

Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais

**APLICAÇÃO DE ÓXIDO DE GRAFENO/L-CISTEÍNA COMO  
ADSORVENTE EM EXTRAÇÃO EM FASE SÓLIDA**

Sílvia Poersch

Dissertação de Mestrado

Porto Alegre, novembro de 2017.

Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais

# **APLICAÇÃO DE ÓXIDO DE GRAFENO/L-CISTEÍNA COMO ADSORVENTE EM EXTRAÇÃO EM FASE SÓLIDA**

Sílvia Poersch

Dissertação realizada sob a orientação da Prof<sup>ª</sup>.  
Dr<sup>ª</sup>. Andreia Neves Fernandes, apresentada ao  
programa de Pós-Graduação em Ciência dos  
Materiais (PGCIMAT) da Universidade Federal  
do Rio Grande do Sul em preenchimento parcial  
dos requisitos para a obtenção do título de Mestre  
em Ciência dos Materiais.

Porto Alegre, novembro de 2017.

## AGRADECIMENTOS

À Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. Andreia Neves Fernandes pela orientação, pelas discussões e pelos ensinamentos.

Ao doutorando Anderson Thesing e sua orientadora Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. Jacqueline Ferreira Leite Santos pela parceria formada na preparação do óxido de grafeno/L-cisteína.

À Suzimara e ao Leonardo pela ajuda no laboratório e pelas demais contribuições diretas ou indiretas à dissertação.

À Central Analítica do Instituto de Química da UFRGS, por disponibilizar o equipamento HPLC-UV. Também agradeço ao Alex e a Manoela pelo treinamento e suporte ao equipamento.

À empresa Souza Cruz S/A por acreditar que a realização do mestrado conduziria o meu desenvolvimento técnico.

Aos meus pais Joaquim e Vera que sempre incentivaram o estudo, fornecendo todo apoio e amor.

À minha irmã Laís (em memória) que torcia muito para a finalização do mestrado.

Ao meu namorado Luiz Felipe pela ajuda, carinho e incentivo.

# SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS .....	III
LISTA DE FIGURAS .....	VII
LISTA DE TABELAS .....	IX
RESUMO .....	X
ABSTRACT .....	XI
1. INTRODUÇÃO .....	1
1.1 OBJETIVOS .....	4
1.1.1 Objetivo Geral .....	4
1.1.2 Objetivos Específicos .....	4
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	5
2.1 GRAFENO E ÓXIDO DE GRAFENO .....	5
2.2 OBTENÇÃO DO ÓXIDO DE GRAFENO/L-CISTEÍNA .....	6
2.2.1 Técnicas de Obtenção do Óxido de Grafeno .....	6
2.2.2 Técnicas de Redução do Óxido de Grafeno .....	9
2.2.3 Óxido de Grafeno/L-Cisteína .....	9
2.3 CONTAMINANTES EMERGENTES .....	11
2.4 TRICLOSAN .....	12
2.4.1 Ocorrência no Meio Ambiente .....	14
2.4.2 Ocorrência nos Seres Humanos .....	15
2.4.3 Extração de Triclosan em Águas .....	15
3. MATERIAIS E MÉTODOS .....	18
3.1 MATERIAIS .....	18
3.2 OBTENÇÃO DO MATERIAL ADSORVENTE .....	18
3.2.1 Síntese do Óxido de Grafeno .....	18
3.2.2 Obtenção do Óxido de Grafeno/L-Cisteína .....	19
3.3 CARACTERIZAÇÃO DO ÓXIDO DE GRAFENO/L-CISTEÍNA .....	19

3.3.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) .....	19
3.3.2 Análise por Adsorção de Nitrogênio (BET) .....	19
3.3.3 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR) .....	20
3.3.4 Difração de Raios X (DRX) .....	20
3.4 EXTRAÇÃO EM FASE SÓLIDA (SPE) .....	20
3.4.1 Escolha do Solvente de Eluição.....	20
3.4.2 Escolha da Massa de Adsorvente .....	21
3.4.3 Reutilização do Óxido de Grafeno/L-cisteína .....	21
3.4.4 Avaliação do Volume de Amostra Percolado.....	22
3.5 COLETA E PREPARO DA AMOSTRA DE ÁGUA SUPERFICIAL.....	22
3.6 CROMATOGRAFIA EM FASE LÍQUIDA DE ALTA EFICIÊNCIA COM DETECTOR UV-VISÍVEL (HPLC-UV).....	23
3.6.1 Validação do Método de Análise.....	24
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	26
4.1 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS .....	26
4.1.1 Microscopia Eletrônica de Varredura.....	26
4.1.2 Análise por Adsorção de Nitrogênio (BET) .....	27
4.1.3 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR) .....	27
4.1.4 Difração de Raios X (DRX) .....	28
4.2 OTIMIZAÇÃO DO MÉTODO DE ANÁLISE (HPLC-UV).....	30
4.2.1 Seleção da Fase Móvel (FM).....	30
4.2.2 Seleção do Comprimento de Onda .....	31
4.3 VALIDAÇÃO DO MÉTODO DE ANÁLISE .....	32
4.3.1 Limite de Detecção e Quantificação.....	32
4.3.2 Linearidade e Curva Analítica .....	32
4.3.3 Seletividade .....	34
4.3.4 Recuperação .....	35
4.4 EXTRAÇÃO EM FASE SÓLIDA (SPE) .....	36
4.4.1 Determinação do Solvente de Eluição.....	36

4.4.2 Determinação da Massa de Adsorvente.....	37
4.4.3 Reutilização de Óxido de Grafeno/L-cisteína.....	39
4.4.4 Aumento do Volume Percolado de Amostra.....	41
4.5 APLICAÇÃO DE ÓXIDO DE GRAFENO/L-CISTEÍNA EM AMOSTRA REAL.....	41
4.5.1 Análise de Amostra de Água Superficial.....	41
4.5.2 Adição de Padrão a Amostra de Água Superficial.....	43
4.6 MATERIAIS APLICADOS NA REMOÇÃO DO TRICLOSAN.....	44
5. CONCLUSÃO.....	45
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	46

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> Padrão de difração de DRX, avaliando três métodos de oxidação do grafite, adaptado do estudo feito por POH <sup>38</sup> .....	6
<b>Figura 2.</b> Representação dos prováveis grupos funcionais presentes na estrutura do óxido de grafeno, adaptado de Dreyer <sup>41</sup> .....	7
<b>Figura 3.</b> Diferença estrutural entre o óxido de grafite e o óxido de grafeno após esfoliação, adaptado de Chua <sup>49</sup> .....	8
<b>Figura 4.</b> Mecanismo proposto para formação de GO/L-cis, utilizando L-cis como agente redutor, adaptado de Zhang <sup>75</sup> .....	10
<b>Figura 5.</b> Triclosan (5-cloro-2-(2,4-diclorofenoxi) fenol).....	13
<b>Figura 6.</b> Óxido de grafeno/L-cisteína em cartucho de extração.....	21
<b>Figura 7.</b> Localização geográfica do ponto de coleta [Fonte: Google Maps].....	23
<b>Figura 8.</b> Imagens de microscopia eletrônica de varredura de GO (a), L-cis (b) e GO/L-cis (c), aumento de 30 X.....	26
<b>Figura 9.</b> Imagens de microscopia eletrônica de varredura de GO/L-cis, aumento de 350X.....	27
<b>Figura 10.</b> Espectro de infravermelho (FT-IR) para os compostos L-cis,GO e GO/L-cis.....	28
<b>Figura 11.</b> Difratoograma do L-cis, GO e GO/L-cis. (Inserção: log da intensidade vs 2θ para GO/L-cis).....	29
<b>Figura 12.</b> Cromatograma indicando tempo de retenção do triclosan (2,0 mg L <sup>-1</sup> ).....	31
<b>Figura 13.</b> Curva analítica do TCS em solvente metanol.....	33
<b>Figura 14.</b> Curva analítica de TCS em água superficial.....	34
<b>Figura 15.</b> Comparação entre as curvas sem e com matriz.....	35
<b>Figura 16.</b> Comparação de TCS adsorvido e dessorvido, em dois solventes distintos.....	37
<b>Figura 17.</b> Comparação de TCS adsorvido e dessorvido em função da massa de adsorvente.....	38
<b>Figura 18.</b> Cromatograma após percolação 20,0 mL de solução com 2,0 mg L <sup>-1</sup> de triclosan.....	39
<b>Figura 19.</b> Cromatograma após eluição do triclosan.....	39

<b>Figura 20.</b> Eficiência de adsorção de TCS em óxido de grafeno/L-cisteína.....	40
<b>Figura 21.</b> Eficiência de dessorção de TCS em óxido de grafeno/L-cisteína.....	40
<b>Figura 22.</b> Cromatograma referente ao resultado da adsorção do triclosan no óxido de grafeno/L-cisteína .....	42
<b>Figura 23.</b> Cromatograma referente ao resultado da dessorção do triclosan no óxido de grafeno/L-cisteína.....	43
<b>Figura 24.</b> Eficiência de óxido de grafeno/L-cisteína em amostra real com adição de padrão.....	43

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1.</b> Volumes avaliados na percolação e eluição do TCS.....	22
<b>Tabela 2.</b> Programa de gradiente.....	24
<b>Tabela 3.</b> Propriedades texturais do óxido de grafeno/L-cisteína preparado.....	27
<b>Tabela 4.</b> Resultados obtidos para estudo de linearidade.....	32
<b>Tabela 5.</b> Avaliação do volume de percolação e eluição do TCS.....	41

## RESUMO

A confecção da estrutura 3D do óxido de grafeno/L-cisteína foi obtida por meio da sequência de etapas descritas a seguir. Primeiramente, o óxido de grafeno foi sintetizado por meio da oxidação do grafite, utilizando permanganato de potássio e ácido sulfúrico, seguido pela esfoliação em ultrassom. Depois, a preparação do material de grafeno 3D ocorreu por auto-montagem e redução simultânea do óxido de grafeno, usando L-cisteína como agente de modelização e redução. A caracterização do material preparado deu-se por: microscopia eletrônica de varredura (MEV), análise por adsorção de nitrogênio (BET), espectroscopia na região do infravermelho com transformada de *Fourier* (FT-IR) e difração de raios-X (DRX). O método de análise empregado foi à cromatografia em fase líquida de alta eficiência com detector UV-Visível (HPLC-UV). Este foi desenvolvido e validado para determinação do triclosan em amostras aquosas. As figuras de mérito avaliadas foram: limite de detecção (LD) e quantificação (LQ), seletividade, linearidade e recuperação. O percentual de triclosan adsorvido em 40 mg de óxido de grafeno/L-cisteína mostrou-se elevado para soluções de triclosan em solvente, 100%; no entanto, para amostras de água de superfície fortificadas com triclosan, foi de 67,8%. A dessorção do triclosan foi praticamente completa em todas as soluções testadas, variando de 94,2% a 98,1%. A reutilização de óxido de grafeno/L-cisteína mostrou-se promissora, uma vez que apresentou adsorção completa mesmo após três ciclos consecutivos de percolação de triclosan em solvente.

## ABSTRACT

The construction of the 3D structure of the graphene oxide/L-cysteine was obtained by the sequence of steps described below. Firstly, graphene oxide was synthesized by oxidation of graphite using potassium permanganate and sulfuric acid, followed by ultrasonic exfoliation. Then, the preparation of 3D graphene material occurred by self-assembly and simultaneous reduction of graphene oxide, using L-cysteine as a modeling and reduction agent. The characterization of the prepared material was given by: scanning electron microscopy (SEM), nitrogen adsorption analysis (BET), Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) and X-ray diffraction (XRD). The analytical method was high performance liquid phase chromatography with UV-Visible detector (HPLC-UV). This was developed and validated for the triclosan determination. The figures of merit evaluated were: limit of detection (LOD) and quantification (LOQ), selectivity, linearity and recovery. The percentage of triclosan adsorbed in 40 mg of graphene oxide/L-cysteine was shown to be high for solutions of triclosan in solvent, 100%; however, for surface water samples fortified with triclosan, it was 67.8%. Desiccation of triclosan was practically complete in all tested solutions, varying from 94.2% to 98.1%. The reuse of graphene oxide/L-cysteine had shown promising, since it presented complete adsorption even after three consecutive cycles of percolation of triclosan in solvent.

# 1. INTRODUÇÃO

O grafeno e óxido de grafeno, recentes nanomateriais carbonáceos, destacam-se devido as suas estruturas características e propriedades eletrônicas, as quais proporcionam elevada interação com moléculas orgânicas por meio de forças não covalentes, tais como ligações de hidrogênio, interações *pi-pi*, forças eletrostáticas, de *Van der Waals* e interações hidrofóbicas<sup>1</sup>. Suas estruturas nanométricas também proporcionam algumas vantagens, como rápidas taxas de equilíbrio e alta capacidade de adsorção, ao longo de um amplo intervalo de pH<sup>2</sup>. O óxido de grafeno (GO) confeccionado a partir de grafite revelou uma variedade de usos potenciais, devido à sua flexibilidade e fabricação relativamente barata. A redução do GO pode restaurar a ligação *sp*<sup>2</sup> entre átomos de carbono via recozimento<sup>3</sup>, processo solvotérmico/hidrotérmico<sup>4</sup>, ou diferentes tipos de redutores<sup>5</sup>.

Em um estudo realizado por Yanhui e co-autores<sup>6</sup>, foi testado carvão ativado (AC), óxido de grafeno (GO) e nanotubos de carbono (ACN) para a remoção de azul de metileno em solução aquosa. Neste trabalho pôde-se concluir que a área superficial (AC>GO>CNT) não foi um fator exclusivo para determinar a capacidade de adsorção. O óxido de grafeno apresentou a maior capacidade de adsorção normalizada (GO>CNT>AC) devido a maior acessibilidade de área superficial causada por sua única camada de átomos e/ou devido as interações *pi-pi* elétron doador/receptor na superfície do grafeno.

Um estudo realizado por Xiao e co-autores<sup>7</sup> onde foi utilizado L-cisteína na redução de óxido de grafeno/polivinil álcool (CRG/PVA), para formação de aerogéis ultraleves e aplicados na adsorção de corantes catiônicos e aniônicos. Os resultados apresentaram-se superiores aos adsorventes tradicionais, que geralmente só podem remover um tipo de corante orgânico. A adsorção revela-se envolvida na interação p-p entre óxido de grafeno reduzido por L-cisteína e corantes, dotando o aerogel com universalidade na adsorção de uma ampla gama de corantes conjugados.

É dentro desse contexto que essa dissertação está inserida, em especial no que diz respeito à funcionalização de materiais do tipo grafeno, essencial para diversas aplicações químicas. A funcionalização promove o melhoramento de propriedades como a dispersibilidade, aumentando a processabilidade desses materiais. Além disso, a modificação de características superficiais pela introdução de grupos funcionais selecionados contribui com a ampliação do horizonte de oportunidades a serem exploradas.

Atualmente, pesquisas<sup>8,9</sup> indicam uma provável contaminação da água potável fornecida à população brasileira por substâncias ainda não legisladas, conhecidas como contaminantes emergentes. Os contaminantes emergentes são compostos normalmente utilizados no cotidiano das pessoas e na sua maioria não apresentam dados ecotoxicológicos. Segundo a Agência de Proteção Ambiental Norte-Americana (USEPA), são novos produtos químicos, sem regulamentação jurídica, cujo impacto ao meio ambiente e à saúde humana pouco se conhece<sup>10</sup>. Podem-se citar os fármacos, produtos de higiene pessoal, hormônios naturais e sintéticos<sup>11</sup> como exemplos de contaminantes emergentes.

Estudo realizado por Canela e colaboradores<sup>12</sup> em amostras de águas de abastecimento provenientes de 16 capitais brasileiras revelou a presença de cafeína em concentrações na ordem de  $\text{ng L}^{-1}$  em todas as amostras analisadas. Entre as capitais estudadas, Porto Alegre recebe destaque por apresentar a segunda maior concentração de cafeína entre as capitais e por detectar a presença de atrazina e triclosan<sup>12</sup> em amostra de água potável. Esses aspectos demonstram uma provável ineficiência do processo de tratamento de águas para certos compostos, em especial aqueles não legislados.

O contaminante emergente triclosan [5-cloro-2-(2,4-diclorofenoxi) fenol] é um antibacteriano muito utilizado em produtos de higiene pessoal, tal como: sabonete líquido, desodorante, creme dental, entre outros<sup>13</sup>. Estudos sobre a ocorrência e destino do triclosan em ambientes aquáticos indicam seu potencial tóxico em vários organismos, como por exemplo, nas bactérias, nos fitoplânctons e no plasma sanguíneo de peixes<sup>14</sup>. Além do impacto nos peixes, pode-se observar a degradação do triclosan por processos microbianos no solo originando compostos mais tóxicos. Em humanos, o uso do triclosan pode ser considerado seguro quando utilizado em produtos de higiene, como agente antimicrobiano e antibacteriano. No entanto, estudos revelam que o triclosan foi detectado no leite materno e no sangue do cordão umbilical, em concentrações de  $0,1-1,3 \text{ ng g}^{-1}$  e  $0,5-5,0 \text{ ng g}^{-1}$ , respectivamente<sup>13</sup>.

Apesar do desenvolvimento de equipamentos cada vez mais sensíveis de detectar os contaminantes emergentes a níveis traço em matrizes ambientais, a preparação da amostra ainda representa uma etapa importante do processo analítico para a determinação eficiente dos mesmos. Entre os diferentes métodos de preparo de amostra, a técnica de extração em fase sólida (SPE) tornou-se a escolha mais utilizada para pré-concentração de analitos alvo e limpeza da matriz. Os principais objetivos da extração em fase sólida são a remoção de interferentes da matriz, a concentração e o isolamento dos analitos. Na sua forma mais

comum, empregam-se fases sólidas também denominadas de adsorventes, recheadas em cartuchos, no qual os principais mecanismos de separação envolvem adsorção, partição (fase normal e reversa), troca iônica e exclusão. Esses mecanismos estão associados a processos químicos, físicos e mecânicos que atuam durante a separação<sup>15,16</sup>. Diante destes aspectos, o presente estudo tem como objetivo sintetizar, caracterizar e aplicar o óxido de grafeno/L-cisteína como adsorvente na extração em fase sólida do antibacteriano triclosan presente em solução aquosa.

## 1.1 OBJETIVOS

### 1.1.1 Objetivo Geral

O objetivo principal deste projeto consiste na obtenção, caracterização e aplicação de óxido de grafeno/L-cisteína em cartuchos de SPE para a remoção de triclosan de solução aquosa.

### 1.1.2 Objetivos Específicos

- Sintetizar o óxido de grafeno/L-cisteína;
- Caracterizar óxido de grafeno/L-cisteína por meio de microscopia eletrônica de varredura (MEV), análise por adsorção de nitrogênio (BET), espectroscopia de infravermelho com transformada de *Fourier* (FT-IR) e difração de raios X (DRX);
- Otimizar os parâmetros de quantificação do composto triclosan por meio de cromatografia em fase líquida de alta eficiência com detector UV-visível (HPLC-UV);
- Testar a eficiência de óxido de grafeno/L-cisteína na remoção de triclosan em meio aquoso por meio de HPLC-UV;
- Preparar os cartuchos de SPE utilizando óxido de grafeno/L-cisteína confeccionado e otimizar os parâmetros de extração de triclosan;
- Avaliar a capacidade de remoção de triclosan empregando os cartuchos preparados utilizando HPLC-UV;
- Validar e aplicar os cartuchos confeccionados na extração e concentração de triclosan em amostras do Lago Guaíba.

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 GRAFENO E ÓXIDO DE GRAFENO

A pesquisa em grafeno e óxido de grafeno (GO) representa um campo em crescimento na ciência interdisciplinar, abrangendo uma variedade de disciplinas, incluindo química, física, ciência de materiais, fabricação de dispositivos e nanotecnologia<sup>17</sup>. O *status* atual da tecnologia de grafeno em relação às aplicações de protótipos inicialmente desenvolvidos foi amplamente revisado<sup>18,19</sup>. Muitos dispositivos baseados em grafeno superam os sistemas de referência, como, por exemplo, em transistores de alta frequência e eletroeletrônicos, capacitores, sensores, gestão da poluição, aplicações de energia, aplicações biomédicas e em materiais compósitos<sup>20,21</sup>.

