



**SAMANTHA CHRISTINA RODRIGUES**

**USO DE CARVÃO ATIVADO MAGNÉTICO PARA  
EXTRAÇÃO EM FASE SÓLIDA DE 2,4-DICLOROFENOL  
EM ÁGUA E SUA DETERMINAÇÃO POR HPLC.**

**LAVRAS - MG  
2019**

**SAMANTHA CHRISTINA RODRIGUES**

**USO DE CARVÃO ATIVADO MAGNÉTICO PARA EXTRAÇÃO EM FASE  
SÓLIDA DE 2,4-DICLOROFENOL EM ÁGUA E SUA DETERMINAÇÃO POR  
HPLC.**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós Graduação em Agroquímica, área de concentração Química aplicada a agricultura ambiental, para a obtenção do título de mestre.

Profa. Dra. Maria Lucia Bianchi  
Orientadora

Profa. Dra. Maria Cristina Silva  
Coorientadora

**LAVRAS – MG**

**2019**

**Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema de Geração de Ficha Catalográfica da Biblioteca  
Universitária da UFLA, com dados informados pelo(a) próprio(a) autor(a).**

Rodrigues, Samantha Christina.

Uso de carvão ativado magnético para extração em fase sólida  
de 2,4-diclorofenol em água e sua determinação por HPLC /  
Samantha Christina Rodrigues. - 2019.

73 p. : il.

Orientador(a): Maria Lucia Bianchi.

Coorientador(a): Maria Cristina Silva.

Dissertação (mestrado acadêmico) - Universidade Federal de  
Lavras, 2019.

Bibliografia.

1. Preparo de amostra. 2. Síntese de carvão ativado magnético.  
3. concentração de 24-diclorofenol. I. Bianchi, Maria Lucia. II.  
Silva, Maria Cristina. III. Título.

**SAMANTHA CHRISTINA RODRIGUES**

**USO DE CARVÃO ATIVADO MAGNÉTICO PARA EXTRAÇÃO EM FASE  
SÓLIDA DE 2,4-DICLOROFENOL EM ÁGUA E SUA DETERMINAÇÃO POR  
HPLC.**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós Graduação em Agroquímica, área de concentração Química aplicada a agricultura ambiental, para a obtenção do título de mestre.

APROVADA em 20 de Fevereiro de 2019

Dr. Marcio Pozzobon Pedroso  
Dr. Francisco Guilherme Esteves Nogueira

(DQI - UFLA)  
(UFSCAR)

Dra. Maria Lucia Bianchi

Orientadora

Dra. Maria Cristina Silva

Coorientadora

**LAVRAS-MG**

**2019**

*Aos meus amores Sônia, Carlos,  
Matheus Pereira e Matheus  
Hermano, razão do meu viver.*

*DEDICO*

## AGRADECIMENTOS

À Deus que é minha força, meu sustento, meu caminho e direção. Sem Ele nada seria possível, nenhuma coisa teria sido feita e nenhum resultado alcançado.

Aos meus amados pais, Sônia e Carlos, e ao meu amado irmão Matheus que sem medir esforços me apoiam, torcem e incentivam meu crescimento.

Ao meu amor Matheus Hermano que desde o início me encorajou e lutou comigo por essa conquista.

À minha orientadora Malu que com toda delicadeza, dedicação e atenção me deu o suporte necessário para que este trabalho fosse concreto.

À minha coorientadora Maria Cristina que abriu as portas para o conhecimento em preparo de amostras.

À Juliana pelo apoio e dicas importantes

À banca por prontamente aceitar o convite e vir prestigiar meu trabalho

Aos meus colegas do Laboratório de Inorgânica que me ajudaram infinitas vezes no decorrer desse trabalho. Sou grata a cada um de vocês pelas conversas, ajudas, confraternizações, muito obrigada!

Aos meus professores e mestres do departamento de química que certamente foram e são muito importantes para o meu crescimento profissional. Foram meus exemplos de profissionais e amor pela ciência.

À Capes pelo financiamento da pesquisa, ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), a Fundação de Amparo à Pesquisa de Minas Gerais (FAPEMIG) e ao laboratório de prospecção e análise química –CAPQ, da Universidade Federal de Lavras.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

“Se cheguei até aqui foi porque  
me apoiei no ombro dos  
gigantes”

Isaac Newton

## RESUMO

O preparo de amostra é uma etapa crucial no desempenho de uma análise química. Ele influencia nas etapas mais tardias como a precisão, repetibilidade e reprodutibilidade dos resultados, na exatidão, no tempo total e, conseqüentemente, no custo. Dentre os diversos métodos de preparo de amostra, destaca-se a extração em fase sólida magnética (MSPE), no qual utiliza-se de sorventes magnéticos que auxiliam tanto na concentração de analitos quanto na eliminação de interferentes e que podem ser removidos da matriz facilmente por meio de um campo magnético externo. Esses materiais consistem em nanopartículas magnéticas ligadas a diferentes compostos como sílicas, polímeros, carvões ativados, grupos amina e OH, entre outros, responsáveis pela sua seletividade. A extração em fase sólida magnética pode ser empregada para diversos tipos de analitos desde os mais simples aos mais complexos, dentre eles, destaca-se o 2,4-diclorofenol (2,4-DCF). O 2,4-DCF é um importante composto utilizado na manufatura de pesticidas e herbicidas, e mínimas concentrações dessa substância podem causar diversos tipos de distúrbios para vida humana, animal e também ao meio ambiente. Assim, o objetivo desse trabalho foi sintetizar um compósito carvão ativado/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$  para aplicar na MSPE para a determinação de 2,4-diclorofenol em amostras de água. Diversas caracterizações foram feitas, e os principais parâmetros experimentais do procedimento de extração como massa do compósito, pH, volume de amostra, dentre outros, foram otimizados, a fim de se obter condições ótimas de aplicação para a MSPE. O método foi validado e apresentou recuperações maiores que 50,0%. Posteriormente foi aplicado em amostras reais de água retiradas próximas às plantações que fazem uso de agrotóxicos. O material apresentou propriedades de adsorção e também rápida e fácil remoção do meio reacional, além de ter se mostrado apto para a concentração do analito.

Palavras chave: preparo de amostra, MSPE, nanopartículas magnéticas, clorofenóis

## ABSTRACT

Sample preparation is a crucial step in the performance of a chemical analysis. It influences later steps such as accuracy, precision, repeatability, reproducibility of the results, total time and effort involved in the analysis, and therefore the cost. Among the different methods of sample preparation, magnetic solid phase extraction (MSPE) is a method in which magnetic sorbents are used, which aid both in the concentration of analytes and in the elimination of interferents. Furthermore, it can easily be removed from the matrix by using an external magnetic field. These materials consist of magnetic nanoparticles linked to different compounds such as silica, polymers, activated carbons, amine and OH groups, among others, responsible for their selectivity. Magnetic solid phase extraction can be employed for several types of analytes from the simplest to the most complex, among them 2,4-dichlorophenol (2,4-DCF). The 2,4-Dichlorophenol is an important compound used in the manufacture of pesticides and herbicides, and minimal concentrations of this compound can cause various types of disturbances for human, animal, and also the environment. Thus, the objective of this study was to synthesize an activated carbon/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> composite to assist in the concentration of 2,4-dichlorophenol. Several characterizations were made, and the main experimental parameters of the extraction process such as mass of the composite, pH, sample volume, among others, were optimized, obtaining a high response to MSPE. The method was validated and showed recoveries greater than 50.0%. Subsequently, it was applied in samples of real water collected near plantations that make use of pesticides. The material presented adsorption properties of quick and easy removal of the reaction medium, besides being selective to the concentration of the analyte.

Keywords: sample preparation, MSPE, magnetic nanoparticles, chlorophenols

## **Lista de Siglas**

- BET** - Brunauer-Emmett-Teller
- CA**- Carvão Ativado
- CAM**- Carvão ativado Magnético
- CONAMA**- Conselho Nacional do Meio Ambiente
- 2,4 D**- ácido 2,4-diclorofenoxiacético
- 2,4 DCF**- 2,4-diclorofenol
- d-MSPE**- Extração dispersiva em fase sólida magnética
- d-SPE**- Extração dispersiva em fase sólida
- EPA**- Agência de Proteção Ambiental do Estados Unidos
- FTIR**- Infravermelho por transformada de Fourier
- GC**- Cromatografia Gasosa
- HPLC**- Cromatografia Líquida de Alta Eficiência
- LD** – Limite de detecção
- LLE**- Extração Líquido-Líquido
- LQ** – Limite de quantificação
- MEV** – Microscopia Eletrônica de Varredura
- MNPs**- Nanopartículas magnéticas
- MSPE** – Extração em fase sólida magnética
- PCZ** – Ponto de Carga Zero
- RSD** – desvio padrão relativo
- SPE**- Extração em fase sólida
- Tr**- Tempo de retenção
- UV**- Ultravioleta
- XDR**- difração de raios X

## SUMÁRIO

### PRIMEIRA PARTE

<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	12
<b>2. OBJETIVO</b> .....	15
<b>2.1 Objetivo Geral</b> .....	15
<b>2.1 Objetivos Específicos</b> .....	15
<b>3. REFERENCIAL TEÓRICO</b> .....	16
<b>3.1 Extração em fase sólida magnética (MSPE)</b> .....	16
<b>3.2 Nanopartículas magnéticas (MNPs)</b> .....	18
<b>3.3 Carvão Ativado Magnético</b> .....	20
<b>3.4 Do ácido 2,4-diclorofenoxiacético ao 2,4-diclorofenol</b> .....	25
<b>4. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> .....	26
<b>SEGUNDA PARTE</b>	
<b>ARTIGO</b> .....	33

## PRIMEIRA PARTE

### 1. INTRODUÇÃO

Um estudo analítico se baseia em obter informações sobre alguma substância, orgânica ou inorgânica, simples ou complexa, que pode estar no estado sólido, líquido ou gasoso. Entretanto, para alcançar resultados confiáveis é necessário definir o problema, escolher o método de análise e então prosseguir com a amostragem, preparo da amostra, medida, calibração, avaliação e por fim ação (KRUG, F., 2010).

Nesse sentido, devido à alta complexidade das matrizes e a baixa concentração de analitos, um método que propicie uma elevada seletividade e sensibilidade durante esses processos é crucial para melhor desempenho de técnicas de análise, como espectrometria de massas, espectrometria de absorção molecular, cromatografia líquida, entre outros. O preparo de amostra desempenha esse papel, principalmente quando o objetivo é evitar etapas tediosas que influenciam negativamente na precisão e exatidão do procedimento analítico (SILVA, A., 2016).

Dentre os diferentes métodos de preparo de amostra como tratamentos mecânicos (mistura, peneiramento), partição em fase (extração líquido-líquido (LLE - Liquid-Liquid Extraction), dissoluções, entre outros, destaca-se o tratamento por sorção ou equilíbrio como a extração em fase sólida, extração em fase sólida dispersiva e extração em fase sólida magnética (CHEN, Y., 2007)

A extração em fase sólida (SPE – Solid Phase Extraction), introduzida por volta de 1970, é um método de preparo de amostra no qual utiliza-se de sorventes empacotados em cartuchos que auxiliam tanto na concentração de analitos quanto na eliminação de interferentes. Uma alternativa à SPE é a extração em fase sólida dispersiva (d-SPE), em que os sorventes são dispersos na solução aumentando o contato entre as fases e reduzindo o tempo de preparo (SILVA, A., 2016).

Em d-SPE a separação do sorvente e da solução pode ser feita tanto por centrifugação, filtração ou separação magnética. Quando se utiliza de sorventes que podem ser removidos facilmente da matriz por meio de um ímã, essa técnica é conhecida extração em fase sólida magnética (d-MSPE – Magnetic Solid Phase Extraction) (SILVA, A., 2016).

Um elevado número de pesquisas utilizando materiais sorventes magnéticos para aplicação em MSPE foi descrito (Tabela 1). O carvão ativado magnético (CAM), em

especial, foi utilizado para extração em fase sólida magnética de Hg (II) (MAHMOUD, M. E., et al., 2015), para a extração dispersiva de bisfenol A (FILIPPOU, O., et al., 2017), e para determinação de herbicidas (WANG, C. et al., 2016). Contudo, nenhum relato de carvão ativado magnético foi ainda aplicado na extração em fase sólida de 2,4-diclorofenol.

Tabela 1: Nanopartículas magnéticas (MNPs) aplicadas em MSPE

<b>Analito</b>	<b>Amostra</b>	<b>MNPs</b>	<b>Referências</b>
<b>Pesticidas</b>	Tomates	Grafeno magnético	LI, N. et al., 2015
<b>Esteres de ftalatos</b>	Bebidas e garrafas de plástico	Submicrocubos magnéticos de Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @GC	TONG, Y, et al., 2019
<b>Tetrabromobisfenol A</b>	Água	Polímeros magnéticos impressos molecularmente	HU, L., et al, 2019
<b>Aminas aromáticas</b>	Água	Nanopartículas de magnetita revestidas com sílica modificada com aminopropilo e heteropoliácido de Wells-Dawson (P2W17Fe@APSCMNPs)	AMIRI, A., et al., 2017).
<b>Multi-pesticidas</b>	Grãos	Nanopartículas de magnetita (Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> ) modificadas com 3- (N, N-dietilamino) propiltrimetoxissilano (Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @PSA)	LIU, Z. Z., et al., 2017
<b>Esteres de ácido ftálico</b>	Água	Esfera magnética revestida com polipirrole (Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @PPy)	ZHAO, H. Y., et al., 2016

O ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4 D) é um dos compostos orgânicos comumente utilizados para produção de herbicidas, sendo que seus derivados podem afetar plantas, animais, algas, insetos, solo e sedimentos onde a presença de oxigênio é restrita (HA, D. D., et al, 2018).

Os produtos mais comuns da biotransformação do 2,4 D são os clorofenóis. Esses compostos são poluentes em potencial, utilizados como pesticidas, herbicidas e desinfetantes. Eles possuem elevada toxicidade, recalcitrância, potencial de bioacumulação e provável atividade mutagênica e carcinogênica (HA, D. D., et al, 2018;

CHEN, W. et al., 2014). Os clorofenóis mais frequentemente estudados e detectados são o 2-clorofenol, pentaclorofenol e o 2,4-diclorofenol (YANG, H. et al., 2016).

Alguns órgãos de proteção ambiental como a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (EPA- Environmental Protection Agency) e o Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) 357/2005 estabelecem concentrações cada vez menores desses compostos presentes em corpos d'água, (JIA, J. B., et al., 2012; RESENDE, J. D., 2011). Nesse sentido, a crescente busca por métodos eficientes, seletivos e baratos para quantificação de compostos em baixas concentrações é evidente. Em consequência, o objetivo desse trabalho foi sintetizar um compósito magnético que auxilie na extração em fase sólida magnética para a quantificação de 2,4- diclorofenol.

## 2. OBJETIVO

### 2.1 Objetivo Geral

Sintetizar um compósito adsorvente para a extração em fase sólida magnética (MSPE) e desenvolver um método analítico, por HPLC, para determinação de 2,4-diclorofenol em amostras de água.

### 2.1 Objetivos Específicos

- ❖ Sintetizar o compósito adsorvente magnético;
- ❖ Caracterizar o material sintetizado por meio de técnicas como microscopia eletrônica de varredura (MEV), medidas de área superficial específica (BET), determinação do ponto de carga zero (PCZ), difração de raios X (XRD) e infravermelho por transformada de Fourier (FTIR);
- ❖ Otimizar e avaliar, durante o processo de otimização, a influência da massa de adsorvente, pH da solução, volume da amostra, tempo de extração, tipo de eluente, volume de dessorvente e tempo de dessorção, a fim de se obter maior confiabilidade na recuperação do analito;
- ❖ Validar o método analítico desenvolvido utilizando amostras de água enriquecidas com o padrão de 2,4-diclorofenol de acordo com as instruções da EURACHEM/CITAC Guide, 2016;
- ❖ Aplicar a metodologia otimizada e validada na análise de amostras reais de água retiradas próximas a plantações que fazem uso de agrotóxicos.

### 3. REFERENCIAL TEÓRICO

#### 3.1 Extração em fase sólida magnética (MSPE)

Atualmente existe uma série de técnicas analíticas que propiciam cada vez mais uma melhor seletividade e sensibilidade na determinação de diferentes compostos. No entanto, na maioria das análises químicas nas quais os analitos se encontram em baixas concentrações faz-se necessário a realização de uma etapa prévia de preparo da amostra, cujo objetivo é promover a extração e, muitas vezes, a concentração dos analitos de interesse, bem como a remoção, tanto quanto possível, dos interferentes (DE BRABANDER, H. F. et al., 2009).

No que se refere ao preparo da amostra, métodos como extração em fase sólida (SPE–Solid Phase Extraction) e extração líquido-líquido (LLE-Liquid-Liquid Extraction), os quais envolvem separação e concentração do analito, são muito utilizados. No entanto, a técnica LLE, que envolve a remoção do analito da matriz original para um solvente apropriado, possui algumas limitações. Além de ir contra os moldes da Química Verde, utilizando um volume relativamente grande de solvente orgânico que geralmente é caro, tóxico e perigoso para o meio ambiente, essa técnica ainda tem como inconveniente a baixa seletividade, o trabalho intensivo e etapas de extração demoradas (PASHAEI, Y. et al., 2017).

