

Adriana Neves Dias

CORTIÇA: UMA NOVA ABORDAGEM COMO FASE
EXTRATORA PARA MICROEXTRAÇÃO EM FASE SÓLIDA E
MICROEXTRAÇÃO EM BARRA ADSORTIVA

Tese submetida ao Programa de Pós-Graduação em Química da
Universidade Federal de Santa Catarina para a obtenção do Grau de
Doutora em Química Analítica.

Orientador: Prof. Dr. Eduardo Carasek da Rocha

Florianópolis
2015

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

Dias, Adriana Neves

Cortiça: uma nova abordagem como fase extratora para
microextração em fase sólida e microextração em barra
adsortiva / Adriana Neves Dias ; orientador, Eduardo
Carasek - Florianópolis, SC, 2015.

151 p.

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

Inclui referências

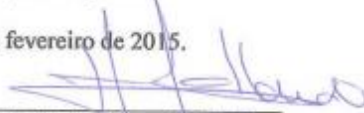
1. Química. 2. Química Analítica. 3. Técnicas de preparo
de amostras. 4. SPME e BAuE. 5. Fase extratora: Cortiça. I.
Carasek, Eduardo . II. Universidade Federal de Santa
Catarina. Programa de Pós-Graduação em Química. III. Título.

Adriana Neves Dias

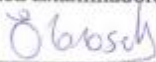
CORTIÇA: UMA NOVA ABORDAGEM COMO FASE
EXTRATORA PARA MICROEXTRAÇÃO EM FASE SÓLIDA E
MICROEXTRAÇÃO EM BARRA ADSORTIVA

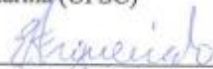
Esta Tese foi julgada adequada para obtenção do Título de
Doutora em Química Analítica, e aprovada em sua forma final pelo
Programa de Pós-Graduação em Química.

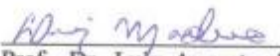
Florianópolis, 25 de fevereiro de 2015.



Prof., Dr. Hugo Gallardo
Coordenador do Curso

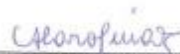
Banca Examinadora:



Prof., Dr. Eduardo Carasek da
Rocha
Orientador
Universidade Federal de
Santa Catarina (UFSC)


Prof., Dr. Eduardo Costa de
Figueiredo
Universidade Federal de
Alfenas (Unifal)


Prof., Dr. Luiz Augusto dos
Santos Madureira
Universidade Federal de
Santa Catarina (UFSC)


Prof., Dr. Ednei Gilberto
Primel
Universidade Federal do Rio
Grande (FURG)


Prof., Dr.ª Ana Carolina de
Oliveira Costa
Universidade Federal de
Santa Catarina (UFSC)


Prof., Dr.ª Dilina Budziak
Universidade Federal de
Santa Catarina (UFSC
Curitibanos)

Este trabalho é dedicado à minha
mãe Amélia (*in memoriam*) e a meu
pai Ademoar.

AGRADECIMENTOS

Ao professor Eduardo Carasek, pela oportunidade, orientação, incentivo, pelos ensinamentos, por várias conversas no laboratório com alguns momentos de descontração. Muito Obrigada!

Ao professor Ednei Gilberto Primel, meu ex-orientador de mestrado, por mais uma vez participar de minha formação acadêmica e contribuir para a finalização deste estudo.

Ao professor Eduardo Costa de Figueiredo pela participação na defesa da tese, e pelas suas valiosas contribuições na finalização deste estudo.

À professora Ana Carolina de Oliveira Costa pela participação na defesa da tese, e pelas suas valiosas sugestões para o final deste estudo.

Ao professor Luiz Augusto dos Santos Madureira pela participação e sugestões no exame de qualificação e na defesa da tese, e pelos ensinamentos enquanto professor.

À professora Dilma Budziak pela participação na defesa da tese, e pelas suas valiosas sugestões para o final deste estudo.

Ao meu pai Ademoar e minha mãe Amélia (*in memoriam*). Pai mil vezes obrigada por acreditar e me incentivar. Mãe, você já não "estava/está" mais aqui, nesta etapa, mas te carrego sempre comigo. Amor eterno à vocês!

Ao meu irmão e sua esposa Esther, obrigada por todo amor, pelo incentivo e pela compreensão. Amo vocês!

Ao Thomas, meu sobrinho amado, que ainda nem sabe do que se trata um doutorado com seus quase três anos de idade. Mas um dia, quando ler isto, vai saber que cada choro, sorriso e a doce palavra "dinda" falada e tudo mais me deram muita alegria e força para continuar nesta caminhada. Te amo!

À minha amiga Alexandra, que na verdade devo chamar de irmã que a vida me deu. Obrigada por me receber em Florianópolis, me dar apoio do começo ao fim e pela ótima companhia de sempre.

Aos meus colegas de laboratório, os quais contribuíram e por eles tenho um carinho grande, Vanessa Simão, Josias, Cristine, Giuliana, Ana Cristine, Daniela, Gabriela, Camila, Naysla, Vanessa Dutra, Silvane, Renata, Ivan, Lígia, Mauana, Heloísa e Edinho.

A Vanessa e ao Josias eu não poderia deixar de agradecer por tantos momentos bons ou até mesmo ruins que vivemos juntos e sempre um ajudando o outro. Obrigada pela amizade, compreensão, muitas e boas risadas e pela parceria no desenvolvimento de todo o trabalho.

À Ana Cristine, minha IC querida, pela compreensão e por todas as aprendizagens que vivemos juntas.

Ao amigo e colega Alfredo pela amizade e pelas várias conversas divertidas.

À UFSC pela oportunidade, principalmente pelo ensino gratuito e de qualidade.

Ao CNPq pela bolsa de doutorado concedida.

Aos colegas e aos professores do Programa de Pós-Graduação em Química.

Agradeço a Deus, por ter me pegado no colo nos momentos difíceis, pela coragem, proteção e por me conceder mais esta vitória.