Neste trabalho buscou-se identificar oportunidades na área de materiais para aplicação ambiental, com o intuito de desenvolver um adsorvente de alta eficiência e reciclável, para a remoção de contaminantes emergentes da água. Os adsorventes tradicionais, como nanopartículas de polímero<sup>22</sup>, nanofibra<sup>23</sup>, carbono ativado<sup>24</sup>, hidróxido dupla em camadas<sup>25</sup>, argilas<sup>26</sup> e nanotubos de carbono de paredes múltiplas<sup>27</sup> sofrem com a limitação da capacidade de adsorção, eficiência e capacidade de reciclagem<sup>23</sup>.

Nos últimos anos, conceitos de funcionalização bem sucedidos para grafeno e GO foram desenvolvidos e não há dúvida de que o grafeno pode, de fato, ser quimicamente convertido em grande parte; bem como óxido de grafeno (GO) pode ser funcionalizado sem degradação das estruturas.

Recentemente, o grafeno e seus derivados foram frequentemente relatados como adsorventes de alta capacidade em relação a corantes orgânicos<sup>28,29,30</sup>. No entanto, a tendência de agregação e as dificuldades de separação e a reciclagem de adsorventes bidimensionais de grafeno limita muito as aplicações<sup>31</sup>.

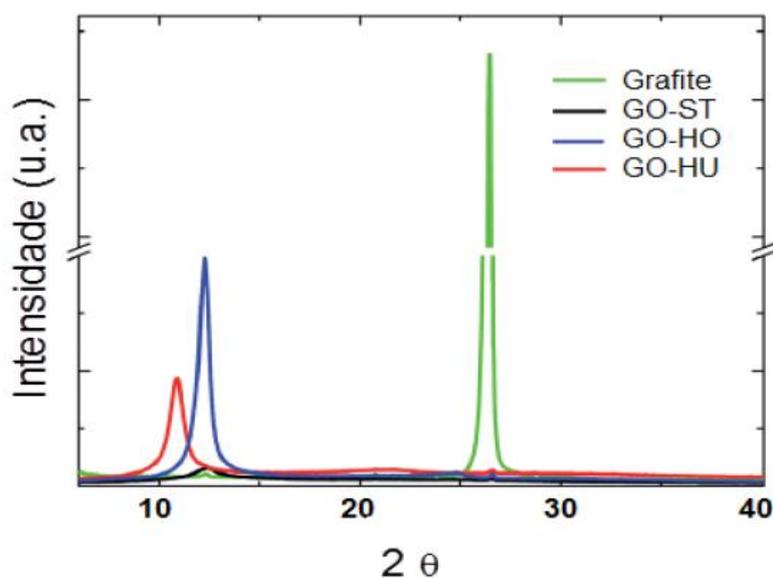
Assim, os materiais porosos à base de grafeno tridimensionais estão atraindo cada vez mais atenção devido à sua grande área de superfície específica e boa reciclabilidade<sup>32,33,34,35</sup>. Como, por exemplo, o material 3D de óxido de grafeno produzido por Liu e co-autores<sup>36</sup> o qual conseguiu remoção de azul de metileno e violeta de metila com capacidade de adsorção de 397 e 467 mg g<sup>-1</sup>, respectivamente.

## 2.2 OBTENÇÃO DO ÓXIDO DE GRAFENO/L-CISTEÍNA

### 2.2.1 Técnicas de Obtenção do Óxido de Grafeno

Diferentes condições e reagentes para a oxidação do grafite (a fim de obter o óxido de grafite) são estudados, os quais podem ser amplamente classificados como à base de clorato, métodos desenvolvidos por Brodie, Staudenmaier e Hofmann ou os métodos à base de permanganato, estudados por Hummers e Offeman<sup>37</sup>, possuindo variações com pequenas modificações.

A **Figura 1** representa o padrão de difração de DRX adaptado do estudo feito por POH<sup>38</sup>, em que foi avaliada a influência de três métodos de oxidação do grafite, os métodos de Staudenmaier (GO-ST) e Hofmann (GO-HO), que são base clorato e o método de Hummers (GO-HU) que é base permanganato. No padrão de DRX, foi observado que o pico de difração em  $2\theta$  próximo a  $26^\circ$ , que é atribuído ao grafite de partida, desapareceu completamente após os três processos de oxidação, isto implica que a oxidação completa de grafite para óxido de grafeno ocorreu para os três óxidos, independentemente dos diferentes métodos de preparação.

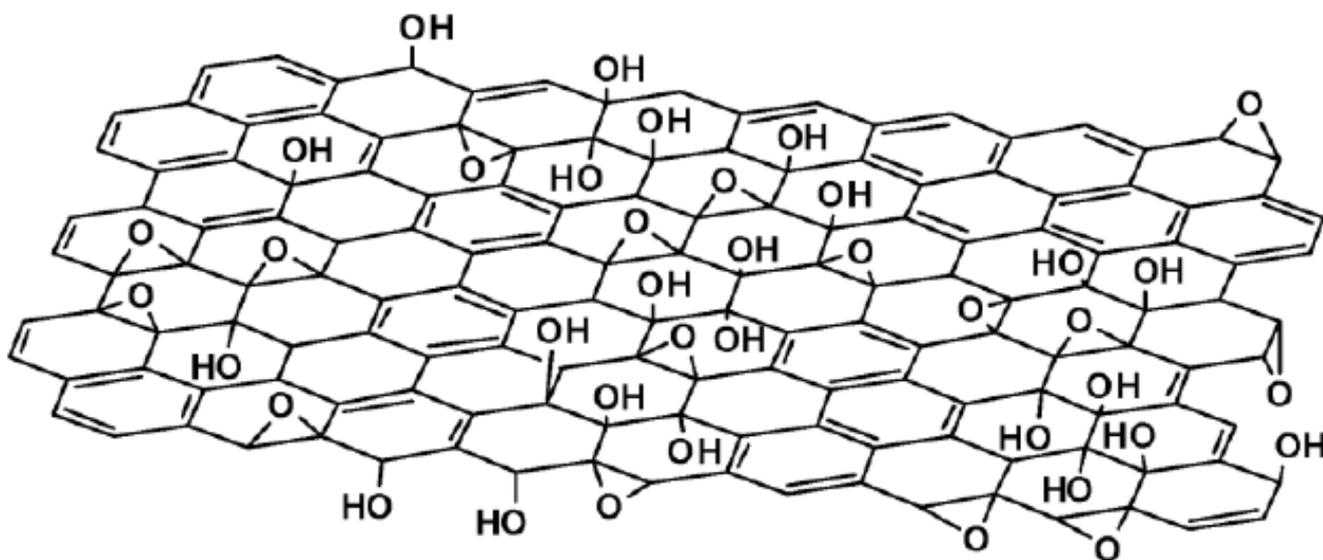


**Figura 1.** Padrão de difração de DRX, avaliando três métodos de oxidação do grafite, adaptado do estudo feito por POH<sup>38</sup>.

O método de Hummers<sup>39</sup>, publicado em 1958, é o método mais usado nos dias de hoje para a produção do óxido de grafite, no qual o grafite é oxidado pelo tratamento com permanganato de potássio (KMnO<sub>4</sub>) e nitrato de sódio (NaNO<sub>3</sub>) em ácido sulfúrico concentrado<sup>40</sup>. Apesar de o permanganato ser um oxidante muito usado, a espécie ativa é o hepta óxido de dimanganês (Mn<sub>2</sub>O<sub>7</sub>) que é formado a partir da reação de KMnO<sub>4</sub> com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub><sup>41</sup>. Além disso, a utilização do método Hummers torna-se mais seguro que os demais por não liberar gases tóxicos como ClO<sub>2</sub>, mas os gases NO<sub>2</sub> e N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

As reações de oxidação rompem a estrutura eletrônica deslocalizada do grafite e fornecem uma variedade de funcionalidades químicas a base de oxigênio à superfície do grafite<sup>42</sup>. Análogo ao grafite, que é composto por um empilhamento de lâminas de grafeno, o óxido de grafite é composto por um empilhamento de lâminas de óxido de grafeno. As lâminas de óxido de grafeno são fortemente hidrofílicas devido à intercalação de moléculas de água entre elas. A distância interlamelar entre as lâminas aumenta de 6 a 12Å, de acordo com o aumento relativo de umidade<sup>43,44</sup>.

O óxido de grafeno (GO) apresenta-se com estruturas grafíticas constituídas de uma camada de grafeno funcionalizada com grupos epóxi e hidroxila (**Figura 2**).



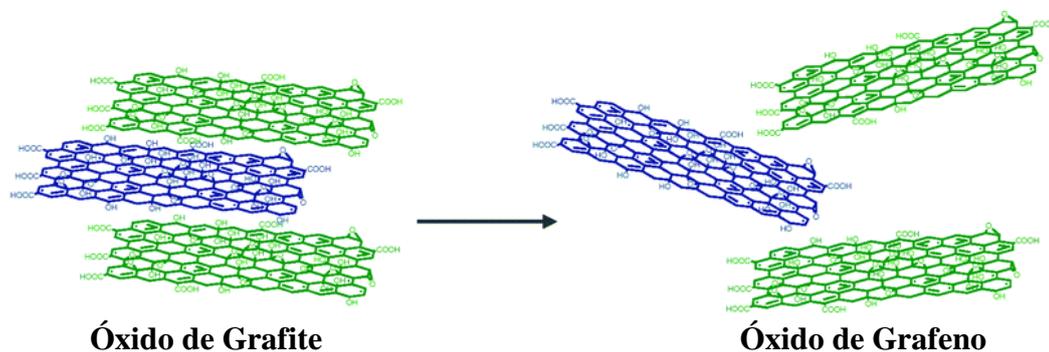
**Figura 2.** Representação dos prováveis grupos funcionais presentes na estrutura do óxido de grafeno, adaptado de Dreyer<sup>41</sup>.

A introdução de grupos funcionais (tais como hidroxila e epóxi) resulta no aumento do espaçamento interlamelar, bem como na alteração da hibridação dos átomos de carbono

oxidados, de  $sp^2$  (planar) para  $sp^3$  (tetraédrica); os níveis de oxidação variam com base no método de preparação e do tipo de grafite precursor. Estes grupos intercalados são responsáveis pela quebra das ligações de *Van der Waals* e o efeito mais visível da oxidação é a mudança de coloração para marrom<sup>45 - 48</sup>.

O óxido de grafite pode ser esfoliado usando uma variedade de métodos. A esfoliação à base de solventes e técnicas de esfoliação térmica tem surgido como duas rotas preferidas para esta etapa. Na primeira rota, a natureza hidrofílica e o maior espaçamento interlamelar do óxido de grafite facilitam a esfoliação por métodos mecânicos, como o ultrassom e/ou agitação mecânica. Na segunda rota, o método utilizado é o tratamento térmico em temperaturas extremamente altas<sup>42</sup>.

Quimicamente o óxido de grafeno é similar, se não idêntico, ao óxido de grafite, mas estruturalmente é muito diferente. Ao invés de manter uma estrutura de lâminas empilhadas, óxido de grafeno é esfoliado em monolâminas ou poucas camadas de lâminas<sup>41</sup>, conforme **Figura 3**.



**Figura 3.** Diferença estrutural entre o óxido de grafite e o óxido de grafeno após esfoliação, adaptado de Chua<sup>49</sup>.

Tanto o óxido de grafite quanto o óxido de grafeno são materiais eletricamente isolantes devido à mudança de hibridização dos átomos de carbono oxidado de  $sp^2$  para  $sp^3$ . Por intermédio do processo de redução, é possível restaurar a rede  $\pi$  e restabelecer a condutividade elétrica do material, tornando o óxido de grafeno reduzido semelhante ao grafeno puro. Por isso que essa reação de redução está entre as mais importantes reações do óxido de grafeno<sup>50</sup>.

## 2.2.2 Técnicas de Redução do Óxido de Grafeno

As rotas de obtenção do óxido de grafeno reduzido (r-GO) frequentemente relatadas são: redução química, térmica ou eletroquímica. Dentre os métodos químicos, o que utiliza monohidrato de hidrazina, um agente redutor ameno, é o mais comum e um dos primeiros a serem reportados<sup>51</sup>. Outros reagentes como NaBH<sub>4</sub>, hidroquinona, ácido ascórbico, H<sub>2</sub>, HI e soluções fortemente alcalinas já foram empregados com o mesmo objetivo. Os métodos eletroquímicos resultam nas mais elevadas razões C/O para r-GO, fato que, aliado à simplicidade do método, o torna promissor para a redução eficiente de óxido de grafeno<sup>52</sup>.

Os métodos de redução térmica podem ser subdivididos em duas categorias: esfoliação/redução térmica e redução solvotérmica. A esfoliação térmica de óxido de grafite envolve, em geral, um aquecimento extremamente rápido do material a temperaturas elevadas (>1000°C)<sup>53,54</sup>. O processo de esfoliação está associado com a expansão dos gases produzidos pela decomposição térmica dos grupos funcionais oxigenados, em especial epóxido e hidroxila. O fator chave para uma esfoliação bem sucedida é a geração de pressão suficiente entre as camadas adjacentes para superar as forças de *Van der Waals* que as mantêm unidas<sup>51</sup>. Os gases gerados, como H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub> e CO, difundem-se paralelamente ao longo das lamelas. Dessa maneira, a esfoliação ocorre somente se a taxa de decomposição dos grupos funcionais ultrapassar a taxa de difusão dos gases formados<sup>50</sup>. Em uma abordagem solvotérmica, o processo de redução de uma dispersão de óxido de grafeno em água é realizado em autoclave, no qual a água supercrítica desempenha o papel de agente redutor<sup>55</sup>. Outros métodos solvotérmicos de redução envolvem o aquecimento de dispersões de óxido de grafeno em água<sup>56</sup> e solventes orgânicos<sup>57</sup> em pressão atmosférica.

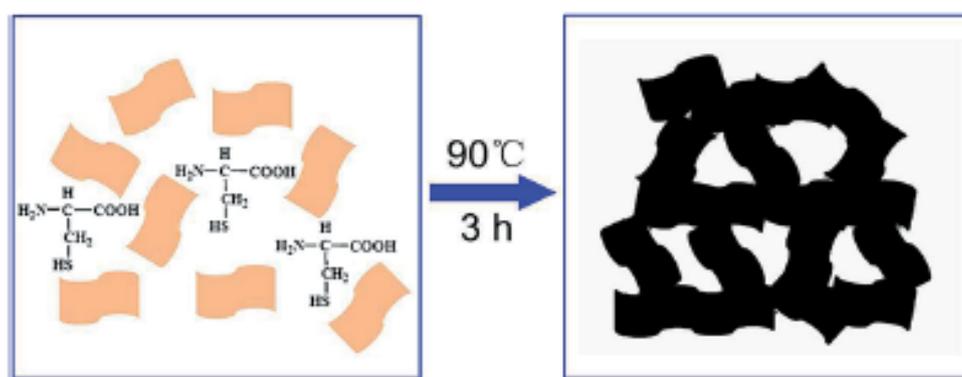
## 2.2.3 Óxido de Grafeno/L-Cisteína

Os materiais de carbono porosos com estruturas tridimensionais (3D) interconectadas, especialmente os géis de carbono, atraíram um interesse crescente devido à sua grande área superficial específica, boas propriedades mecânicas, alta condutividade e baixa densidade<sup>58,59</sup>. Hoje em dia, esses materiais têm mostrado aplicações promissoras nos campos de purificação de água<sup>60,62</sup>, suporte de catalisadores<sup>63-65</sup>, sensores<sup>66</sup> e armazenamento de energia<sup>67,68</sup>. Foram feitos esforços significativos de pesquisa para desenvolver métodos de preparação eficientes para materiais de carbono porosos. Chen e co-autores<sup>69</sup> prepararam aerogéis de nanotubos de

carbono (CNT) usando reticulantes químicos, seguindo-se a secagem supercrítica de CO<sub>2</sub>. Esses aerogéis CNT são mecanicamente estáveis e eletricamente condutores (~1 - 2 S cm<sup>-1</sup>) com uma superfície específica de até 680 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>. Yu e colaboradores<sup>70</sup> fabricaram aerogéis ultraleves de nanofibra de carbono (CNF) de celulose bacteriana, que apresentaram alta capacidade de adsorção em relação a solventes e óleos orgânicos.

Recentemente, arquiteturas de grafeno 3D, como hidrogel/aerogel, surgiram como novos materiais de carbono poroso 3D. Vários métodos, tais como deposição química de vapor (CVD)<sup>71</sup>, tratamento hidrotérmico/térmico<sup>72,73</sup> e redução eletroquímica<sup>74</sup>, foram relatados para a fabricação de arquiteturas de grafeno 3D. Zhang e colaboradores<sup>75</sup> relataram um método para a preparação de materiais de grafeno 3D por auto-montagem e redução simultânea de GO, usando L-cisteína (L-cis) como agente de modelização e redução. L-cis é um material bastante promissor ambientalmente e conhecido como um redutor fraco com grupos multifuncionais (-NH<sub>2</sub>, -SH e -COO<sup>-</sup>).

A **Figura 4** ilustra o mecanismo proposto para formação de GO com L-cis como agente redutor, que é realizado a 90°C à pressão atmosférica e sem agitação. À medida que a reação prossegue, as interações de empilhamento *pi-pi* entre nano-folhas de grafeno e a estrutura hidrofóbica de carbono aumentam devido à redução de GO por L-cisteína, o que resultará na formação de GO/L-cis porosa compacta<sup>76</sup>. Este processo pode ser completado dentro de 3 h, reduzindo significativamente o tempo de fabricação e o consumo de energia.



**Figura 4.** Mecanismo proposto para formação de GO/L-cis, utilizando L-cis como agente redutor, adaptado de Zhang<sup>75</sup>.

O uso de L-cis é de grande vantagem para a formação de GO/L-cis. Em primeiro lugar, as moléculas de L-cisteína podem interagir umas com as outras para formar uma

estrutura de rede polimérica em solução<sup>77</sup>, que pode servir como modelo durante a auto-montagem das nano-folhas de GO em uma estrutura 3D. Em segundo lugar, à alta temperatura, a L-cis decompõe-se em gases, tais como NH<sub>3</sub> e H<sub>2</sub>S, que podem separar as nano-folhas de GO, inibindo a sua agregação<sup>78</sup>. Em terceiro lugar, os gases de H<sub>2</sub>S liberados podem atuar como agente redutor para GO<sup>79</sup>, permitindo a preparação de GO/L-cis.

A quantidade de GO utilizada para formação de GO/L-cis é muito importante. A utilização de massa menor de GO que 20 mg proporciona a formação de um material em pó. Quando se utiliza 20 mg de GO, obtém-se a estrutura de óxido de grafeno desejada. Por um lado, quando se utiliza GO < 20 mg, acaba por reduzir a oportunidade de contato entre as nano-folhas de grafeno, resultando em agregação de grafeno e precipitando como pó. Por outro lado, quando a quantidade de GO é suficientemente alto, a combinação de empilhamento *pi-pi* e interações hidrofóbicas, podem melhorar a reticulação de nano-folhas de grafeno, levando à formação de uma arquitetura 3D compacta<sup>80</sup>.

### 2.3 CONTAMINANTES EMERGENTES

Os contaminantes emergentes consistem em substâncias antropogênicas e naturais, incluindo fármacos, pesticidas, produtos para cuidados pessoais, hormônios, produtos químicos e outros compostos<sup>81</sup>. Embora estes compostos não tenham regulamentação jurídica é sabido que eles são potencialmente prejudiciais aos organismos, tais como efeitos cancerígenos, teratogênicos, tóxicos e perturbação do sistema endócrino<sup>82</sup>, que podem aparecer nas gerações subsequentes e resultar em efeitos irreversíveis.

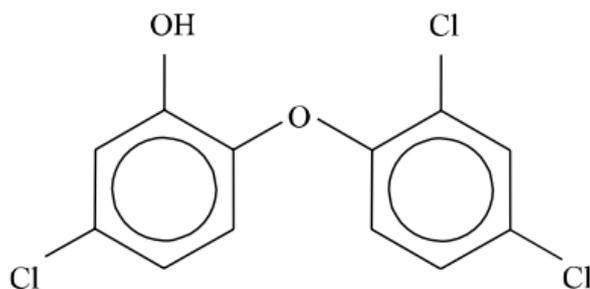
Estudos sobre o destino de produtos químicos emergentes em estações de tratamento de esgoto (ETE) mostram que esses compostos têm sido parcialmente removidos durante o tratamento convencional<sup>83</sup>. Conseqüentemente, efluentes tratados (e em alguns casos até mesmo o esgoto bruto) são lançados em corpos receptores, como pequenos córregos, rios, lagos e mananciais de abastecimento. Outra questão importante de ser mencionada é com relação à presença de estrogênios e xenoestrogênios em água potável<sup>84</sup>. Quase todos os processos operacionais das estações de tratamento de água (ETA) não foram projetados para

remover tais compostos levando à ocorrência de contaminantes emergentes em água bruta e/ou águas de beber<sup>84,85</sup>.

