÍGUEZ-GÓMEZ, R. et al. A multiresidue method for the determination of selected endocrine disrupting chemicals in human breast milk based on a simple extraction procedure. **Talanta**, v. 130, p. 561–570, 2014.

RYKOWSKA, I.; WASIAK, W. Properties, threats, and methods of analysis of bisphenol A and its derivatives. **Acta Chromatographica**, v. 16, p. 7–27, 2006.

SAN VICENTE, B.; NAVARRO VILLOSLADA, F.; MORENO-BONDI, M. C. Continuous solid-phase extraction and preconcentration of bisphenol a in aqueous samples using molecularly imprinted columns. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 380, n. 1, p. 115–122, 2004.

SILVA, C.; AIROLDI, C. Acid and base catalysts in the hybrid silica sol-gel process. **Journal of colloid and interface science**, v. 195, n. 2, p. 381–7, 1997.

SILVA, R. P. D.; LUCHO, A. M. S.; PISSETTI, F. L. Electrode material containing graphite incorporated to an amino-functionalized polydimethylsiloxane network for the detection of copper. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 29, n. 8, p. 1761–1769, 2018.

SING, K. S. W. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984). **Pure and Applied Chemistry**, v. 57, n. 4, p. 603–619, 1985.

SITE, A. D. Factors affecting sorption of organic compounds in natural sorbent water systems and sorption coefficients for selected pollutants. A review. **Journal of Physical Chemistry**, v. 187, n. 1, p. 187–438, 2001.

SOHRABI, R. et al. Pre-concentration of trace amount of bisphenol A in water samples by palm leaf ash and determination with high-performance liquid chromatography. **Biomedical Chromatography**, v. 30, n. 8, p. 1256–1262, 2016.

SUN, F. et al. Recent advances and progress in the detection of bisphenol A. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 408, n. 25, p. 6913–6927, 2016.

TAN, Z.; LI, F. Cloud-point extraction and preconcentration of bisphenol A from water samples. **Journal of Central South University**, v. 19, n. 8, p. 2136–2141, 2012.

TARLEY, C. R. T. et al. Synthesis and application of imprinted polyvinylimidazole-silica hybrid copolymer for Pb<sup>2+</sup> determination by flow-injection thermospray flame furnace atomic absorption spectrometry. **Analytica Chimica Acta**, v. 703, n. 2, p. 145–151, 2011.

TARLEY, C. R. T. et al. Ion-imprinted polyvinylimidazole-silica hybrid copolymer for selective extraction of Pb(II): Characterization and metal adsorption kinetic and thermodynamic studies. **Reactive and Functional Polymers**, v. 72, n. 1, p. 83–91, 2012.

TARLEY, C. R. T. et al. On-line micro-solid phase preconcentration of Cd<sup>2+</sup> coupled to TS-FF-AAS using a novel ion-selective bifunctional hybrid imprinted adsorbent. **Microchemical Journal**, v. 131, p. 57–69, 2017.

USEPA, U. S. E. P. A. **Special report on environmental endocrine disruption: an effects assessment and analysis**. Washington, DC: [s.n.].

VANDENBERG, L. N. et al. Bisphenol-a and the great divide: A review of controversies in the field of endocrine disruption. **Endocrine Reviews**, v. 30, n. 1, p. 75–95, 2009.

VANDENBERG, L. N.; LUTHI, D.; QUINERLY, D. A. Plastic bodies in a plastic world: multi-disciplinary approaches to study endocrine disrupting chemicals. **Journal of Cleaner Production**, v. 140, p. 373–385, 2017.

VEGA-MORALES, T.; SOSA-FERRERA, Z.; SANTANA-RODRÍGUEZ, J. J. Determination of alkylphenol polyethoxylates, bisphenol-A, 17 $\alpha$ -ethynylestradiol and 17 $\beta$ -estradiol and its metabolites in sewage samples by SPE and LC/MS/MS. **Journal of Hazardous Materials**, v. 183, n. 1–3, p. 701–711, 2010.

VOM SAAL, F. S. et al. The estrogenic endocrine disrupting chemical bisphenol A (BPA) and obesity. **Molecular and Cellular Endocrinology**, v. 354, n. 1–2, p. 74–84, 2012.

VOM SAAL, F. S.; HUGHES, C. An extensive new literature concerning low-dose effects of bisphenol A shows the need for a new risk assessment. **Environmental Health Perspectives**, v. 113, n. 8, p. 926–933, 2005.

WANG, C. Y.; SHEN, Z. X.; ZHENG, J. Z. Thermal cure study of a low-k methyl silsesquioxane for intermetal dielectric application by FT-IR spectroscopy. **Applied Spectroscopy**, v. 54, n. 2, p. 209–213, 2000.