RESUMO

Neste estudo foi proposto pela primeira vez o uso da cortiça como fase extratora para duas técnicas de preparo de amostras, a microextração em fase sólida e a microextração adsortiva em barra. Três métodos foram desenvolvidos neste estudo. No primeiro método, a cortiça foi utilizada como fase extratora da SPME e foi usada para a determinação de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos em amostras de água de rio por GC-MS. As condições ótimas de extração foram tempo de extração de 60 min e temperatura de extração de 80 °C. Os limites de quantificação foram 0,1 µg L⁻¹. Os valores de recuperação variaram entre 70 e 102% e RSD ≤ 16 (n = 3). As faixas lineares foram de 0,1 a 10 µg L⁻¹ com r² ≥ 0,96. A eficiência da fibra de cortiça foi comparada com fibras comerciais e apresentou bons resultados. No segundo método, a fibra de SPME feita de cortiça foi usada para a determinação de agrotóxicos organoclorados em amostras de água por GC-ECD. Um procedimento com a fibra comercial de DVB/Car/PDMS também foi otimizado. As condições ótimas de extração foram temperatura de 75 °C, tempo de extração 60 min e concentração de NaCl de 10% para a fibra de cortiça e temperatura de 50 °C, tempo de extração de 60 min e sem adição de sal para a fibra DVB/Car/PDMS. Os limites de quantificação variaram entre 1,0 e 10,0 ng L⁻¹ para as duas fibras. Os valores de r² foram > 0,95 para as duas fibras. O método desenvolvido com a fibra de cortiça apresentou valores de recuperação entre 60 e 113 e RSD ≤ 25% (n=3). A eficiência de extração da fibra de cortiça foi similar a fibra DVB/Car/PDMS. No terceiro método desenvolvido, a cortiça foi utilizada como fase extratora da BAµE e foi usada para a determinação de benzofenona, triclocarban e parabenos em amostras de água de lagoa com detecção por HPLC-DAD. Neste estudo foram usadas barras de BAµE com 15 mm e de 7,5 mm de comprimento. As condições ótimas de extração foram pH da amostra 5,5, concentração de NaCl 25%, tempo de extração de 90 min, dessorção líquida por 30 min com 250 µL (barra de 15 mm) ou 100 µL (barra de 7,5 mm) (50:50, v/v) de ACN:MeOH. Os limites de quantificação variaram entre 1,6 e 20 µg L⁻¹ (barra de 15 mm) e 0,64 e 8 µg L⁻¹ (barra de 7,5 mm). Os valores de r² foram > 0,98 para ambas as barras. O método com barra de 7,5 mm apresentou valores de recuperação entre 65 e 123 e RSD ≤ 22% (n=3). De acordo, com os resultados obtidos nos três métodos desenvolvidos, a cortiça representa uma fase extratora promissora para as técnicas SPME e BAµE.

Palavras-chave: Cortiça, SPME, BAµE, PAHs, agrotóxicos, parabenos, benzofenona, triclocarban, amostras aquosas.

ABSTRACT

For the first time the cork was proposed as phase extractor for sample preparation techniques as solid-phase microextraction (SPME) and bar adsorptive microextraction (BA μ E). In this study three methods were developed. In the first method the cork fiber was used as extractor phase for SPME and it was employed for the determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in river water samples by GC-MS. The optimal extraction conditions were extraction time of 60 min and temperature of 80 °C. The quantification limits were 0.1 $\mu\text{g L}^{-1}$. The recovery values were between 70 and 103% and the RSD \leq 16% (n = 3). The linear ranges were between 0.1 and 10 $\mu\text{g L}^{-1}$ with $r^2 \geq$ 0.96. The efficiency of the cork fiber was compared with commercial fibers and good results were achieved. In the second method, the cork fiber was used for the determination of organochlorine pesticides in water samples by GC-ECD. Also, a procedure extraction with DVB/Car/PDMS fiber was optimized. The optimum extraction conditions were temperature of 75°C, extraction time of 60 min and NaCl concentration of 10% for the cork fiber and temperature of 50°C, extraction time of 60 min and without salt for the DVB/Car/PDMS fiber. The quantification limits for the two fibers varied between 1.0 and 10.0 ng L^{-1} . The linear correlation coefficients were $>$ 0.95 for both fibers. The method that used the cork fiber provided recovery values between 60 and 113 and RSD \leq 25% (n=3). The extraction efficiency for the cork and DVB/Car/PDMS fibers were similar. In the third method developed, the cork was used as extractor phase for BA μ E and it was used for determination of benzophenone, triclocarban and parabens in lake water samples by HPLC-DAD. In this study BA μ E bars with 15 mm and 7.5 mm of length were used. The optimum extraction conditions were sample pH 5.5, NaCl concentration 25% and extraction time 90 min. Liquid desorption by 30 min with 250 μL (bar of 15 mm) or 100 μL (bar of 7.5 mm) (50:50, v/v) of ACN:MeOH. The quantification limits varied between 1.6 and 20 $\mu\text{g L}^{-1}$ (bar of 15 mm) and 0.64 and 8 $\mu\text{g L}^{-1}$ (bar of 7.5 mm). The linear correlation coefficients were $>$ 0.98 for both bars. The method with half bar showed recovery values between 65 and 123 and RSD \leq 22% (n=3). According to the results obtained in the three methods developed, the cork represents a promising extractor phase for the techniques of SPME and BA μ E.

Keywords: Cork, SPME, BA μ E, PAHs, pesticides, parabens, benzophenone, triclocarban, aqueous samples.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Evolução do número de publicações em jornais indexados contendo a palavra-chave "cortiça" entre 2000 e 2015.	28
Figura 2- (a) Aplicador para injeção manual (holder) e fibra comercial Car/PDMS (b) Fibra colocada no aplicador mantida na posição recolhida (dentro da agulha) (c) Fibra colocada no aplicador mantida na posição exposta (fora da agulha).	31
Figura 3- Modos de operação em SPME: (A) DI-SPME, (B) HS-SPME e (C) Proteção com membrana SPME.	32
Figura 4- Representação da extração por DI-SPME.	33
Figura 5- Representação da extração por HS-SPME.	35
Figura 6- Comportamento de compostos voláteis frente à adição de sal em procedimento de extração por SPME.	39
Figura 7 - Comportamento de composto pouco volátil frente à adição de sal em procedimento de extração por SPME.	39
Figura 8- O efeito do pH sobre a dissociação de compostos ácidos.	40
Figura 9- Configuração modelo para camada estática. Regiões e concentração versus perfil do raio , sempre que a camada estática determina a velocidade de extração.	42
Figura 10- Efeito da agitação: (A) velocidade baixa de agitação e (B) velocidade alta de agitação sobre o tempo de extração de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos.	42
Figura 11- Efeito da agitação: (A) velocidade baixa de agitação e (B) velocidade alta de agitação sobre o tempo de extração de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos.	44
Figura 12- Efeito do aumento da temperatura sobre o perfil do tempo de extração para a metanfetamina.	45
Figura 13- Guia para seleção do recobrimento.	47
Figura 14- Barra de SBSE comercialmente conhecida como Twister.	52
Figura 15- Exemplificação dos modos de extração em SBSE: (a) HS, (b) vortex, (c) amostra, (d) barra de agitação magnética de teflon e (e) twister.	52