Nas últimas décadas, a ocorrência de contaminantes emergentes no ambiente aquático tornou-se um problema global por serem amplamente detectados, especialmente em lagos, rios e outras águas superficiais<sup>86</sup>. Apesar disso, a presença de contaminantes emergentes na água potável<sup>87</sup> passou a ser o fato mais preocupante, por ser uma importante via de exposição humana. Estudos realizados na água potável de 22 capitais brasileiras mostraram que, entre os contaminantes emergentes, a substância mais frequentemente detectada na água potável foi a cafeína correspondendo a 93% das amostras coletadas. Por outro lado, a atrazina foi a substância com a segunda maior frequência de detecção, 75%. Além da cafeína e atrazina, apenas duas outras substâncias foram detectadas em amostras de água potável. O triclosan (TCS) foi detectado na cidade de Porto Alegre, e a fenolftaleína foi encontrada na cidade de Palmas, na região Norte<sup>8</sup>.

## 2.4 TRICLOSAN

O contaminante emergente triclosan [5-cloro-2-(2,4-diclorofenoxi) fenol] (**Figura 5**) é um fenoxifenol clorado que tem sido amplamente utilizado como agente antimicrobiano ou antibacteriano em produtos de higiene pessoal tais como shampoo, sabão, antisséptico bucal, cosméticos e creme. O produto químico também é usado em produtos têxteis e de plástico, como roupas esportivas, sapatos, tapetes e cortadores de pizza<sup>88,89</sup>. Na Europa, cerca de 350 toneladas de triclosan são atualmente utilizadas como uma substância antimicrobiana<sup>89</sup>. O triclosan é relativamente solúvel em água, com uma solubilidade em água de 10 mg L<sup>-1</sup> a 20°C. A incorporação de triclosan numa vasta gama de produtos resulta na sua descarga para as estações de tratamento de águas residuais e depois para as águas superficiais.



**Figura 5.** Triclosan (5-cloro-2-(2,4-diclorofenoxi) fenol).

O triclosan foi mencionado<sup>90</sup> como um composto desregulador endócrino (EDC), um grupo de substâncias conhecidas por interferir nas funções hormonais. A atividade hormonal do triclosan é amplamente reconhecida *in vitro*<sup>91</sup> e *in vivo*, em animais de laboratório<sup>92</sup> e em animais aquáticos<sup>93</sup>, o que suscita receio pela saúde humana. Sua elevada lipofilicidade ( $\log K_{ow} = 4,8$  - coeficiente de partição octanol-água) sugere a bioacumulação nos tecidos gordurosos. Existem evidências de que o triclosan e seus metabólitos se bioacumulam em camundongos<sup>94</sup>, bem como na flora e fauna aquáticas, incluindo algas e peixes<sup>95</sup>.

A atividade antimicrobiana do TCS abrange as bactérias gram-negativas e gram-positivas, fungos e leveduras, mesmo a níveis de 0,1 - 0,3% (m/m)<sup>96</sup>. Em concentrações baixas, o triclosan é bacteriostático, que se baseia no seu efeito inibitório sobre a proteína redutase, transportadora de enoilacilo<sup>97</sup> da via de alongamento dos ácidos graxos, enquanto que em concentrações mais elevadas (tal como encontrado nas preparações dermatológicas) tem efeito bactericida através da intercalação de membrana e fuga de  $K^+$  induzida por triclosan<sup>98</sup>.

O triclosan tem um  $pK_a$  de 8,1 e é fotodegradável na sua forma fenolato. A degradação do triclosan em compostos tóxicos tornou-se cada vez mais um problema, devido à sua aplicação extensiva e seus altos níveis em águas residuais. Quando os produtos têxteis são tratados com hipoclorito de sódio (um agente branqueador doméstico) ou quando o cloro é utilizado em estações de tratamento de águas residuais, qualquer triclosan presente pode tornar-se clorado nas posições *orto* e *para* relativamente ao grupo OH, para produzir 3-clorotriclosan, 5-clorotriclosan e 3,5-diclorotriclosan<sup>99</sup>. Verificou-se que o triclosan e os triclosanos clorados sofrem fechamento de anel térmico e fotoquímico para formar vários compostos tóxicos tais como dibenzo-p-dioxinas policloradas (PCDD)<sup>100</sup>.

### 2.4.1 Ocorrência no Meio Ambiente

Embora o triclosan possa ser removido por meio de tratamento (principalmente degradação biológica e adsorção em lodo) a uma taxa de 72-93%, os vestígios de triclosan ainda são detectados no efluente final e sua água receptora em  $\text{ng L}^{-1}$ <sup>101</sup>. Recentemente, o TCS foi detectado em efluentes de águas residuais/esgotos e em águas superficiais do rio Detroit (Canadá). O composto presente no efluente de águas residuais/esgotos diminuiu 22% após o tratamento com luz ultravioleta (UV) para uma concentração média final de  $63 \text{ ng L}^{-1}$ . As concentrações foram ainda reduzidas para 4 e  $8 \text{ ng L}^{-1}$  em amostras de águas superficiais do rio Detroit devido à diluição<sup>14</sup>.

Em Hong Kong, o triclosan foi estudado nas amostras de águas residuais, fluviais e marítimas, utilizando cromatografia em fase gasosa acoplada à espectrometria de massa com armadilha de íons. O método foi aplicado com sucesso para analisar amostras de água coletadas de rios, corpos de água costeiros e estações de tratamento de águas residuais a níveis  $\text{ng L}^{-1}$ <sup>102</sup>.

O triclosan tende a acumular-se em biossólidos<sup>101</sup> e sedimentos<sup>103</sup> onde pode persistir com concentrações relativamente mais elevadas, a níveis de  $\text{mg kg}^{-1}$ . Conforme estudo realizado na Austrália<sup>101</sup>, o TCS foi encontrado em todos os 19 biossólidos das estações de tratamento australianas estudadas. As concentrações variaram de  $0,09 \text{ mg kg}^{-1}$  a  $16,79 \text{ mg kg}^{-1}$  em massa seca. As concentrações de TCS são mais altas nos biossólidos e sedimentos aquáticos devido à sua natureza hidrofóbica, resultado combinado de alta utilização, significativa persistência ambiental e sorção forte de ambos os compostos para a matéria orgânica<sup>104</sup>.

Estudos sobre a ocorrência e o destino de TCS em ambiente aquático indicam que o composto é potencialmente tóxico para vários organismos, tais como bactérias, fitoplânctons<sup>105</sup> e peixes<sup>106</sup>. Os níveis de triclosan encontrados em peixes são na sua maioria baixos, embora ocasionalmente foram detectados níveis relativamente elevados em peixes amostrados perto de estações de tratamento de água na Suécia, por exemplo,  $0,24 - 4,4 \text{ } \mu\text{g g}^{-1}$ <sup>107</sup>.

Um estudo realizado por Parolini e colaboradores<sup>108</sup> examinou o *ranking* de toxicidade de cinco substâncias (fármacos e produtos de cuidados pessoais - PPCP), nos quais seres aquáticos, bivalve *Dreissena Polymorpha*, foram expostos a diferentes concentrações ambientalmente relevantes dos PPCP em 96 horas. Verificou-se que as toxicidades relativas dos compostos foram: triclosan > trimetoprima > ibuprofeno > diclofenaco = paracetamol.

Com base nessas considerações, pode-se dizer que informações mais amplas sobre a ecotoxicidade de PPCP deve ser uma prioridade na avaliação de risco ambiental, em especial para o triclosan, cujos efeitos subletais induzidos, mecanismo de ação para organismos e efeitos na dinâmica populacional devem ser investigados para esclarecer seu real perigo ecológico para os ecossistemas aquáticos<sup>109</sup>.

#### **2.4.2 Ocorrência nos Seres Humanos**

O triclosan foi extensivamente testado quanto à segurança humana nas concentrações utilizadas nos produtos de consumo. O composto não é nem extremamente tóxico, nem irritante para os olhos e pele. O triclosan foi considerado seguro para os seres humanos quando utilizado como agente antimicrobiano ou antibacteriano, devido à sua ampla base de dados de segurança e história de mais de 30 anos de uso em produtos de higiene pessoal. Porém, estudos realizados por Adolfsson-Erici e co-autores<sup>107</sup> mostraram que níveis elevados de triclosan foram determinados em três de cinco amostras individuais de leite humano, coletadas no *Mother's Milk Center* na Suécia, sendo que uma das amostras atingiu a concentração de 300  $\mu\text{g kg}^{-1}$  de massa lipídica.

Outro estudo importante, realizado por Allmyre colaboradores<sup>110</sup> também na Suécia, concluiu que as concentrações foram maiores tanto no plasma quanto no leite das mães que usaram produtos de cuidado pessoal contendo triclosan do que nas mães que não o fizeram. Isto demonstrou que os produtos de higiene pessoal contendo triclosan eram a fonte dominante, mas não a única, de exposição sistêmica ao triclosan.

#### **2.4.3 Extração de Triclosan em Águas**

O tratamento de águas residuais atinge eficiência média de remoção de triclosan na faixa de 58 - 99%<sup>111</sup>, dependendo das capacidades técnicas dos sistemas de tratamento de esgoto<sup>112</sup>. Um dos sistemas de tratamento mais utilizados para efluentes é o de lodo ativado. Os sistemas de lodo ativado são projetados para maximizar a degradação do material orgânico dentro do esgoto de forma eficaz reduzindo a demanda biológica de oxigênio (DBO) nas

águas receptoras. As bactérias são recirculadas durante o processo para aumentar a eficiência biológica do sistema.

Esse tipo de tratamento de esgoto tem se tornado particularmente eficaz em remoção de muitos produtos farmacêuticos e de produtos de higiene pessoal, incluindo o triclosan. Estima-se que o tratamento de lodos ativados pode remover 95% do triclosan<sup>113</sup>. No entanto, a necessidade de disposição do lodo gerado resulta em aporte da quantidade ainda restante de triclosan, após o tratamento. Lozano e colaboradores<sup>114</sup>, estudando o destino de triclosan em solos agrícolas após aplicação de biossólidos, destacam que a aplicação generalizada desse material para correção do solo e como fertilizante pode representar, como consequência, uma importante porta para a reentrada de triclosan no meio ambiente, sugerindo a necessidade do aprofundamento dos estudos sobre essa prática.

Por outro lado, a remoção de triclosan em água usando tratamento com filtro de gotejamento varia de 58% a 86%<sup>96</sup>. A remoção de TCS não é monitorada nas estações de tratamento de águas residuais. Conseqüentemente, o TCS que não é completamente removido do efluente<sup>115,116</sup> permanece na fase aquosa, sendo liberado para o corpo de água receptora, podendo afetar os ecossistemas aquáticos. Segundo Yang<sup>117</sup>, a remoção de triclosan por processos convencionais de tratamento de efluentes é baixa, visto que concentrações de até 75 ng L<sup>-1</sup> foram frequentemente detectadas em águas superficiais que recebem efluentes de estações de tratamento.

Processos oxidativos avançados (POAs) representam um grupo de técnicas caracterizadas pela geração de radicais livres, como por exemplo, o radical hidroxila (HO<sup>•</sup>). Estes processos são considerados competitivos para o tratamento de água e para a degradação dos micropoluentes orgânicos que não são removidos por tratamentos biológicos. Além disso, os POAs podem ser utilizados associados aos processos biológicos no tratamento de águas residuárias como pré-tratamento seguido por uma oxidação parcial e um aumento da biodegradabilidade, ou como pós-tratamento para degradação de substâncias persistentes<sup>118</sup>.

A adsorção de triclosan (TCS) já foi estudada empregando-se diversos materiais, tais como o sensor eletroquímico modificado com carbono mesoporoso CMK-3 associado à microextração em fase sólida. Esse sensor foi elaborado por Regiart e colaboradores<sup>119</sup> para determinação de triclosan em amostras ambientais. O sensor proposto apresentou elevada área superficial (1125 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>), grande volume de poros (1,16 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup>), boa condutividade e excelente atividade eletroquímica, apresentando-se seletivo e sensível para a determinação eletroquímica.

O método desenvolvido por Gaoa<sup>120</sup> para extração de triclosan utilizou nanocompósitos modificados, os quais combinaram uma técnica de impressão molecular (MIPs) de superfície com um processo sol-gel baseado em nanotubos de carbono revestidos com sílica. Os materiais impressos preparados possuíam cinética rápida, alta capacidade e seletividade favorável. Diferentes lotes de MIPs mostraram boa reprodutibilidade e a sua reutilização, sem deterioração, foi demonstrada por pelo menos seis ciclos repetidos. Assim, os MIPs desenvolvidos podem ser utilizados para a adsorção seletiva e a determinação do triclosan a partir de matrizes ambientais.

Compósitos de TiO<sub>2</sub> / óxido de grafeno foram utilizados na degradação de azul de metileno. A adsorção superior e a atividade fotocatalítica sob UV e luz visível foram obtidas no sistema compósito, em que o aumento do conteúdo de óxido de grafeno resultou em maiores eficiências de degradação de azul de metileno. Isso porque o óxido de grafeno desempenha o papel de adsorvente, aceitador de elétrons e fotossensibilizador para acelerar a fotodecomposição<sup>121</sup>.

Sendo assim, neste trabalho o material óxido de grafeno/L-cisteína, previamente sintetizado, será aplicado como adsorvente na extração em fase sólida (SPE) do antibacteriano triclosan presente em solução aquosa. A SPE é uma técnica amplamente empregada na extração, limpeza e pré-concentração de analitos presentes em matrizes complexas. Como os contaminantes emergentes estão presentes no ambiente em níveis traços, faz-se necessário o emprego da SPE com o intuito de concentrar estes compostos, a fim de que seja possível detectá-los e quantificá-los<sup>122</sup>. Os materiais adsorventes mais usados como fase sólida em cartuchos de SPE comerciais são octadecilsilano (C<sub>18</sub>), octasilano (C<sub>8</sub>), alumina, silicato de magnésio (Florisol), polímeros (estireno-divinilbenzeno como XAD-2 e PRP-1), fenilsilano, cicloexilsilano, entre outras<sup>123,124</sup>. Porém, na literatura encontram-se diversos trabalhos referentes à utilização de novos materiais como adsorventes em dispositivos SPE.

### **3. MATERIAIS E MÉTODOS**

#### **3.1 MATERIAIS**

O solvente acetonitrila de grau HPLC foi obtido de J.T. Baker, os solventes metanol e acetona de grau HPLC foram adquiridos da Panreac. O padrão de triclosan ( $\geq 98\%$ ) foi adquirido da Sigma-Aldrich. Grafite em pó (99,9%), permanganato de potássio, nitrato de sódio e ácido sulfúrico foram adquiridos da Synth. Peróxido de hidrogênio foi adquirido da Química Moderna e L-cisteína foi adquirida da Aldrich. Foram preparadas soluções padrão estoque de triclosan em acetonitrila em diferentes concentrações. O preparo das soluções aquosas foi realizado em água ultrapura (Milli-Q). Todas as soluções foram armazenadas em geladeira à 4°C.

#### **3.2 OBTENÇÃO DO MATERIAL ADSORVENTE**

##### **3.2.1 Síntese do Óxido de Grafeno**

O óxido de grafeno foi sintetizado pelo método de Hummers<sup>39</sup> que é baseado na oxidação do grafite usando permanganato de potássio e ácido sulfúrico. Para a síntese, 1 g de grafite, 0,5 g de nitrato de sódio e 3 g de permanganato de potássio foram adicionados a 23 mL de ácido sulfúrico sob constante agitação em banho de gelo. Após 15 min de agitação, 40 mL de água ultrapura foram adicionados gota a gota (nesta etapa a reação é extremamente exotérmica) permanecendo por 15 min sob constante agitação. Por fim, 12 mL de peróxido de hidrogênio foram adicionados a 100 mL de água ultrapura e adicionados à mistura sob constante agitação, permanecendo por mais 30 min. A amostra foi lavada e concentrada com três ciclos de centrifugação a 3000 rpm por 5 min utilizando água ultrapura. A secagem foi feita em estufa a 50°C por 12 h. A amostra foi armazenada em dessecador com vácuo.

### **3.2.2 Obtenção do Óxido de Grafeno/L-Cisteína**

A confecção da estrutura 3D de óxido de grafeno na forma de óxido de grafeno/L-cisteína foi obtida através do método descrito por Zhang<sup>75</sup> e colaboradores. Primeiramente, 20 mg do óxido de grafeno foram dispersos em 10 mL de água ultrapura em banho ultrassônico por 30 min. Após, foi adicionado a essa mistura 50 mg de L-cisteína sob agitação manual por 1 min. A mistura foi agitada em banho ultrassônico por 2 min, transferida a um tubo de ensaio (diâmetro de 15 mm e comprimento de 100 mm) e aquecida a uma temperatura de 90°C por 3 h. Por fim, o óxido de grafeno/L-cisteína foi lavado com água deionizada para eliminar o excesso de L-cisteína.

## **3.3 CARACTERIZAÇÃO DO ÓXIDO DE GRAFENO/L-CISTEÍNA**

### **3.3.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)**

A morfologia das amostras foi investigada em um microscópio eletrônico de varredura Jeol JSM 6060 operando a de 30 kV. A amostra foi preparada com uma fina deposição de carbono.

### **3.3.2 Análise por Adsorção de Nitrogênio (BET)**

As isotermas de adsorção-dessorção de N<sub>2</sub> do material preparado foram realizadas no ponto de ebulição de nitrogênio líquido (77 K), usando um analisador de superfície Nova 1000, usando Micromeritics Instrument modelo TriStar II 3020. Anteriormente, a amostra foi degaseificada por 10 h a 150°C, sob vácuo. A área superficial específica foi avaliada usando o método multiponto BET (Brunauer, Emmett e Teller)<sup>125</sup> e a distribuição do tamanho de poro foi obtida usando o método BJH (Barret, Joyner e Halenda)<sup>126</sup>.

### 3.3.3 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR)

Os espectros de infravermelho foram registrados no estado sólido em um espectrofotômetro Bruker Alpha - P, utilizado no modo de refletância total atenuada (ATR) no intervalo de 4000 - 500  $\text{cm}^{-1}$ .

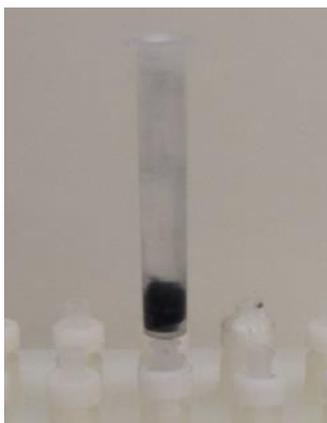
### 3.3.4 Difração de Raios X (DRX)

As medidas de difração de raios X (DRX) foram realizadas em um difratômetro Siemens D500, no intervalo de 10° a 80°. As análises foram feitas na temperatura ambiente, utilizando radiação  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$ ).

## 3.4 EXTRAÇÃO EM FASE SÓLIDA (SPE)

### 3.4.1 Escolha do Solvente de Eluição

Inicialmente, os cartuchos de extração em fase sólida (SPE) foram preparados a partir de 20 mg de óxido de grafeno/L-cisteína (**Figura 6**). Para os testes empregando o solvente acetonitrila, foi realizado o condicionamento do cartucho com acetona, água ultrapura, acetonitrila e água ultrapura, respectivamente. Para os testes com metanol, foi realizado o condicionamento do cartucho com acetona, água ultrapura, metanol e água ultrapura, respectivamente. Após o condicionamento, foi percolado pelo cartucho 20 mL de solução de triclosan 2,0  $\text{mg L}^{-1}$  para determinação do percentual adsorvido de TCS no óxido de grafeno/L-cisteína. Em seguida, a dessorção do TCS foi realizada com 5,0 mL de solução acetonitrila:água (80:20) ou metanol:água (80:20). Os processos de condicionamento, percolação e eluição foram realizados utilizando sistema *manifold*, com fluxo de 1,0  $\text{mL min}^{-1}$ . Após a eluição, as amostras foram filtradas em membrana de *nylon* 0,22  $\mu\text{m}$  e analisadas em cromatografia em fase líquida de alta eficiência com detector de UV-visível (HPLC-UV). Todos os testes foram realizados em triplicata.