WANG, Z. et al. The synthesis of hydrophilic molecularly imprinted polymer

microspheres and their application for selective removal of bisphenol A from water. **Reactive and Functional Polymers**, v. 116, p. 69–76, 2017.

WEBER, W. J.; MORRIS, J. C. Kinetics of adsorption on carbon from solution. **Journal of the Sanitary Engineering Division**, v. 89, n. 2, p. 31–60, 1963.

WEI, F. et al. Molecularly imprinted nanosilica solid-phase extraction for Bisphenol A in fish samples. **Food Analytical Methods**, v. 6, n. 2, p. 415–420, 2013.

YANG, X. et al. Rapid pretreatment and determination of bisphenol A in water samples based on vortex-assisted liquid-liquid microextraction followed by high-performance liquid chromatography with fluorescence detection. **Journal of Separation Science**, v. 37, n. 19, p. 2745–2750, 2014.

YI-JUN, Y. et al. Cloud point extraction of bisphenol A from water utilizing cationic surfactant aliquat 336. **Fenxi Huaxue/ Chinese Journal of Analytical Chemistry**, v. 37, n. 12, p. 1717–1721, 2009.

YIANTZI, E. et al. Vortex-assisted liquid-liquid microextraction of octylphenol, nonylphenol and bisphenol-A. **Talanta**, v. 80, n. 5, p. 2057–2062, 2010.

ZHANG, H. Water-compatible molecularly imprinted polymers: Promising synthetic substitutes for biological receptors. **Polymer**, v. 55, n. 3, p. 699–714, 2014.

ZHANG, L. et al. Multi-walled carbon nanotubes as sorbent for recovery of endocrine disrupting compound-bisphenol F from wastewater. **Chemical Engineering Journal**, v. 218, p. 238–246, 2013.

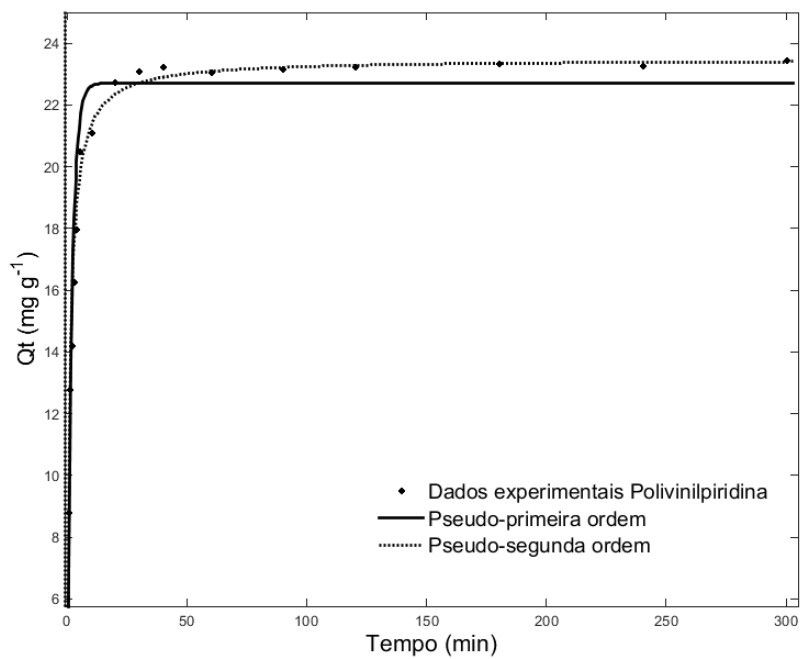
ZHONG, S. et al. Determination of bisphenol A and naphthols in river water samples by capillary zone electrophoresis after cloud point extraction. **Talanta**, v. 85, n. 1, p. 488–492, 2011.

ZHU, R. et al. Molecularly imprinted layer-coated silica nanoparticles for selective solid-phase extraction of bisphenol A from chemical cleansing and cosmetics samples. **Analytica Chimica Acta**, v. 658, n. 2, p. 209–216, 2010.