Figura 16- Representação esquemática: (a) imagem e (b) micrografia obtida por microscopia eletrônica por varredura dos dispositivos analíticos usados nas técnicas de BA μ E e MSA μ E.....	54
Figura 17- Representação esquemática e imagens exemplificando os procedimentos de extração por BA μ E e MSA μ E. Legenda: (1) vortex, (2) amostra, (3) barra magnética de agitação, (4) dispositivo de BA μ E e (5) dispositivo de MSA μ E.	54
Figura 18- Estruturas dos PAHs estudados.....	65
Figura 19- Estruturas dos agrotóxicos organoclorados estudados.	67
Figura 20- Estruturas dos parabenos, benzofenona e triclocarban estudados.....	70
Figura 21- Planejamento composto central para o estudo de três variáveis.	71
Figura 22- Planejamento Doehlert com duas variáveis, sendo 3 níveis para x1 e 5 níveis para x2.....	72
Figura 23- Planejamento superfície triangular.....	72
Figura 24- Procedimento para produção das fibras de cortiça.	78
Figura 25- Espectro de infravermelho da cortiça modificada a 260 °C.	82
Figura 26- Micrografias obtidas através Microscopia eletrônica de varredura (A) magnificação de 100 \times e(B) magnificação de 400 \times	83
Figura 27- Superfícies de resposta obtidas na extração dos PAHs por DI-SPME: (A) temperatura versus massa de sal, (B) tempo versus temperatura e (C) tempo versus sal.	85
Figura 28- Comparação das respostas obtidas pela fibras de: cortiça, PMDS/DVB, DVB/Car/PDMS e PDMS para determinação de PAHs em amostras de água de rio por DI-SPME. Analitos: 1 – Acenaftileno, 2 – Fluoreno, 3 – Fenantreno, 4 – Antraceno, 5 – Pireno, 6 - Benzo(a)antraceno, 7 – Criseno, 8 - Benzo(b)fluoranteno, 9 - Benzo(k)fluoranteno, 10 - Benzo(a)pireno, 11 - Indeno 1,2,3 [c,d] pireno e Dibenzo (a,h) antraceno , 12 - Benzo (g, h, i) perileno.	87
Figura 29- Cromatograma obtido após extração por DI-SPME com fibra de cortiça e determinação por GC-MS, (A) amostra de água do rio Cubatão do Sul fortificada com PAHs à 5 μ g L-1 e (B) amostra de água	

do rio não fortificada. **Analitos:** **1** – Acenaftileno ($t_R= 13,5$ min), **2** – Fluoreno ($t_R= 17$ min), **3** – Fenantreno ($t_R= 20,5$ min), **4** – Antraceno ($t_R= 20,7$ min), **5** – Pireno ($t_R= 25,8$ min), **6** - Benzo(a)antraceno ($t_R= 30,9$ min) , **7** – Criseno ($t_R= 31$ min), **8** - Benzo(b)fluoranteno ($t_R= 34,8$ min), **9** - Benzo(k)fluoranteno ($t_R= 34,2$ min), **10** - Benzo(a)pireno ($t_R= 36$ min), **11** - Indeno 1,2,3 [c,d] pireno ($t_R= 39,6$ min), **12** - Dibenzo(a,h)antraceno ($t_R= 39,9$ min), **13** - Benzo(g, h, i)perileno ($t_R= 40$ min). 93

Figura 30- Respostas obtidas após extração por DI-SPME com as fibras de cortiça A e B e determinação por GC-MS. **Analitos:** **1** – Acenaftileno, **2** – Fluoreno, **3** – Fenantreno, **4** – Antraceno, **5** – Pireno, **6** - Benzo(a)antraceno, **7** – Criseno, **8** - Benzo(b)fluoranteno, **9** - Benzo(k)fluoranteno, **10** - Benzo(a)pireno, **11** - Indeno 1,2,3 [c,d] pireno **12** - Dibenzo(a,h)antraceno, , **13** - Benzo(g, h, i)perileno. 94

Figura 31- Eficiência de extração da fibra de cortiça após exposição em soluções com pH ácido e alcalino. Para isto foram consideradas extrações por DI-SPME de PAHs em água com concentração de $5 \mu\text{g L}^{-1}$ antes e após a exposição da fibra em pH ácido e alcalino. **Analitos:** **1** – Acenaftileno, **2** – Fluoreno, **3** – Fenantreno, **4** – Antraceno, **5** – Pireno, **6** - Benzo(a)antraceno, **7** – Criseno, **8** - Benzo(b)fluoranteno, **9** - Benzo(k)fluoranteno, **10** - Benzo(a)pireno, **11** - Indeno 1,2,3 [c,d] pireno, **12** - Dibenzo(a,h)antraceno, **13** - Benzo(g, h, i)perileno. 95

Figura 32- Comparação das respostas das fibras PDMS e DVB/Car/PDMS na extração dos agrotóxicos organoclorados por DI-SPME. Analitos: 1) α -BHC, 2) Heptacloro, 3) Aldrim, 4) Heptacloro epóxido, 5) Endrim, 6) β -Endosulfam, 7) 4,4' D,D,D, and 8) Endrim aldeído. 102

Figura 33- Superfícies de resposta obtidas na extração dos agrotóxicos organoclorados por DI-SPME com a fibra de cortiça: (A) tempo versus temperatura, (B) tempo versus % de sal e (C) temperatura versus % de sal. 103

Figura 34- Superfícies de resposta obtidas na extração dos agrotóxicos organoclorados por DI-SPME com a fibra DVB/Car/PDMS: (A) tempo versus temperatura, (B) tempo versus % de sal e (C) temperatura versus % de sal. 104

Figura 35- Cromatogramas obtidos após a extração por DI-SPME com a fibra de cortiça e determinação por GC-ECD: (A) amostra de água de

rio fortificada à 25 ng L⁻¹ e (B) amostra de água do rio Camboriú não fortificada. **Analitos:** 1) α -BHC (t_R = 12,4 min), 2) Heptacloro (t_R = 16,3 min), 3) Aldrim (t_R = 18 min), 4) Heptacloro epóxido (t_R = 20,2 min), 5) Endrim (t_R = 24,3 min), 6) β -Endosulfam (t_R = 25,2 min), 7) 4,4' D,D,D (t_R = 26 min), and 8) Endrim aldeído (t_R = 26,7 min). 113

Figura 36- Preparo das barras adsorptivas com recobrimento de cortiça. 116

Figura 37- Superfície triangular com $r^2= 0,93$ para otimização do(s) solvente(s) para dessorção líquida. 119

Figura 38- Escolha do tempo de dessorção líquida. Analitos: 1- Metil parabeno, 2- Etil parabeno, 3- Benzofenona e 4 - Triclocarban..... 120

Figura 39- Escolha do pH da amostra. Analitos: 1- Metil parabeno, 2- Etil parabeno, 3- Benzofenona e 4 - Triclocarban..... 121

Figura 40- Escolha do tempo máximo de extração para o planejamento Doehlert. **Analitos:** 1- Metil parabeno, 2- Etil parabeno, 3- Benzofenona e 4 - Triclocarban. 122

Figura 41- Superfície de resposta obtida tempo versus % de sal na extração dos parabenos, benzofenona e triclocarban por BA μ E..... 123