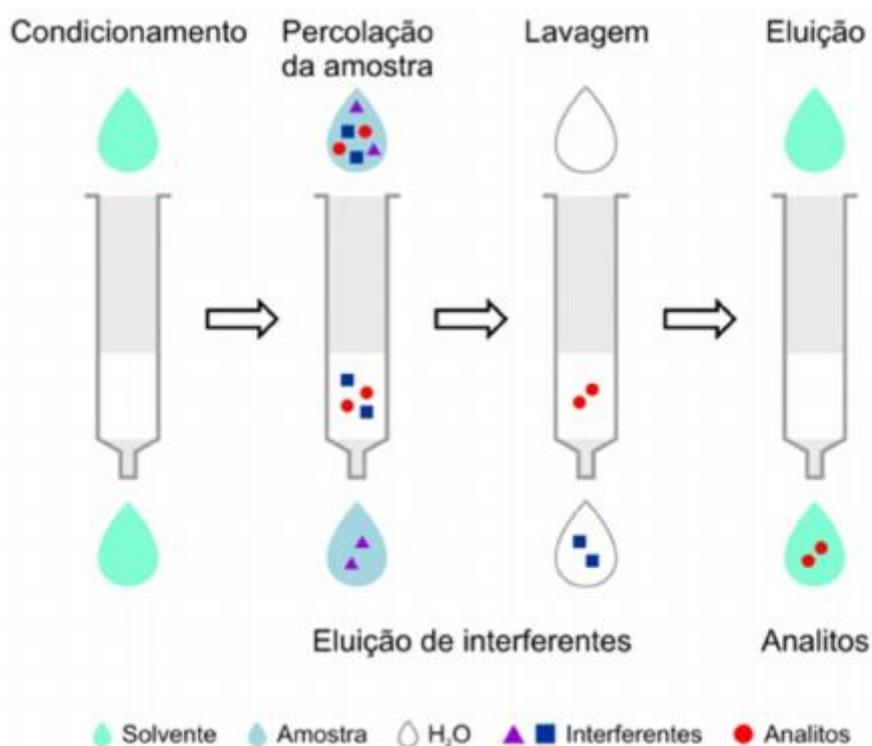
Nesse sentido, o desenvolvimento de novas técnicas de extração e o aperfeiçoamento das técnicas já existentes, com a intenção de reverter essas limitações, pelo uso de novos materiais sorventes, é uma tendência em análise química. Dentre esses métodos, a SPE, que consiste na sorção seletiva do analito em um material sólido seguido de uma dessorção com solvente adequado, vem ganhando destaque. Essa técnica possui boa reprodutibilidade, maior seletividade e menor tempo de extração (HAN, Q. et al., 2016). Contudo, esse método também possui algumas limitações como perda de solventes, resíduos secundários e a necessidade de equipamentos complexos e caros (PASHAEI, Y. et al., 2017).

Em comparação à SPE, a extração em fase sólida dispersiva (dispersive solid phase extraction, d-SPE), uma de suas variações, possui grandes vantagens como a redução do tempo de preparo de amostra, a otimização do processo, baixo custo e capacidade de aliar a diferentes técnicas analíticas. Isso pode ser explicado pelo fato da SPE sorver os analitos em cartuchos ou discos (Figura 1), ao contrário da d-SPE que utiliza-se de uma quantidade menor de sorvente dispersa na solução (Figura 2). Esses

adsorventes, depois de atingido o tempo de extração, podem ser retirados por centrifugação, filtração ou separação magnética (SILVA, A. et al., 2016; PASHAEI, Y. et al., 2017).

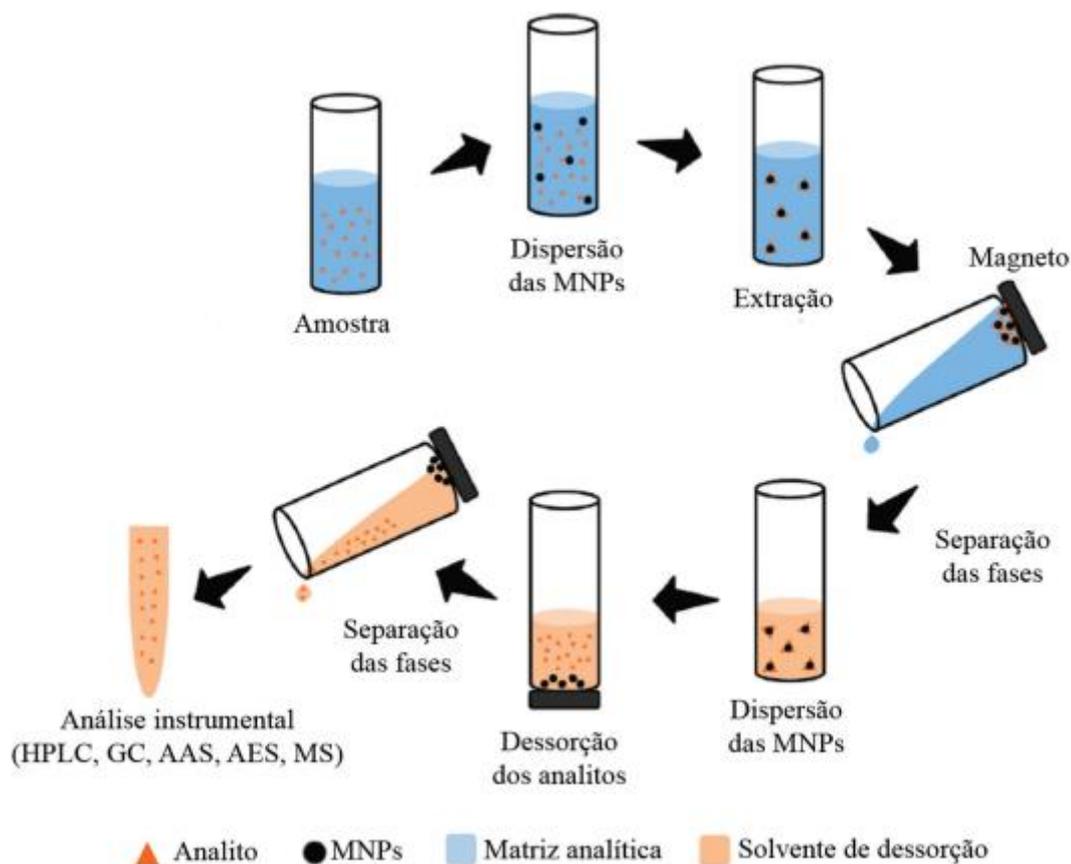
Diversos tipos de adsorventes podem ser empregados na d-SPE, no entanto, um deles vem sendo amplamente estudado devido a sua alta capacidade de adsorção em relação à superfície/volume e a sua escala nanométrica. Esses adsorventes são nanopartículas magnéticas (magnetic nanoparticles, MNPs) que permitem uma separação rápida e fácil da matriz por meio de um campo magnético externo. Quando se utiliza um desses materiais no preparo de amostra, a técnica é conhecida como extração em fase sólida magnética-dispersiva (d-MSPE) ou somente extração em fase sólida magnética (magnetic solid phase extraction - MSPE) (PASHAEI, Y. et al., 2017).

Figura 1: Esquema ilustrativo da SPE



Fonte: CALDAS, S. S., et al., 2011

Figura 2: Esquema ilustrativo da MSPE.



Fonte: SOCAS-RODRÍGUEZ, B., et al, 2015 (Adaptado)

### 3.2 Nanopartículas magnéticas (MNPs)

As MNPs são compostas em sua grande maioria por um núcleo rígido, no qual compete suas propriedades magnéticas, recobertas por grupos funcionais que fornecem a seletividade necessária para a extração do analito. No entanto, também podem ser consideradas MNPs materiais adsorventes como sílicas, polímeros, carvões ativados entre outros ligados a partículas magnéticas como a  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . (SILVA, A. et al., 2016).

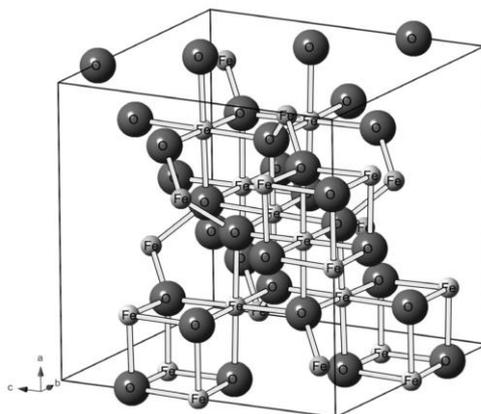
A introdução de nanopartículas magnéticas (MNPs) como  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  e  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  à diversos tipos de materiais tem atraído a atenção de pesquisadores de diferentes áreas, pois há um crescente interesse investigativo na compreensão de suas propriedades estruturais, tóxicas e magnéticas (AGHAZADEH, M. et al., 2017). Esse tipo de material pode ser utilizado como adsorvente de contaminantes aquosos (POURZAMANI, H. et al., 2017), no auxílio de tratamento de algumas doenças (ZANGANEH, S. et al. 2016), como catalisadores

(CHEN, H. C. et al., 2017), entre outros, e podem ser recuperadas pelo uso de um campo magnético externo.

Existem vários tipos de óxidos de ferro, no entanto, cada um apresenta propriedades magnéticas, catalíticas e composição química únicas. Nesse contexto, esses materiais podem apresentar baixa toxicidade, serem quimicamente inertes e possuir sua superfície modificada para maior aplicabilidade (WU, W. et al., 2015).

A magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) é um óxido de ferro misto de  $\text{FeO}$  e  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , em que o ferro está presente em seus dois estados de oxidação ( $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$ ). Apresenta uma estrutura cristalina de um espinélio invertido, com os íons  $\text{O}^{2-}$  coordenados tanto a íons  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$ , nos poros octaédricos, quanto a íons  $\text{Fe}^{3+}$  em poros tetraédricos (Figura 3). O comportamento magnético desse composto se dá pela maneira em que os íons  $\text{Fe}^{3+}$  e  $\text{Fe}^{2+}$  são distribuídos em sua estrutura. Os íons  $\text{Fe}^{3+}$  são divididos igualmente entre as posições tetraédricas e octaédricas, fazendo com que não exista momento magnético resultante. Entretanto, todos os íons  $\text{Fe}^{2+}$  residem nos poros octaédricos, sendo estes íons responsáveis pela magnetização de saturação ou, ainda, pelo comportamento magnético do material (OLIVEIRA, L. C. A., et al., 2013 e SCHWERTMANN; U.; CORNELL, R. M., 2000).

Figura 3: Estrutura Cristalina da Magnetita



Fonte: OLIVEIRA, L. C. A., et al., 2013

Os adsorventes magnéticos possuem sítios ativos com afinidade pelos adsorvatos e propriedades magnéticas, devido à incorporação de nanopartículas magnéticas na sua composição. A inserção de propriedades magnéticas ao adsorvente dispensa o uso de etapas tediosas de separação sólido-líquido, como a centrifugação ou filtração.

Além disso, devido ao fenômeno superparamagnético, uma característica intrínseca de nanopartículas magnéticas, os adsorventes que possuem essa propriedade não retêm a magnetização, de forma que com a retirada do campo magnético as partículas dos adsorventes se desaglomeram e podem ser ressuspensas em outro meio líquido, possibilitando a dessorção dos analitos, bem como a reutilização do material sorvente (FUNGARO, D. A., et al., 2010).

Como exemplos da aplicação desses materiais pode-se citar o uso de quitosana-grafeno magnético ( $\text{Fe}_3\text{O}_4@$ Chi-GQDs) para a concentração e determinação a nível traço de cobre (II) em comidas Tailandesas (LIMCHOOWONG, N., et al., 2017), extração dispersiva de bisfenol A em fase sólida magnética utilizando carvão ativado magnético como adsorvente (FILIPPOU, O. et al., 2017), e o uso de grafeno magnético em extração em fase sólida para a determinação de pesticidas carbamatos em tomates (LI, N. et al., 2015).

### 3.3 Carvão Ativado Magnético

Os carvões ativados abrangem uma variedade de materiais a base de carbono com um considerável número de poros e elevada área superficial, o que os caracterizam como ótimos adsorventes. Esses compostos podem ser sintetizados por meio de diferentes matérias primas e técnicas de ativação, imprimindo neles diferentes características. São amplamente utilizados na purificação da água, ar, e solo. Entretanto, a recuperação ou remoção do carvão ativado do meio é muito difícil, pois separar esse material em pó das soluções é uma etapa desafiadora (HAN, Z., et al., 2015).

Nesse sentido, a síntese de híbridos adsorventes como carvão ativado/óxido de ferro resulta em materiais de elevada área superficial que podem ser magneticamente recuperáveis (LI, S., et al., 2017).

Como exemplo podemos citar o desenvolvimento de um suporte baseado em carvão ativado para extração de fase sólida magnética seguida por determinação espectrofotométrica de tartrazina em bebidas comerciais (RODRÍGUEZ, J. A., et al., 2015), micropartículas de carvão ativado magnético para a determinação de bisfenol A em águas (DIAO, C., et al., 2015) e preparação de carvão ativado magnético a partir de resíduos de casca de arroz para a determinação de antibióticos de tetraciclina em amostras de água (LOU, J., et al., 2016).

A Tabela 2 apresenta um resumo dos trabalhos publicados entre 2009 e 2018, bem como os métodos analíticos descritos para a determinação de 2,4-diclorofenol por meio do preparo

de amostra que envolve sorção e equilíbrio. Além disso, é possível observar os resultados obtidos, como limite de detecção, quantificação e faixa linear. É válido ressaltar que, durante a revisão de literatura, não foram encontrados trabalhos que utilizaram o carvão ativado magnético como adsorvente para a extração de 2,4-diclorofenol em nenhum tipo de matriz.

Tabela 2: Revisão bibliográfica sobre métodos analíticos para determinação de 2,4-diclorofenol em diferentes matrizes

Analito	Técnica instrumental	Amostra	MNPs	Preparo de amostra	LD	LQ	Faixa Linear	Referências
3-clorofenol 2,3-diclorofenol 2,4-diclorofenol 2,4,6-triclorofenol	HPLC-MS	Sucos e vegetais	Polímero de poliftenilamina (PTPA)	SPE	0,05 ng mL <sup>-1</sup> 0,30 ng mL <sup>-1</sup> 0,30 ng mL <sup>-1</sup> 0,30 ng mL <sup>-1</sup>	0,15 ng mL <sup>-1</sup> 1,0 ng mL <sup>-1</sup> 1,0 ng mL <sup>-1</sup> 1,0 ng mL <sup>-1</sup>	0,20-40 ng mL <sup>-1</sup> 1,0-40 ng mL <sup>-1</sup> 1,0-40 ng mL <sup>-1</sup> 1,0-40 ng mL <sup>-1</sup>	WANG, Y., et al, 2018
fenol, 4-clorofenol 2,4,6-triclorofenol 2,4-diclorofenol 2-clorofenol 2,6-diclorofenol	CE	Água	MIP	SPE	0,17 µg L <sup>-1</sup> 0,20 µg L <sup>-1</sup> 0,22 µg L <sup>-1</sup> 0,28 µg L <sup>-1</sup> 0,25 µg L <sup>-1</sup> 0,31 µg L <sup>-1</sup>	0,57 µg L <sup>-1</sup> 0,67 µg L <sup>-1</sup> 0,73 µg L <sup>-1</sup> 0,93 µg L <sup>-1</sup> 0,83 µg L <sup>-1</sup> 1,03 µg L <sup>-1</sup>	1-200 µg L <sup>-1</sup> 1-200 µg L <sup>-1</sup> 1-300 µg L <sup>-1</sup> 1-300 µg L <sup>-1</sup> 1-300 µg L <sup>-1</sup> 1-300 µg L <sup>-1</sup>	LU, W., et al, 2017
fenol, 4-clorofenol pentaclorofenol 2,4,6-triclorofenol 2,4-diclorofenol 2-clorofenol 2,6-diclorofenol	CE	Àgua	MIP	SPE	0,44 µg L <sup>-1</sup> 0,19 µg L <sup>-1</sup> 0,32 µg L <sup>-1</sup> 0,18 µg L <sup>-1</sup> 0,25 µg L <sup>-1</sup> 0,35 µg L <sup>-1</sup> 0,31 µg L <sup>-1</sup>	1,45 µg L <sup>-1</sup> 0,63 µg L <sup>-1</sup> 1,05 µg L <sup>-1</sup> 0,59 µg L <sup>-1</sup> 0,83 µg L <sup>-1</sup> 1,16 µg L <sup>-1</sup> 1,02 µg L <sup>-1</sup>	2-200 µg L <sup>-1</sup> 2-300 µg L <sup>-1</sup> 1,5-150 µg L <sup>-1</sup> 2-400 µg L <sup>-1</sup> 2-200 µg L <sup>-1</sup> 2-300 µg L <sup>-1</sup> 2-200 µg L <sup>-1</sup>	LU, W., et al, 2016
2-clorofenol 2,4-diclorofenol 2,4,6-triclorofenol 2,3,4,6-tetraclorofenol pentaclorofenol	LC-MS/MS	Água	Nanomaterial iônico magnético baseado em óxido de grafeno (PGO-MILN)	MSPE	2,6 ng L <sup>-1</sup> 0,9 ng L <sup>-1</sup> 0,41 ng L <sup>-1</sup> 0,29 ng L <sup>-1</sup> 0,14 ng L <sup>-1</sup>	8,7 ng L <sup>-1</sup> 3,1 ng L <sup>-1</sup> 1,3 ng L <sup>-1</sup> 1,1 ng L <sup>-1</sup> 0,5 ng L <sup>-1</sup>	10-50 ng L <sup>-1</sup> 5-50 ng L <sup>-1</sup> 2-500 ng L <sup>-1</sup> 2-500 ng L <sup>-1</sup> 1-500 ng L <sup>-1</sup>	CAI, M. Q., et al, 2016