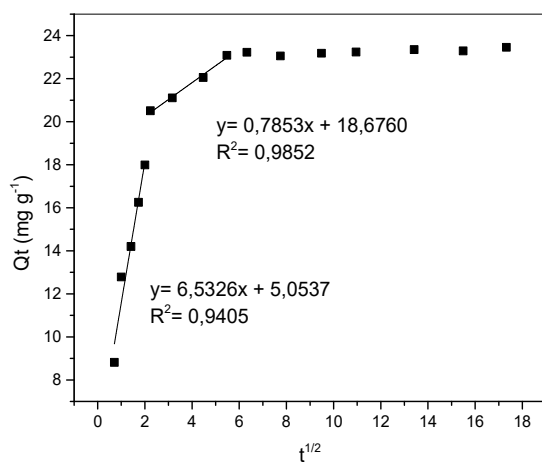
## **ANEXOS**

ANEXO A  
Modelos cinéticos

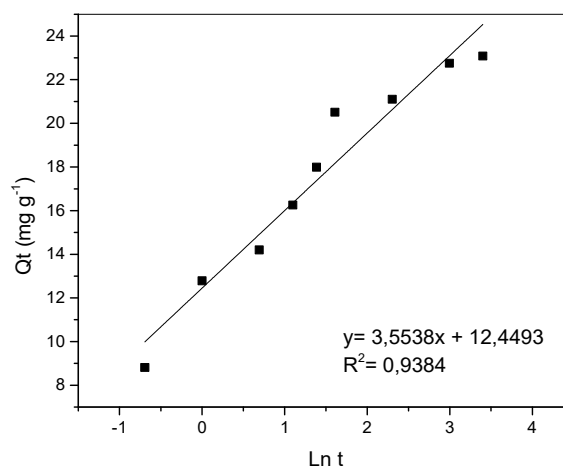
**Figura A1.** Modelos cinéticos aplicados aos dados experimentais do polímero Polivinilpiridina a) Pseudo-primeira e Pseudo-segunda ordem b) Difusão intrapartícula c) Elovich



a)

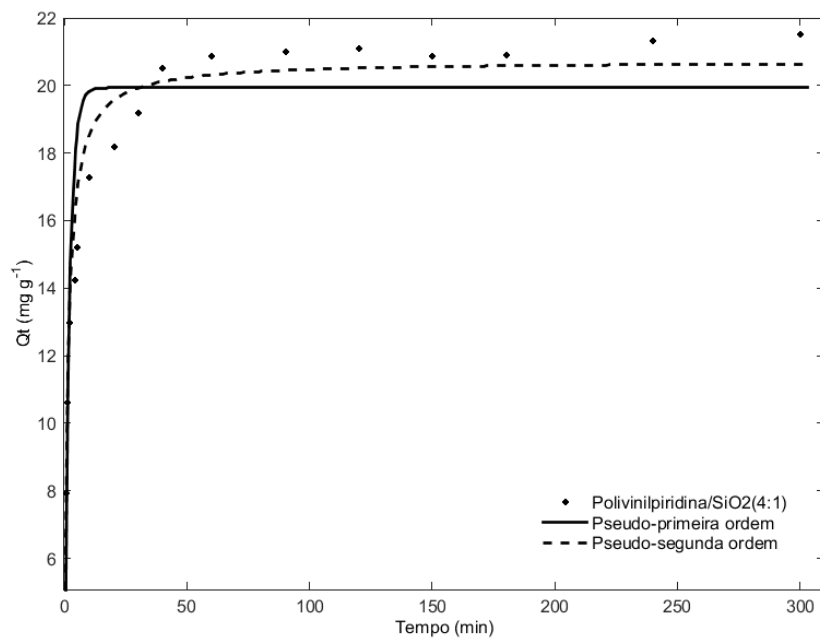


b)

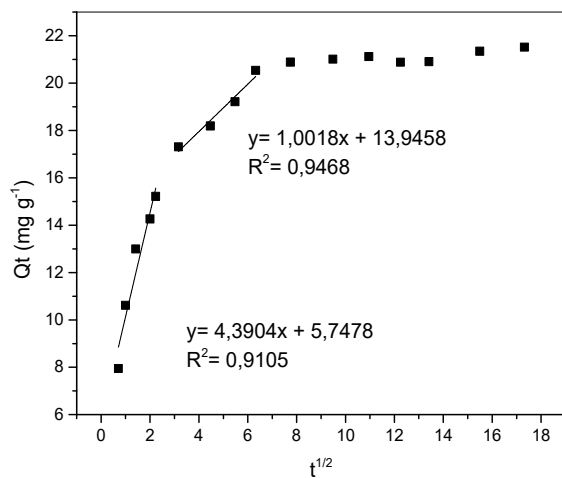


c)

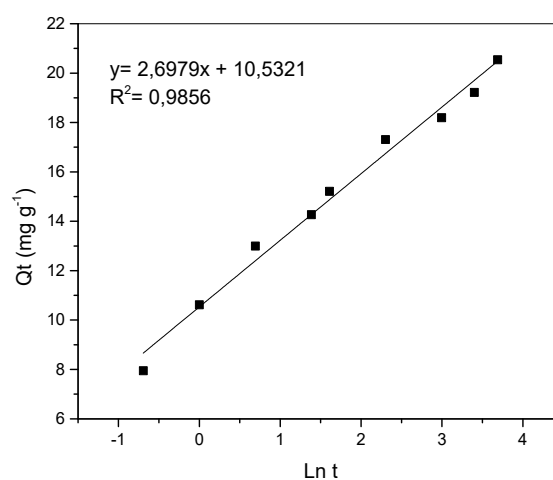
**Figura A2.** Modelos cinéticos aplicados aos dados experimentais do polímero Polivinilpiridina/SiO<sub>2</sub>(4:1) a) Pseudo-primeira e Pseudo-segunda ordem b) Difusão intrapartícula c) Elovich



a)