Figura 42- Reprodutibilidade na produção das barras de BA μ E com cortiça e avaliação da eficiência de uma barra usada. **Analitos:** 1- Metil parabeno, 2- Etil parabeno, 3- Benzofenona e 4 - Triclocarban..... 124

Figura 43- Cromatogramas obtidos após a extração por BA μ E com meia-barra de cortiça e determinação por HPLC-DAD:(A) amostra de água da lagoa fortificada com 30 μ g L⁻¹ de metil parabeno e etil parabeno e com 6 μ g L⁻¹ de benzofenona e triclocarban e (B) amostra de água da lagoa do Peri não fortificada. **Analitos:** 1-Metil parabeno (t_R = 3,4 min) , 2- Etil parabeno (t_R = 3,9 min), 3- Benzofenona (t_R = 6,7 min), 4- Triclocarban (t_R = 11,3 min). 130

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Tipos de recobrimento das fibras de SPME disponíveis comercialmente.	48
Tabela 2- Faixas de temperatura e de pH recomendadas para as fibras comerciais.....	51
Tabela 3- Trabalhos que empregam BAμE descritos na literatura.	55
Tabela 4- m/z para determinação de PHAs por GC-MS.	77
Tabela 5- Planejamento composto central empregado para otimização da extração de PAHs em amostras de água por DI-SPME com fibra de cortiça.....	79
Tabela 6- Faixa linear, coeficiente de correlação, limites de detecção e quantificação obtidos para o método proposto com fibra de cortiça para determinar PAHs em amostras de água de rio.....	88
Tabela 7- Comparação de dados da literatura com o método proposto. Todos trabalhos empregaram GC-MS e amostras aquosas.	90
Tabela 8- Concentração na amostra de água do rio, recuperações (%) e precisão (RSD, %) usando o método proposto. ND (Não detectado), DE (detectado). Detectado significa concentrações entre os valores de LOD e LOQ.....	92
Tabela 9- Planejamento composto central empregado para otimização da extração de agrotóxicos organoclorados em amostras de água por DI-SPME com fibra de cortiça.	100
Tabela 10- Solubilidade em água dos agrotóxicos organoclorados estudados.	105
Tabela 11- Faixa linear, coeficiente de correlação linear, limites de detecção, quantificação para o método proposto com a fibra de cortiça para a determinação de agrotóxicos organoclorados em amostras de água de rio.	106
Tabela 12- Faixa linear, coeficiente de correlação linear, limites de detecção, quantificação para o método proposto com a fibra DVB/Car/PDMS para a determinação de agrotóxicos organoclorados em amostras de água de rio.	107

Tabela 13- Comparação de dados da literatura com o método proposto. Todos trabalhos empregaram GC-ECD e amostras aquosas.....	109
Tabela 14- Ensaio de recuperação (R%) e precisão (RSD %) usando o método de SPME proposto com a fibra de cortiça.....	112
Tabela 15- Experimentos da superfície triangular para escolha do(s) solvente(s) na etapa de dessorção líquida.	117
Tabela 16- Planejamento Doehlert empregado para a otimização da extração de parabenos, benzofenona e triclocarban em amostras de água por BAμE.....	118
Tabela 17- Faixa linear, coeficiente de correlação linear, limites de detecção, quantificação para o método com barra inteira de BAμE para a determinação de parabenos, benzofenona e triclocarban em amostras de água de lagoa.....	125
Tabela 18- Faixa linear, coeficiente de correlação linear, limites de detecção, quantificação para o método com meia barra de BAμE para a determinação de parabenos, benzofenona e triclocarban em amostras de água de lagoa.....	126
Tabela 19- Comparação de trabalhos descritos na literatura com o método proposto que emprega meia barra de BAμE com cortiça. Todos trabalhos empregaram HPLC-DAD.....	127
Tabela 20- Ensaio de recuperação (R%) e precisão (RSD %) usando o método de BAμE proposto com meia barra.	129

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

- A μ E - Microextração adsortiva, *do inglês Adsorptive Microextraction*
- BA μ E - Microextração adsortiva em barra, *do inglês Bar Adsorptive Microextraction*
- DAD - Detector por Arranjo de Diodos, *do inglês Diode Array Detection*
- DI - Imersão direta, *do inglês Direct Immersion*
- DLLME - Microextração Líquido-líquido Dispersiva, *do inglês Dispersive Liquid-liquid Microextraction*
- DVB/Car/PDMS - Divinilbenzeno/Carboxen/Podimetilsiloxano
- ECD - Detector de Captura de Elétrons, *do inglês Electron Capture Detection*
- EI - Impacto de elétrons, *do inglês Electron Impact Ionization*
- GC - Cromatografia Gasosa, *do inglês Gas Chromatography*
- GC-MS - Cromatografia Gasosa acoplada a Espectrometria de Massas, *do inglês Gas Chromatography with Mass Spectrometry*
- GC-MS/MS - Cromatografia Gasosa acoplada à Espectrometria de Massas acoplada à Espectrometria de Massas, *do inglês Gas Chromatography with Mass Spectrometry tandem Mass Spectrometry*
- HF-LPME - Microextração em Fase Líquida com Fibras Ocas, *do inglês Hollow-fiber Liquid-Phase Microextraction*
- HPLC - Cromatografia Líquida de Alta Eficiência, *do inglês High-Performance Liquid Chromatography*
- HPLC-DAD - Cromatografia Líquida de Alta Eficiência com Detector por Arranjo de Diodos, *do inglês High-Performance Liquid Chromatography with Diode Array Detection*
- HS - *do inglês Headspace*
- LC-MS/MS - Cromatografia Líquida acoplada à Espectrometria de Massas acoplada à Espectrometria de Massas, *do inglês Liquid Chromatography with Mass Spectrometry tandem Mass Spectrometry*
- LLE - Extração Líquido-Líquido, *do inglês Liquid-Liquid Extraction*
- LOD - Limite de detecção, *do inglês Limit of detection*
- LOQ - Limite de quantificação, *do inglês Limit of quantification*

MSA μ E - Microextração Adsorptiva em Multiesferas, *do inglês Multi-spheres Adsorptive Microextraction*

MS - Espectrômetro de Massas, *do inglês Mass Spectrometer*

NiTi - Níquel/Titânio

PAHs - Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos, *do inglês Polycyclic Aromatic Hydrocarbons*

PA - Poliacrilato

PEG - Polietilenoglicol

PDMS - Polidimetilsiloxano

R(%) - Ensaios de recuperação

RSD(%) - Desvio Padrão Relativo, *do inglês relative standard deviation*

SBSE - Extração Sortiva em Barra de Agitação, *do inglês Stir Bar Sorptive Extraction*

SDME - Microextração em Gota Única, *do inglês Single-Drop Microextraction*

Soxhlet - Extração Sólido-Líquido

SPE - Extração em Fase Sólida, *do inglês Solid Phase Extraction*

SPME - Microextração em Fase Sólida, *do inglês Solid-Phase Microextraction* UV - Ultravioleta, *do inglês ultraviolet*