2-clorofenol 2,4-diclorofenol 2,4,6-triclorofenol pentaclorofenol	GC-ECD	Água e esgoto	Fibra de microestrutura de sílica	Microextração em fase sólida (SPME)	1,2 µg L <sup>-1</sup> 0,017 µg L <sup>-1</sup> 0,005 µg L <sup>-1</sup> 0,0004 µg L <sup>-1</sup>	4,1 µg L <sup>-1</sup> 0,044 µg L <sup>-1</sup> 0,015 µg L <sup>-1</sup> 0,0009 µg L <sup>-1</sup>	5-500 µg L <sup>-1</sup> 0,05-5 µg L <sup>-1</sup> 0,02-1 µg L <sup>-1</sup> 0,001-0,2 µg L <sup>-1</sup>	SARAJI, M. et al, 2015
2-clorofenol 2,4-diclorofenol 2,4,6-triclorofenol 2,3,4,6- tetraclorofenol	LC-MS/MS	Água	Polímero magnético modificado com amina e óxido de grafeno ( NH <sub>2</sub> -MP @ GO)	MSPE	2,8 ng L <sup>-1</sup> 1,1 ng L <sup>-1</sup> 0,54 ng L <sup>-1</sup> 0,35 ng L <sup>-1</sup> 0,16 ng L <sup>-1</sup>	9,2 ng L <sup>-1</sup> 3,6 ng L <sup>-1</sup> 1,8 ng L <sup>-1</sup> 1,2 ng L <sup>-1</sup> 0,6 ng L <sup>-1</sup>	10-500 ng L <sup>-1</sup> 5-500 ng L <sup>-1</sup> 2-500 ng L <sup>-1</sup> 2-500 ng L <sup>-1</sup> 1-500 ng L <sup>-1</sup>	PAN, S. D., et al, 2014
2,4-diclorofenol 2,4,6-triclorofenol	HPLC-UV	Água	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> revestida com brometo de 1- hexadecil-3- metilimidazólio (C <sub>16</sub> mimBr)	MSPE	0,12 µg L <sup>-1</sup> 0,13 µg L <sup>-1</sup>	0,41 µg L <sup>-1</sup> 0,43 µg L <sup>-1</sup>	0,625-7,5 µg L <sup>-1</sup> 0,625-7,5 µg L <sup>-1</sup>	CHENG, Q., et al, 2012
2-clorofenol 2,4-diclorofenol 2,4,6- triclorofenol pentaclorofenol	HPLC-UV	Água	Polímero poli magnético Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @p (DEVP-co-EDMA)	MSPE	0,34 ng mL <sup>-1</sup> 0,20 ng mL <sup>-1</sup> 0,23 ng mL <sup>-1</sup> 0,31 ng mL <sup>-1</sup>	1,13 ng mL <sup>-1</sup> 0,67 ng mL <sup>-1</sup> 0,77 ng mL <sup>-1</sup> 1,03 ng mL <sup>-1</sup>	2-500 ng mL <sup>-1</sup> 2-500 ng mL <sup>-1</sup> 2-500 ng mL <sup>-1</sup> 2-500 ng mL <sup>-1</sup>	Li, X. S., et al, 2012
fenol, 2,4-diclorofenol 2,4,6-triclorofenol pentaclorofenol bisfenol A	GC-MS	Água	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @C@ polianilina	MSPE	2,13 ng mL <sup>-1</sup> 5,55 ng mL <sup>-1</sup> 7,58 ng mL <sup>-1</sup> 3,22 ng mL <sup>-1</sup> 0,89 ng mL <sup>-1</sup>	7,10 ng mL <sup>-1</sup> 18,5 ng mL <sup>-1</sup> 25,2 ng mL <sup>-1</sup> 10,7 ng mL <sup>-1</sup> 2,97 ng mL <sup>-1</sup>	5-200 ng mL <sup>-1</sup> 10-200 ng mL <sup>-1</sup> 10-200 ng mL <sup>-1</sup> 5-200 ng mL <sup>-1</sup> 1-200 ng mL <sup>-1</sup>	MENG, J., et al, 2011

2-clorofenol 4-clorofenol 2,4-diclorofenol	Cromatografia eletrocínética de microemulsão (MEEKC)	Água	Cartucho C <sub>18</sub>	SPE	0,88 µg L <sup>-1</sup> 0,60 µg L <sup>-1</sup> 1,00 µg L <sup>-1</sup>	--	0,5-50 µg L <sup>-1</sup> 0,5-50 µg L <sup>-1</sup> 0,5-50 µg L <sup>-1</sup>	ZHOU, Q., et al,2010
Fenol 4-metilfenol 4-clorofenol 2,4-dimetilfenol 2,4-diclorofenol 2,4,6-trimetilfenol	HPLC-UV	Água	MIP	SPE	4,0 ng L <sup>-1</sup> 2,5 ng L <sup>-1</sup> 3,3 ng L <sup>-1</sup> 2,2 ng L <sup>-1</sup> 3,7 ng L <sup>-1</sup> 3,6 ng L <sup>-1</sup>	--	0,04-10 µg mL <sup>-1</sup> 0,04-10 µg mL <sup>-1</sup>	QI, P., et al, 2010
2-clorofenol 2,4-diclorofenol 2-metilfenol 3-metilfenol 2,6-dimetilfenol 2-nitrofenol	GC	Água	Nanotubos de carbono/ fio de platina revestido com filme de polianilina	HS-SPME	1,89 ng L <sup>-1</sup> 1,05 ng L <sup>-1</sup> 45,8 ng L <sup>-1</sup> 65,9 ng L <sup>-1</sup> 37,9 ng L <sup>-1</sup> 9,34 ng L <sup>-1</sup>	--	0,05–100 µg L <sup>-1</sup> 0,025–35 µg L <sup>-1</sup> 0,1-200 µg L <sup>-1</sup> 0,4-200 µg L <sup>-1</sup> 0,05–35 µg L <sup>-1</sup> 0,05–35 µg L <sup>-1</sup>	DU, w., et al, 2009
Fenol 4-clorofenol 2,4-diclorofenol 2,4,6-ticlorofenol pentaclorofenol	HPLC-UV	Água	MIP	SPE	1,5 µg L <sup>-1</sup> 4,5 µg L <sup>-1</sup> 0,56 µg L <sup>-1</sup> 1,9 µg L <sup>-1</sup> 4,4 µg L <sup>-1</sup>	--	0,005-0,5 µg L <sup>-1</sup> 0,01-2,0 µg L <sup>-1</sup> 0,005-0,5 µg L <sup>-1</sup> 0,005-2,0 µg L <sup>-1</sup> 0,01-2,0 µg L <sup>-1</sup>	FENG, Q., et al, 2009.
2,4-diclorofenol	HPLC-UV	Água	Carvão ativado magnético	MSPE	0,293 µg mL <sup>-1</sup>	0,890 µg mL <sup>-1</sup>	1,0-6,0 µg mL <sup>-1</sup>	Este trabalho

### 3.4 Do ácido 2,4-diclorofenoxiacético ao 2,4-diclorofenol

O ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4 D) é um dos compostos orgânicos comumente utilizados para produção de um dos herbicidas mais aplicados para o controle pós-emergência de plantas daninhas de folhas largas e perenes no mundo. Além disso, ele também é aplicado em plantações de cereais, pastagens, florestas, incluindo áreas adjacentes à água. (GONZÁLEZ, A. J., et al. 2012; HA, D. D., et al, 2018; GARALALM, M. et al, 2018)

O 2,4D e seus derivados podem afetar plantas, animais naturais como pássaros, peixes e anfíbios, algas, insetos, o solo e os sedimentos onde a presença de oxigênio é restrita. Essa substância pode causar sérios problemas de saúde humana e animal, como depressão do sistema nervoso central e danos no fígado e nos rins, sendo então classificada pela Organização Mundial da Saúde (OMS) como um herbicida hormonal com toxicidade de nível II (HA, D. D., et al, 2018).

Os produtos mais comuns da biotransformação do 2,4D são os clorofenóis. Esses compostos são poluentes em potencial, utilizados como pesticidas, herbicidas e desinfetantes. Eles possuem elevada toxicidade, recalcitrância, potencial de bioacumulação e provável atividade mutagênica e carcinogênica (HA, D. D., et al, 2018; CHEN, W., et al., 2014). A presença dessas substâncias em águas potáveis, mesmo em baixas concentrações, podem ocasionar sérios problemas de saúde, como a redução do crescimento de células sanguíneas e causar distúrbios no sistema nervoso e circulatório (BRITTO, J. M.; RANGEL, M. C., 2008).

Os clorofenóis são designados como prioritários para controle ambiental pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (EPA) (JIA, J. B., et al., 2012), entre eles, destaca-se o 2,4-diclorofenol, um importante composto da manufatura de pesticidas e herbicidas. A resolução CONAMA 357/2005 estabelece em  $0,3 \mu\text{g L}^{-1}$  a concentração máxima admissível de 2,4 - diclorofenol, em corpos d'água enquadrados na classe 1 (RESENDE, J. D., 2011).

Nesse sentido, a etapa de preparo de amostra no processo de quantificação do analito é de suma importância, uma vez que esses podem estar em quantidades ínfimas em corpos d'água e apresentar possíveis interferentes que atrapalham ou até inibem sua determinação.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGHAZADEH, M.; KARIMZADEH, I.; GANJALI, M. R. Ethylenediaminetetraacetic acid capped superparamagnetic iron oxide (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) nanoparticles: A novel preparation method and characterization. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 439, p. 312-319, Oct 2017.

AMIRI, A.; SAADATI-MOSHTAGHIN, H. R.; ZONOZ, F. M.; TARGHOO, A. Preparation and characterization of magnetic Wells-Dawson heteropoly acid nanoparticles for magnetic solid-phase extraction of aromatic amines in water samples. **Journal of Chromatography A**, v. 1483, p. 64-70. 2017.

BRITTO, J. M.; RANGEL, M. C. Processos avançados de oxidação de compostos fenólicos em efluentes industriais. **Química Nova**, v. 31, p. 114-122, 2008.

CAI, M. Q. et al. Planar graphene oxide-based magnetic ionic liquid nanomaterial for extraction of chlorophenols from environmental water samples coupled with liquid chromatography–tandem mass spectrometry. **Journal of Chromatography A**, v. 1459, p. 38-46, 2016.

CALDAS, S. S., et al. Principais técnicas de preparo de amostra para a determinação de resíduos de agrotóxicos em água por cromatografia líquida com detecção por arranjo de diodos e por espectrometria de massas. **Química Nova**, São Paulo, v. 34, n. 9, p. 1604-1617, 2011.

CHEN, H. C. et al. Photodegradation of carbamazepine with BiOCl/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> catalyst under simulated solar light irradiation. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 502, p. 89-99, Sep 2017.

CHENG, Q.; QU, F.; LI, N. B.; LUO, H. Q. Mixed hemimicelles solid-phase extraction of chlorophenols in environmental water samples with 1-hexadecyl-3-methylimidazolium bromide-coated Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> magnetic nanoparticles with high-performance liquid chromatographic analysis. **Analytica chimica acta**, v. 715, p. 113-119, 2012.

CHEN, Y. et al. G Sample preparation. **Journal of Chromatography A**, 1184, 191–219. 2007.

CHEN, W., et al. Hydrogen sulfide alleviates 2,4-dichlorophenol toxicity and promotes its degradation in phanerochaete chrysosporium. **Chemosphere**, v. 109, p. 208–212, 2014.

DEBRABANDER, H.F., et al. Residue analysis: Future trends from a historical perspective. **Journal of chromatography A**, 1216, 7964, 2009.

DIAO, C., et al. A combined technique for the pretreatment of ultra trace bisphenol A in environmental water based on magnetic matrix solid phase extraction assisted dispersive liquid–liquid microextraction. **Analytical Methods**, v. 7, n. 24, p. 10170–10176, 2015.

DU, W; ZHAO, F; ZENG, B. Novel multiwalled carbon nanotubes–polyaniline composite film coated platinum wire for headspace solid-phase microextraction and gas chromatographic determination of phenolic compounds. **Journal of Chromatography A**, v. 1216, n. 18, p. 3751–3757, 2009.

FENG, Q; ZHAO, L; LIN, J. M. Molecularly imprinted polymer as micro-solid phase extraction combined with high performance liquid chromatography to determine phenolic compounds in environmental water samples. **Analytica chimica acta**, v. 650, n. 1, p. 70–76, 2009.

FILIPPOU, O.; DELIYANNI, E. A.; SAMANIDOU, V. F. Fabrication and evaluation of magnetic activated carbon as adsorbent for ultrasonic assisted magnetic solid phase dispersive extraction of bisphenol A from milk prior to high performance liquid chromatographic analysis with ultraviolet detection. **Journal of Chromatography A**, v. 1479, p. 20–31, Jan 2017.

FUNGARO, D. A.; YAMAURA, M.; GRACIANO, J. E. A. Remoção de íons  $Zn^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$  e  $Pb^{2+}$  de soluções aquosas usando compósito magnético de zeólita de cinzas de carvão. **Química Nova**, 33(6), 1275-1278.2010.

GAR ALALM, M. et al. Immobilization of S-TiO<sub>2</sub> on reusable aluminum plates by polysiloxane for photocatalytic degradation of 2,4-dichlorophenol in water. **Journal of Water Process Engineering**. Volume 26, 2018.

GONZÁLEZ, A. J. et al. Degradation and detoxification of the herbicide 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid (2, 4-D) by an indigenous *Delftia* sp. strain in batch and continuous systems. **International biodeterioration & biodegradation**, v. 66, n. 1, p. 8-13, 2012.

HÁ, D. D., et al. Anaerobic degradation of 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid by *Thauera* sp. DKT. **Biodegradation**, v. 29, n. 5, p. 499-510, 2018.

HAN, Q.; LIANG, Q.; ZHANG, X. ; YANG, L.; DING, M. Graphene aerogel based monolith for effective solid-phase extraction of trace environmental pollutants from water samples. **Journal Chromatography A** , v. 1447, 39–46, 2016.

HAN, Z. et al. Magnetite impregnation effects on the sorbent properties of activated carbons and biochars. **Water Research**, v. 70, p. 394-403, 2015.

HU, L.; et al. Bioaccumulation of tetrabromobisphenol A in a laboratory-based fish–water system based on selective magnetic molecularly imprinted solid-phase extraction. **Science of The Total Environment**, v. 650, p. 1356-1362, 2019.

JIA, J. B. ; ZHANG, S. P. ; WANG, P. ; WANG, H. J. Degradation of high concentration 2,4-dichlorophenol by simultaneous photocatalytic-enzymatic process using TiO<sub>2</sub>/UV and laccase. **J. Hazard. Mater.**, 205, 150–155, 2012.

KRUG, F. J. Métodos de preparo de amostra; Fundamentos sobre preparo de amostras orgânicas e inorgânicas para análise elementar. 1<sup>o</sup> ed. Piracicaba, 2010.

LI, N.; CHEN, J.; SHI, Y. Magnetic graphene solid-phase extraction for the determination of carbamate pesticides in tomatoes coupled with high performance liquid chromatography. **Talanta**. V. 141, P. 212-219. 2015

LI, S. et al. Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> modified mesoporous carbon nanospheres: Magnetically separable adsorbent for hexavalent chromium. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 698, p. 20-26, 2017.

LIMCHOOWONG, N. et al. Preconcentration and trace determination of copper (II) in Thai food recipes using Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@Chi-GQDs nanocomposites as a new magnetic adsorbent. **Food Chemistry**, v. 230, p. 388-397, Sep 2017. 32

LIU, Z. Z. et al. Multi-pesticides residue analysis of grains using modified magnetic nanoparticle adsorbent for facile and efficient cleanup. **Food Chemistry**. V. 230, p. 423-431. 2017.

LI, X. S.; et al. Preparation of magnetic poly (diethyl vinylphosphonate-co-ethylene glycol dimethacrylate) for the determination of chlorophenols in water samples. **Journal of Chromatography A**, v. 1265, p. 24-30, 2012.

LOU, J., et al. Preparation of magnetic activated carbon from waste rice husk for the determination of tetracycline antibiotics in water samples. **RSC Advances**, v. 6, n. 113, p. 112166-112174, 2016.

LU, W.; MING, W.; ZHANG, X.; CHEN, L. Molecularly imprinted polymers for dispersive solid-phase extraction of phenolic compounds in aqueous samples coupled with capillary electrophoresis. **Electrophoresis**, v. 37, n. 19, p. 2487-2495, 2016.

LU, W.; et al. Multi-template imprinted polymers for simultaneous selective solid-phase extraction of six phenolic compounds in water samples followed by determination using capillary electrophoresis. **Journal of Chromatography A**, v. 1483, p. 30-39, 2017.

MAHMOUD, M. E. et al. A novel composite of nanomagnetite-immobilized-baker's yeast on the surface of activated carbon for magnetic solid phase extraction of Hg(II). **Fuel**, v. 139, p. 614-621, 2015.

MENG, J.; SHI, C.; WEI, B.; YU, W.; DENG, C.; ZHANG, X. Preparation of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@C@ PANI magnetic microspheres for the extraction and analysis of phenolic compounds in water samples by gas chromatography–mass spectrometry. **Journal of Chromatography A**, v. 1218, n. 20, p. 2841-2847, 2011.