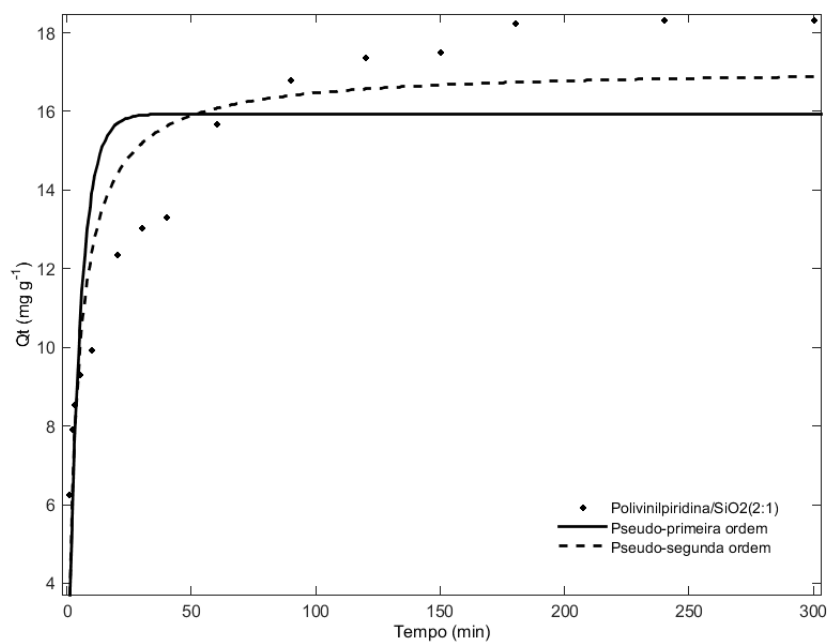


b)

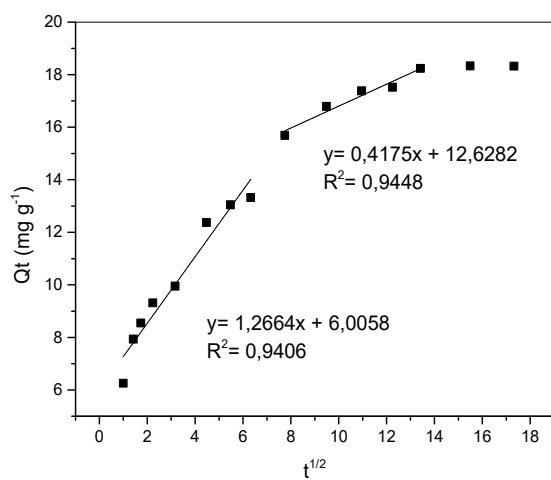


c)

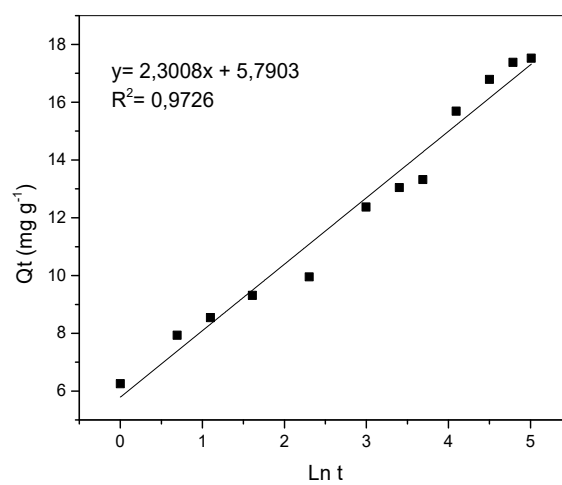
**Figura A3.** Modelos cinéticos aplicados aos dados experimentais do polímero Polivinilpiridina/SiO<sub>2</sub>(2:1) a) Pseudo-primeira e Pseudo-segunda ordem b) Difusão intrapartícula c) Elovich



a)