SUMÁRIO

CAPÍTULO I	27
INTRODUÇÃO	27
CAPÍTULO II	29
REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	29
2.1	TÉCNICAS DE PREPARO DE AMOSTRAS29
2.1.1	Técnicas tradicionais de preparo de amostras29
2.1.2	Técnicas modernas de preparo de amostras30
2.1.2.1	SPME30
2.1.2.2	Temperatura37
2.1.2.3	Força iônica38
2.1.2.4	pH39
2.1.2.5	Aspectos cinéticos41
2.1.2.6	Dessorção45
2.1.2.7	Fase extratora46
2.1.2.2	SBSE e BA μ E51
2.1.3	Uso de biossorventes em SPME e BAμE59
2.1.3.1	Cortiça60
2.2	ANALITOS ESTUDADOS63
2.2.1	Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos63
2.2.2	Agrotóxicos organoclorados65
2.2.3	Parabenos, benzofenona e triclocarban68
2.8	OTIMIZAÇÃO E VALIDAÇÃO DE MÉTODOS ANALÍTICOS70
CAPÍTULO III	74
3.1	OBJETIVO GERAL74
3.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS74

CAPÍTULO IV	75
CORTIÇA COMO UM NOVO RECOBRIMENTO (VERDE) PARA MICROEXTRAÇÃO EM FASE SÓLIDA: DETERMINAÇÃO DE HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS EM AMOSTRAS DE ÁGUA POR CROMATOGRAFIA GASOSA COM ESPECTROMETRIA DE MASSAS	75
4.1	EXPERIMENTAL75
4.1.1	Reagentes químicos e materiais75
4.1.2	Instrumentação76
4.1.3	Preparo das fibras de cortiça77
4.1.4	Otimização do procedimento DI-SPME para determinação de PAHs em amostras de águas78
4.1.5	Preparo de amostra otimizado79
4.1.6	Comparação da fibra de cortiça com fibras comerciais79
4.1.7	Validação e aplicação do método80
4.1.8	Avaliação da reprodutibilidade no processo de produção das fibras e da eficiência da fibra após imersão em solução ácida e solução alcalina80
4.2	RESULTADOS E DISCUSSÃO81
4.2.1	Caracterização da fibra de cortiça81
4.2.2	Otimização das condições da extração por DI-SPME..83
4.2.3	Comparação da fibra de cortiça com fibras comerciais85
4.2.4	Validação e aplicação do método87
4.2.5	Avaliação da reprodutibilidade no processo de produção das fibras e da eficiência da fibra após imersão em solução ácida e solução alcalina93
4.3	CONCLUSÕES PARCIAIS95

CAPÍTULO V	97
O USO DE REVESTIMENTO VERDE (CORTIÇA) EM MICROEXTRAÇÃO EM FASE SÓLIDA PARA A DETERMINAÇÃO DE AGROTÓXICOS ORGANOCORADOS EM ÁGUA POR CROMATOLOGRAFIA GASOSA COM DETECÇÃO POR CAPTURA DE ELÉTRONS	97
5.1	EXPERIMENTAL97
5.1.1	Reagentes e soluções97
5.1.2	Materiais gerais e instrumentação97
5.1.3	Instrumentação e condições cromatográficas98
5.1.4	Otimização da fibra comercial99
5.1.5	Preparação da fibra de cortiça99
5.1.6	Otimização do procedimento DI-SPME para determinação de agrotóxicos em amostras de águas99
5.1.7	Preparo de amostra otimizado para fibra de cortiça e para fibra comercial DVB/Car/PDMS99
5.1.8	Avaliação dos métodos desenvolvidos com as fibras de cortiça e com a fibra DVB/Car/PDMS100
5.1.9	Ensaio de recuperação, precisão e aplicação do método desenvolvido com a fibra de cortiça101
5.2	RESULTADOS E DISCUSSÃO101
5.2.1	Otimização da fibra comercial101
5.2.2	Otimização das condições de extração por DI-SPME102
5.2.3	Comparação dos métodos empregando as fibras de cortiça e DVB/Car/PDMS105
5.2.4	Ensaio de recuperação, estudos de precisão e análises de amostras reais com fibra de cortiça109
5.3	CONCLUSÕES PARCIAIS111

CAPÍTULO VI

UMA NOVA ABORDAGEM PARA MICROEXTRAÇÃO EM BARRA ADSORTIVA: CORTIÇA COMO FASE EXTRATORA PARA DETERMINAÇÃO DE BENZOFENONA, TRICLOCARBAN E PARABENOS EM AMOSTRAS AQUOSAS POR CROMATOGRAFIA LÍQUIDA DE ALTA EFICIÊNCIA COM DETECÇÃO POR ARRANJO DE DIODOS.....112

6.1 EXPERIMENTAL114

6.1.1 Reagentes e soluções114

6.1.2 Instrumentação115

6.1.3 Preparo das barras adsorptivas116

6.1.4 Otimização do procedimento de BA μ E116

6.1.5 Preparo de amostra otimizado118

6.1.6 Validação do método e aplicação118

6.2 RESULTADOS E DISCUSSÃO119

6.2.1 Otimização do procedimento119

6.2.2 Validação do método e aplicação124

6.3 CONCLUSÕES PARCIAIS130

CAPÍTULO VII132

7 CONCLUSÃO FINAL132

PERSPECTIVAS133

REFERÊNCIAS134

PRODUÇÃO DE ARTIGOS CIENTÍFICOS DURANTE O PERÍODO DO DOUTORADO150

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

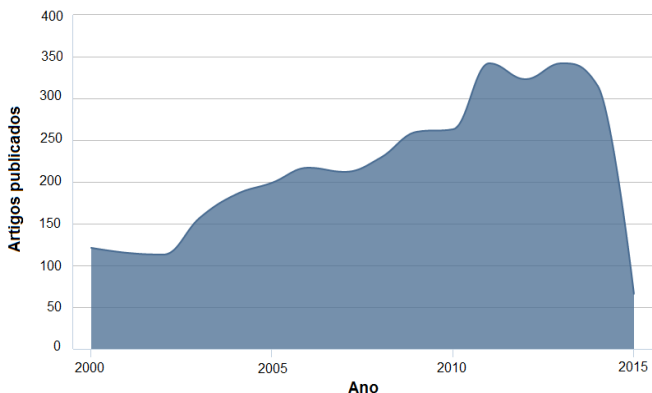
Devido à preocupação científica e geral com a saúde e o meio ambiente, práticas ambientalmente amigáveis tem sido introduzidas em diferentes áreas de pesquisa. Consequentemente, as metodologias analíticas que progressivamente considerem os princípios da Química Analítica Verde dentro dos procedimentos experimentais tem atraído a atenção dos pesquisadores (MOHAMED, 2015). Várias abordagens são aplicadas para reduzir o impacto ambiental das metodologias analíticas, e doze princípios foram inicialmente propostos. São eles: medidas *in situ*; empregar pequena quantidade de amostra e menor número de amostra; reagentes obtidos a partir de fontes renováveis devem ser preferidos, evitar pré-tratamento da amostra; eliminação ou substituição de reagentes tóxicos; a segurança do analista deve ser aumentada; métodos que estudam vários analitos ou parâmetros são preferidos; o uso de energia deve ser minimizado; evitar geração de resíduo e fornecer ferramentas de gestão de resíduos; métodos automatizados e miniaturizados; evitar derivatização e integração de processos analíticos para reduzir consumo de energia e reagentes (ANASTAS, 1999).