OLIVEIRA, L. C. A.; FABRIS J. D.; PEREIRA M. C. Óxidos de ferro e suas aplicações em processos catalíticos: Uma revisão. **Química Nova**, vol. 36, p. 123-130, 2013

PAN, S. D.; et al. Amine-functional magnetic polymer modified graphene oxide as magnetic solid-phase extraction materials combined with liquid chromatography–tandem mass spectrometry for chlorophenols analysis in environmental water. **Journal of Chromatography A**, v. 1362, p. 34-42, 2014.

PASHAEI, Y.; GHORBANI-BIDKORBEH, F.; SHEKARCHI, M. Superparamagnetic graphene oxide-based dispersive-solid phase extraction for preconcentration and determination of tamsulosin hydrochloride in human plasma by high performance liquid chromatography-ultraviolet detection. **Journal of Chromatography A**, v. 1499, p. 21-29, 2017.

POURZAMANI, H.; PARASTAR, S.; HASHEMI, M. The elimination of xylene from aqueous solutions using single wall carbon nanotube and magnetic nanoparticle hybrid adsorbent. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 109, p. 688-696, 2017.

QI, P.; WANG, J.; JIN, J.; SU, F.; CHEN, J. 2, 4-Dimethylphenol imprinted polymers as a solid-phase extraction sorbent for class-selective extraction of phenolic compounds from environmental water. **Talanta**, v. 81, n. 4-5, p. 1630-1635, 2010.

RESENDE, Juliana Dalia. **Degradação de 2, 4-diclorofenol em solução aquosa por meio de processo fotoquímico solar**. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo. 2011.

RODRÍGUEZ, J. A. et al. Application of an activated carbon-based support for magnetic solid phase extraction followed by spectrophotometric determination of tartrazine in commercial beverages. **International journal of analytical chemistry**, v. 2015, 2015.

SARAJI, M; GHANI, M. Hollow fiber liquid–liquid–liquid microextraction followed by solid-phase microextraction and in situ derivatization for the determination of chlorophenols by gas chromatography-electron capture detection. **Journal of Chromatography A**, v. 1418, p. 45-53, 2015.

SCHWERTMANN, U.; CORNELL, R. M. **Iron Oxides in the Laboratory**, 2nd ed., VCH: Weinheim, 2000.

SILVA, AMANDA K.; VIANA, L. H.; LANÇAS, F.M.; NAZARIO, C. E. D. Extração em fase sólida magnética (MSPE): Fundamentos e aplicações. **Scientia Chromatographica**, 8(4):239-256, 2016.

SOCAS-RODRÍGUEZ, Bárbara et al. Dispersive Solid-Phase Extraction. **Analytical Separation Science**, p. 1525-1570, 2015.

TONG, Y.; LIU, X.; ZHANG, L. Green construction of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@GC submicrocubes for highly sensitive magnetic dispersive solid-phase extraction of five phthalate esters in beverages and plastic bottles, **Food Chemistry**, Volume 277, p. 579-585, 2019.

WANG, C.; LIU, L.; ZHANG, Z. H.; WU, Q. H.; WANG, Z. Magnetic Biomass Activated Carbon-Based Solid-Phase Extraction Coupled with High Performance

Liquid Chromatography for the Determination of Phenylurea Herbicides in Bottled Rose Juice and Water Samples. **Food Analytical Methods**. V. 9, P.80-87. 2016.

WANG, Y.; et al. A hyper-cross linked polymer as an adsorbent for the extraction of chlorophenols. **Microchimica Acta**, v. 185, n. 2, p. 108, 2018.

WU W, WU Z, YU T, JIANG C, KIM W-S. Recent progress on magnetic iron oxide nanoparticles: synthesis, surface functional strategies and biomedical applications. **Sci Technologies Advanced Materials**, v.16, n. 2, p.1– 43. 2015.

YANG, H.; HU, Y. A.; CHENG, H. F. Sorption of chlorophenols on microporous minerals: mechanism and influence of metal cations, solution pH, and humic acid. **Environmental Science and Pollution Research**.v. 23, p. 19266-19280. 2016.

ZANGANEH, S.; et al. Iron oxide nanoparticles inhibit tumour growth by 34 inducing pro-inflammatory macrophage polarization in tumour tissues, **Nat. Nanotechnol.** V. 11, p. 986–994, 2016.

ZHAO, H. Y.; HUANG, M. Y.; WU, J. R.; WANG, L.; HE, H. Preparation of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@PPy magnetic nanoparticles as solid-phase extraction sorbents for preconcentration and separation of phthalic acid esters in water by gas chromatography-mass spectrometry. **Journal of Chromatography B-Analytical Technologies in the Biomedical and Life Sciences**. V. 1011, P. 33-44. 2016

ZHOU, Q.; MAO, J.; XIE, G.; XIAO, J. Separation and Sensitive Analysis of Chlorophenols by MEEKC. **Chromatographia**, v. 71, n. 9-10, p. 875-880, 2010.

**SEGUNDA PARTE****ARTIGO****USO DE CARVÃO ATIVADO MAGNÉTICO PARA EXTRAÇÃO EM FASE SÓLIDA DE 2,4-DICLOROFENOL EM ÁGUA E SUA DETERMINAÇÃO POR HPLC**

Artigo redigido conforme a norma da revista Journal Chromatography A. “Versão Preliminar”

Samantha Christina Rodrigues <sup>a\*</sup>, Maria Cristina Silva <sup>b</sup>, Juliana Arriel Torres<sup>c</sup>, Maria Lucia Bianchi <sup>a</sup>

<sup>a</sup>Departamento de Química, Universidade Federal de Lavras, CP 3037, 37200-00, Lavras- MG, Brasil

<sup>b</sup>Departamento de Ciências Naturais, Universidade Federal de São João Del Rei, 36301-160, São João Del Rei-MG, Brasil

<sup>c</sup>National Nanotechnology Laboratory for Agribusiness (LNNA), Embrapa Instrumentation, 13561-206, São Carlos – SP, Brazil

\*samantharodriguess@gmail.com

## Resumo

No presente trabalho, um compósito foi sintetizado pela impregnação de carvão ativado com magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) por meio de um método simples de precipitação. Diversas caracterizações foram realizadas como difração de raios X (XDR), microscopia eletrônica de varredura (MEV), ponto de carga zero (PCZ), área superficial específica e espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR). O compósito carvão ativado magnético (CAM) foi utilizado como um novo adsorvente para extração em fase sólida magnética (MSPE) de 2,4-diclorofenol (2,4 DCF) em amostras de água. Os principais parâmetros experimentais como a massa de sorvente, pH, tempo de contato adsorvente/adsorvato, volume e tipo de dessorvente, volume de amostra e tempo de dessorção foram otimizados. O método apresentou linearidade na faixa de concentração investigada de  $1,0 \mu\text{g mL}^{-1}$ –  $6,0 \mu\text{g mL}^{-1}$  ( $R^2 = 0,999$ ). O limite de detecção (LD) e o limite de quantificação (LQ) foram de  $0,293 \mu\text{g mL}^{-1}$  e  $0,890 \mu\text{g mL}^{-1}$ , respectivamente. As recuperações para as amostras de água variaram de 50,0 % a 55,0% e o desvio padrão relativo (RSD) foi inferior a 4,8%. O CAM apresentou aplicação para a MSPE e as propriedades magnéticas inseridas no carvão ativado (CA) contribuíram para a rápida e fácil remoção do sorvente do meio reacional. Assim, o método proposto mostrou-se fácil, eficiente e ambientalmente amigável devido ao baixo consumo de solvente.

Palavras-chave: extração em fase sólida magnética, clorofenóis, sorvente magnético, amostras reais de água

## Abstract

In the present study, a composite was synthesized by the impregnation of activated carbon with magnetite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) through a simple co-precipitation method. Several characterizations were performed, such as X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), point of zero charge (PZC), specific surface area and Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR). The magnetic activated carbon composite (MAC) was used as a new adsorbent for magnetic solid phase extraction (MSPE) of 2,4-dichlorophenol (2,4 DCP) in water samples. The main experimental parameter such as adsorbent mass, pH, adsorbent / adsorbent contact time, volume and type of desorbent, sample volume, and desorption time were optimized. The method showed linearity in the investigated concentration range of  $1 \mu\text{g mL}^{-1}$  -  $6 \mu\text{g mL}^{-1}$  ( $R^2 = 0.999$ ). The detection limit (LOD) and the quantification limit (LOQ) were  $0.293 \mu\text{g mL}^{-1}$  and  $0.890 \mu\text{g mL}^{-1}$ , respectively. The recoveries for the water samples ranged from 50.0% to 55.0% and the relative standard deviation (RSD) was less than 4.8%. The CAM presented application to MSPE and the magnetic properties inserted in the activated carbon (AC) contributed for the quick and easy removal of the adsorbent from the reaction medium. Thus, the proposed method proved to be easy, efficient and environmentally friendly due low solvent consumption.

Keywords: magnetic solid phase extraction, chlorophenols, magnetic sorbent, real water samples

## 1 Introdução

O ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4 D) é um dos compostos orgânicos comumente utilizados na produção de herbicidas para o controle de plantas daninhas de folhas largas e perenes no mundo (HA, D. D., et al, 2018; GAR ALALM, M., et al, 2018, AZIZ, K. H. H., et al., 2018). A produção desse herbicida baseia-se na reação do 2,4-diclorofenol (2,4-DCF) com o ácido cloroacético, sendo então o 2,4-DCF o principal subproduto da degradação do 2,4-D (AZIZ, K. H. H., et al., 2018). A presença dessas substâncias em águas potáveis, mesmo em baixas concentrações, podem ocasionar sérios problemas de saúde como depressão do sistema nervoso central, danos no fígado e nos rins e provável atividade mutagênica e carcinogênica (TIAN, N, et al., 2019; CHU, M., et al., 2019; HA, D. D., et al, 2018).

Sendo assim, os clorfenóis foram listados pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (EPA) e pela União Europeia (UE) como poluentes prioritários para controle em ambientes aquáticos (ZHOU, R. et al., 2018). No Brasil, a concentração máxima admissível de 2,4 – diclorofenol em corpos d'água segundo o Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) 357/2005 é de  $0,3 \mu\text{g L}^{-1}$ . Portanto, a determinação desse composto é de suma importância para o controle ambiental e também para proteção da saúde humana.

Atualmente uma variedade de métodos de preparo de amostra, tais como microextração líquido-líquido (GAO, F., et al, 2018), extração em fase sólida (POKRYSHKIN, S. A., et al, 2018), microextração em fase sólida (Li, Q. L., et al, 2017) e extração em fase sólida magnética (Chen, Y., et al, 2018), foram desenvolvidos para determinação de 2,4-DCF. Entre eles, a extração em fase sólida magnética (MSPE) ganha destaque devido as suas vantagens como baixo consumo de solvente, alta seletividade, fácil separação de fases, simplicidade de operação e fácil transferência de massa em virtude da grande interface de contato entre os adsorventes dispersos e os analitos (PASHAEI, Y., et al., 2017; TONG, Y, et al., 2019).

A extração em fase sólida magnética consiste na utilização de nanopartículas magnéticas (MNPs) como adsorventes dispersos em solução. As MNPs são compostas em sua maioria por núcleos rígidos, no qual compete suas propriedades magnéticas, recobertas por grupos funcionais que favorecem a seletividade necessária para a extração do analito (SILVA, A. et al.,2016).

Diferentes tipos de nanopartículas magnéticas podem ser utilizadas como adsorventes para a MSPE por exemplo: biossorvente a base de biomassa fúngica, *Coprinus micaceus*, imobilizado em nanopartículas de ferro para a extração em fase sólida magnética de Co (II) e Hg em amostras de água e alimentos (ÖZDEMIR, S., et al, 2019), polímeros magnéticos impressos molecularmente para a determinação de tetrabromobisfenol A (HU, L., et al, 2019), grafeno magnético para a determinação de pesticidas (LI, N. et al., 2015) e nanocompósito de hidroxiapatita/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> para a extração e concentração de pesticidas organofosforados em amostras de águas e sucos de frutas (CHAHKANDI, M., et al, 2019).

O carvão ativado magnético (CAM) também foi utilizado para extração em fase sólida magnética de Hg (II) (MAHMOUD, M. E., et al., 2015), para a extração dispersiva de bisfenol A (FILIPPOU, O., et al., 2017) e para a determinação de herbicidas (WANG, C. et al., 2016). Desse modo, devido sua capacidade sortiva, magnética e abundância de aplicações e tipos de preparos, o CAM pode ser estudado para a extração em fase sólida magnética para a determinação de 2,4-diclorofenol.

Assim, nesse estudo, realizou-se a síntese do compósito carvão ativado/ Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> pelo método de precipitação e o material foi caracterizado por diferentes técnicas como infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), determinação do ponto de carga zero (PCZ), microscopia eletrônica de varredura (MEV), Difração de raios X (XDR) e área superficial específica (BET). O carvão ativado magnético (CAM) foi utilizado como adsorvente para a extração em fase sólida magnética de 2,4-DCF de amostras de águas reais retiradas próximas a plantações de trigo que fazem o uso de agrotóxicos. Foram investigados os parâmetros de extração e dessorção e o método foi validado.

## **2 Parte Experimental**

### **2.1 . Materiais e reagentes**

Os reagentes 2,4-diclorofenol (99%), metanol, acetonitrila, ácido acético e etanol foram adquiridos da Sigma-Aldrich (St. Louis, MO, EUA). A água ultrapura foi adquirida utilizando um sistema Milli-Q Millipore. O carvão ativado e o sulfato de ferro heptahidratado (FeSO<sub>4</sub> .7H<sub>2</sub>O) foram obtidos da Synth e o hidróxido de potássio (KOH) e o nitrato de potássio (KNO<sub>3</sub>) da Vetec.

As amostras reais de água foram obtidas de um lago e de uma cisterna localizados próximos a uma plantação de trigo, no município de Lavras-MG, que faz uso de

agrotóxicos para controle de pragas e plantas perenes (Material complementar). A amostragem foi feita de acordo com o manual de coleta de amostras em áreas agrícolas da Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (EMBRAPA) (FILIZOLA,2006). Posteriormente os materiais coletados foram armazenadas a 4 °C.

A solução estoque do padrão 2,4-diclorofenol (2,4-DCF) foi preparada em água ultrapura a 100 µg mL<sup>-1</sup> e armazenada na ausência de luz a 4 °C. As soluções de trabalho foram preparadas diariamente em água ultrapura a uma concentração de 3 µg mL<sup>-1</sup>.

## **2.2 Instrumentação**

Para as análises cromatográficas foi utilizado um cromatógrafo líquido (HPLC) equipado com uma bomba quaternária LC-20AT, degaseificador DGU-20A5, injetor SIL-20 A, controladora CBM-20 A, forno CTO-20AC, detector de arranjo de diodos SPDM-20A, detector RID- 10A e coletor de frações FRC-10. O monitoramento dos dados foi feito utilizando o software LC solution – Postrun. As separações cromatográficas foram realizadas em coluna Intertsil C<sub>18</sub> (5 µm, 250 × 4,6 mm) à temperatura de 40 °C. Uma mistura de metanol e água (1:1 v/v), acidificada a pH 3 foi utilizada como fase móvel no modo isocrático à uma vazão constante de 1 mL min<sup>-1</sup>. O volume de injeção foi de 20 µL e o 2,4-diclorofenol foi monitorado e quantificado em um comprimento de onda de 280 nm. O tempo de retenção do 2,4-diclorofenol foi de aproximadamente 20 min e a análise quantitativa foi baseada em medições da área de pico.

## **2.3 Síntese do compósito carvão ativado/magnetita (CAM)**

O compósito carvão ativado/magnetita foi preparado a partir de uma suspensão de 2,50 g de CA em 140 mL de solução aquosa de FeSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O (72 mmol, 20,00 g em 140 mL de água destilada) a 90 °C. Posteriormente, 11,23 g de KOH (200 mmol) e 1,62 g de KNO<sub>3</sub> (16 mmol) foram solubilizados em 60 mL de água destilada e esta solução foi adicionada gota a gota à suspensão e uma vigorosa agitação foi mantida por 1 h sob fluxo de N<sub>2</sub> a 90 °C. O material obtido foi coletado por separação magnética e lavado com água destilada até pH neutro, e finalmente seco em forno a 60 °C por 24 hrs (TORRES, J. A. et al., 2018; SILVA, M. C. et al.,2016).

## **2.4 Caracterizações**

#### **2.4.1 Microscopia eletrônica de varredura**

A morfologia do CAM foi investigada por meio de um microscópio eletrônico de varredura (LEO EVO 40XVP (Carl Zeiss SMT), à tensão de 25kV). Para isso, os materiais foram fixados com fita de carbono dupla face em stubs revestidos por uma película papel alumínio. Em seguida, as amostras foram recobertas com ouro em evaporador Balzers SCD 050 e então observadas.

#### **2.4.2 Difração de raios X (XDR)**

Os padrões de difração de raios X foram registados em um Difratorômetro (XRD-7000, Shimadzu Scientific Instruments, Tóquio, Japão) utilizando uma radiação Cu-K  $\alpha$  filtrada com níquel ( $\lambda = 1,5418$  nm). O difratômetro foi operado a 30 kV e 30 mA em modo de varredura contínua a uma velocidade de  $1,0^\circ \text{ min}^{-1}$  e uma largura de passo de  $0,02^\circ$  de  $10^\circ$  a  $80^\circ$  ( $2\theta$ ).