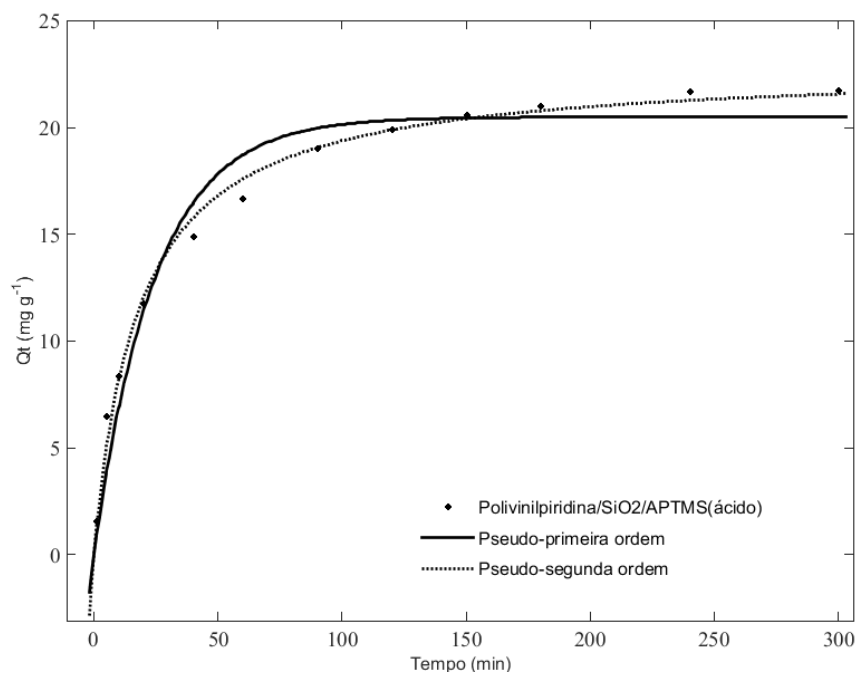


b)

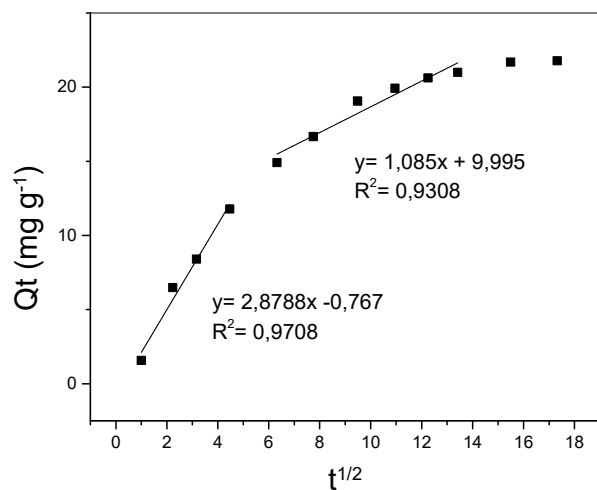


c)

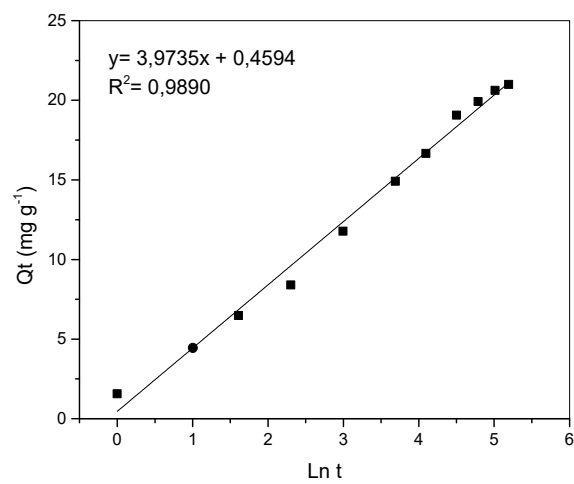
**Figura A4.** Modelos cinéticos aplicados aos dados experimentais do polímero Polivinilpiridina/SiO<sub>2</sub>/APTMS(ácido) a) Pseudo-primeira e Pseudo-segunda ordem b) Difusão intrapartícula c) Elovich



a)



b)