A SPME (Microextração em Fase Sólida, *do inglês Solid-Phase Microextraction*) e a BAμE (Microextração Adsorptiva em Barra, *do inglês Bar Adsorptive Microextraction*) são técnicas de preparo de amostras que se destacam dentro da Química analítica Verde, pois são livres de solventes e integram amostragem e enriquecimento do analito em uma mesma etapa. Além disso, para a SPME há disponível comercialmente o sistema automatizado de extração. Ao considerar o princípio de que reagentes obtidos a partir de fontes renováveis devem ser preferidos, neste trabalho pela primeira vez foi proposto o uso de biossorvente como fase extratora para SPME e BAμE. Biossorventes têm origem natural, renovável e biodegradável; desta forma são fases extratoras verdes.

O biossorvente escolhido para este estudo é a cortiça reutilizada de garrafas de vinho. Esta foi escolhida pela sua capacidade de sorção e por ser um material de baixo custo ao ser comparado as fases extratoras comumente empregadas na SPME e BAμE . A composição química da cortiça tem sido estudada desde o século XVIII. No entanto, um conhecimento total ainda não está completo e tampouco de todas suas

potenciais aplicações e transformações (PINTOR *et al.*, 2012). Portanto, publicações sobre cortiça em revistas indexadas têm crescido de forma constante, indicando um crescente interesse da comunidade científica em pesquisas sobre este tema (Figura 1).

Figura 1- Evolução do número de publicações em jornais indexados contendo a palavra-chave "cortiça" entre 2000 e 2015.



Fonte: SCOPUS (2015).

O propósito geral deste estudo foi o desenvolvimento de métodos que empregaram cortiça como fase extratora na SPME e na BAμE para a determinação de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos, agrotóxicos organoclorados, parabenos, benzofenona e triclocarban em amostras aquosas.

CAPÍTULO II

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 TÉCNICAS DE PREPARO DE AMOSTRAS

Tipicamente, o preparo de amostra consiste na extração dos analitos a partir da matriz (FARAJZADEH, 2012). Desta forma, esta etapa é considerada a mais importante em qualquer procedimento analítico. O preparo de amostra é empregado antes das análises instrumentais, pois apesar dos avanços das tecnologias no campo analítico, a maioria dos instrumentos ainda não pode operar diretamente com matrizes de amostras complexas (REZAEI *et al.*, 2010). Por isso, devido a complexidade das matrizes e/ou a baixa concentração dos analitos, o processo de pré-tratamento da amostra tem um papel fundamental na metodologia analítica para se obter resultados exatos, precisos e sensíveis (GUO e LEE, 2011). A utilização de um preparo de amostra inapropriado pode resultar na ocorrência de efeito matriz durante a etapa de detecção em métodos cromatográficos. O efeito matriz é considerado uma supressão ou enriquecimento da resposta em função do analito na presença de constituintes da matriz. Este efeito deve ser resolvido melhorando o preparo da amostra e/ou a separação cromatográfica (GILBERT-LÓPEZ *et al.*, 2009). Pois, um preparo de amostras seletivo é o ideal, mesmo com o uso de técnicas de detecção mais sensíveis como a espectrometria de massas.

Portanto, os quatro principais objetivos das técnicas de preparo de amostras são: (1) simplificação e/ou substituição da matriz da amostra, (2) enriquecimento do analito, (3) *clean-up* da amostra e (4) representatividade da amostra (KOKOSA *et al.*, 2009).

2.1.1 Técnicas tradicionais de preparo de amostras

Técnicas de preparo de amostra como *Soxhlet* (Extração Sólido-Líquido), LLE (Extração Líquido-Líquido, *do inglês Liquid-Liquid Extraction*) são lentas e trabalhosas. A principal desvantagem da LLE em análise de traços é a necessidade de utilizar grandes quantidades de solventes com subsequente evaporação para uma concentração significativa (ZGOŁA-GRZESKOWIAK e GRZESKOWIAK, 2011).

Além disso, a LLE pode causar problemas a saúde do analista devido ao elevado volume de solvente orgânico imiscível na amostra utilizado (BIDARI *et al.*, 2011). Extrações por *Soxhlet* também empregam grandes quantidades de solventes orgânicos. Desta forma, as técnicas de LLE e *Soxhlet* não são consideradas ambientalmente amigáveis.

A SPE (Extração em Fase Sólida, *do inglês Solid Phase Extraction*) também pode ser considerada uma técnica de preparo de amostra tradicional; nesse contexto apresenta vantagem, pois menores volumes de solventes orgânicos são empregados. Os cartuchos de SPE são usados somente uma vez. Assim a extração por SPE se torna dispendiosa e gera grande quantidade de resíduos; no entanto, um estudo na literatura relatou a reutilização do material sorvente desses cartuchos em outra técnica de preparo de amostras, a MSPD (Dispersão da Matriz em Fase Sólida, *do inglês Matrix Solid Phase Dispersion*) (RODRIGUES *et al.*, 2010).

2.1.2 Técnicas modernas de preparo de amostras

As técnicas modernas de preparo de amostras têm como característica principal a miniaturização (redução no uso das quantidades de solventes e amostras). A SPME e a BA μ E são exemplos dessas técnicas modernas de preparo de amostras.

2.1.2.1 SPME

A SPME foi proposta no final da década de 1980 e início dos anos 1990 (ARTHUR e PAWLISZYN, 1990). Desde a sua introdução, há mais de 20 anos a SPME tem tido um rápido desenvolvimento e crescimento do número de áreas de aplicação. Ela tem sido aplicada à amostragem e análise ambiental, alimentícia, biológica, forense e farmacêutica, devido a sua simplicidade de uso, tempo relativamente curto no processamento da amostra e reutilização da fibra (KAYKHAII *et al.*, 2010). Esta técnica é livre de solventes e combina amostragem, isolamento e enriquecimento em uma única etapa, e, portanto, se tornou uma alternativa atraente para a maioria das técnicas de preparo de amostras convencionais.