#### **2.4.3 Ponto de carga zero (PCZ)**

O ponto de carga zero foi obtido pelas suspensões diluídas do compósito adsorvente em um Zeta Potential Meter (Malvern – Zeta Sizer model nano-ZS) em uma faixa de pH de 3 a 10, no qual o valor de pH foi ajustado pela adição de HCl ( $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ) ou NaOH ( $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ).

#### **2.4.4 Área superficial específica (BET)**

As áreas superficiais específicas do CA e do CAM foram medidas com um instrumento Micromeritics ASAP-2020 (Norcross, EUA) e calculadas pelo método de Brunauer-Emmett-Teller. Os materiais foram degaseificados à  $70^\circ \text{C}$  sob vácuo até atingir uma pressão inferior a 20 mm Hg.

#### **2.4.5 Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR)**

Os grupos funcionais do CA e do CAM foram caracterizados por espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) em um espectrômetro Varian-660 FT-IR, Pike. Os espectros FTIR foram obtidos na região de  $4.000$  a  $400 \text{ cm}^{-1}$ , com resolução espectral de  $4 \text{ cm}^{-1}$  e 16 varreduras. Para tal as amostras foram inseridas

diretamente no porta amostra, utilizando a análise por ATR (refletância total atenuada). Durante todas as análises, o sistema foi continuamente purgado com gás N<sub>2</sub> para reduzir a interferência devido ao vapor de água e dióxido de carbono.

## 2.5 Mecanismo de adsorção

Os experimentos de adsorção foram realizados em frascos tampados de 20 mL com 10 mL de amostra cada, em triplicata e com agitação de 160 rpm. A massa de CAM adicionada foi de 10 mg com uma variação da concentração do analito de 20, 40, 80, 100, 150, 250, 400 e 500 mg L<sup>-1</sup> em um período de 24 h.

A porcentagem de adsorção (%A) do 2,4-diclorofenol foi calculada de acordo com a Equação 1:

$$(\%)A = \frac{C_0 - C_e}{C_0} 100 \quad (1)$$

no qual, C<sub>0</sub> (mg L<sup>-1</sup>) corresponde a concentração inicial de 2,4-DCF e C<sub>e</sub> (mg L<sup>-1</sup>) sua concentração no equilíbrio.

A quantidade de analito adsorvido por unidade de massa do adsorvente Q<sub>e</sub> (mg g<sup>-1</sup>), foi calculada usando a Equação 2 de balanço de massa:

$$Q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (2)$$

Em que C<sub>0</sub> e C<sub>e</sub> são concentrações inicial e de equilíbrio de 2,4-DCF respectivamente, V (L) é o volume da solução e m (g) é a massa de adsorvente.

Os estudos cinéticos foram realizados por meio da mistura de 0,2 g de CAM com 200 mL da solução de 2,4-DCF (32 µg mL<sup>-1</sup>) em pH 7, a temperatura ambiente, com agitação de 160 rpm, variando o tempo de contato de 5 a 300 min.

## 2.6 Otimização

O pH (3, 5, 7 e 9), volume de amostra (10, 20, 30, 40 e 50 mL), tipo de eluente (etanol, metanol, metanol acidificado pH 3 e acetonitrila (ACN)), volume de dessorvente (5, 8 e 10 mL) e quantidade de adsorvente (2, 4 e 5 mg), foram estudados com o intuito de se obter condições ótimas para a realização da MSPE.

Para os estudos de pH, as soluções de trabalho foram ajustadas com a adição de soluções tamponadas ácidas (Tampão citrato 0,1 mol L<sup>-1</sup>) e básicas (Tampão tris-HCl 0,1 mol L<sup>-1</sup>)

e agitadas durante 1 hora na presença do adsorvente. Após a separação magnética foram analisadas por HPLC.

### **2.7 Extração em fase sólida magnética (MSPE)**

O procedimento de MSPE foi realizado adicionando-se 20 mL de uma solução ( $3 \mu\text{g mL}^{-1}$ ) de 2,4-DCF em um recipiente de vidro de 120 mL, com tampa, contendo 5 mg do CAM. A solução permaneceu em contato com o material durante 1 h sob constante agitação de 160 rpm e posteriormente foi separada pela aplicação de um campo magnético externo (imã) posicionado no fundo do frasco. A dessorção foi realizada adicionando-se 5 mL de metanol no frasco contendo o sorvente sob constante agitação em um tempo de 15 min. Passado o período de dessorção, o sorvente foi separado magneticamente pela aplicação do imã, e o sobrenadante foi recolhido, filtrado e analisado por HPLC. Os mesmos passos foram aplicados para água da lagoa e a água da cisterna.

É válido ressaltar que, antes do processo de sorção o carvão foi condicionado com 5 mL de metanol por 15 min sob constante agitação com o objetivo de eliminar possíveis interferentes que seriam eluídos junto com o analito no processo de dessorção. Além disso, a fim de evitar possíveis erros causados por efeitos residuais (“carryover”) o composto magnético foi utilizado apenas uma vez para cada análise, visto que sua síntese é simples e barata.

### **2.8 Validação do método analítico**

Os parâmetros de validação, tais como seletividade, sensibilidade, linearidade, limite de detecção (LD), limite de quantificação (LQ), precisão e exatidão, foram determinados a fim de avaliar a eficiência do método para a determinação do 2,4-DCF em amostras aquosas. Assim, as figuras de mérito foram estudadas de acordo com EURACHEM / CITAC Guide, 2016.

A seletividade do método foi descrita pela ausência de picos ( em uma relação sinal /ruído igual a 3) de possíveis interferentes presentes na amostra de água da lagoa e água da cisterna.

O limite de detecção (LD) foi definido como a concentração do pesticida dando uma relação sinal-ruído de 3 ( $S / N = 3$ ) e o limite de quantificação (LQ) foi definido como a menor concentração de analito quantificada com o valor correspondente a 10 vezes o desvio padrão da área do pico do analito.

A linearidade foi estudada por análise triplicada de soluções padrão de trabalho em níveis de concentração de 1,0  $\mu\text{g mL}^{-1}$  a 6,0  $\mu\text{g mL}^{-1}$ . Nas amostras de água da lagoa e água da cisterna, a linearidade foi examinada por análise triplicada de amostras enriquecidas dentro da faixa de 1,0 – 6,0  $\mu\text{g mL}^{-1}$  e as curvas de calibração foram calculadas.

A precisão intra e inter-dia, expressa em % de desvio padrão relativo (RSD) (Eq. 3 e 4), e a exatidão, expressa em % de recuperação, foram avaliadas em três níveis de concentração 1,0; 3,0 e 6,0  $\mu\text{g mL}^{-1}$ . A repetibilidade de cada nível de concentração foi examinada oito vezes no mesmo dia e em 3 dias diferentes com oito repetições a cada nível. A recuperação relativa (R) foi calculada utilizando a fórmula da porcentagem da proporção da concentração do analito (Eq.(5)):

$$s = \sqrt{\frac{\sum(x_i - \bar{x})^2}{n-1}} \quad (3)$$

$$RSD (\%) = \left(\frac{s}{\bar{x}}\right) * 100 \quad (4)$$

$$(\%)R = \frac{C_a - C_e}{C_a} 100 \quad (5)$$

nos quais,  $C_a$  ( $\mu\text{g mL}^{-1}$ ) corresponde concentração inicial de 2,4-DCF,  $C_e$  ( $\mu\text{g mL}^{-1}$ ) é a concentração encontrada no equilíbrio,  $s$  é o desvio padrão,  $x_i$  são os valores individuais de cada medição,  $\bar{x}$  é a média aritmética desses valores e  $n$  o número de repetições.

### 3 Resultados e discussões

#### 3.1 Caracterização

A determinação das características texturais dos adsorventes é de considerável importância para compreender os processos de adsorção, uma vez que a superfície do compósito limita a quantidade de material que pode ser adsorvido da matriz. Nesse sentido, com intuito de confirmar a impregnação da magnetita na superfície do CA e verificar suas possíveis modificações, diversas caracterizações foram feitas.

### 3.1.1 Difração de raio X (XDR)

Com o objetivo de confirmar a existência de partículas do óxido de ferro ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) e avaliar a fase formada, foram feitas as análises de difração de raios X para o CA e para o CAM. Na Figura 2, os padrões de XDR foram obtidos no intervalo de  $2\theta$  de  $10-80^\circ$  para ambos os materiais. É possível observar que o padrão XDR do carvão ativado mostrou um halo amorfo centrado em  $2\theta = 23^\circ$ , que se refere à reflexão do plano (002), uma característica comum de estruturas não cristalinas como o carvão ativado (LI, S., et al., 2017 e Torres, J. A., et al., 2018). O CAM, por sua vez, apresentou vários picos de reflexão nas regiões de difração de Bragg a  $2\theta = 18,3^\circ, 30,2^\circ, 35,6^\circ, 43,2^\circ, 53,5^\circ, 57,0^\circ$  e  $62,5^\circ$ , marcado respectivamente, pelo seus planos de difração (111), (220), (311), (400), (422), (511) e (440), característicos de cristais de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (Joint Committee on Powder Diffraction Standards, arquivo JCPDS, No. 19-0629) ( LI, S et al., 2017; Torres, J. A., et al., 2018 e LIMCHOOWONG, N., et al., 2017). O resultado de XDR para CAM confirma que nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  foram incorporadas com êxito no CA. Nesse sentido, esses resultados demonstram que o material sintetizado apresenta relevante propriedade magnética e, portanto, apresenta potencial para aplicação na MSPE.

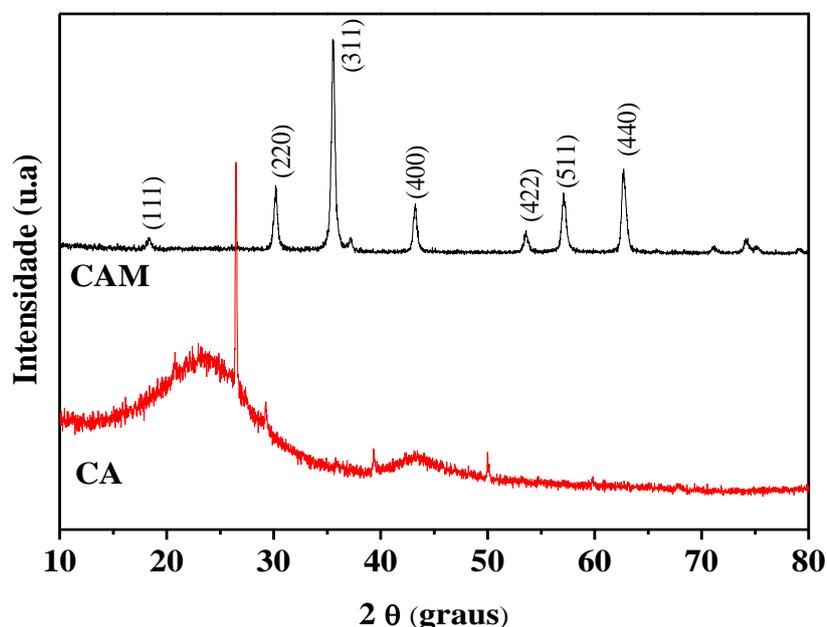


Figura 1: Padrões de difração de raios X para o carvão ativado (CA) e para o adsorvente magnético sintetizado (CAM).

### **3.1.2 Microscopia eletrônica de Varredura (MEV) e área superficial específica (BET)**

Nas micrografias (Figura 2 A e C) do carvão ativado, é possível observar a grande quantidade de poros característicos desse material. Após a síntese do CAM (Figura 2 B e D), observa-se a boa dispersão de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  no carvão ativado, e mesmo a quantidade deste sendo alta, ainda é possível analisar que as cavidades do material não foram totalmente obstruídas (Figura 2 D).

A precipitação do óxido de ferro na superfície do CA ocasionou uma diminuição da área superficial específica de  $611 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  para  $198 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , uma diferença de 67,6 %, o que sugere que nem todos os poros presentes no carvão foram comprometidos. Esses resultados corroboram com os descritos na microscopia eletrônica de varredura, uma vez que essa diminuição de área está relacionada com o recobrimento parcial dos poros causados pela deposição do óxido de ferro (TORRES, J. A., et al., 2018).

Diversos autores também observaram o decréscimo da área superficial com a incorporação de partículas magnéticas, e concluíram ainda que quanto maior a quantidade do óxido maior é essa diminuição (KYZAS, G.Z., et al., 2014; TORRES, J. A., et al., 2018; CASTRO, C. S., et al., 2009; REY, A., et al., 2016).

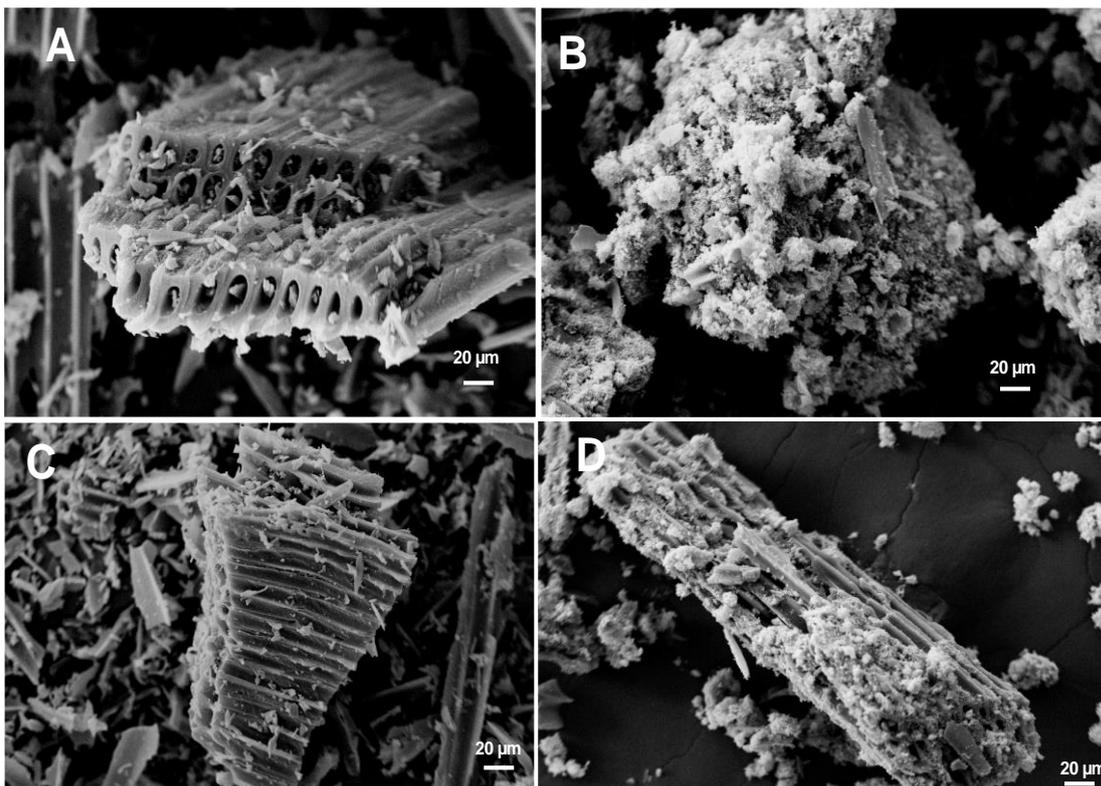


Figura 2. Imagens de microscopia eletrônica de varredura do carvão ativado (A e C) e do composto adsorvente magnético (B e D).

### 3.1.3 Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR)

O CA, CAM e o CAM após a adsorção de 2,4-DCF foram caracterizados por espectroscopia na região do infravermelho, e os resultados estão descritos na Figura 3.

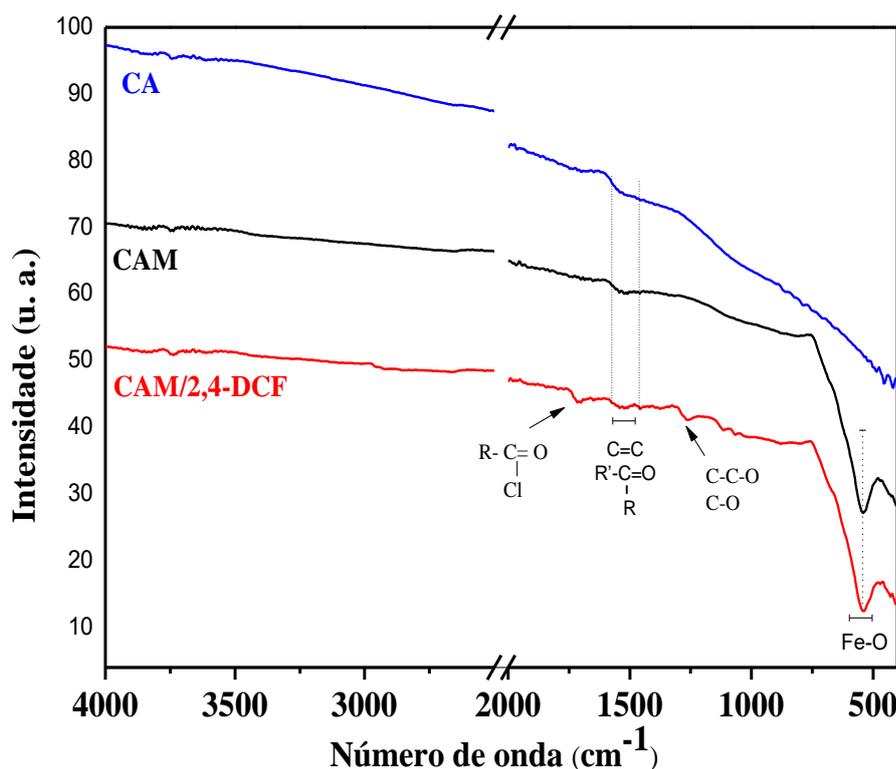


Figura 3: Espectros de FTIR correspondentes ao carvão ativado (CA), composto adsorvente magnético (CAM) e ao CAM após a adsorção de 2,4-DCF

O espectro FTIR para o CA exibe bandas entre  $1680\text{--}1480\text{ cm}^{-1}$  nas quais podem ser atribuídas às vibrações de estiramento  $\text{C} = \text{C}$  das estruturas de anéis aromáticos e estiramento de grupos carbonila, vibrações típicas presente nos materiais carbonáceos (FILLIPOU, O., et al, 2017; TORRES, J. A. et al., 2018). O espectro do material magnético (CAM), apresenta além dos resultados referentes ao carvão ativado, uma banda intensa em  $546\text{ cm}^{-1}$  atribuída às vibrações de ligações de Fe-O em sítios tetraédricos e octaédricos confirmando a presença de partículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (IYENGAR, S. J., et al, 2014; YU, B. Y., et al, 2010) que corroboram com os resultados de MEV descritos anteriormente. Para a amostra de CAM/2,4-DCF, pode-se observar a presença de novas bandas, em aproximadamente  $1730\text{ cm}^{-1}$ , na qual pode ser associada às vibrações de deformação axial C-O de cloretos de aroíla indicando a modificação dos grupos da superfície do material depois da adsorção de 2,4-DCF. E a banda em  $1268\text{ cm}^{-1}$ , que pode ser atribuída à vibrações C-C-O de álcoois ou fenóis indicando a adsorção do mesmo sobre o CAM (LOPES, W. A, et al, 2004).