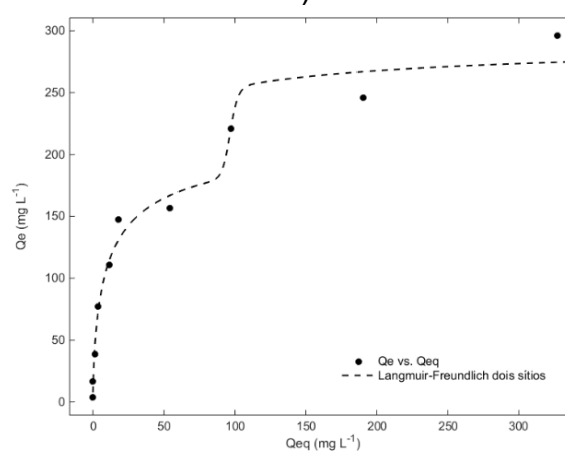
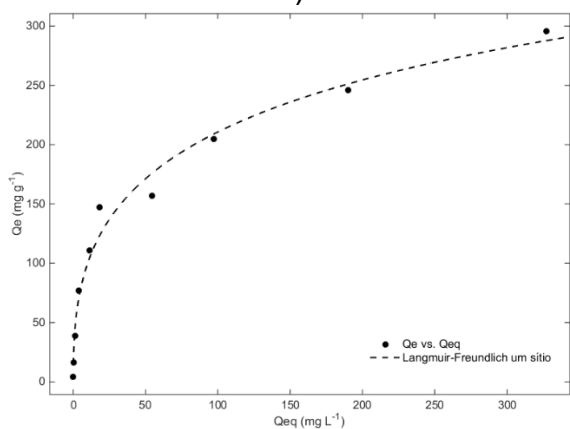
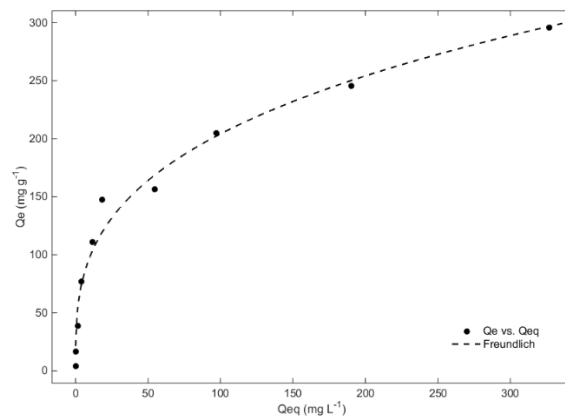
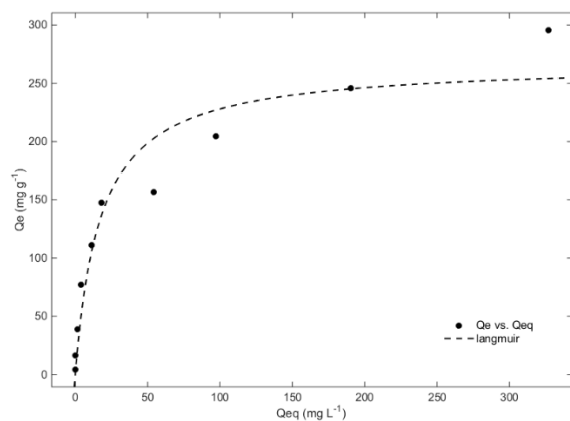


c)

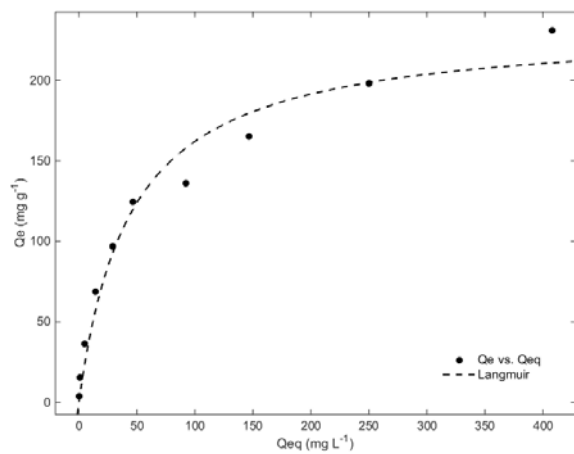
## ANEXO B

### Modelos de isoterma

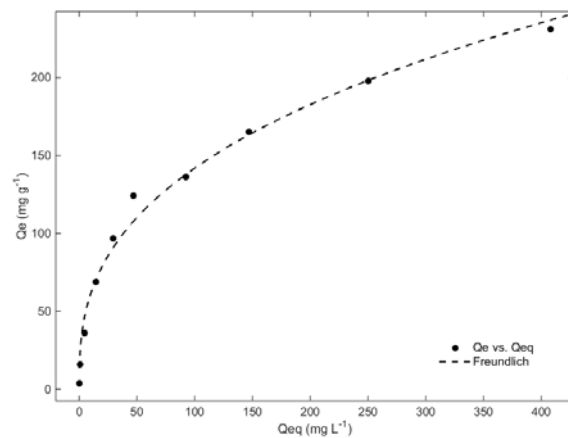
**Figura A5.** Modelos de isoterma de a) Langmuir, b) Freundlich, c) Langmuir-Freundlich para um sítio e d) Langmuir-Freundlich para dois sítios aplicados aos dados experimentais de isoterma para o polímero Polivinilpiridina