**Figura 6.** Óxido de grafeno/L-cisteína em cartucho de extração.

### 3.4.2 Escolha da Massa de Adsorvente

Para a definição da massa do adsorvente, utilizou-se 20 e 40 mg de óxido de grafeno/L-cisteína. O condicionamento dos cartuchos foi realizado na seguinte ordem: acetona, água ultrapura, metanol e água ultrapura. Após o condicionamento, foi percolado pelo cartucho 20,0 mL de solução de triclosan  $2,0 \text{ mg L}^{-1}$  para determinação do percentual adsorvido de TCS no óxido de grafeno/L-cisteína. Em seguida, a dessorção do TCS foi realizada com 5,0 mL da solução metanol:água (80:20). Os processos de extração em fase sólida, acima descritos, foram realizados em sistema *manifold*, com fluxo de  $1,0 \text{ mL min}^{-1}$  e em triplicata. Após a eluição, as amostras foram filtradas em membrana de *nylon*  $0,22 \text{ }\mu\text{m}$  e analisadas em sistema HPLC-UV.

### 3.4.3 Reutilização do Óxido de Grafeno/L-cisteína

A reutilização de 40 mg de óxido de grafeno/L-cisteína foi testada repetindo-se as etapas de condicionamento, percolação e eluição, descritas no item 3.4.2, por três vezes seguidamente. Alíquotas, previamente filtradas em membrana de *nylon* ( $0,22 \text{ }\mu\text{m}$ ), das etapas de percolação e eluição, foram analisadas por sistema HPLC-UV.

### 3.4.4 Avaliação do Volume de Amostra Percolado

A avaliação do volume de amostra percolado procedeu-se com a utilização de 40 mg de óxido de grafeno/L-cisteína. Primeiramente foi feito o condicionamento das mesmas, conforme descrito em 3.4.2. Em seguida, diferentes volumes de solução contendo 0,50 mg L<sup>-1</sup> de TCS foram percolados pela amostra. Na **Tabela 1** podem-se observar os volumes testados na percolação, bem como os volumes utilizados para eluição do TCS. Os processos para avaliação do volume percolado de amostra foram realizados em sistema *manifold*, com fluxo de 1,0 mL min<sup>-1</sup> e em triplicata. Após a eluição, as amostras foram filtradas em membrana de *nylon* 0,22 µm e analisadas em sistema HPLC-UV.

**Tabela 1.** Volumes avaliados na percolação e eluição de triclosan.

Volume de amostra percolado (mL)	Volume de eluição (mL)
100	12,5
200	25,0
300	37,5
400	50,0
500	62,5

### 3.5 COLETA E PREPARO DA AMOSTRA DE ÁGUA SUPERFICIAL

A amostra de água superficial empregada neste trabalho foi coletada em Porto Alegre no Lago Guaíba, na Praia de Ipanema (coordenada: latitude S 30° 8' 17.880", longitude W 51° 13' 48.482") (**Figura 7**). A coleta ocorreu em 17 de maio de 2016; o volume coletado foi de 2 L, em frascos de vidro âmbar esterilizado. Após a coleta a amostra foi transportada imediatamente para o laboratório, onde foi mantida refrigerada na geladeira.



apresentado o programa de gradiente de fase móvel utilizado, sendo água ultrapura (Milli-Q) na fase móvel A e acetonitrila na fase móvel B.

**Tabela 2.** Programa de gradiente utilizado.

Tempo (min)	% A	% B
0	20	80
2	10	90
7	10	90
8	20	80
9	20	80

### 3.6.1 Validação do Método de Análise

O método desenvolvido foi validado empregando as seguintes figuras analíticas de mérito: seletividade, limite de detecção (LD) e quantificação (LQ), linearidade (curva analítica) e recuperação, parâmetros sugeridos para validação de métodos analíticos pelo Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial – INMETRO<sup>130</sup>.

#### 3.6.1.1 Limite de Detecção e Quantificação

O limite de detecção (LD) e quantificação (LQ) foi estimado a partir da relação sinal/ruído, considerando no mínimo 3 e 10 vezes a razão do sinal pela linha de base (ruído), respectivamente. Os limites foram obtidos por meio da padronização externa no solvente, pelo preparo de soluções analíticas de diferentes concentrações em metanol. Em seguida, a confirmação do limite de detecção e quantificação ocorreu pelo preparo da solução em matriz isenta fortificada com o analito triclosan.

### 3.6.1.2 Linearidade

A linearidade foi avaliada pela construção das curvas analíticas de triclosan no solvente (metanol) e na matriz (água de superfície) contendo 7 pontos com as respectivas concentrações: 0,22; 0,50; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0 e 5,0 mg L<sup>-1</sup>. Essas curvas citadas acima foram feitas para avaliar a linearidade do método e as soluções analíticas foram preparadas através da diluição da solução padrão de trabalho com extrato branco da matriz e com diluições da solução padrão trabalho com metanol. Cada solução foi injetada três vezes e os dados de regressão linear e coeficiente de determinação foram obtidos com o auxílio do *software* do equipamento.

### 3.6.1.3 Seletividade

A seletividade do método foi avaliada por meio da comparação da inclinação da curva analítica com matriz (água de superfície) e sem matriz (metanol). As concentrações utilizadas para a seletividade foram: 1,0; 2,0; 3,0; 4,0 e 5,0 mg L<sup>-1</sup> tanto para curva em solvente (metanol) quando para a curva em matriz. A injeção no sistema HPLC-UV ocorreu em quintuplicata e em dias diferentes.

### 3.6.1.4 Recuperação

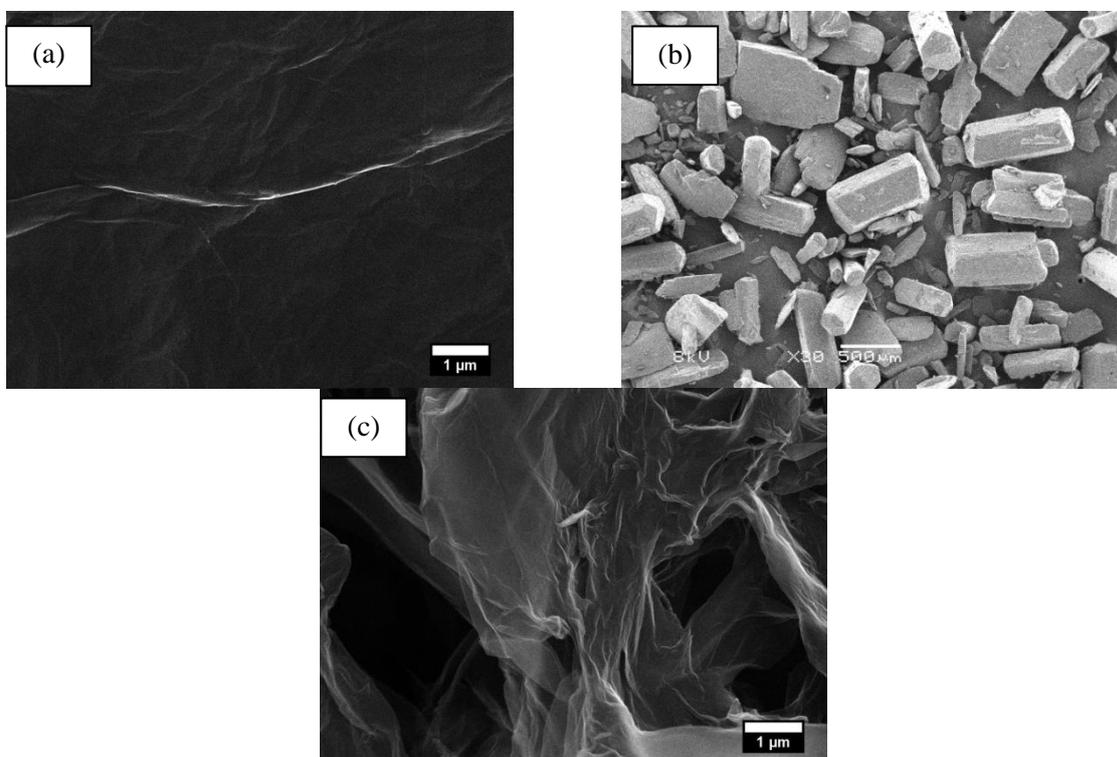
A recuperação pode ser estimada pela análise da amostra fortificada com quantidades conhecidas do analito, em pelo menos três níveis: baixo, médio e alto. A amostra de água de superfície foi fortificada com adição de padrão, submetida à extração em SPE a fim de obter, no final do processo, os seguintes níveis de fortificação: 0,5; 2,5 e 4,5 mg L<sup>-1</sup>. Cada nível fortificado foi filtrado em membrana de *nylon* 0,22 µm e injetado no sistema cromatográfico em triplicata.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

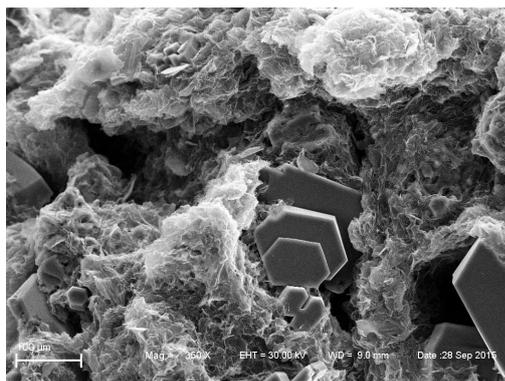
### 4.1 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

#### 4.1.1 Microscopia Eletrônica de Varredura

A morfologia do óxido de grafeno (GO), L-cisteína (L-cis) e óxido de grafeno/L-cisteína (GO/L-cis) foi estudada através de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e os resultados estão expressos **Figura 8**. Segundo a literatura<sup>6</sup>, o filme de óxido de grafeno (GO) (**Figura 8a**) apresenta-se transparente, devido a sua estrutura de uma única camada de átomos e sua superfície apresenta dobra irregular proveniente da rolagem de folhas. A **Figura 8b** é uma imagem típica para L-cis. Para o material óxido de grafeno/L-cisteína (**Figura 8c**) a superfície torna-se rugosa, devido às ligações cruzadas causadas pela L-cisteína entre as lâminas de GO, aumentando a porosidade e rugosidade da superfície<sup>131,132</sup>. Essas observações ficam mais claras nas imagens de maior ampliação, conforme mostra na **Figura 9**.



**Figura 8.** Imagens de microscopia eletrônica de varredura de GO (a), L-cis (b) e GO/L-cis (c), aumento de 30X.



**Figura 9.** Imagens de microscopia eletrônica de varredura de GO/L-cis, aumento de 350X.

#### 4.1.2 Análise por Adsorção de Nitrogênio (BET)

As propriedades de textura obtidas utilizando as curvas de adsorção/dessorção de nitrogênio para o adsorvente estudado, apresentadas na **Tabela 3**, demonstram que o óxido de grafeno/L-cisteína apresenta propriedades mesoporosas como determinado pelo método de Barret-Joyner-Halenda (BJH). De acordo com a literatura<sup>133</sup> materiais mesoporosos possuem diâmetro médio de poro entre 2 e 50 nm. Além disso, observa-se que a área específica do óxido de grafeno/L-cisteína ( $3,11 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) é menor que a área superficial do GO ( $32 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ )<sup>134</sup>.

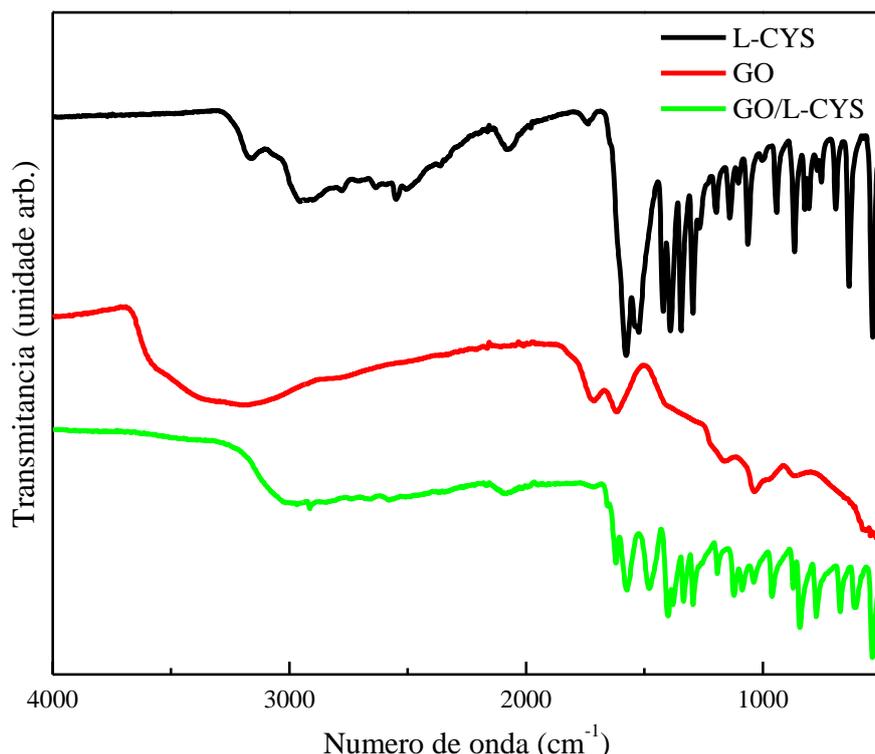
**Tabela 3.** Propriedades texturais do óxido de grafeno/L-cisteína preparado.

Amostra	Área específica (BET)	Diâmetro médio de poro (BJH)	Volume total de poro (BJH)
GO/L-cis	$3,1110 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$	11,6 nm	$0,008524 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$

#### 4.1.3 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR)

A **Figura 10** apresenta os espectros da região do infravermelho da L-cis (L-cisteína), GO (óxido de grafeno) e GO/L-cis (óxido de grafeno/L-cisteína). A presença de diferentes grupamentos com oxigênio pode ser evidenciada com as bandas de GO correspondentes a vibração do grupamento carboxil em  $1730 \text{ cm}^{-1}$ , grupamento carbonil em  $1048 \text{ cm}^{-1}$ , grupamento epoxi em  $1224 \text{ cm}^{-1}$ , e grupamento OH em  $3226 \text{ cm}^{-1}$  <sup>135,136,137</sup>. As bandas

oxigenadas diminuem significativamente a intensidade para a amostra de óxido de grafeno/L-cisteína, indicando redução parcial do GO. Além disso, a banda em  $1576\text{ cm}^{-1}$  pode ser observada na amostra de óxido de grafeno/L-cisteína, relacionada com a vibração do grupamento  $\text{NH}_3$ , o que sugere a presença de L-cis na estrutura de óxido de grafeno/L-cisteína<sup>138</sup>.

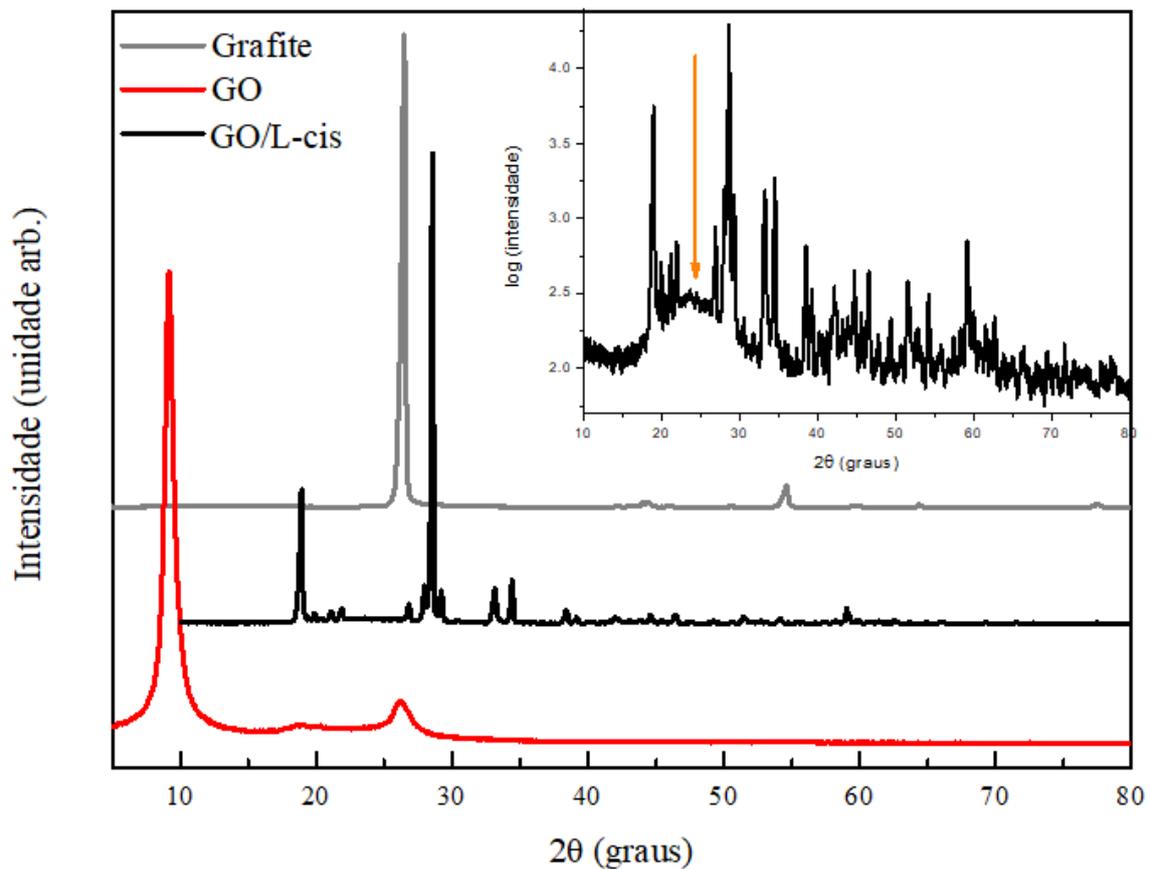


**Figura 10.** Espectro de infravermelho (FT-IR) para os compostos L-cis, GO e GO/L-cis.

#### 4.1.4 Difração de Raios X (DRX)

A **Figura 11** apresenta os difratogramas para as amostras de Grafite, GO e GO/L-cis. O difratograma de grafite apresenta uma banda característica em aproximadamente  $26^\circ$  relacionado ao plano de difração (002)<sup>131</sup>. Na amostra de GO, o plano (002) aparece deslocado para  $2\theta = 9^\circ$ , relacionado ao aumento da distância interlamina de  $\sim 3,4\text{ \AA}$  para  $\sim 9,6\text{ \AA}$ , causado pela incorporação dos grupamentos oxigenados no GO<sup>136,137,139</sup>. A amostra de

óxido de grafeno/L-cisteína apresenta os picos característicos da L-cisteína (dados não apresentados), que estão incorporados na estrutura e são responsáveis pela redução, além de atuar como molde para a estrutura das lâminas de GO. Entretanto, uma banda larga em  $2\theta \sim 24^\circ$  (inserção **Figura 11**) indica a pouca ordenação das lâminas de GO, correspondente a uma distância interplanar de  $\sim 3,7 \text{ \AA}$  característica do GO reduzido<sup>132</sup>.