A SPME é baseada no equilíbrio de partição/distribuição dos analitos entre a matriz e a fase extratora (OUYANG e PAWLISZYN, 2008). A fase extratora pode ser um polímero líquido de alta massa

molar ou um sólido sorvente com alta porosidade. As microquantidades da fase extratora sobre um suporte de sílica fundida (fibra de SPME) são expostas à amostra para extrair os analitos. Após, a fibra de SPME pode ser diretamente analisada por GC ou HPLC, minimizando assim as perdas dos analitos comparado aos processos com várias etapas (OUYANG *et al.*, 2006).

A fibra de SPME, assim chamada, consta de um suporte usualmente de sílica fundida revestido com a fase extratora (Figura 2).

Figura 2- (a) Aplicador para injeção manual (*holder*) e fibra comercial Car/PDMS (b) Fibra colocada no aplicador mantida na posição recolhida (dentro da agulha) (c) Fibra colocada no aplicador mantida na posição exposta (fora da agulha).

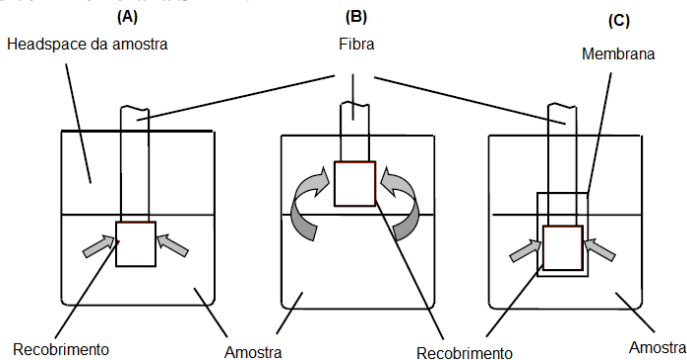


Fonte: Acervo pessoal, (2015).

Uma importante variável na SPME é o modo de extração. A SPME pode ser dividida em três modos de extração: DI (Imersão direta, *do inglês Direct Immersion*), HS (*do inglês Headspace*) e proteção com membrana (*do inglês membrane-protected*). Na DI a fibra fica imersa na amostra; no HS fica exposta no espaço vazio acima da amostra; e em proteção com membrana ela fica imersa na amostra, porém sem contato direto, pois uma membrana a envolve (Figura 3). O modo de extração é determinado de acordo com a volatilidade do analito e/ou complexidade da amostra. DI é escolhida quando os analitos têm baixa volatilidade e a amostra não é danosa à fibra de SPME. O modo HS por sua vez é empregado quando os analitos têm alta volatilidade e/ou a amostra é danosa à fibra de SPME. Proteção com membrana é utilizada quando a amostra contém analitos com baixa volatilidade e interferentes não voláteis e com alta massa molar (como ácidos húmicos ou proteínas e

ácidos graxos), pois nessas análises é difícil empregar DI ou HS (PAWLISZYN, 2009).

Figura 3- Modos de operação em SPME: (A) DI-SPME, (B) HS-SPME e (C) Proteção com membrana SPME.



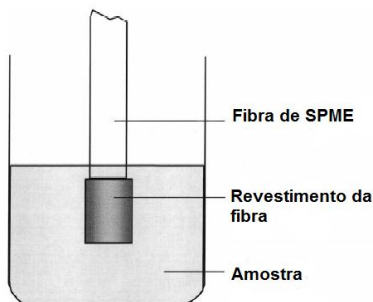
Fonte: PAWLISZYN (2009).

Ao contrário das técnicas tradicionais de preparo de amostras como LLE, SPE e *Soxhlet*; a SPME é, principalmente, uma técnica de microextração não exaustiva em que apenas uma pequena porção do analito é extraída da matriz. Dessa forma, a quantificação na SPME é realizada em condições de equilíbrio ou pré-equilíbrio (OUYANG *et al.*, 2008).

Como citado anteriormente há três diferentes modos de extração em SPME, sendo os mais utilizados a DI e o HS. Como já explicado, a SPME está baseada no equilíbrio, visto que de acordo com o modo empregado há um sistema de equações que descreve o equilíbrio.

Na DI, sistema bifásico, o processo de extração é considerado completo quando a concentração do analito atinge o equilíbrio entre a amostra e a fibra (Figura 4).

Figura 4- Representação da extração por DI-SPME.



Fonte: PAWLISZYN (2009).

O coeficiente de distribuição (K_{fs}) do analito entre o recobrimento da fibra e a amostra é definido como na Equação (1).

$$Conc_{amostra} \rightleftharpoons Conc_{fibra} \quad K_{fs} = \frac{C_f^\infty}{C_s^\infty} \quad (1)$$

Na Equação (2) são descritas as condições de equilíbrio conforme a lei de conservação de massas para esse sistema.

$$C_0 V_s = C_s^\infty V_s + C_f^\infty V_f \quad (2)$$

onde:

C_0 = concentração inicial do analito

V_s = volume da amostra

C_s^∞ = concentração no equilíbrio do analito na amostra

C_f^∞ = concentração no equilíbrio do analito no recobrimento da fibra

V_f = volume do recobrimento da fibra

Através do rearranjo das Equações (1) e (2) é possível determinar a Equação (4) e com esta calcular a concentração no equilíbrio do analito extraído pelo recobrimento (C_f^∞).

A partir da Equação 1 se tem:

$$C_s^\infty = \frac{C_f^\infty}{K_{fs}} \quad (3)$$

Ao substituir (3) em (2):

$$C_0 V_s = \frac{C_f^\infty V_s}{K_{fs}} + C_f^\infty V_f \quad C_0 V_s = \frac{C_f^\infty V_s + K_{fs} C_f^\infty V_f}{K_{fs}}$$

$$K_{fs} C_0 V_s = C_f^\infty V_s + K_{fs} C_f^\infty V_f$$

$$K_{fs} C_0 V_s = C_f^\infty (V_s + K_{fs} V_f)$$

Assim, é obtida a Equação 4:

$$C_f^\infty = C_0 \frac{K_{fs} V_s}{K_{fs} V_f + V_s} \quad (4)$$

Através da Equação (4) e da Equação (5), que relaciona mols e concentração, é possível chegar à Equação (6) e com esta calcular o número de mols no equilíbrio do analito extraído pelo recobrimento.

Dado:

n_f = número de mols do analito no equilíbrio extraído pelo recobrimento

$$C_f^\infty = \frac{n_f}{V_f} \quad (5)$$

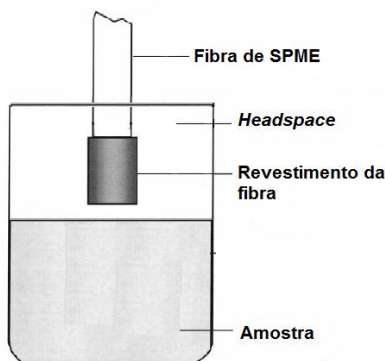
Ao substituir (5) em (4):

$$\frac{n_f}{V_f} = C_0 \frac{K_{fs} V_s}{K_{fs} V_f + V_s}$$

$$n_f = C_0 \frac{K_{fs} V_s V_f}{K_{fs} V_f + V_s} \quad (6)$$

Por outro lado, em HS durante a extração o analito migra entre as três fases até que o equilíbrio seja estabelecido (Figura 5).