## 3.2 Estudos de adsorção

### 3.2.1 Isotermas de adsorção

O efeito da concentração de equilíbrio para o 2,4-DCF é mostrado na Figura 4 e Tabela 1. Neste trabalho foram aplicados os modelos de Langmuir, Freundlich e Sips a fim de entender a interação que ocorre entre o adsorvato e adsorvente.

O modelo de Langmuir descreve o processo de adsorção em monocamada sobre uma superfície homogênea, indicando interações mais intensas quando comparado ao modelo de Freundlich que descreve a adsorção em multicamadas em uma superfície heterogênea devido aos seus diferentes sítios ativos. A isoterma de adsorção de Sips, por sua vez combina os dois modelos e afirma que as interações entre adsorvato e adsorvente podem ocorrer com diferentes afinidades (JEIRANI, Z., et al, 2017; WANG, H., et al, 2019).

Nesse sentido, pode-se observar pelo valor do coeficiente de correlação linear ( $R^2$ ), que os dados se ajustaram melhor ao modelo de Langmuir, e, portanto, pode-se inferir que o processo de adsorção do 2,4-DCF no CAM está relacionado às interações químicas que ocorrem em monocamadas (LIU, F., et al, 2019).

A isoterma de Langmuir pode ser expressa em termos de um fator de separação constante e adimensional ( $R_L$ ) que indica se um sistema é ou não favorável (Equação 6) (DALIDA, M. L. P. et al., 2011; BADRUDDOZA, A. Z. M., et al., 2013)

$$R_L = 1 / (1 + bC_0) \quad (6)$$

Em que,  $C_0$  é a concentração inicial de 2,4-diclorofenol ( $\text{mg L}^{-1}$ ) e  $b$  é a constante de equilíbrio de Langmuir ( $\text{L mg}^{-1}$ ).

O sistema é desfavorável quando  $R_L > 1$ , linear quando  $R_L = 1$ , favorável quando  $0 < R_L < 1$  e irreversível quando  $R_L = 0$ . Neste trabalho, o valor de  $R_L$  foi de 0,775 confirmando que o processo de adsorção de 2,4-diclorofenol no material sintetizado é favorável. Ou seja, além de possuir uma considerável capacidade de adsorção de  $100,04 \text{ mg g}^{-1}$  do fenólico, o CAM apresentou condições satisfatórias para a adsorção e posteriormente para a dessorção visto que não é constituído de um sistema irreversível.

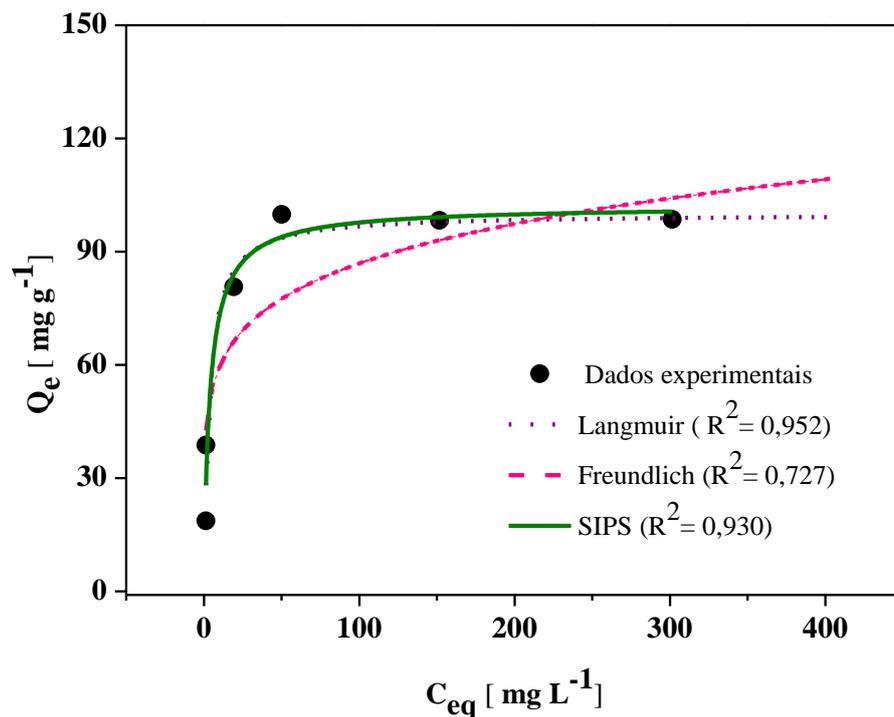


Figura 4: Isoterma de adsorção de 2,4 DCF em CAM

Tabela 1: Constantes das isotermas para a adsorção de 2,4-DCF em CAM

Isoterma	Parâmetros	Dados
Langmuir	$Q_m (mg g^{-1})$	100,04
	$b (L mg^{-1})$	0,290
	$R^2$	0,952
Freundlich	$1/n$	0,165
	$K_f (mg.g^{-1})$	40,625
	$R^2$	0,727
SIPS	$Q_{sat}$	102,31
	$n$	0,932
	$R^2$	0,930

### 3.2.2 Estudo cinético

O estudo do efeito do tempo de contato foi realizado com o objetivo de verificar a eficiência da adsorção do 2,4-DCF sobre o CAM com o decorrer do tempo. A Figura 5A ilustra um aumento da quantidade de analito adsorvida nos primeiros 20 minutos. O equilíbrio de adsorção é alcançado em 60 min permanecendo sem alterações consideráveis por mais alguns minutos. Com base nos resultados obtidos, o tempo de contato de 60 min foi escolhido para os futuros estudos de adsorção.

Além disso, a cinética foi ajustada aos modelos matemáticos de pseudo-primeira ordem (Fig.5B) e pseudo-segunda ordem (Fig.5C) para descrever o processo de adsorção. Os resultados indicaram que o modelo cinético de pseudo-segunda ordem é o que melhor se aplica a esse estudo ( $R^2 = 0,998$ ). Isso indica que a adsorção do 2,4-DCF sobre o CAM é governado pelas interações químicas entre o adsorvente e o adsorvato (SIMONIN, J. P., 2016).

Com base nos resultados obtidos pela cinética e também pela isoterma de adsorção, observa-se que a eficiência da adsorção do 2,4-DCF pelo carvão ativado magnético está relacionada com as interações químicas entre a superfície do carvão e o analito. A principal forma de interação entre o fenol e o carvão ativado é por meio dos elétrons do sistema  $\pi$ , no qual elétrons do anel aromático do fenol interagem com os elétrons das camadas do carvão. Outra forma de interação é através de um sistema doador e receptor de elétrons por meio das carbonilas do carvão ativado com os grupos OH do fenol (FILIPPOU, O., et al, 2017; GUILARDUCI, V. S., et al, 2006).

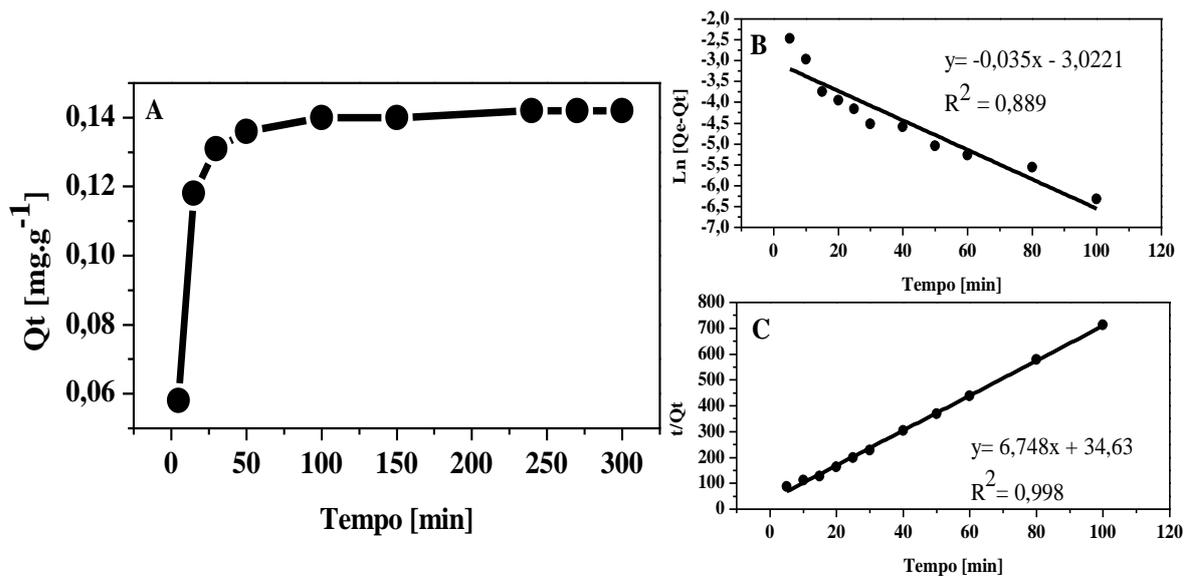


Figura 5: A. Efeito do tempo de contato na adsorção de 2,4 DCF sobre CAM. B. cinética de pseudo- primeira ordem. C. cinética de pseudo-segunda ordem.

### 3.3 Otimização das condições da MSPE

Afim de estudar e analisar o comportamento de extração e dessorção do analito sobre o CAM, os principais parâmetros experimentais foram otimizados. Para isso, foram utilizadas amostras de água ultrapura enriquecidas com  $32 \mu\text{g mL}^{-1}$  de 2,4-DCF e tempos de adsorção e dessorção de 1 hora. Os resultados obtidos estão descritos nas Figura 6, 7, 9,10 e 11.

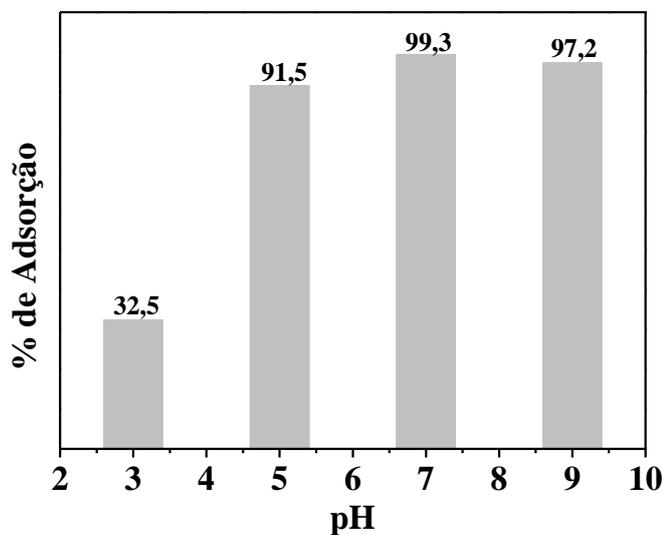


Figura 6: Resultado da otimização: pH (pH=7 otimizado)

O pH é um dos fatores que mais afetam a eficiência de adsorção de clorofenóis, visto que tanto a carga da superfície do material adsorvente quanto o grau de ionização dos analitos são controlados por essa condição (ZHANG, L., et al., 2015).

Desse modo, observa-se (Figura 6) que quando o pH da solução é aumentado de 3 para 7, a adsorção de 2,4-DCF aumenta e atinge seu valor máximo em pH 7. Contudo, em pH maior que 8 ocorre uma pequena diminuição na porcentagem de recuperação.

Como mostrado na Figura 7 o CAM apresentou superfície carregada positivamente em valores abaixo de 3,72, o que explicaria a baixa recuperação do analito em pH 3 devido ao excesso de íons hidrogênio. Em pH maior que 3,72 a superfície do carvão é carregada negativamente, logo a atração entre o adsorvente e o analito é maior, como observado nos valores de adsorção em pH 5 e 7, pois o analito ainda encontra-se em sua forma neutra. A partir do pH 7,89 (pH correspondente ao pKa do 2,4-DCF) (ZHANG, L., et al., 2015) houve uma pequena diminuição da adsorção, uma vez que a superfície do carvão e o analito estavam carregados negativamente. Portanto, a crescente capacidade de adsorção pode estar relacionada a atração eletrostática aumentada entre o CAM e o 2,4-DCF. Em pH alcalino, a diminuição na capacidade de adsorção pode estar relacionada ao aumento de íons  $\text{OH}^-$  em solução (ZHANG, B, et al., 2019).

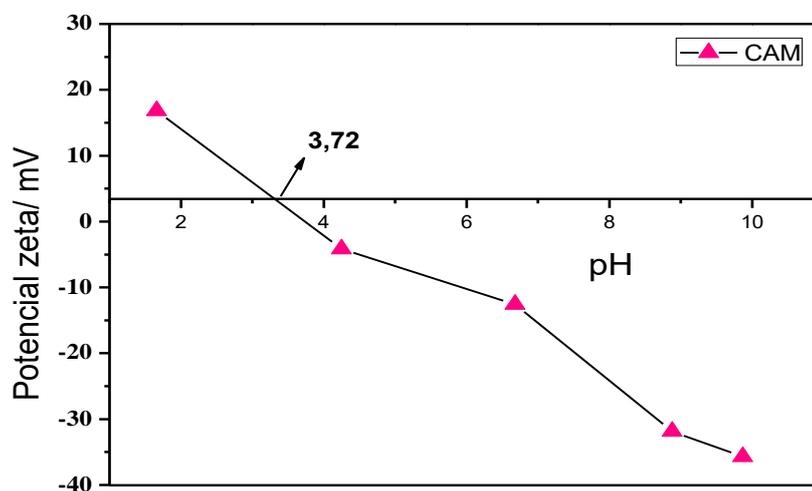


Figura 7: Potencial zeta do CAM em diferentes valores de pH

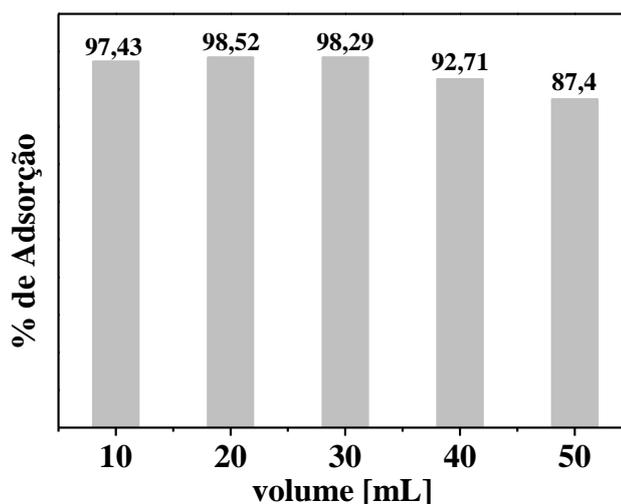


Figura 8: Resultado da otimização: Volume de amostra (20 mL otimizado)

Outro parâmetro importante que também foi otimizado foi o volume de amostra com uma concentração de  $32 \mu\text{g mL}^{-1}$  de 2,4-DCF e massa de sorvente de 50 mg. Diversos volumes (10, 20, 30, 40 e 50 mL) foram testados e a adsorção máxima obtida foi com 20 mL (Figura 8). Em volumes maiores de amostra, obtiveram-se menores adsorções o que pode ser explicado pela saturação dos grupos ativos do CAM. Desse modo, o volume de amostra otimizado foi de 20 mL.