**Figura 11.** Difratoograma do L-cis, GO e GO/L-cis.

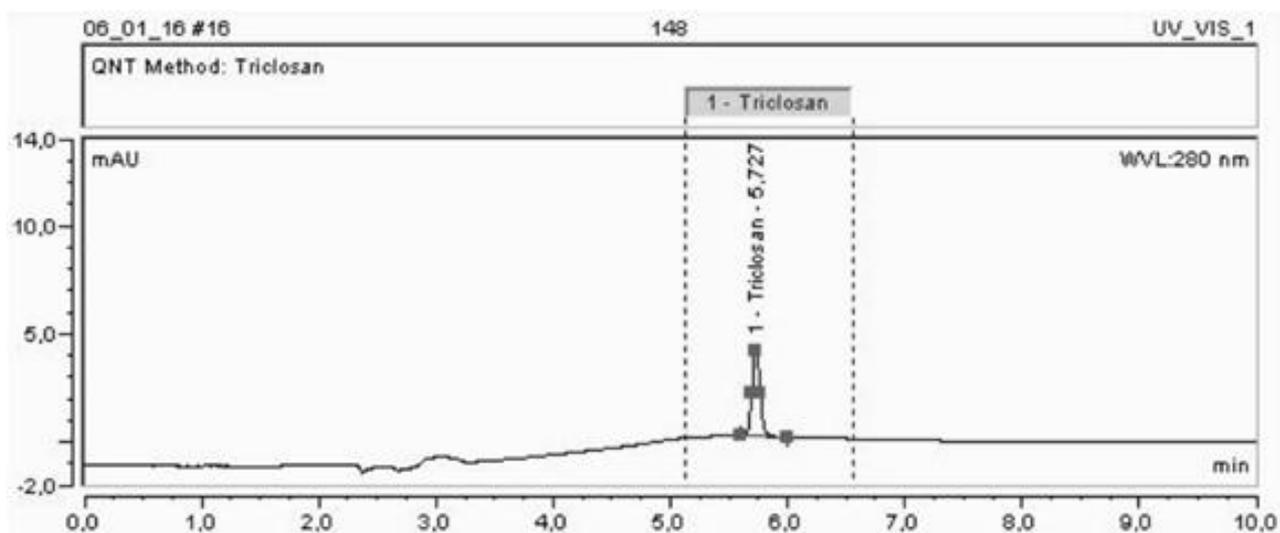
(Inserção: log da intensidade vs  $2\theta$  para GO/L-cis).

## 4.2 OTIMIZAÇÃO DO MÉTODO DE ANÁLISE (HPLC-UV)

### 4.2.1 Seleção da Fase Móvel

A fase móvel deve ser caracterizada por um solvente que respeite diversas características conferidas pelo método analítico. A principal característica é que a fase móvel dissolva a amostra sem qualquer interação química entre ambas. A fase móvel deve ter alto grau de pureza ou ser de fácil purificação, para que a análise alcance alta sensibilidade, sem interferência de impurezas na detecção do analito. Além disso, deve ser compatível com o detector empregado e, também possuir polaridade adequada para permitir uma separação conveniente dos componentes da amostra<sup>139</sup>. Primeiramente, três solventes foram selecionados para análise: água (H<sub>2</sub>O), metanol (MeOH) e acetonitrila (ACN).

Uma coluna C<sub>18</sub> (250 mm x 4,6 mm x 5 µm) foi selecionada, devido ao seu alto grau de afinidade pelo analito triclosan, e acoplada ao HPLC-UV. A temperatura da coluna foi programada para 30°C e a vazão em 1 mL min<sup>-1</sup>. Em seguida, duas combinações de solventes foram avaliadas: MeOH:H<sub>2</sub>O e ACN:H<sub>2</sub>O. As combinações foram utilizadas com base nos estudos de Verma e Xia<sup>128</sup> e Feitosa<sup>129</sup>, os quais utilizaram a combinação ACN:H<sub>2</sub>O a 70:30 e comprimento de onda do detector em 260 e 280 nm. Por outro lado, um estudo realizado por Zheng<sup>127</sup>, utilizou a combinação MeOH:H<sub>2</sub>O a 80:20, com comprimento de onda do detector em 280 nm. Após diversas análises, concluiu-se que o melhor método para a detecção de TCS (baseado no tempo de retenção, altura de pico e largura de pico) empregou o programa de gradiente de fase móvel descrito na **Tabela 2**, o qual utiliza inicialmente ACN:H<sub>2</sub>O (80:20). O perfil cromatográfico está ilustrado na **Figura 12**, apresentando tempo de retenção de ~5,7 min para o triclosan.



**Figura 12.** Cromatograma indicando tempo de retenção do triclosan ( $2,0 \text{ mg L}^{-1}$ ).

#### 4.2.2 Seleção do Comprimento de Onda

Na etapa de implantação do método e validação analítica foi também realizada a seleção do comprimento de onda ideal para a quantificação do triclosan, ou seja, a seleção da região do espectro eletromagnético no qual houve o maior coeficiente de absorvidade molar para o analito.

Segundo Verma e Xia<sup>128</sup> a absorção máxima de TCS em eluição isocrática, empregando-se a combinação ACN:H<sub>2</sub>O a 65:35, foi alcançada 260 nm e de acordo com Feitosa<sup>129</sup>, em 280 nm, através de detector UV/Vis. Baseado nestes dados encontrados na literatura e nas condições experimentais do presente trabalho, foi realizada uma varredura para soluções com concentração de  $2,0 \text{ mg L}^{-1}$ , evidenciando-se que em 280 nm a área de pico detectada foi maior do que em 260 nm, garantindo maior sensibilidade analítica para o método.

## 4.3 VALIDAÇÃO DO MÉTODO DE ANÁLISE

### 4.3.1 Limite de Detecção e Quantificação

Não existe até o momento, nem na legislação Europeia e nem na legislação Brasileira, limites máximos de resíduos de triclosan para amostras de água. Os limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) desse trabalho foram de 0,07 mg L<sup>-1</sup> e 0,22 mg L<sup>-1</sup>, respectivamente. Estudos realizados por Salvatierra<sup>140</sup>, utilizando a cromatografia em fluido supercrítico com detecção por arranjo de diodos para a determinação de triclosan, obteve limite de detecção de 400 ng L<sup>-1</sup>. Estudos realizados por Marina<sup>11</sup>, na detecção de TCS em águas, obteve um limite de detecção de 5,0 ng L<sup>-1</sup>, determinado por cromatografia gasosa acoplada ao espectrômetro de massas (GC-MS).

Esses aspectos demonstram que o método proposto neste trabalho apresenta limite de detecção elevado. Porém, a quantificação de triclosan para avaliar a eficácia do adsorvente (óxido de grafeno/L-cisteína) não foi impactada, pois se trabalhou com concentrações superiores, ou seja, detectáveis e quantificáveis pelo método proposto.

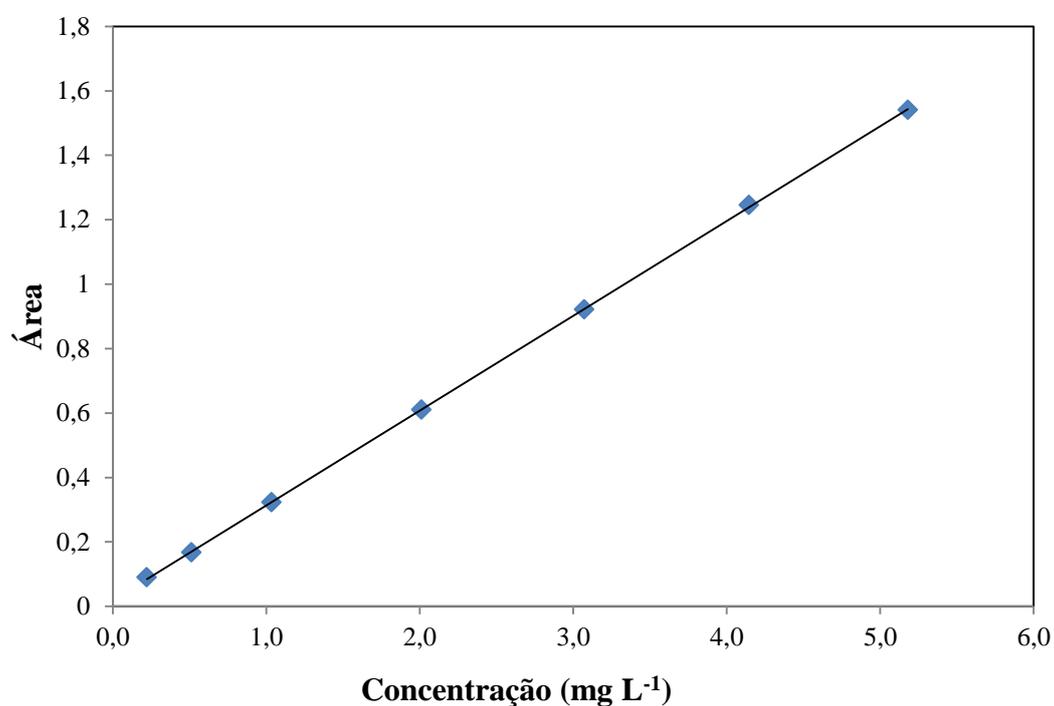
### 4.3.2 Linearidade e Curva Analítica

Os resultados obtidos para linearidade através da calibração externa e superposição na matriz indicaram boa linearidade em toda a faixa estudada 0,22 a 5,0 mg L<sup>-1</sup>. Por meio do *software* do equipamento foram obtidas as equações da reta e determinados os coeficientes de determinação (R<sup>2</sup>), apresentados na **Tabela 4**.

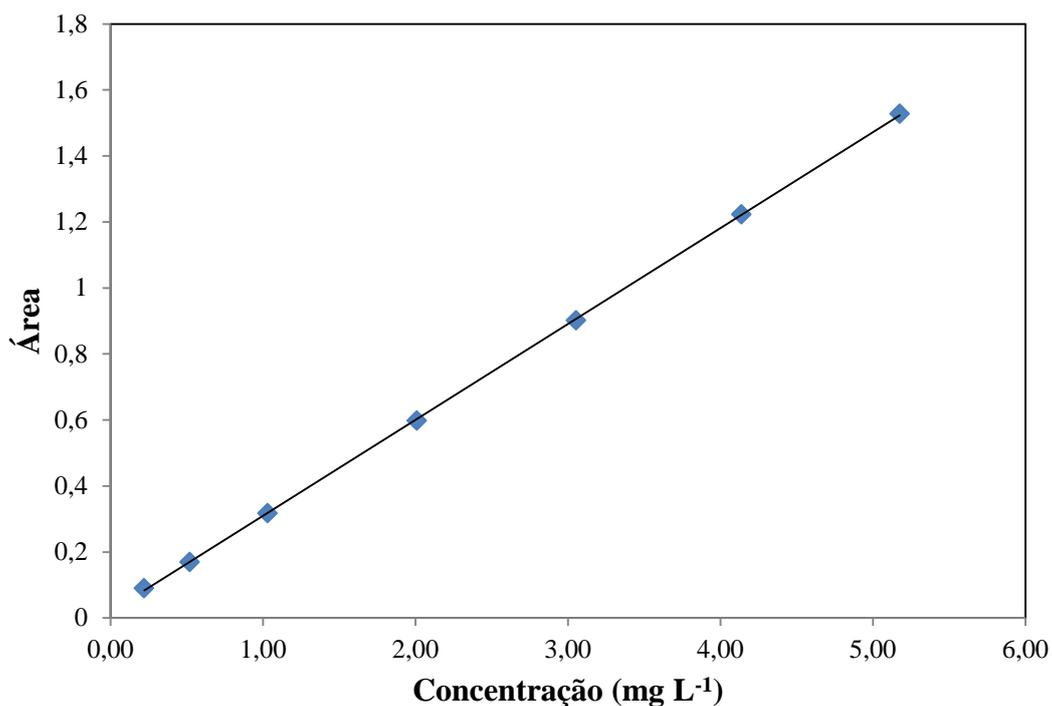
**Tabela 4.** Resultados obtidos para estudo de linearidade.

Analito	Curva analítica no solvente (metanol)		Curva analítica na matriz (água de superfície)	
	Equação de reta	R <sup>2</sup>	Equação de reta	R <sup>2</sup>
Triclosan	0,294x + 0,0199	1	0,2906x + 0,019	0,9999

Através da análise das equações das retas para as curvas é possível concluir que o modelo de regressão linear é adequado para as determinações analíticas em estudo. Para o triclosan, o coeficiente de determinação ficou acima de 0,99 que indica uma excelente correlação entre as variáveis (área do pico cromatográfico e concentração), estando de acordo com as orientações da ANVISA. As curvas analíticas para o analito triclosan em metanol e água superficial são apresentadas nas **Figuras 13 e 14**, respectivamente. Ambas foram utilizadas no decorrer dos experimentos, de acordo com a necessidade e sua aplicabilidade.



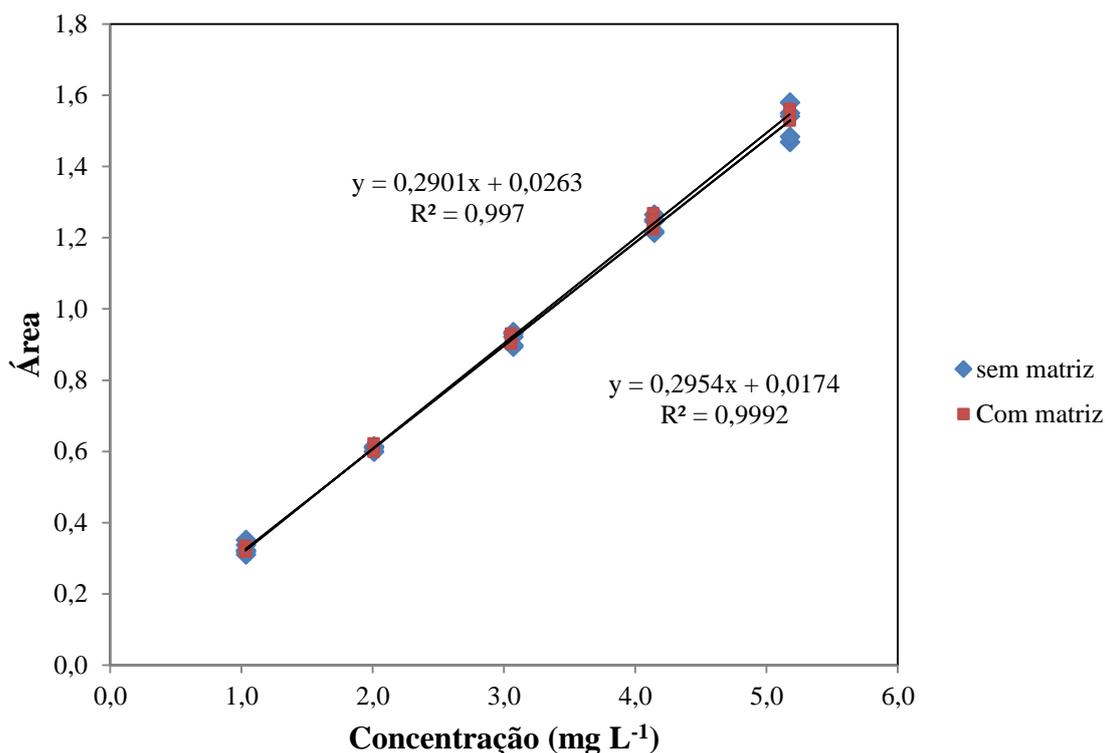
**Figura 13.** Curva analítica do TCS em solvente metanol.



**Figura 14.** Curva analítica de TCS em água superficial.

### 4.3.3 Seletividade

Através da **Figura 15** pode-se evidenciar o paralelismo entre as retas traçadas com analito em solvente e na matriz. Ou seja, os coeficientes angulares são iguais ou com  $p$  valor  $> 0,05$ , determinado pela regressão na análise de dados do *excel*. Assim, pode-se concluir que os componentes da matriz não afetam a resposta do analito. Além disso, durante a avaliação do perfil cromatográfico, não foram observados interferentes no tempo de retenção do triclosan (~5,79 min).



**Figura 15.** Comparação entre as curvas sem e com matriz.

#### 4.3.4 Recuperação

Foram realizados ensaios de recuperação em três níveis de fortificação (adição) do triclosan. O processo de extração foi realizado empregando a técnica SPE. As recuperações foram calculadas a partir das concentrações adicionadas a amostra de água de superfície antes da extração e quantificadas utilizando a curva analítica com matriz. Foram obtidos resultados entre 66 e 72% para o triclosan, com precisão de até  $\pm 15\%$  para todos os níveis de fortificação. Valores similares foram encontrados na literatura:  $(88,8\%)^{120}$ ,  $(70\%)^{11}$  e  $(73\%)^{141}$  para recuperação de triclosan em amostras ambientais. Entretanto, se o objetivo desse trabalho fosse validação de método, seria necessário otimizar o procedimento até atingir o valor mínimo de recuperação, de 70%<sup>142</sup>.

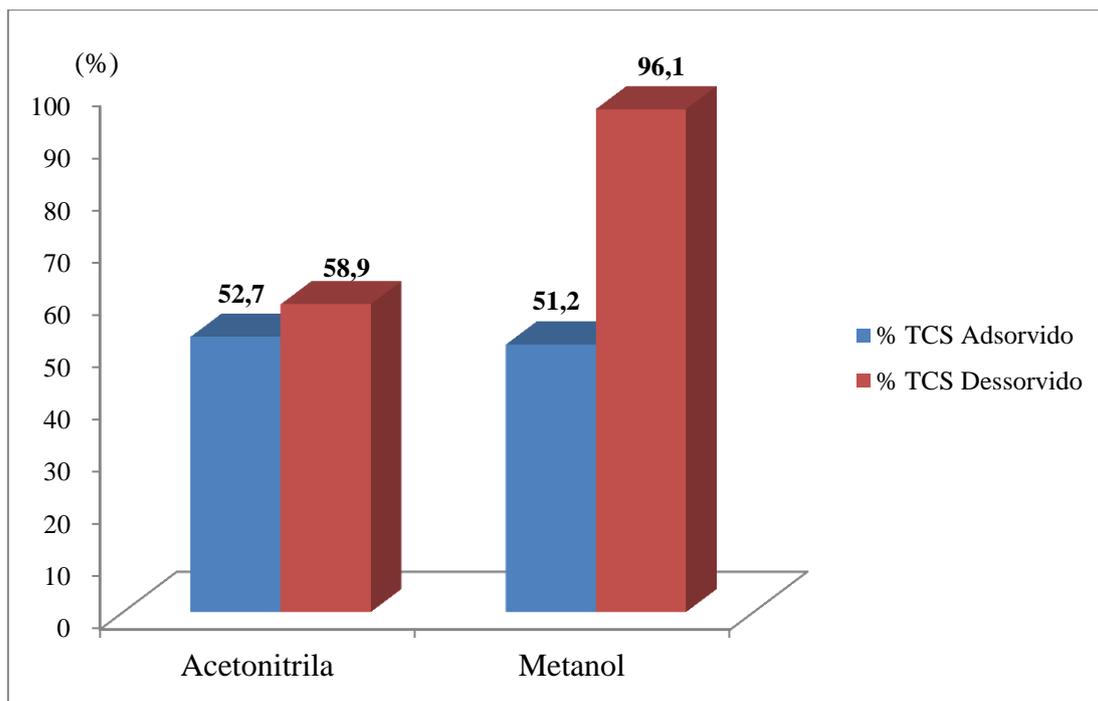
A recuperação utilizando água ultrapura também foi testada. A fim de verificar a concordância do método para determinação de triclosan nesse solvente. Foram obtidos resultados entre 90 e 110% para o triclosan, com precisão de até  $\pm 15\%$  para todos os níveis de

fortificação. Assim, o método de análise empregado está de acordo com os parâmetros exigidos, podendo ser utilizado.

#### **4.4 EXTRAÇÃO EM FASE SÓLIDA (SPE)**

##### **4.4.1 Determinação do Solvente de Eluição**

A escolha do solvente de eluição é um parâmetro importante e está diretamente relacionada com a polaridade do analito e o adsorvente usado na SPE. O óxido de grafeno/L-cisteína foi mantido fixo como adsorvente (20 mg), variando-se o solvente utilizado: acetonitrila e metanol. Para esse processo, o cartucho contendo 20 mg de óxido de grafeno/L-cisteína foi condicionado com 800 µL de acetona, seguidos de 800 µL de H<sub>2</sub>O e 800 µL de acetonitrila ou metanol e 2 vezes o volume de 800 µL de H<sub>2</sub>O. Foi percolado 20,0 mL de solução de TCS 2,0 mg L<sup>-1</sup> e a eluição ocorreu com 5,0 mL ACN:H<sub>2</sub>O (80:20) ou MeOH:H<sub>2</sub>O (80:20). Os resultados estão apresentados na **Figura 16**.