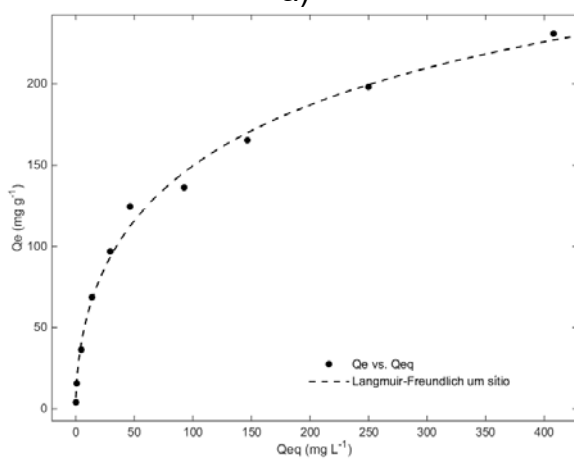
**Figura A6.** Modelos de isoterma de a) Langmuir, b) Freundlich, c) Langmuir-Freundlich para um sítio e d) Langmuir-Freundlich para dois sítios aplicados aos dados experimentais. de isoterma para o polímero Polivinilpiridina/SiO<sub>2</sub>(4:1)



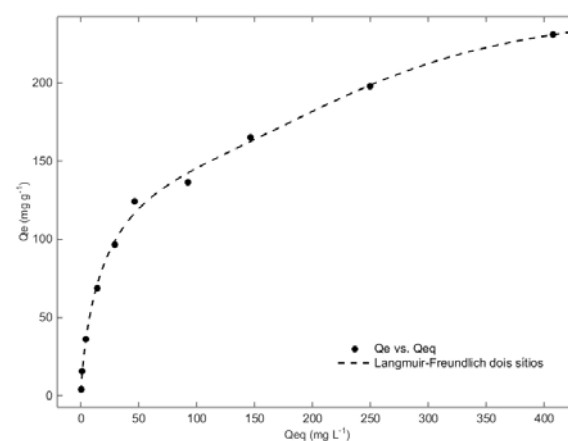
a)



b)

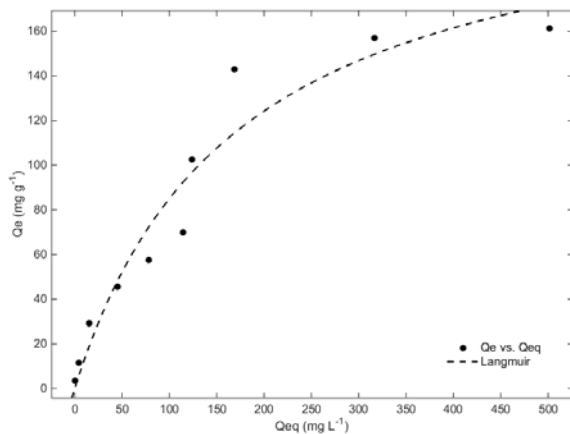


c)

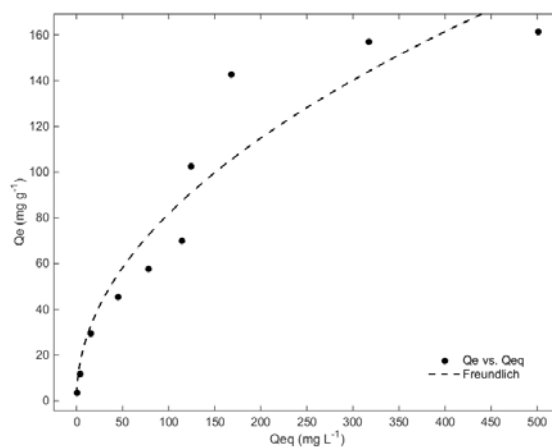


d)

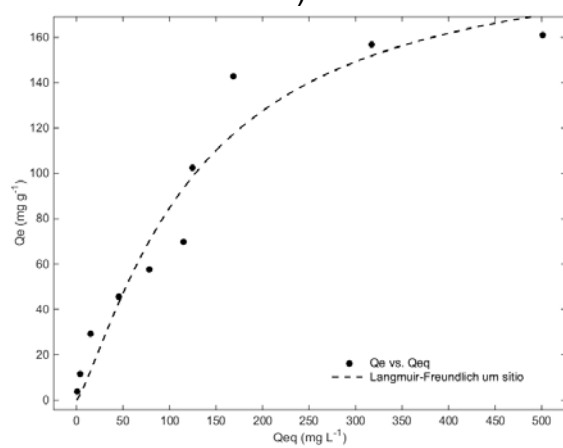
**Figura A7.** Modelos de isoterma de a) Langmuir, b) Freundlich, c) Langmuir-Freundlich para um sítio e d) Langmuir-Freundlich para dois sítios aplicados aos dados experimentais. de isoterma para o polímero Polivinilpiridina/SiO<sub>2</sub>(2:1)