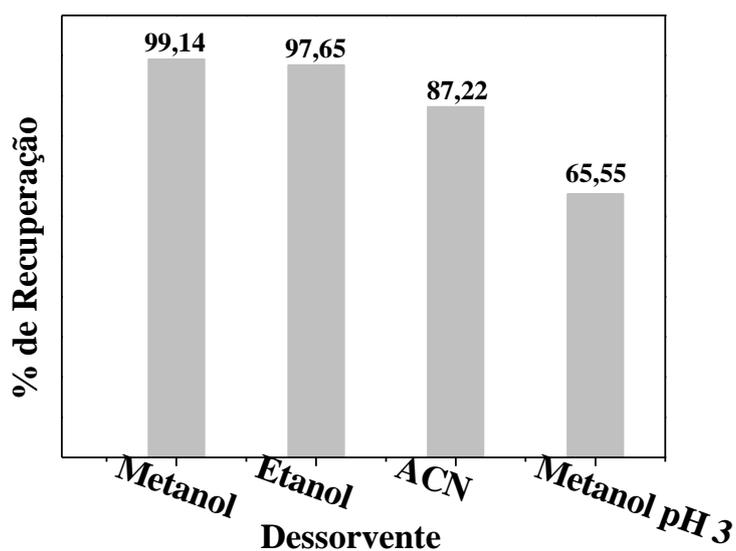


Figura 9: Resultado da otimização: solvente de dessorção (MeOH otimizado)

Posteriormente, foram testados possíveis eluentes para analito, entre eles metanol, etanol, acetonitrila (ACN) e metanol acidificado a pH 3. Nesse sentido, de acordo com os resultados (Figura 9), o metanol foi o que revelou maior recuperação (~99,14 %), sendo então adotado como eluente para as experiências seguintes. Esse fato pode ser explicado pelas interações mais efetivas entre o 2,4-DCF e o metanol quando comparado com os outros solventes. A dessorção pode ter sido então governada pelas interações polares, forças de Van Der Waals, e ligações de hidrogênio, entre o analito e o solvente de eluição.

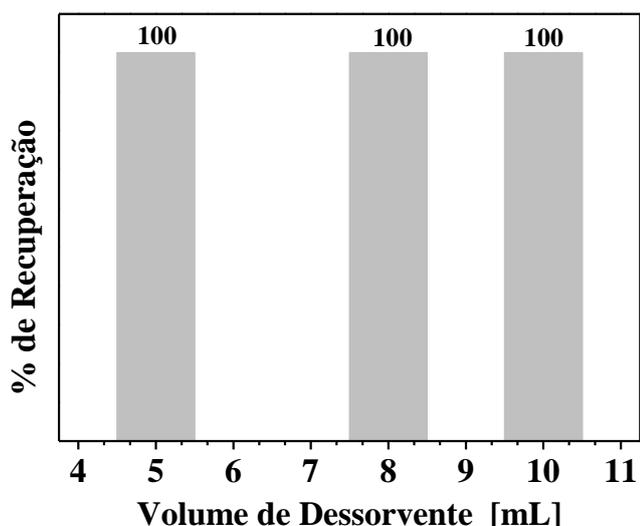


Figura 10: Resultados da otimização: Volume de dessorvente (5 mL otimizado)

Como um dos objetivos da MSPE é a concentração de analitos, a otimização do volume de dessorvente é de suma importância. Foram testados diversas quantidades do eluente (5, 8 e 10 mL). É possível observar que a recuperação do analito foi de 100 % em todos os volumes estudados (Figura 10). Sendo assim, para os experimentos de dessorção seguintes foi adotado o valor otimizado de eluente de 5 mL.

Posteriormente, testou-se também a massa de sorvente (2, 4 e 5 mg) para uma concentração de analito de  $3 \mu\text{g mL}^{-1}$  em 20 mL de amostra em pH 7. Os valores obtidos estão descritos na figura 11.

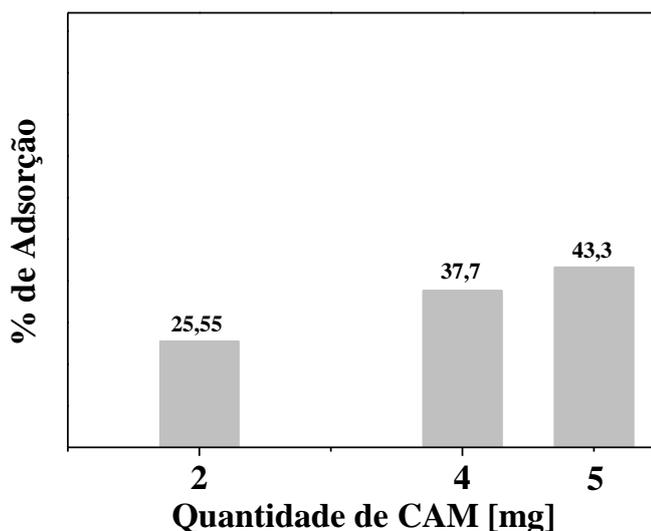


Figura 11: Resultados da otimização: Massa de sorvente (5 mg otimizado)

Pode-se observar que a medida que aumenta a massa de sorvente aumenta a extração do analito devido a disponibilidade de sítios ativos disponíveis. Nessa etapa, foram estabelecidos pequenas quantidades de massa de CAM e menores concentrações de 2,4-DCF com o intuito de tornar o método mais adequado para a quantificação do analito em baixas concentrações e ambientalmente seguro. Desse modo, valor de massa de CAM otimizado foi de 5 mg.

É importante lembrar que, com o objetivo de ativar os sítios ativos do material e eliminar possíveis interferentes, o carvão ativado magnético foi condicionado. Os experimentos foram realizados utilizando-se 5 mL de metanol em 5 mg CAM, que permaneceram em contato durante 15 min sob constante agitação. Posteriormente o CAM foi separado do metanol utilizando-se um campo magnético externo. Ao composto condicionado adicionaram-se 20 mL (volume otimizado) da solução de 2,4-DCF a uma concentração de  $3 \mu\text{g mL}^{-1}$  e então iniciou-se o processo de extração.

Por fim, os experimentos de extração para as amostras reais foram otimizados da seguinte maneira: 5 mg de adsorvente foram adicionados a um frasco contendo um volume 20 mL 2,4-DCF a  $3 \mu\text{g mL}^{-1}$  durante 1 hora sob constante agitação. Posteriormente, o material com o analito adsorvido foi separado da solução pela ação de um campo magnético externo e realizada a dessorção, utilizando-se 5 mL de metanol, sob agitação, durante 15 minutos. É válido ressaltar que o pH da água da lagoa (pH 8) e da cisterna (pH 8) estavam

levemente alcalino (material complementar), nesse sentido não houve correção de pH, uma vez que a diferença percentual entre o pH ótimo de 7 e o pH da amostra foi cerca de menos de 2%.

Os cromatogramas das amostras de água da lagoa e da cisterna enriquecidas com  $3 \mu\text{g mL}^{-1}$  de 2,4-DCF após o procedimento MSPE são mostrados na Figura 12 A e B, respectivamente.

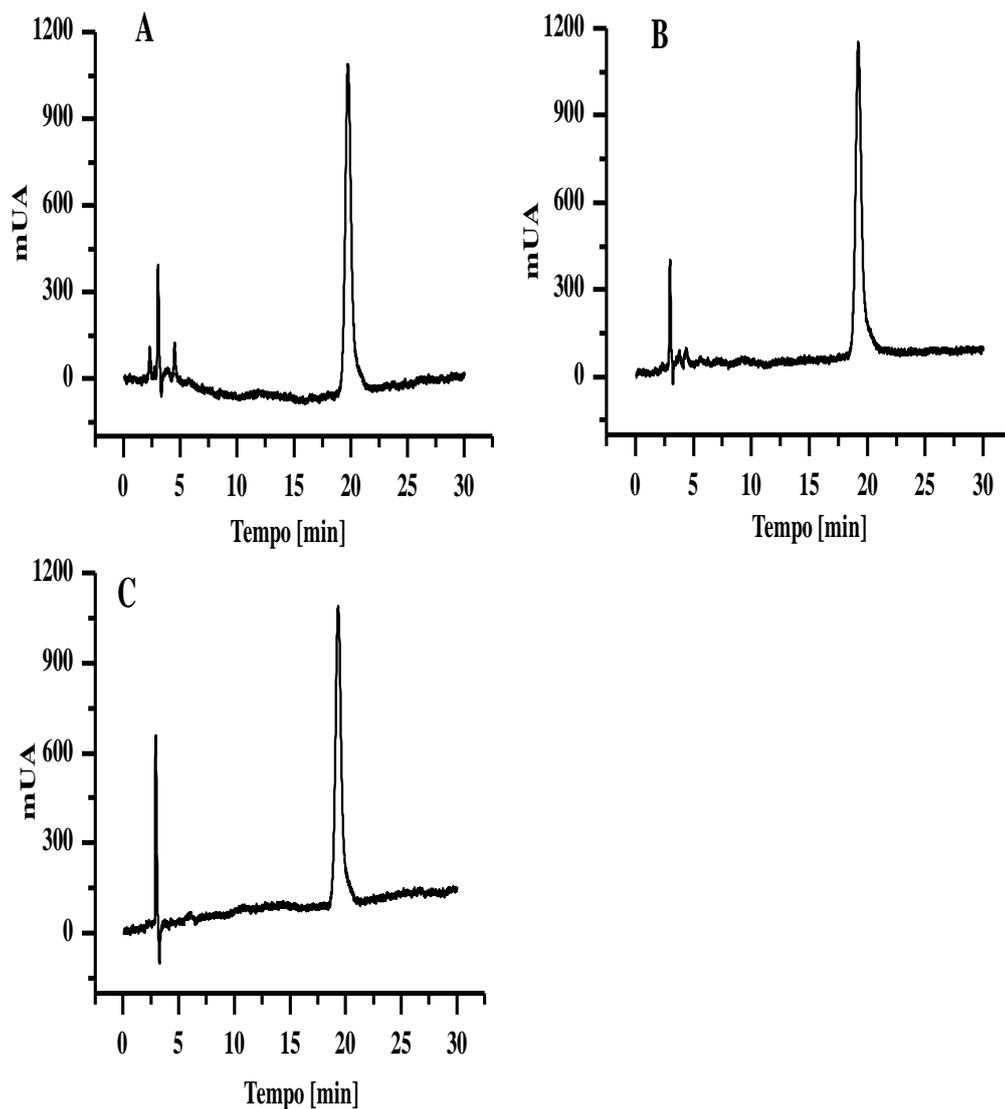


Figura 12: Cromatogramas das **A.** Amostra da água da lagoa **B.** Amostra da água da cisterna, enriquecidas com  $3 (\mu\text{g mL}^{-1})$  de 2,4DCP, após a MSPE **C.** Água ultrapura enriquecida com  $3 \mu\text{g mL}^{-1}$ . As condições cromatográficas são descritas no texto.  $t_{R, 2,4DCP} : 19,98 \text{ min}$ .

Tabela 2: Resultado analítico para a determinação de 2,4-DCF nas amostras de água pura, da lagoa e da cisterna.

<b>Amostra</b>	<b>Concentração adicionada (<math>\mu\text{g mL}^{-1}</math>)</b>	<b>Concentração encontrada (<math>\mu\text{g mL}^{-1}</math>)</b>
Padrão	3,00	$3,00 \pm 0,05$
Água da lagoa	3,00	$2,95 \pm 0,06$
Água da cisterna	3,00	$3,10 \pm 0,02$

Como pode ser visto na Figura 13 e Tabela 2, não foi detectado a presença de 2,4-DCF na amostra da água da lagoa e na água da cisterna.

### **3.4 Validação do método**

#### **3.4.1 Seletividade**

A seletividade foi avaliada submetendo as amostras de água, com adição de padrão, à MSPE otimizada seguida pela análise por HPLC. Não foram encontrados picos de interferência em nenhum momento durante a análise, como pode ser visualizado nos cromatogramas da Figura 13 (A, B e C).

#### **3.4.2 Linearidade e sensibilidade**

Foram construídas curvas de calibração para soluções de trabalho, para as amostras de água da lagoa e da cisterna enriquecidas com o analito. As injeções foram realizadas em triplicata de cada concentração e os resultados foram obtidos levando em consideração as áreas dos picos versus a concentração dos analitos ( $\mu\text{g mL}^{-1}$ ). Com objetivo de alcançar uma boa linearidade das curvas, foram estabelecidas concentrações de 1 à 6  $\mu\text{g mL}^{-1}$  para a solução padrão e para as amostras reais enriquecidas. A curva de calibração para a solução padrão foi  $y = 7763,9x + 8808,1$  com um coeficiente de correlação linear ( $R^2$ ) de 0,9997, e a curva de calibração para as amostras reais foram  $y = 8056,7x + 19448$  ( $R^2=0,9856$ ) para a água da lagoa e  $y = 8778,4x + 14988$  ( $R^2 = 0,9915$ ) para água da cisterna, como descrito na Tabela 3.

#### **3.4.3 Limite de detecção (LD) e limite de quantificação (LQ)**

O limite de detecção (LD) e o limite de quantificação (LQ) do método foram definidos como a menor concentração da curva de calibração com base na relação sinal ruído de 3 e de 10, respectivamente, determinados com dados gerados no gráfico de calibração da

solução padrão como descrito por Moyano L. et al, 2019. O valor calculado para o LD foi de  $0,293 \mu\text{g mL}^{-1}$  e para o LQ foi de  $0,890 \mu\text{g mL}^{-1}$  (Tabela 3).

#### 3.4.4 Precisão e exatidão

A precisão foi avaliada pela reprodutibilidade dentro de um dia e entre dias. Para isso, foram estudadas amostras em três níveis de concentração, 1, 3 e  $6 \mu\text{g mL}^{-1}$ . Foram feitas 8 replicatas em um dia e oito replicatas dentre 3 dias diferentes em cada uma das concentrações estabelecidas. A precisão foi expressa em porcentagem do desvio padrão relativo (% de RSD). A exatidão, por sua vez, foi estudada por meio da porcentagem de recuperação do analito nos três níveis de concentração. Os valores de RSD para o 2,4-DCF foram inferiores a 4,68 % para todos os níveis de concentração, o que indicou uma repetibilidade e reprodutibilidade satisfatória do adsorvente para a MSPE, uma vez que são aceitos RSD de até 20% em métodos de análise de traços (RIBIANI, M. et al., 2004). As taxas de recuperações médias obtidas ficaram entre 29,77 – 50,01% para água da lagoa e de 45,77-55,07 % para água da cisterna nos níveis de concentração avaliados. Geralmente os intervalos aceitáveis de recuperação para análise de resíduos estão entre 70 e 120%, com precisão de até  $\pm 20\%$ . No entanto, dependendo da complexidade analítica este valor pode ser de 50 a 120%, com precisão de até  $\pm 15\%$  (RIBIANI, M. et al., 2004). Nesse sentido, os valores de recuperação podem ter sido influenciados pelas etapas realizadas na MSPE.

Tabela 3. Parâmetro de validação

PARÂMETROS DE VALIDAÇÃO	Resultados
Faixa linear ( $\mu\text{g mL}^{-1}$ )	1 a 6
Linearidade (coeficiente de determinação, $R^2$ ).	0,999
Equação linear ( $y = \text{área do pico}$ , $x = \mu\text{g mL}^{-1}$ )	$y = 7763,9x + 8808,1$
LD S / N = 3 ( $\mu\text{g mL}^{-1}$ )	0,293
LQ S / N = 10 ( $\mu\text{g mL}^{-1}$ )	0,890
% RSD durante o dia	1,51 – 3,55

% RSD entre dias	1,34 – 4,68
% Recuperação (Lagoa)	29,77 – 50,0
% Recuperação (cisterna)	45,77 – 55,07

#### 4 CONCLUSÃO

Neste estudo, o carvão ativado magnético (CAM) foi sintetizado com sucesso pelo método de precipitação de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  em carvão ativado. O material obtido foi aplicado como sorvente para a extração em fase sólida magnética (MSPE) de 2,4-diclorofenol (2,4-DCF) a partir de amostras ambientais de água seguido por análise em HPLC. Após a síntese do composto, uma redução de 67,6 % na área superficial específica do carvão ativado (CA) foi observada, devido à elevada proporção de magnetita em comparação com o CA. Apesar dessa diminuição, a extração de 2,4-DCF foi alcançada e as condições de trabalho, 5 mg de CAM, pH 7, volume de amostra de 20 mL e 5 mL de MeOH como solvente de dessorção, foram obtidas. Os resultados demonstraram que a interação entre o CAM e o 2,4-DCF são interações químicas das quais podemos sugerir que sejam do tipo  $\pi$  e ligações de hidrogênio e o valor de  $Q_{\text{max}}$  (100,04 mg g<sup>-1</sup>) demonstrou sua eficiência e capacidade de adsorção. A magnetita depositada no CA foi extremamente eficiente para auxiliar a remoção do material do meio reacional através da aplicação de um campo magnético externo. O método desenvolvido MSPE-HPLC foi validado em termos de seletividade, linearidade, sensibilidade, precisão e exatidão. O método apresentou um valor de LD de 0,293  $\mu\text{g mL}^{-1}$ , valores de RSD inferiores a 4,6 % e recuperações de 50,0 %. Contudo, pode-se dizer que o material sintetizado possui aplicação para a MSPE. Além disso o método proposto mostrou-se ambientalmente amigável, pois o consumo de solventes orgânicos foi muito baixo comparado a outros tipos de extração como a extração líquido-líquido e a SPE tradicional.

#### Agradecimentos

À Capes pelo financiamento da pesquisa, ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), a Fundação de Amparo à Pesquisa de Minas Gerais (FAPEMIG) e ao laboratório de prospecção e análise química –CAPQ, da Universidade Federal de Lavras.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

### **Referências Bibliográficas**

AZIZ, KOSAR HIKMAT HAMA et al. Comparative study on 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid and 2, 4-dichlorophenol removal from aqueous solutions via ozonation, photocatalysis and non-thermal plasma using a planar falling film reactor. **Journal of hazardous materials**, v. 343, p. 107-115, 2018.