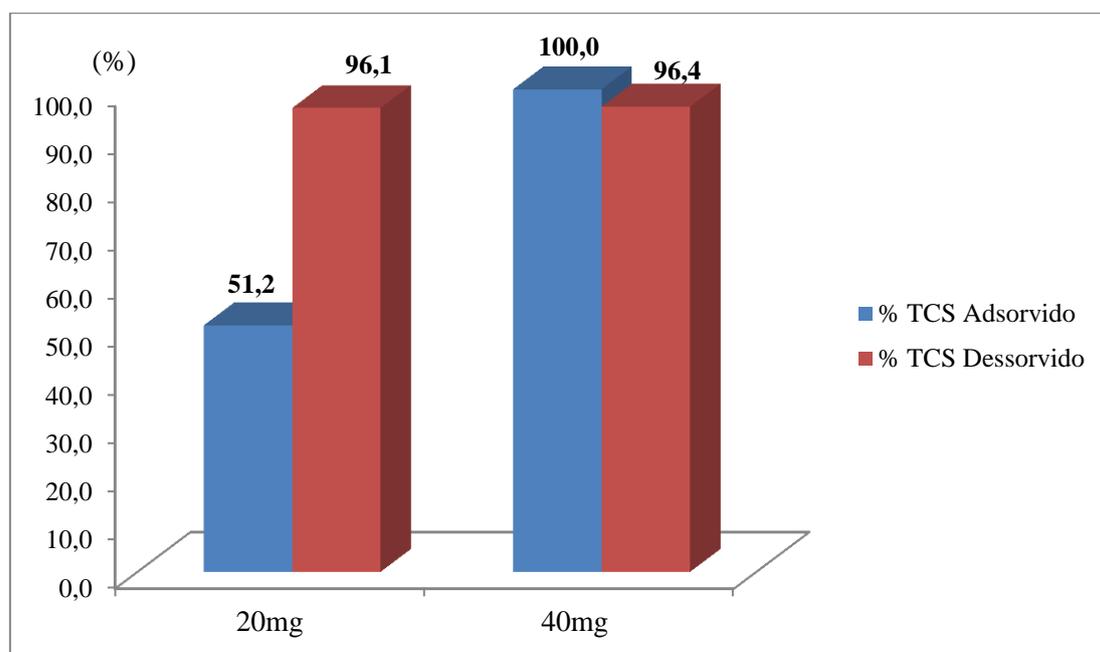
**Figura 16.** Comparação de TCS adsorvido e dessorvido, em dois solventes distintos.

De acordo com a **Figura 16**, foi observado que o percentual médio de TCS adsorvido ( $n=3$ ) foi o mesmo em ambos os solventes testados. O percentual de remoção do triclosan para o teste com acetoneitrila foi de  $52,67 \pm 2,08\%$ . Para o teste empregando metanol a remoção foi de  $51,17 \pm 2,30\%$ . Já o percentual médio de TCS dessorvido ( $n=3$ ) apresentou maior eficiência na extração com metanol ( $96,13 \pm 1,47\%$ ) do que em acetoneitrila ( $58,87 \pm 2,10\%$ ). Isso se deve ao fato de o metanol ser o solvente mais polar tendo maior afinidade com o triclosan e dessorvendo mais eficientemente do cartucho. Resultado coerente segundo Gracia-Lor e colaboradores<sup>143</sup>, no qual determinaram que o metanol parecesse ser o solvente mais eficiente para a eluição de contaminantes polares a partir de diferentes cartuchos de SPE.

#### 4.4.2 Determinação da Massa de Adsorvente

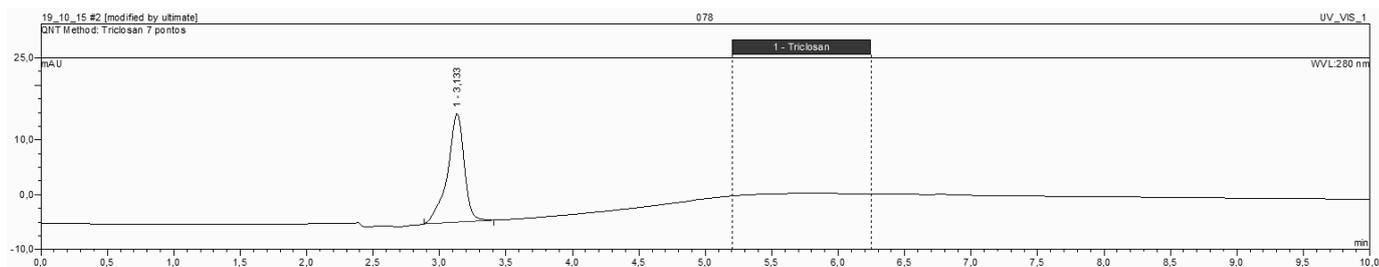
De acordo com os dados apresentados na **Figura 17** foi possível observar que a utilização de 20 mg de óxido de grafeno/L-cisteína não proporcionou total adsorção do TCS ( $2,0 \text{ mg L}^{-1}$ ) percolado em 20,0 mL. Assim, o mesmo procedimento experimental foi

realizado, porém com a utilização de 40 mg de óxido de grafeno/L-cisteína, mantendo-se o volume percolado e a concentração de triclosan. Os resultados encontrados empregando 40 mg de adsorvente mostraram-se satisfatórios, pois o percentual médio de TCS adsorvido (n=3) foi de 100% e o percentual médio de TCS dessorvido (n=3) foi de  $96,4 \pm 1,47\%$ .

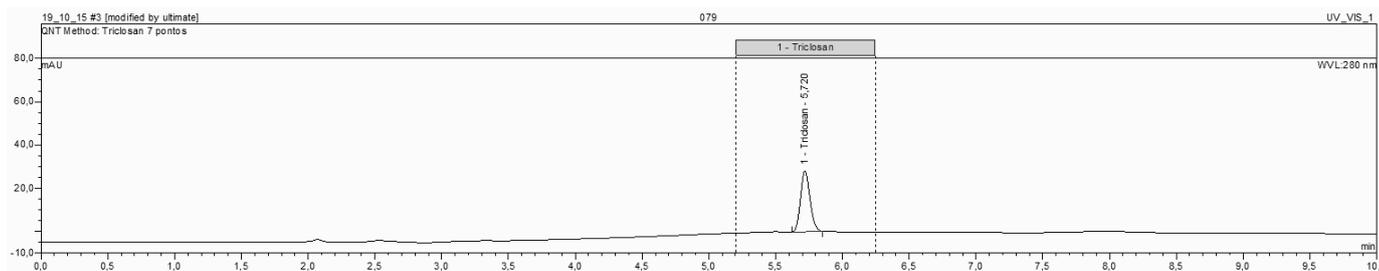


**Figura 17.** Comparação de TCS adsorvido e dessorvido em função da massa de adsorvente.

Além desses resultados, é importante avaliarmos o perfil cromatográfico após percolação da amostra. Como se pode notar na **Figura 18** no tempo de retenção do triclosan (~5,79 min) não apresenta nenhum pico característico, demonstrando a eficiência do óxido de grafeno/L-cisteína. Por outro lado, em 3,13 min o cromatograma apresenta um pico intenso, o qual não foi observado nas soluções padrão de TCS. A presença desse pico deve-se a “extração” de compostos presentes no óxido de grafeno/L-cisteína, que se mantiveram retidos mesmo com o processo de lavagem da mesma. Por outro lado, o cromatograma referente a eluição do triclosan não apresenta interferentes, somente o analito de interesse, conforme **Figura 19**.



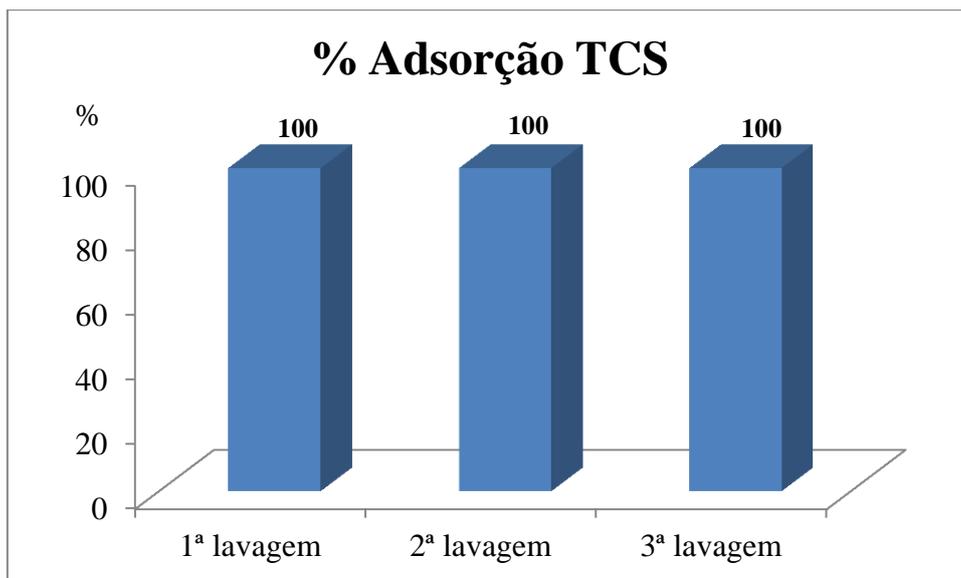
**Figura 18.** Cromatograma após percolação 20,0 mL de solução com 2,0 mg L<sup>-1</sup> de triclosan.



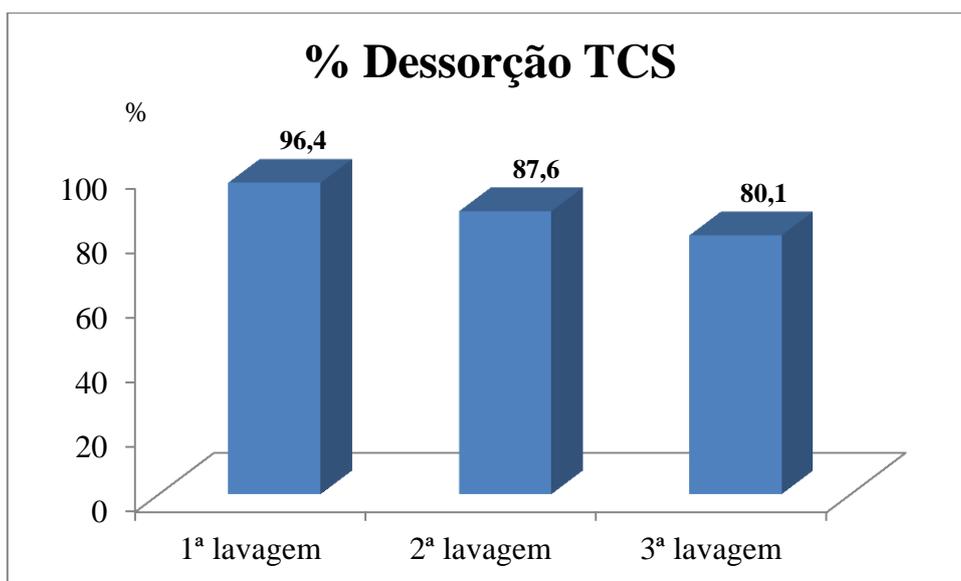
**Figura 19.** Cromatograma após eluição do triclosan.

#### 4.4.3 Reutilização de Óxido de Grafeno/L-cisteína

O mesmo óxido de grafeno/L-cisteína de 40 mg foi submetido ao processo de condicionamento, percolação e eluição por três vezes (**Figura 20 e 21**), a fim de verificar a eficiência de adsorção/dessorção. As lavagens sucessivas do óxido de grafeno/L-cisteína mostraram que a adsorção do TCS manteve-se constante, mas que a dessorção foi diminuindo no decorrer das lavagens.



**Figura 20.** Eficiência de adsorção de TCS em óxido de grafeno/L-cisteína.



**Figura 21.** Eficiência de dessorção de TCS em óxido de grafeno/L-cisteína.

A utilização de compostos com estrutura 3D de óxido de grafeno apresenta alta resistência mecânica e estabilidade térmica, mas também exibe excelente capacidade de adsorção em relação aos corantes orgânicos, como o azul de metileno<sup>75</sup>, exibindo aplicação promissora na purificação de água.

#### 4.4.4 Aumento do Volume Percolado de Amostra

Buscou-se avaliar o volume máximo de amostra percolada pelo cartucho contendo 40 mg de óxido de grafeno/L-cisteína como adsorvente. Variou-se os volumes de 100 a 500 mL, mantendo a concentração de 0,50 mg L<sup>-1</sup> de TCS e o volume apropriado para cada eluição. Somente a partir do volume de 500 mL de amostra percolada que se passa a não ter mais 100% de adsorção. Esse resultado mostra-se satisfatório, tendo em vista que uma quantidade pequena de adsorvente foi utilizada.

**Tabela 5.** Avaliação do volume de percolação e eluição do triclosan.

<b>Volume percolado de amostra (mL)</b>	<b>Volume eluição (mL)</b>	<b>%TCS Adsorvido</b>	<b>%TCS Dessorvido</b>
100	12,5	100	95,7
200	25,0	100	94,2
300	37,5	100	95,7
400	50,0	100	96,4
500	62,5	97	95,8

## 4.5 APLICAÇÃO DE ÓXIDO DE GRAFENO/L-CISTEÍNA EM AMOSTRA REAL

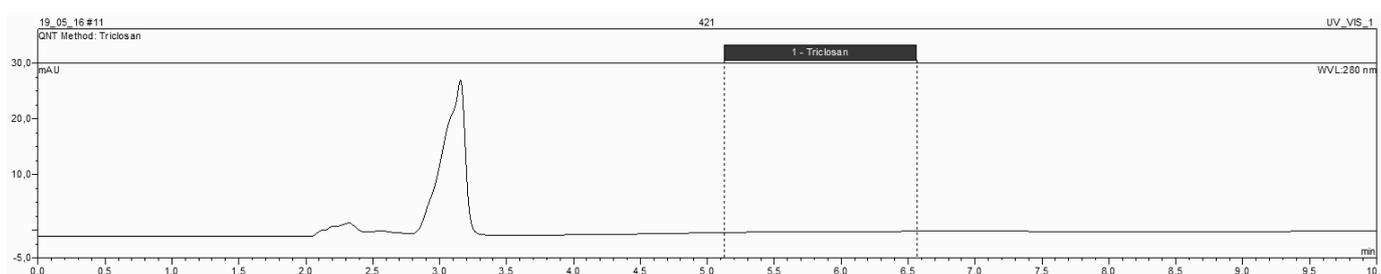
### 4.5.1 Análise de Amostra de Água Superficial

A quantificação da amostra de água superficial, coletada no Lago Guaíba, foi realizada por meio da utilização da equação da reta referente à curva analítica com matriz. O analito triclosan não foi detectado na amostra, ou seja, apresentou-se abaixo do limite de detecção estipulado no método por HPLC-UV.

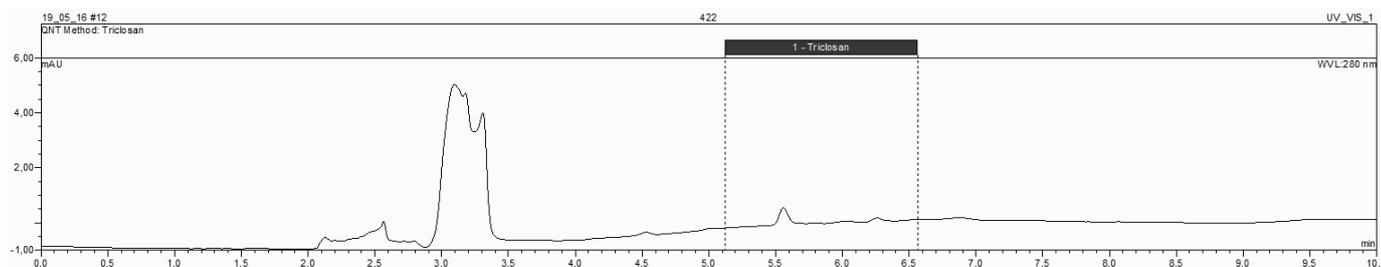
Um novo sensor eletroquímico impresso de TCS com base no eletrodo de carbono de vidro modificado por AuNPs/POM/RGO foi preparado por Yola<sup>144</sup>. A técnica de impressão molecular é amplamente utilizada para reconhecimento molecular através da polimerização de moléculas alvo, formando cavidades específicas. A partir da técnica de impressão molecular, vários sensores podem ser fabricados. O sensor preparado exibe alta seletividade e sensibilidade na detecção triclosam com um limite de detecção de  $0,15 \text{ nmol L}^{-1}$ . Esses aspectos demonstram capacidade analítica na detecção de TCS a partir de amostras de águas residuais.

Um estudo apresentado por Regiart<sup>84</sup> sintetizou um sensor eletroquímico que foi empregado em carbono mesoporoso CMK-3 associado à microextração em fase sólida, proporcionando sensibilidade e um baixo limite de detecção para o TCS. Permitindo a realização da análise em pouco tempo, requerendo apenas 15 minutos, que pode ser usado como um método para monitoramento ambiental no local.

Conforme pode ser observado nas **Figuras 22 e 23** a existência de outros compostos, chamados interferentes, que foram identificados durante a cromatografia, mas que não interferiram através da sobreposição de pico ao tempo de retenção do TCS (~5,79 min). Em especial a **Figura 22**, pois este cromatograma quando comparado ao cromatograma somente com solvente (**Figura 18**) apresenta interferência, devido a matriz.



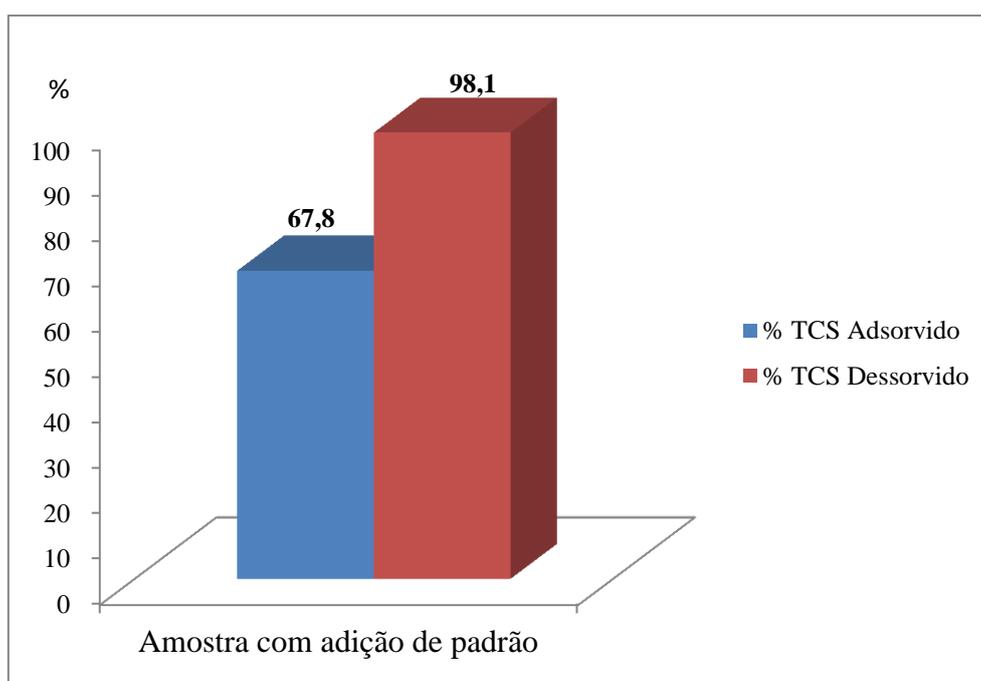
**Figura 22.** Cromatograma referente ao resultado da adsorção do triclosan no óxido de grafeno/L-cisteína.



**Figura 23.** Cromatograma referente ao resultado da dessorção do triclosan no óxido de grafeno/L-cisteína.

#### 4.5.2 Adição de Padrão a Amostra de Água Superficial

A fim de determinar adsorção e dessorção do TCS em 40 mg de óxido de grafeno/L-cisteína foi realizada adição de padrão a amostra de água superficial (n=3), na qual a concentração final da amostra foi de 2,0 mg L<sup>-1</sup> e volume percolado de 20,0 mL. A partir dos resultados exibidos na **Figura 24** pode-se dizer que a adsorção do TCS não foi completa, provavelmente em função da competição do analito frente aos demais interferentes presentes na amostra ambiental. Por outro lado, a dessorção foi praticamente completa, uma vez que o resultado médio entre as triplicadas foi de 98,12 ± 1,68%.