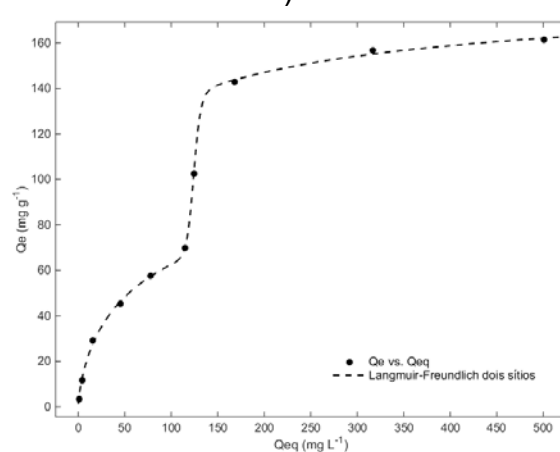
a)



b)

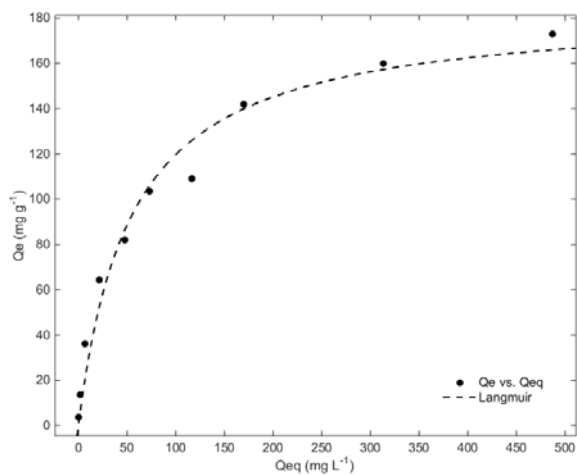


c)

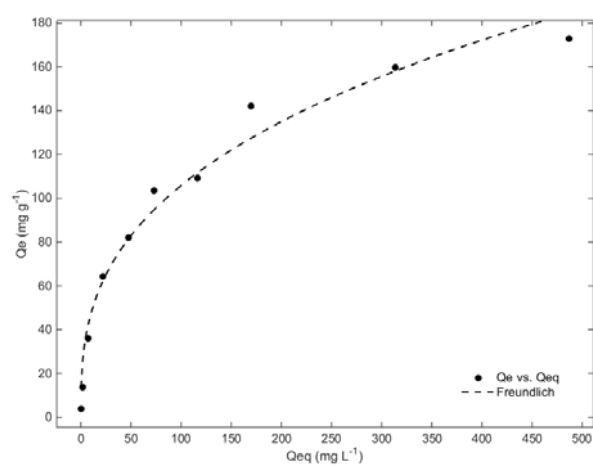


d)

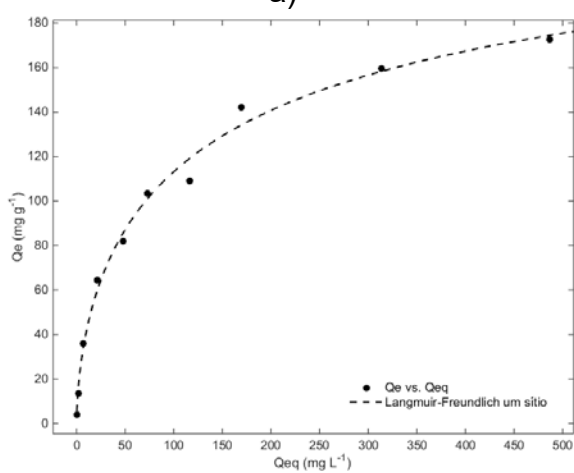
**Figura A8.** Modelos de isoterma de a) Langmuir, b) Freundlich, c) Langmuir-Freundlich para um sítio e d) Langmuir-Freundlich para dois sítios aplicados aos dados experimentais. de isoterma para o polímero Polivinilpiridina/SiO<sub>2</sub>/APTMS(ácido)



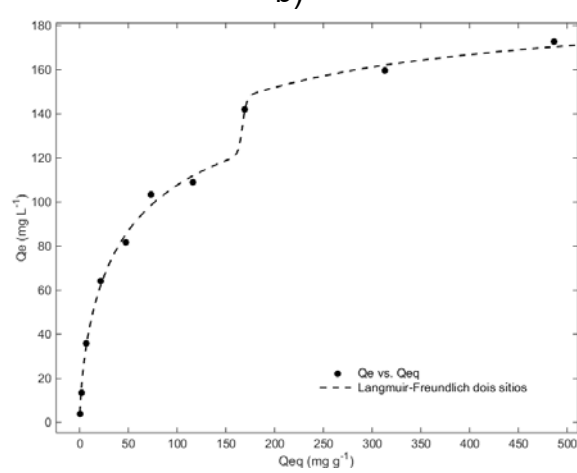
a)



b)



c)



d)