BADRUDDOZA, ABU ZAYED M. et al. Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/cyclodextrin polymer nanocomposites for selective heavy metals removal from industrial waste water. **Carbohydrate polymers**, v. 91, n. 1, p. 322-332, 2013.

BRASIL. Resolução CONAMA 357 de 17 de março de 2005. Brasília, DF, 2005.

CASTRO, CINTHIA S. et al. Activated carbon/iron oxide composites for the removal of atrazine from aqueous medium. **Journal of Hazardous Materials**, v. 164, n. 2-3, p. 609-614, 2009.

CHAHKANDI, M.; AMIRI, A.; ARAMI, S. R. S. Extraction and preconcentration of organophosphorus pesticides from water samples and fruit juices utilizing hydroxyapatite/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanocomposite. **Microchemical Journal**, v. 144, p. 261-269. 2019.

CHEN, Y.; ZHANG, W.; ZHANG, Y.; DENG, Z.; ZHAO, W.; DU, H.; ZHANG, S. In situ preparation of core-shell magnetic porous aromatic framework nanoparticles for mixed-mode solid-phase extraction of trace multitarget analytes. **Journal of Chromatography A**, v.1556, p. 1-9,2018.

CHU, M.; HU, K.; WANG, J.; LIU, Y.; ALI, S.; QIN, C.; JING, L. Synthesis of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-based photocatalysts with recyclable feature for efficient 2,4-dichlorophenol degradation and mechanisms. **Applied Catalysis B: Environmental**, Volume 243, p. 57-65, 2019.

DALIDA, MARIA LOURDES P. et al. Adsorptive removal of Cu (II) from aqueous solutions using non-crosslinked and crosslinked chitosan-coated bentonite beads. **Desalination**, v. 275, n. 1-3, p. 154-159, 2011.

FILIZOLA, H. F.; GOMES, M. A. F.; DE SOUZA, M. D. Manual de procedimentos de coleta de amostras em áreas agrícolas para análise da qualidade ambiental: solo, água e sedimentos. Jaguariúna: Embrapa Meio Ambiente, 2006.

FILIPPOU, O.; DELIYANNI, E. A.; SAMANIDOU, V. F. Fabrication and evaluation of magnetic activated carbon as adsorbent for ultrasonic assisted magnetic solid phase dispersive extraction of bisphenol A from milk prior to high performance liquid chromatographic analysis with ultraviolet detection. **Journal of Chromatography A**, v. 1479, p. 20-31, 2017.

GAR ALALM, M. et al. Immobilization of S-TiO<sub>2</sub> on reusable aluminum plates by polysiloxane for photocatalytic degradation of 2,4-dichlorophenol in water. **Journal of Water Process Engineering**. Volume 26, 2018,

GAO, F.; LU, W.; LIU, H.; LI, J.; CHEN, L. Dispersive liquid-liquid microextraction of five chlorophenols in water samples followed by determination using capillary electrophoresis. **Electrophoresis**, v. 39(19), p. 2431-2438, 2018

GUILARDUCI, V. S.; DE MESQUITA, J. P.; MARTELLI, P. B.; GORGULHO, H. F. Adsorção de fenol sobre carvão ativado em meio alcalino. **Quim. Nova**. São João del Rei – MG. Vol. 29, No. 6. 2006.

HÁ, D. D., et al. Anaerobic degradation of 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid by *Thauera* sp. DKT. **Biodegradation**, v. 29, n. 5, p. 499-510, 2018.

HU, L.; ZHOU, T.; LUO, D.; FENG, J.; TAO, Y.; ZHOU, Y.; MEI, S. Bioaccumulation of tetrabromobisphenol A in a laboratory-based fish–water system based on selective magnetic molecularly imprinted solid-phase extraction. **Science of The Total Environment**, v. 650, p. 1356-1362, 2019.

Iyengar, S. J.; Joy, M.; Ghosh, C. K.; Dey, S.; Kotnala, R. K.; Ghosh, S. Magnetic, X-ray and Mössbauer studies on magnetite/maghemite core–shell nanostructures fabricated through an aqueous route. **RSC Advances**, v. 4, n. 110, p. 64919-64929. 2014.

JEIRANI, Zahra; NIU, Catherine Hui; SOLTAN, Jafar. Adsorption of emerging pollutants on activated carbon. **Reviews in Chemical Engineering**, v. 33, n. 5, p. 491-522, 2017.

KYZAS, G.Z.; DELIYANNI, E.A.; LAZARIDIS, N.K. Magnetic modification of microporous carbono for dye adsorption, **Journal of Colloid and Interface Science**. V.430, p. 166–173, 2014.

LI, SHUHUI et al. Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> modified mesoporous carbono nanospheres: Magnetically separable adsorbent for hexavalent chromium. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 698, p. 20-26, 2017.

LIMCHOOWONG, NUNTICHA, et al. "Preconcentration and trace determination of copper (II) in Thai food recipes using Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@ Chi-GQDs nanocomposites as a new magnetic adsorbent." **Foodchemistry** . v.230, 388-397, 2017.

LI, Q. L.; HUANG, F.; WANG, X. L.; WANG, X.; ZHAO, R. S. Multiple-helix cobalt (II)-based metal-organic nanotubes on stainless steel fibers for solid-phase microextraction of chlorophenol and nitrophenols from water samples. **Microchimica Acta**, v. 184(6), p. 1817-1825, 2017.

LI, N.; CHEN, J.; SHI, Y. Magnetic graphene solid-phase extraction for the determination of carbamate pesticides in tomatoes coupled with high performance liquid chromatography. **Talanta**. V. 141, P. 212-219. 2015

LIU, F.; ZHOU, K.; CHEN, Q.; WANG, A.; CHEN, W. Application of magnetic ferrite nanoparticles for removal of Cu(II) from copper-ammonia waste water. **Journal of Alloys and Compounds**. V. 773, pag. 140-149. 2019

LOPES, W. A.; FASCIO, M. Esquema para interpretação de espectros de substâncias orgânicas na região do infravermelho **Quim. Nova**, Vol. 27, No. 4, p. 670-673, 2004.

MAHMOUD, M. E. et al. A novel composite of nanomagnetite-immobilized-baker's yeast on the surface of activated carbon for magnetic solid phase extraction of Hg(II). **Fuel**, v. 139, p. 614-621, 2015.

MOYANO, L.; SERRATOSA, M. P.; ZEA, A. M. L. Optimization and validation of a DHS-TD-GC-MS method to wineomics studies. **Talanta**. v. 15, p. 301-307, 2019.

ÖZDEMİR, S.; MOHAMEDSAID, S. A.; KILINÇ, E.; SOYLAK, M. Magnetic solid phase extractions of Co (II) and Hg (II) by using magnetized C. micaceus from water and food samples. **Food chemistry**, v. 271, p. 232-238. 2019

PASHAEI, Y., GHORBANI-BIDKORBEH, F., SHEKARCHI, M. Superparamagnetic graphene oxide-based dispersive-solid phase extraction for preconcentration and determination of tamsulosin hydrochloride in human plasma by high performance liquid chromatography-ultraviolet detection. **Journal of Chromatography A**, v.1499, p. 21-29. 2017.

POKRYSHKIN, S. A.; KOSYAKOV, D. S.; KOZHEVNIKOV, A. Y.; LAKHMANOV, D. E.; UL'YANOVSKII, N. V. Highly Sensitive Determination of Chlorophenols in Sea Water by Gas Chromatography– Tandem Mass Spectrometry. **Journal of Analytical Chemistry**, v. 73(10), p. 991-998, 2018.

REY, A. et al. On the optimization of activated carbon-supported iron catalysts in catalytic wet peroxide oxidation process. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 181, p. 249-259, 2016.

RIBIANI, M., et al. Validação em métodos cromatográficos e eletroforéticos. **Quim. Nova**, Vol. 27, No. 5, 771-780, 2004

SILVA, AMANDA K.; VIANA, L. H.; LANÇAS, F.M.; NAZARIO, C. E. D. Extração em fase sólida magnética (MSPE): Fundamentos e aplicações. **Scientia Chromatographica**, 8(4):239-256, 2016.

SILVA, M. C. et al. Immobilization of soybean peroxidase on silica-coated magnetic particles: a magnetically recoverable biocatalyst for pollutant removal. **RSC Advances**, v. 6, n. 87, p. 83856-83863, 2016.

SIMONIN, Jean-Pierre. On the comparison of pseudo-first order and pseudo-second order rate laws in the modeling of adsorption kinetics. **Chemical Engineering Journal**, v. 300, p. 254-263, 2016.

TIAN, N.; TIAN, X.; NIE, Y.; YANG, C.; ZHOU, Z.; LI, Y. Enhanced 2, 4-dichlorophenol degradation at pH 3–11 by peroxymonosulfate via controlling the reactive oxygen species over Ce substituted 3D Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. **Chemical Engineering Journal**, Volume 355, p. 448-456, 2019.

TONG, Y.; LIU, X.; ZHANG, L. Green construction of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@GC submicrocubes for highly sensitive magnetic dispersive solid-phase extraction of five phthalate esters in beverages and plastic bottles, **Food Chemistry**, Volume 277, p. 579-585, 2019.

TORRES, J. A., et al. "Development of a reusable and sustainable biocatalyst by immobilization of soybean peroxidase onto magnetic adsorbent. " **International journal of biological macromolecules**, v.114, p.1279-1287, 2018.

“V. Barwick (Ed), Eurachem/CITAC Guide: Guide to Quality in Analytical Chemistry: An Aid to Accreditation (3rd ed. 2016). ISBN 978-0-948926-32-7. Disponível em: [www.eurachem.org](http://www.eurachem.org).”

YU, BYONG YONG; KWAK, S. Assembly of magnetite nanocrystals into spherical mesoporous aggregates with a 3-D wormhole-like pore structure. **Journal of Materials Chemistry**, v. 20, n. 38, p. 8320-8328, 2010.

WANG, C.; LIU, L.; ZHANG, Z. H.; WU, Q. H.; WANG, Z. Magnetic Biomass Activated Carbon-Based Solid-Phase Extraction Coupled with High Performance

Liquid Chromatography for the Determination of Phenylurea Herbicides in Bottled Rose Juice and Water Samples. **Food Analytical Methods**. V. 9, P.80-87. 2016.

WANG, H.; WANG, B.; LI, J.; ZHU, T. Adsorption equilibrium and thermodynamics of acetaldehyde/acetone on activated carbon. **Separation and Purification Technology**, v. 209, p. 535-541, 2019.

ZHANG, B.; LIU, W.; SUN, D.; LI, Y.; WU, T. Hollow nanoshell of layered double oxides for removal of 2,4-dichlorophenol from aqueous solution: Synthesis, characterization, and adsorption performance study. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**. Volume 561, Pages 244-253, 2019.

ZHANG, Li et al. Adsorption behavior and mechanism of chlorophenols onto organoclays in aqueous solution. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 484, p. 118-129, 2015.

ZHOU, R., ZHAO, J., SHEN, N., MA, T., SU, Y., REN, H. Efficient degradation of 2,4-dichlorophenol in aqueous solution by peroxydisulfate activated with magnetic spinel FeCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles. **Chemosphere**, v. 197, p. 670-679. 2018.

### Considerações Finais

Neste estudo, o CAM sintetizado foi aplicado em extração em fase sólida magnética de 2,4-diclorofenol. Após as caracterizações observou-se que a magnetita foi impregnada na superfície do carvão, não ocupando todos os sítios ativos do material. O mecanismo de adsorção do analito sobre o CAM foi governado por meio de interações químicas, o processo de extração foi otimizado e o método foi validado apresentando valores de RSDs inferiores a 4,6 % e recuperações entre 50,0 %.

A partir desses resultados é possível concluir que o método proposto mostrou-se simples, sensível, e ambientalmente amigável, pois o consumo de solventes orgânicos foi muito baixo. A presença da magnetita no compósito sintetizado foi eficiente para auxiliar a remoção do material do meio reacional através da aplicação de um campo magnético externo.

Com esse estudo, percebe-se que a busca para se obter melhores adsorventes para a aplicação em extração em fase sólida para a determinação de diferentes analitos é constante. O carvão ativado magnético (CAM) pode contribuir para esse fim, uma vez que este pode ser estudado com outros tipos de analitos. Além disso, vários estudos podem ser feitos para a funcionalização da superfície do material, almejando maior seletividade, sensibilidade, praticidade, menor custo e melhores valores de limite de detecção, limite de quantificação e maiores recuperações. Contudo, percebe-se a importância e a aplicabilidade do compósito sintetizado para fins analíticos na determinação de diversos compostos.

## Material Complementar



Figura 1: Amostragem da Lagoa



Figura 2: Vista da plantação de trigo a partir da Lagoa



Figura 3: Vista da plantação de trigo a partir da cisterna



Figura 4: Cisterna



Figura 5: Caixa d'água onde foi retirada a amostra da água da cisterna

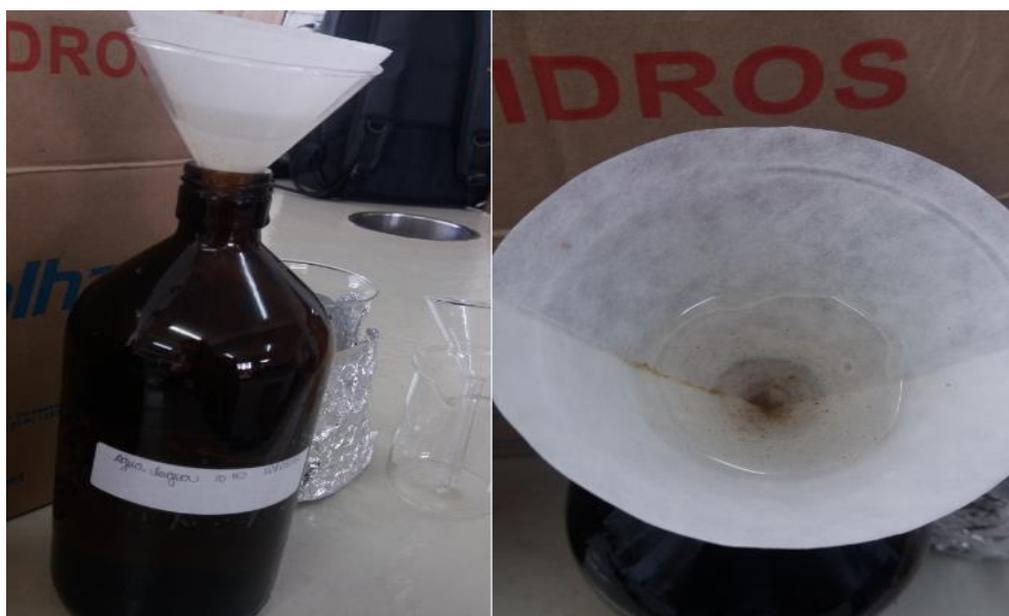


Figura 6: Etapas das amostragem

### Ficha de coleta de campo

Número de identificação da amostra	Água da lagoa
Identificação do ponto de amostragem	Latitude: -21.27678782 Longitude: -45.02873647 Altitude: 908.0 Precisão atual: 6.0 Rapidez: 0.0
Data e Hora da Coleta	18/08/2018 as 10:10
Procedência da água	Água extraída de uma lagoa natural próxima a plantações de trigo que fazem o uso de agrotóxicos.
Descrição do método de amostragem	Foram feitas diversas lavagens no frasco âmbar antes da amostragem com a água a ser amostrada. Com a boca do frasco contra a corrente, a coleta foi realizada na área litorânea (das margens) e na área pelágica (central). Posteriormente a amostra foi filtrada e armazenada a 4°C no escuro.
Medidas de campo (temperatura, condutividade, nitratos e pH)	pH =8 Temperatura ( $\pm 25$ °C)
Condições meteorológicas	Choveu relativamente pouco um dia antes.

nas últimas 24 horas	No dia da coleta o tempo estava ensolarado, com temperaturas amenas.
Indicação dos agrotóxicos a serem analisados	2,4-diclorofenol
Nome do responsável pela coleta	Samantha Christina Rodrigues
Nome do solicitante, com telefone para contato.	Samantha Christina Rodrigues (35)98837-2998

Número de identificação da amostra	Água da cisterna
Identificação do ponto de amostragem	Latitude: -21,269812 Longitude: -45,031353 Altitude: 930 m Precisão atual: 6.0 Rapidez: 0.0
Data e Hora da Coleta	18/08/2018 as 10:40

Procedência da água	Água extraída da cisterna com o auxílio de tubos coletores de água. Cisterna localizada próxima à plantações de trigo que fazem o uso de agrotóxicos,
Descrição do método de amostragem	Foram feitas diversas lavagens no frasco âmbar antes da amostragem com a água a ser amostrada. A coleta foi realizada com o auxílio de tubos coletores de água que levavam a água do poço diretamente para a caixa d'água. Posteriormente a amostra foi filtrada e armazenada a 4°C no escuro.
Medidas de campo (temperatura, condutividade, nitratos e pH)	pH =8 Temperatura ( $\pm 25$ °C)
Condições meteorológicas nas últimas 24 horas	Choveu relativamente pouco um dia antes. No dia da coleta o tempo estava ensolarado, temperaturas amenas.
Indicação dos agrotóxicos a serem analisados	2,4-diclorofenol
Nome do responsável pela coleta	Samantha Christina Rodrigues
Nome do solicitante, com telefone para contato.	Samantha Christina Rodrigues (35)98837-2998