**Figura 24.** Eficiência de óxido de grafeno/L-cisteína em amostra real com adição de padrão.

#### 4.6 MATERIAIS APLICADOS NA REMOÇÃO DO TRICLOSAN

Diversos materiais já foram relatados na literatura para remoção do triclosan, tais como organo-zeólitas (preparadas por Lei<sup>145</sup>) que foram obtidas carregando brometo de cetilpiridínio em zeólito natural. As organo-zeólitas preparadas mostraram-se ineficientes para adsorção de TCS, apresentando percentual de adsorção extremamente baixo, de 4,7%.

Nanotubos de carbono foram utilizados por Cho<sup>146</sup> para adsorção de triclosan em diferentes condições de soluções químicas. Nanotubos de carbono de parede simples (SWCNTs), nanotubos de carbono de multicamadas (MWCNTs) e nanotubos de carbono de multicamadas oxidados (O-MWCNTs) foram estudados. A adsorção foi maior em nanotubos de carbono de parede simples (55,8%) do que de multicamadas (43,5%) devido à maior área de superfície específica. Por outro lado, o alto teor de oxigênio de O-MWCNT tornou a adsorção de TCS ainda mais reduzida (10,5%). Estudos relatados por Zhou<sup>147</sup>, utilizando nanotubos de carbono de multicamadas (MWCNTs), apresentaram adsorção de 22,8% para o triclosan, um pouco inferior a Cho<sup>146</sup>.

Compostos de carbono magnético modificados com partículas magnéticas de  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  produzidos por Zhu<sup>148</sup> apresentaram o maior potencial de remoção de TCS em soluções aquosas, com uma capacidade máxima de adsorção de 89,3%. Os resultados indicam um material funcional com alto desempenho para a remoção de contaminantes de soluções aquosas.

Diante destes aspectos, o adsorvente óxido de grafeno/L-cisteína produzido nesse trabalho apresenta excelente capacidade de adsorção de triclosan em soluções aquosas, quando comparado aos materiais citados. Assim, demonstra-se que o óxido de grafeno/L-cisteína pode ser aplicado para remoção de triclosan em amostras de água de superfície, uma vez que apresentou percentual de remoção de 67,8% para amostra do Lago Guaíba.

## 5. CONCLUSÃO

O método analítico empregando cromatografia em fase líquida de alta eficiência com detector UV-Visível (HPLC-UV) foi desenvolvido e validado para determinação do triclosan. O limite de detecção e de quantificação foi de 0,07 mg L<sup>-1</sup> e 0,22 mg L<sup>-1</sup>, respectivamente. A possibilidade de interferência de matriz foi avaliada na seletividade, apresentando-se isenta. O triclosan apresentou excelente linearidade, com coeficiente de correlação maior que 0,99. Os valores de recuperação mantiveram-se entre 66 e 72% para o triclosan, com precisão de até ±15% para todos os níveis de fortificação.

O óxido de grafeno (GO) e o óxido de grafeno/L-cisteína (GO/L-cis) foram obtidos no laboratório e caracterizados. A morfologia de GO e GO/L-cis foi estudada por meio de microscopia eletrônica de varredura (MEV), na qual a superfície de GO apresenta dobra irregular e que a superfície de GO/L-cis apresenta-se rugosa. Por meio da análise por adsorção de nitrogênio (BET), observou-se que o óxido de grafeno/L-cisteína apresenta propriedades mesoporosas e área específica de (3,11m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>). A espectroscopia de infravermelho com transformada de *Fourier* (FT-IR) revelou que a estrutura produzida proporcionou redução parcial do GO e a presença de L-cis na sua estrutura. A difração de raios-X (DRX), evidenciou o aumento da distância interlamilar de GO e pouca ordenação das lâminas de GO em óxido de grafeno/L-cisteína.

As avaliações da extração em fase sólida demonstraram que o triclosan apresenta boa retenção de óxido de grafeno/L-cisteína e boa eluição com a mistura de solventes MeOH:H<sub>2</sub>O (80:20). Além disso, a reutilização de óxido de grafeno/L-cisteína confeccionado mostrou-se promissor, uma vez que apresentou adsorção completa em três ciclos consecutivos de percolação de triclosan.

Apesar de não ter sido detectada a presença de TCS no Lago Guaíba, pode-se sugerir que a não quantificação de triclosan deve-se a fotodegradação ao quais estes ambientes estão expostos. É importante mencionar também que estudos futuros que permitam o alcance de um melhor limite de detecção para este método são fundamentais para a quantificação do TCS em amostras de água de superfície. Também se pode dizer que o óxido de grafeno/L-cisteína é capaz de reter o triclosan presente em águas de superfície. Mas para a retenção ser completa, a utilização de técnicas já estabelecidas para tratamento de águas residuais somados a utilização de GO/L-cis faz-se necessário.

## 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Pyrzynska, K., Carbon nanotubes as sorbents in the analysis of pesticides. *Chemosphere* **2011**, 83, 1407-1413.
2. Mauter, M. S., Elimelech, M., Environmental applications of carbon-based nanomaterials. *Environmental Science & Technology* **2008**, 42, 5843-5859.
3. Zangmeister, C. D., Preparation and evaluation of graphite oxide reduced at 220°C. *Chemistry of Materials* **2010**, 22, 5625-5629.
4. Long, D.; Li, W.; Ling, L.; Miyawaki, J.; Mochida, I.; Yoon, S. H., Preparation of nitrogen-doped graphene sheets by a combined chemical and hydrothermal reduction of graphene oxide. *Langmuir* **2010**, 26, 16096-16102.
5. Mao, S.; Yu, K.; Cui, S.; Bo, Z.; Lu, G.; Chen, J., A new reducing agent to prepare singlelayer, high-quality reduced graphene oxide for device applications. *Nanoscale* **2011**, 3, 2849-2853.
6. Yanhui, L.; Qiuju, D.; Tonghao, L.; Xianjia, P.; Junjie, W.; Jiankun, S.; Yonghao, W.; Shaoling, W.; Zonghua, W.; Yanzhi, X.; Linhua, X., Comparative study of methylene blue dye adsorption onto activated carbon, graphene oxide, and carbon nanotubes. *Chemical Engineering Research and Design* **2013**, 91, 361-368.
7. Xiao, J., Lv, W., Xie, Z., Song, Y., Zheng Q., L-cysteine-reduced graphene oxide/poly(vinyl alcohol) ultralight aerogel as a broad-spectrum adsorbent for anionic and cationic dyes. *J Mater Sci* **2017**, 52, 5807-5821.
8. Machado, K. C., Grassi M. T., Vidal C., Pescara I. C., Jardim W. F., Fernandes A. N., Sodré F. F., Almeida F. V., Santana J. S., Canela M. C., Nunes C. R. O., Bichinho K. M., Severo F. J.R., A preliminary nationwide survey of the presence of emerging contaminants in drinking and source waters in Brazil. *Science of the Total Environment* **2016**, 572, 138–146.
9. Knee, K.L., Gossett, R., Boehm, A.B., Paytan, A., Caffeine and agricultural pesticide concentrations in surface water and groundwater on the north shore of Kauai (Hawaii, USA). *Mar. Pollut. Bull* **2010**. 60 (8), 1376–1382.
10. Deblonde, T.; Cossu-Leguille, C.; Hartemann, P., Emerging pollutants in wastewater: A review of the literature. *International Journal of Hygiene and Environmental Health* **2011**, 214, 442-448.

11. Marina, G.; Pintado, H.; González, E.; Martín, P., Determining the distribution of triclosan and methyl triclosan in estuarine settings. *Chemosphere* **2014**, 95, 478-485.
12. Canela, M. C.; Jardim, W. F.; Sodré, F. F.; Grassi, M. T., *Cafeína em Águas de Abastecimento Público no Brasil*. São Carlos: Editora Cubo, 2014; Vol. 1.
13. Chau, W.; Wu, J.; Cai, Z., Investigation of levels and fate of triclosan in environmental waters from the analysis of gas chromatography coupled with ion trap mass spectrometry. *Chemosphere* **2008**, 73, S13-S17.
14. Hua, W.; Bennett, E.; Letcher, R., Triclosan in waste and surface waters from the upper Detroit River by liquid chromatography-electrospray-tandem quadrupole mass spectrometry. *Environment International* **2005**, 31, 621-630.
15. Jardim, I. C. S. F., Extração em fases sólida: fundamentos teóricos e novas estratégias para preparação de fases sólidas. *Scientia Chromatographica* **2010**, 2, 13-25.
16. Gilart, N.; Borrull, F.; Fontanals, N.; Marce, R., Selective materials for solid-phase extraction in environmental analysis. *Trends in Environmental Analytical Chemistry* **2014**, 1, e8-e18.
17. Eigler, S., Hirsch, A., Chemistry with Graphene and Graphene Oxide-Challenges for Synthetic Chemists. *Angew. Chem. Int.* **2014**, 53, 7720 – 7738.
18. Novoselov, K. S., Fal'ko, V. I., Colombo, L., Gellert, P. R., Schwab, M. G., Kim, K., A roadmap for graphene. *Nature* **2012**, 490, 192.
19. Edwards, R. S., Coleman, K. S., Graphene synthesis: relationship to applications. *Nanoscale* **2013**, 5, 38.
20. Neto, A. H. C., Peres, N. M. R., Novoselov, K. S., The electronic properties of graphene. *Reviews of Modern Physics* **2009**, 81, 109 – 162.
21. Song, W., Ji X., Deng, W., Chen, Q., Shen, C., Banks, C. E., Graphene ultracapacitors: structural impacts. *Phys. Chem. Chem Phys.* **2013**, 15, 4799.
22. Liu, S., Chen, D., Zheng, J., The sensitive and selective adsorption of aromatic compounds with highly crosslinked polymer nanoparticles. *Nanoscale* **2015**, 7, 16943.
23. Yan, J.J., Huang, Y.P., Miao, Y.E., Tjiu, W.W., Liu, T.X., Polydopamine-coated electrospun poly(vinyl alcohol) / poly(acrylic acid) membranes as efficient dye adsorbent with good recyclability. *J Hazard Mater* **2015**, 28, 730.
24. Gad, H.M.H., Daifullah, A.E-HAM. Impact of surface chemistry on the removal of indigo carmine dye using apricot stone active carbon. *Adsorpt Sci Technol* **2007**, 25, 327.

25. Lv, W., Du, M., Ye, W., Zheng, Q. The formation mechanism of layered double hydroxide nanoscrolls by facile trinal-phase hydrothermal treatment and their adsorption properties. *J Mater Chem A* **2015**, 3, 23395.
26. Gil, A., Assis, F.C.C., Albeniz, S., Korili, S.A. Removal of dyes from wastewaters by adsorption on pillared clays. *Chem Eng J* **2011**, 168, 1032.
27. Gong, J.L., Wang, B., Zeng, G.M. Removal of cationic dyes from aqueous solution using magnetic multiwall carbon nanotube nanocomposite as adsorbent. *J Hazard Mater* **2009**, 164, 1517.
28. Yu, J.G., Yu, L.Y., Yang, H., Graphene nanosheets as novel adsorbents in adsorption, preconcentration and removal of gases, organic compounds and metal ions. *Sci Total Environ* **2015**, 502, 70.
29. Parmar, K.R., Patel, I., Basha, S., Murthy, Z.V.P., Synthesis of acetone reduced graphene oxide/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> composite through simple and efficient chemical reduction of exfoliated graphene oxide for removal of dye from aqueous solution. *J Mater Sci* **2014**, 49, 6772.
30. Xue, Z., Zhao, S., Zhao, Z., Li, P., Gao, J., Thermodynamics of dye adsorption on electrochemically exfoliated graphene. *J Mater Sci* **2016**, 51, 4928.
31. Chowdhury, S., Balasubramanian, R., Recent advances in the use of graphene-family nanoadsorbents for removal of toxic pollutants from wastewater. *Adv Colloid Interface Sci* **2014**, 204, 35.
32. Sharma, V.K., McDonald, T.J., Kim, H., Garg, V.K. Magnetic graphene-carbon nanotube iron nanocomposites as adsorbents and antibacterial agents for water purification. *Adv Colloid Interface Sci* **2015**, 225, 229.
33. Wang, H., Yuan, X., Zeng, G., Three dimensional graphene based materials: synthesis and applications from energy storage and conversion to electrochemical sensor and environmental remediation. *Adv Colloid Interface Sci* **2015**, 221, 41.
34. Zuo, L., Zhang, Y., Zhang, L., Miao, Y-E., Fan, W., Liu, T. Polymer/carbon-based hybrid aerogels: preparation, properties and applications. *Materials* **2015**, 8, 6806.
35. Shen, Y., Fang, Q., Chen, B. Environmental applications of three-dimensional graphene-based macrostructures: adsorption, transformation, and detection. *Environ Sci Technol* **2015**, 49, 67.
36. Liu, F., Chung, S., Oh, G., Seo T.S., Three-dimensional graphene oxide nanostructure for fast and efficient water soluble dye removal. *ACS Appl Mater Int* **2012**, 4, 922.

37. Wong, C. H. A., Synthetic routes contaminate graphene materials with a whole spectrum of unanticipated metallic elements. *Proceedings of the National Academy of Sciences* **2014**, v. 111, n. 38, p. 13774–13779.
38. Poh, H. L., Graphenes prepared by Staudenmaier, Hofmann and Hummers methods with consequent thermal exfoliation exhibit very different electrochemical properties. *Nanoscale* **2012**, v. 4, n. 11, p. 3515.
39. Hummers, W. S., Offeman, R. E., Preparation of Graphitic Oxide. *Journal of the American Chemical Society* **1958**, 80, 1339.
40. Marcano, D. C., Kosynkin, D. V., Berlin, J. M., Sinitskii, A., Sun, Z., Slesarev, A., Alemany, L. B., Lu, W., Tour, J. M., Improved Synthesis of Graphene Oxide. *ACS nano* **2010**, 4, 4806.
41. Dreyer, D. R., The chemistry of graphene oxide. *Chemical Society Reviews* **2010**, v. 39, n. 1, p. 228–240.
42. Potts, J. R., Graphene-based polymer nanocomposites. *Polymer* **2011**, v. 52, n. 1, p. 5–25.
43. Kim, H., Abdala, A. A., Macosko C. W., Graphene/Polymer Nanocomposites. *Macromolecules* **2010**, 43, 6515.
44. Buchsteiner, A., Lerf, A., Pieper, J., Water dynamics in graphite oxide investigated with neutron scattering. *J. Phys Chem. B.* **2006**, 110, 22328.
45. Ciszewski, M., Mianowski, A., Capacitive behavior of highly-oxidized graphite. *Materials Science* **2014**, v. 32, n. 3, p. 307–314.
46. Gao, W., The chemistry of graphene oxide. *Graphene Oxide: Reduction Recipes, Spectroscopy, and Applications* **2015**, v. 39, n. 1, p. 61–95.
47. Mcallister, M. J., Single sheet functionalized graphene by oxidation and thermal expansion of graphite. *Chemistry of Materials* **2007**, v. 19, n. 18, p. 4396–4404.
48. Shah, R., Progression from Graphene and Graphene Oxide to High Performance Polymer-Based Nanocomposite: A Review. *Polymer-Plastics Technology and Engineering* **2015**, v. 54, n. 2, p. 173–183.
49. Chua, C. K., Pumera, M., Chemical reduction of graphene oxide: a synthetic chemistry view point. *Chemical Society reviews* **2014**, v. 43, n. 1, p. 291–312.
50. Schniepp, H. C., Li, J-L., Mcallister, M. J., Sai, H., Herrera-Alonso, M., Admson, D. H., Prud'homme, R. K., Car, R., Saville, D. A., Aksay, I. A., Functionalized single graphene sheets derived from splitting graphite oxide. *J Phys Chem B.* **2006**, v110, p. 8535-8539.

51. Stankovich, S., Dikin, D. A., Piner, R. D., Kohlhaas, K. A., Kleinhammes A., Jia, Y., Wu, Y., Nguyen, S. T., Ruoff, R. S., Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide. *Carbon* **2007**, v.45, p. 1558-1565.
52. Pei, S., Cheng, H-M., The reduction of graphene oxide. *Carbon* **2012**, v.50, p. 3210-3228.
53. Talyzin, A. V., Szabó, T., Dékány, I., Langenhorst, F., Sokolov, P. S., Solozhenko, V. L., Nanocarbons by high-temperature decomposition of graphite oxide at various pressures. *J Phys Chem C*. **2009**, v.113, p. 11279-11284.
54. You, S., Luzan, S. M., Szabó, T., Talyzin, A. V., Effect of synthesis method on solvation and exfoliation of graphite oxide. *Carbon* **2013**, v.52, p. 171-180.
55. Zhou, Y., Bao, Q., Tang L. A. L., Zhong, Y., Loh, K. P., Hydrothermal dehydration for the “green” reduction of exfoliated graphene oxide to graphene and demonstration of tunable optical limiting properties. *Chem. Mater.* **2009**, v.21, p. 2950-2956.
56. Jung, I.; Dikin, D. A., Piner, R. D., Ruoff, R. S., Tunable electrical conductivity of individual graphene oxide sheets reduced at “low” temperatures. *Nano Letters* **2008**, v.8, p. 4283-4287.
57. Chen, W., Yan, L., Preparation of graphene by a low-temperature thermal reduction at atmosphere pressure. *Nanoscale* **2010**, v.2, p. 559-563.
58. Pierre, C., Pajonk, G. M., Chemistry of Aerogels and Their Applications. *Chem. Ver.* **2002**, 102, 4243.
59. Bi, H. C., Yin, K. B., Xie, X., Zhou, Y. L., Wan, N., Xu, F., Banhart, F., Sun, L. T., Ruoff, R. S., Low temperature casting of graphene with high compressive strength. *Adv. Mater.* **2012**, 24, 5124.
60. Karim, Z., Mathew, A. P., Grahn, M., Mouzon, J., Oksman, K., Nanoporous membranes with cellulose nanocrystals as functional entity in chitosan: removal of dyes from water. *Carbohydr. Polym.* **2014**, 112, 668.
61. Yin, H. J., Zhao, S. L., Wan, J. W., Tang, H. J., Chang, L., He, L. C., Zhao, H. J., Gao, Y., Tang, Z. Y., Three-Dimensional Graphene/Metal Oxide Nanoparticle Hybrids for High-Performance Capacitive Deionization of Saline Water. *Adv. Mater.* **2013**, 25, 6270.
62. Zhang, Z. Y., Xiao, F., Guo, Y. L., Wang, S., Liu, Y. Q., One-Pot Self-Assembled Three-Dimensional TiO<sub>2</sub>-Graphene Hydrogel with Improved Adsorption Capacities and Photocatalytic and Electrochemical Activities. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2013**, 5, 2227.

63. Wang, X. Z., Chen, W. F., Yan, L., Three-dimensional reduced graphene oxide architecture embedded palladium nanoparticles as highly active catalyst for the Suzuki-Miyaura coupling reaction. *Chem. Phys.* **2014**, 148, 103.
64. Zhang, Z. Y., Sun, T., Chen, C., Xiao, F., Gong, Z., Wang, S., Bifunctional Nanocatalyst Based on Three-Dimensional Carbon Nanotube-Graphene Hydrogel Supported Pd Nanoparticles: One-Pot Synthesis and Its Catalytic Properties. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2014**, 6, 21035.
65. Sun, T., Zhang, Z. Y., Xiao, J. W., Chen, C., Xiao, F., Wang, S., Liu, Y. Q., Facile and Green Synthesis of Palladium Nanoparticles-Graphene-Carbon Nanotube Material with High Catalytic Activity. *Sci. Rep.* **2013**, 3, 2527.
66. Shi, L., Chu, Z. Y., Liu, Y., Jin, W. Q., Xu, N. P., In Situ Fabrication of Three-Dimensional Graphene Films on Gold Substrates with Controllable Pore Structures for High-Performance Electrochemical Sensing. *Adv. Funct. Mater.* **2014**, 24, 7032.
67. Yin, S. Y., Zhang, Y. Y., Kong, J. H., Zou, C. J., Li, C. M., Lu, X. H., Ma, J., Boey, F. Y. C., Chen, X. D., Assembly of Graphene Sheets into Hierarchical Structures for High-Performance Energy Storage. *ACS Nano* **2011**, 5, 3831.
68. Wang, J., Wang, H. S., Wang, K., Wang, F. B., Xia, X. H., Ice crystals growth driving assembly of porous nitrogen-doped graphene for catalyzing oxygen reduction probed by in situ fluorescence electrochemistry. *Sci. Rep.* **2014**, 4, 6723.
69. Kohlmeyer, R. R., Lor, M., Deng, J., Liu, H. Y., Chen, J., Preparation of stable carbon nanotube aerogels with high electrical conductivity and porosity. *Carbon* **2011**, 49, 2352.
70. Wu, Z. Y., Li, C., Liang, H. W., Chen, J. F., Yu, S. H., Ultralight, Flexible, and Fire-Resistant Carbon Nanofiber Aerogels from Bacterial Cellulose. *Angew. Chem.* **2013**, 52, 2925.
71. Fan, Z. J., Yan, J., Zhi, L. J., Zhang, Q., Wei, T., Feng, J., Zhang, M. L., Qian, W. Z., Wei, F., A Three-Dimensional Carbon Nanotube/Graphene Sandwich and Its Application as Electrode in Supercapacitors. *Adv. Mater.* **2010**, 22, 3723.
72. Niu, Z. Q., Liu, L. L., Zhang, L., Shao, Q., Zhou, W. Y., Chen, X. D., Xie, S. S., A Universal Strategy to Prepare Functional Porous Graphene Hybrid Architectures. *Adv. Mater.* **2014**, 26, 3681.
73. Zhang, J. J., Li, R. Y., Li, Z. J., Liu, J. K., Guand, Z. G., Wang, G. L., Synthesis of nitrogen-doped activated graphene aerogel/gold nanoparticles and its application for

electrochemical detection of hydroquinone and *o*-dihydroxybenzene. *Nanoscale* **2014**, 6, 5458.

74. Chen, K. W., Chen, L. B., Chen, Y. Q., Baiand, H., Li, L., One-step synthesis of polyhydroquinone–graphene hydrogel composites for high performance supercapacitors. *J. Mater.Chem.* **2012**, 22, 20968.

75. Zhang, X., Liu, D., Yang, L., Zhouand, L., You, T., “Self-assembled three-dimensional graphene-based materials for dye adsorptionand catalysis”, *Journal of Materials Chemistry A* **2015**, 3, 10031.

76. Chen, W. F., Yan, L. F., In situ self-assembly of mild chemical reduction graphene for three-dimensional architectures. *Nanoscale* **2011**, 3, 3132.

77. Chang, K., Chen, W. X., L-Cysteine-Assisted Synthesis of Layered MoS<sub>2</sub>/Graphene Composites with Excellent Electrochemical Performances for Lithium Ion Batteries. *ACS Nano* **2011**, 5, 4720.

78. Zhao, J. P., Ren, W. C., Cheng, H. M., *J. Mater. Chem.* **2012**, 22, 20197.

79. Chang K., Chen, W. X., Li, H., Li, H., Microwave-assisted synthesis of SnS<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub> composites by L-cysteine and their electrochemical performances when used as anode materials of Li-ion batteries. *Electrochim. Acta* **2011**, 56, 2856.

80. Y. X. Xu, K. X. Sheng, C. Li and G. Q. Shi, Self-Assembled Graphene Hydrogel *via* a One-Step Hydrothermal Process. *ACS Nano* **2010**, 4, 4324-4330.

81. Gavrilescu, M., Demnerova, K., Aamand, J., Agathos, S., Fava, F., Emerging pollutants in the environment: present and future challenges in biomonitoring, ecological risks and bioremediation. *New Biotechnol* **2015**, 32 (1), 147–156.

82. Eertmans, F., Dhooge, W., Stuyvaert, S., Comhaire, F., Endocrine disruptors: effects on male fertility and screening tools for their assessment. *Toxicol Vitro* **2003**, 17(5–6), 515–524.

83. Carballa, M., Omil, F., Lema, J.M, Llompert, M., García-Jares, C., Rodríguez, I., Gómez, M., Ternes, T., Behavior of pharmaceuticals, cosmetics and hormones in a sewage treatment plant. *Water Res.* **2004**, 38(12), 2918-26.

84. Sodr , F. F.; Locatelli, M. A. F.; Jardim, W. F., Occurrence of emerging contaminants in Brazilian drinking waters: a sewage-to-tap issue. *Water, Air, & Soil Pollution* **2010**, v. 206, p. 57-67.

85. Benotti, M. J., Trenholm, R.A., Vanderford, B.J., Holady, J.C., Stanford, B.D., Snyder, S.A., Pharmaceuticals and endocrine disrupting compounds in U.S. drinking water. *Environ Sci Technol.* **2009**, 43(3), 597-603.
86. Leung, H. W., Jin, L., Wei, S., Tsui, M. M. P., Zhou, B., Jiao, L., Cheung, P. C., Chun, Y. K., Murphy, M. B., Lam, P. K. S., Pharmaceuticals in tap water: human health risk assessment and proposed monitoring framework in China. *Environ. Health Perspect* **2013**, 121 (7), 839–846.
87. Pal, A., Gin, K. Y. H., Lin, A. Y. C., Reinhard, M., Impacts of emerging organic contaminants on freshwater resources: review of recent occurrences, sources, fate and effects. *Science of the Total Environment* **2010**, 408 (24), 6062–6069.
88. Schweizer, H. P., Triclosan: a widely used biocide and its link to antibiotics. *FEMS Microbiol. Lett* **2001**, 202, 1–7.
89. Singer, H., Müller, S., Tixier, C., Pillonel, L., Triclosan: occurrence and fate of a widely used biocide in the aquatic environment: field measurements in wastewater treatment plants, surface waters, and lake sediments. *Environ. Sci. Technol.* **2002**, 36, 4998–5004.
90. Foran, C. M., Bennett, E. R., Benson, W. H., Developmental evaluation of a potential non-steroidal estrogen: triclosan. *Mar Environ Res* **2000**, 50:153–156.
91. Huang, H., Du, G., Zhang, W., Hu, J., Wu, D.I., Song, L., Xia, Y., Wang, X., The in vitro estrogenic activities of triclosan and triclocarban. *J Appl Toxicol* **2014**, 9, 1060.
92. Stoker, T. E., Gibson, E. K., Zorrilla, L. M., Triclosan exposure modulates estrogen-dependent responses in the female Wistar rat. *Toxicol Sci* **2010**, 117(1), 45–53.
93. Ishibashi, H., Matsumura, N., Hirano, M., Matsuoka, M., Shiratsuchi, H., Ishibashi, Y., Takao, Y., Arizono, K., Effects of triclosan on the early life stages and reproduction of medaka *Oryzias latipes* and induction of hepatic vitellogenin. *AquatToxicol* **2004**, 67, 167–179.
94. Kanetoshi, A., Katsura, E., Ogawa, H., Ohyama, T., Kaneshima, H., Miura, T., Acute toxicity, percutaneous absorption and effects on hepatic mixed function oxidase activities of 2,4,4i-trichloro-2i-hydroxydiphenyl ether (Irgasan DP300) and its chlorinated derivatives. *Arch Environ ContamToxicol* **1992**, 23, 91–98.
95. Coogan, M. A., La Point, T. W., Snail bioaccumulation of triclocarban, triclosan, and methyltriclosan in a North Texas, USA, stream affected by wastewater treatment plant runoff. *Environ Toxicol Chem* **2008**, 27 (8), 1788–1793.

96. McAvoy, D. C., Schatowitz, B., Jacob, M., Hauk, A., Eckhoff, W.S., Measurement of triclosan in wastewater treatment systems. *Environ. Toxicol. Chem.* **2002**, 21, 1323–1329.
97. Heath, R. J., Rubin, J.R., Holland, D.R., Zhang, E., Snow, M.E., Rock, C.O. Mechanism of triclosan inhibition of bacterial fatty acid synthesis. *J Biol Chem* **1999**, 274, 11110–11114.
98. Villalain, J., Mateo, C.R., Aranda, F.J., Shapiro, S., Micol, V., Membranotropic effects of the antibacterial agent triclosan. *Arch BiochemBiophys* **2001**, 390(1), 128–136.
99. Okumura, T., Nishikawa, Y., Gas chromatography–mass spectrometry determination of triclosans in water, sediment and fish samples via methylation with diazomethane. *Anal. Chim. Acta* **1996**, 325, 175–184.
100. Mézcua, M., Gómez, M.J., Ferrer, I., Agüera, A., Hernando, M.D., Fernández-Alba, A.R., Evidence of 2,7/2,8-dibenzodichloro-p-dioxin as a photodegradation product of triclosan in water and wastewater samples. *Anal. Chim. Acta* **2004**, 524, 241–247.
101. Ying, G., Kookana, R.S., Triclosan in wastewater and biosolids from Australian wastewater treatment plants. *Environ. Int* **2007**, 33, 199–205.
102. Wu, J., Lama, N.P., Dieter, M., Kettrup, A., Cai, Z., Triclosan determination in water related to wastewater treatment. *Talanta* **2007**, 72, 1650–1654.
103. Zhao, J., Ying, G., Liu, Y., Chen, F., Yang, J., Wang, L., Occurrence and risks of triclosan and triclocarban in the Pearl River system, South China: from source to the receiving environment. *J. Hazard Mater* **2010**, 179, 215–222.
104. Chalew, T. E. A., Halden, R.U., Environmental exposure of aquatic and terrestrial biota to triclosan and triclocarban. *J. Am. Water Res. Assoc.* **2009**, 45, 4–13.
105. DeLorenzo, M. E., Keller, J. M., Arthur, C. D., Finnegan, M. C., Harper, H. E., Winder, V. L., Zdankiewicz, D. L., Toxicity of the antimicrobial compound triclosan and formation of the metabolite methyl-triclosan in estuarine systems. *Environ. Toxicol* **2008**, 23, 224–232.
106. Rüdell H., Böhmer W., Müller M., Fliedner A., Ricking M., Teubner D., Schröter-Kermani C., Retrospective study of triclosan and methyl-triclosan residues in fish and suspended particulate matter: Results from the German Environmental Specimen Bank. *Chemosphere* **2013**, 91, 1517–1524.
107. Adolfsson-Erici, M., Petterson, M., Parkkonen, J., Sturve, J., Triclosan, a commonly used bactericide found in human milk and in the aquatic environment in Sweden. *Chemosphere* **2002**, 46, 1485–1489.

108. Parolini, M., Pedriali, A., Binelli, A., Application of a biomarker response index for ranking the toxicity of five pharmaceutical and personal care products (PPCPs) to the bivalve *Dreissenapolyomorpha*. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* **2013**, 64, 439–447.
109. Montaseri H., Forbes P. B. C., A review of monitoring methods for triclosan and its occurrence in aquatic environments. *Trends in Analytical Chemistry* **2016**, 85, 221–231.
110. Allmyr, M., Adolfsson-Erici, M., McLachlan, M.S., Sandborgh-Englund, G., Triclosan in plasma and milk from Swedish nursing mothers and their exposure via personal care products. *Sci. Total Environ.* **2006**, 372, 87–93.
111. NICNAS, Triclosan, Priority Existing Chemical Assessment Report N°. 30, National Industrial Chemicals Notification and Assessment, Sydney, Australia, 2009.
112. Thompson, A., Griffin, P., Stuetz, R., Cartmell, E., The fate and removal of triclosan during wastewater treatment. *Water Environ. Res.* **2005**, 77, 63–67.
113. Wilson, B., Chen, R. F., Cantwell, M., Gontz, A., Zhu, J., Olsen, C. R., The partitioning of triclosan between aqueous and particulate bound phases in the Hudson in the Hudson River estuary. *Marine Pollution Bulletin* **2009**, 59, 207.
114. Lozano, N., Rice, C. P. R., Ramirez, M., Torrents, A., Fate of triclosan in agricultural soils after biosolid applications. *Chemosphere* **2010**, 78, 760.
115. Bock, M., Lyndall, J., Barber, T., Fuchsman, P., Perruchon, E., Capdevielle, M., Probabilistic application of a fugacity model to predict triclosan fate during wastewater treatment. *Integr Environ Assess Manag* **2010**, 6, 393–404.
116. Snyder, S., Wert, E., Lei, H., Westerhoff, P., Yoon, Y., Removal of EDCs and Pharmaceuticals in Drinking and Reuse Treatment Processes (91188). American WaterWorks Association Research Foundation (AWWARF), Denver, CO, USA, 2007.
117. Yang, B., Ying, G.-G., Zhao, J.-J., Zhang, L.-J., Fang, Y.-X., Nghiem, L. D., Oxidation of triclosan by ferrate: Reaction kinetics, products identification and toxicity evaluation. *Journal of Hazardous Materials* **2011**, 186, 227.
118. De la Cruz, N., Gimenez, J., Esplugas, S., Grandjean, D., Degradation of 32 emergent contaminants by UV and neutral photo-Fenton in domestic wastewater effluent previously treated by activated sludge. *Water Research* **2012**, 46, 1947.
119. Regiart, M., Magallanes, J. L., Barrera, D., Rocha, J. V., Sapag, K., Raba, J., Bertolino F. A., An ordered mesoporous carbon modified electrochemical sensor for solid-phase

microextraction and determination of triclosan in environmental samples. *Sensors and Actuators B* **2016**, 232, 765–772.

120. Gaoa, R., Konga, X., Sub, F., Hea, X., Chena, L., Zhanga, Y., Synthesis and evaluation of molecularly imprinted core-shell carbon nanotubes for the determination of triclosan in environmental water samples. *Journal of Chromatography A* **2010**, 1217, 8095–8102.

121. Nguyen-Phan, T-D., Pham, V. H., Shin, E. W., Pham, H-D., Kim, S., Chung, J. S., Kim, E. J., Hur, S. H., The role of graphene oxide content on the adsorption-enhanced photocatalysis of titanium dioxide/graphene oxide composites *Chemical Engineering Journal* **2011**, 170, 226–232.

122. Alvarez Sanchez, B., Automated solid-phase extraction for concentration and clean-up of female steroid hormones prior to liquid chromatography–electrospray ionization–tandem mass spectrometry: An approach to lipidomics. *Journal of Chromatography A* **2008**, v. 1207, n. 1-2, p. 46-54.

123. Queiroz, S. C. N., Collins, C. H., Jardim, I. C. S. F., Métodos de extração e/ou concentração de compostos encontrados em fluidos biológicos para posterior determinação cromatográfica. *Química Nova* **2001**, 24, 68-76.

124. Lanças, F. M., *Extração em Fase Sólida (SPE)*. São Carlos, SP, 2004.

125. Barrett, E. P.; Joyner, L. G.; Halenda, P. P. The determination of pore volume and área distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms. *Journal of the American Chemical Society* **1951**, 73 (1), 373-380.

126. Brunauer, S.; Emmett, P. H.; Teller, E. Adsorption of gases in multimolecular layers. *Journal of the American Chemical Society* **1938**, 60 (2), 309-319.

127. Zheng C.; Zhao J.; Bao P.; Gao J. Dispersive liquid-liquid microextraction based on solidification of floating organic droplet followed by high-performance liquid chromatography with ultraviolet detection and liquid chromatography-tandem mass spectrometry for the determination of triclosan and 2,4-dichlorophenol in water samples. *Journal of Chromatography A* **2011**, 1218 (25), 3830-3836.

128. Verma K. S.; Xia K. Analysis of triclosan and triclocarban in soil and biosolids using molecularly imprinted solid phase extraction coupled with HPLC-UV. *Journal of AOAC International* **2010**, 93, 1313-1321.

129. Feitosa L.; Heriques D. M.; Olivier B. C.; Chiapetta S. Desenvolvimento de metodologia para determinação de triclosan em cremes empregando-se cromatografia líquida de ultra

eficiência. Sociedade Brasileira de Química (SBQ) – Livros de Resumos. 33ª Reunião Annual da Sociedade Brasileira de Química, **2010**.

130. INMETRO, Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia. Orientações sobre validação de métodos analíticos. DOQ-CGCRE-008. Revisão 03, 02/ 2010.

131. R. D. Martínez-Orozco, H. C. Rosu, S.-W. Lee, V. Rodríguez-González. Understanding the adsorptive and photoactivity properties of Ag-graphene oxide nanocomposites. *J. Hazard. Mater.* **2013**, 263, 52-60.

132. Fu, C., Zhao, G., Zhang, H., Li, S., Evaluation and Characterization of Reduced Graphene Oxide Nanosheets as Anode Materials for Lithium-Ion Batteries. *Int. J. Electrochem. Sci.* **2013**, 8, 6269 – 6280.

133. Ha T. J.; Im H. G.; Yoon S. J.; Jang H. W.; Park H. H. Pore structure control of ordered mesoporous silica film using mixed surfactants. *Journal of Nanomaterials* **2011**, 1-5.

134. Bradder P.; Ling, S. K.; Wang, S.; Liu, S. Dye adsorption on layered graphite oxide. *Journal of Chemical & Engineering Data* **2011**, 56, 138-141.

135. Yuan, L. et al. Facile synthesis of silver nanoparticles supported on three dimensional graphene oxide / carbonb lack composite and its application for oxygen reduction reaction. *Electrochimica Acta* **2014**, 135, 168–174.

136. Roy, I., Physical and electrochemical characterization of reduced graphene oxide/silver nanocomposites synthesized by adopting a green approach. *RSC Adv.* **2015**, 5, 25357–25364.

137. Xu, C., Wang, X., Yang, L. & Wu, Y. Fabricationof a graphene-cuprous oxide composite. *J. Solid State Chem.* **2009**, 182, 2486–2490 .

138. Pawlukojc A., L-Cysteine: Neutron spectroscopy, Raman, IR and ab initio study. *Spectrochim Acta A.* **2005**, 61, 2474-2481.

139. Vieira, P. C., Degani, A. L. G., Cass, Q. B., Cromatografia: um breve ensaio. Química nova na Escola 1998, maio, n. 7.

140. Salvatierra-Stamp, V. C., Ceballos-Magaña, S. G., Gonzale,z J., Ibarra-Galván, V., Muñoz-Valencia, R., Analytical method development for the determination of emerging contaminants in water using supercritical-fluid chromatography coupled with diode-array detection. *Anal Bioanal Chem* **2015**, 407, 4219-4226.

141. Agüera, A., Fernández-Alba, A.R., Piedra, L., Mézcua, M., Gómez, M.J., Evaluation of triclosan and biphenylol in marine sediments and urbanwastewaters by pressurized liquid

extraction and solid phase extraction followed by gas chromatography mass spectrometry and liquid chromatography mass spectrometry. *Anal. Chim. Acta.* **2003**, 480 (2), 193–205.

142. Lanças, M. F., Validação de métodos cromatográficos de análise, RiMa, São Paulo, 2004.

143. Gracia-Lor R, E., Sancho, J. V., Hernández, F. Multi-class determination of around 50 pharmaceuticals, including 26 antibiotics, in environmental and wastewater samples by ultra-high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry. *Journal of Chromatography A* **2011**, 1218, 2264–2275.

144. Yola, M. L., Atar N., Eren T., Karimi-Malehc H., Wang S., Sensitive and selective determination of aqueous triclosan based on gold nanoparticles on polyoxometalate/reduced graphene oxide nanohybrid. *RSC Adv.* **2015**, 5, 65953–65962.

145. Lei, C.; Hu, Y. Y.; He, M. Z. Adsorption characteristics of triclosan from aqueous solution onto cetylpyridinium bromide (CPB) modified zeolites. *Chem. Eng. J.* **2013**, 219, 361-370.

146. Cho, H.-H.; Huang, H.; Schwab, K. Effects of solution chemistry on the adsorption of ibuprofen and triclosan onto carbon nanotubes. *Langmuir* **2011**, 27, 12960-12967.

147. Zhou, S.; Shao, Y.; Gao, N.; Deng, J.; Tan, C. Equilibrium, kinetic, and thermodynamic studies on the adsorption of triclosan onto multi-walled carbon nanotubes. *Clean Soil, Air, Water* **2013**, 41, 539–547.

148. Zhu, X., Liu, Y., Luo, G., Qian, F., Zhang S., Chen J., Facile fabrication of magnetic carbon composites from hydrochar via simultaneous activation and magnetization for triclosan adsorption. *Environ. Sci. Technol.* **2014**, 48, 5840-5848.