Figura 5- Representação da extração por HS-SPME.



Fonte: PAWLISZYN (2009).

Os coeficientes de distribuição do analito entre o recobrimento da fibra e o HS (K_{fh}) e do analito entre a amostra e o HS (K_{fs}) são definidos como nas Equações 7 e 8, respectivamente.

$$Conc_{headspace} \cong Conc_{fibra} \quad K_{fh} = \frac{c_f^\infty}{c_h^\infty} \quad (7)$$

$$+ \\ Conc_{amostra} \cong Conc_{headspace} \quad K_{hs} = \frac{c_h^\infty}{c_s^\infty} \quad (8)$$

$$Conc_{amostra} \cong Conc_{fibra} \quad K_{fs} = \frac{c_f^\infty}{c_s^\infty} \quad (1)$$

Ao relacionar os equilíbrios envolvidos na extração por HS, se obtém a Equação (1) que descreve o equilíbrio geral:

$$K_{fs} = (K_{fh}) \cdot (K_{hs}) = \frac{c_f^\infty}{c_h^\infty} \cdot \frac{c_h^\infty}{c_s^\infty}$$

$$K_{fs} = \frac{c_f^\infty}{c_s^\infty} \quad (1)$$

A partir das Equações (7) e (8) são escritas as Equações (9) e (10).

Sendo:

$$C_h^\infty = \frac{C_f^\infty}{K_{fh}} \quad (9)$$

$$C_s^\infty = \frac{C_h^\infty}{K_{hs}} \quad (10)$$

Na Equação (11) são descritas as condições de equilíbrio conforme a lei de conservação de massas para o sistema HS.

$$C_0 V_s = C_f^\infty V_f + C_h^\infty V_h + C_s^\infty V_s \quad (11)$$

onde:

C_h^∞ = concentração no equilíbrio do analito no *headspace*

V_h = volume do *headspace*

Através do rearranjo das Equações (7), (9), (10) e (11) é possível determinar a Equação (12), podendo com isso calcular a concentração e no equilíbrio do analito extraído pelo recobrimento.

Ao substituir (9) e (10) em (11):

$$C_0 V_s = C_f^\infty V_f + \frac{C_f^\infty}{K_{fh}} V_h + \frac{C_h^\infty}{K_{hs}} V_s$$

$$C_0 V_s = \frac{C_f^\infty V_f K_{fh} K_{hs} + C_f^\infty V_h K_{hs} + C_h^\infty V_s K_{fh}}{K_{fh} K_{hs}}$$

Sendo:

$$K_{fh} = \frac{C_f^\infty}{C_h^\infty} \quad (7)$$

$$C_0 V_s K_{fh} K_{hs} = C_f^\infty V_f K_{fh} K_{hs} + C_f^\infty V_h K_{hs} + C_h^\infty V_s \frac{C_f^\infty}{C_h^\infty}$$

$$C_0 V_s K_{fh} K_{hs} = C_f^\infty (V_f K_{fh} K_{hs} + V_h K_{hs} + V_s)$$

$$C_f^\infty = \frac{C_0 V_s K_{fh} K_{hs}}{V_f K_{fh} K_{hs} + V_h K_{hs} + V_s} \quad (12)$$

Através da Equação (12) e da Equação (13), que relaciona mols e concentração, é possível chegar à Equação (14) e com esta calcular o número de mols no equilíbrio do analito extraído pelo recobrimento.

Dado:

$$C_f^\infty = \frac{n_f}{V_f} \quad (13)$$

Ao substituir (13) em (12):

$$\frac{n_f}{V_f} = \frac{C_0 V_s K_{fh} K_{hs}}{V_f K_{fh} K_{hs} + V_h K_{hs} V_s}$$

$$n_f = \frac{C_0 V_s K_{fh} K_{hs} V_f}{V_f K_{fh} K_{hs} + V_h K_{hs} V_s} \quad (14)$$

As Equações 4 ou 6 para DI e 12 ou 14 para HS descrevem a massa de analito sorvida após o equilíbrio ser estabelecido. Além disso, elas indicam que a quantidade de analito extraída (n_f ou C_f) pelo sorvente é linearmente proporcional à concentração inicial do analito na amostra (C_0), o que é a base analítica para quantificação em SPME.

A compreensão deste sistema de equilíbrio se baseia em aspectos termodinâmicos e cinéticos. Os parâmetros termodinâmicos que afetam o equilíbrio de partição do analito entre a fibra e a amostra (K_{fs}) incluem temperatura, força iônica (adição de sal), pH e presença de solvente orgânico em água. Os aspectos cinéticos que influenciam na extração por SPME são a agitação da amostra e tempo de equilíbrio, ambos correlacionados.

2.1.2.2 Temperatura

Ao considerar o equilíbrio de partição entre duas fases e se ambas (amostra e fibra) mudam de T_0 para T as mudanças na constante de distribuição são dadas de acordo com a Equação 15. A Equação não é válida para sistema multifásico (HS), no entanto pode ser usada para estimar o efeito da temperatura.

$$K_{fs} = K_0 \exp \left[\frac{-\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \right] \quad (15)$$

onde:

K_0 é a constante de distribuição quando a fibra e a amostra estão a temperaturas T_0 (em Kelvin).

ΔH = é a mudança na entalpia molar do analito quando ele se desloca da amostra para o recobrimento da fibra.

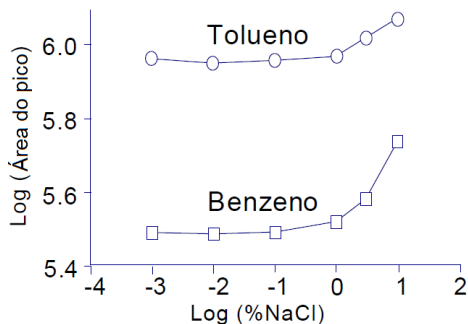
R= constante universal dos gases.

Quando o valor de K_{fs} é maior do que 1 para um analito, o analito tem uma baixa energia potencial no recobrimento da fibra comparado à amostra, deste modo o processo de partição do analito da amostra para a fibra é exotérmico. Portanto, a equação mostra que uma elevação na temperatura causa um decréscimo em K_{fs} , ou seja, diminui a sorção do analito pela fase extratora. Essa elevação na temperatura a qual decresce a quantidade extraída depende da volatilidade do analito no caso de HS e capacidade de difusão no caso de DI.

2.1.2.3 Força iônica

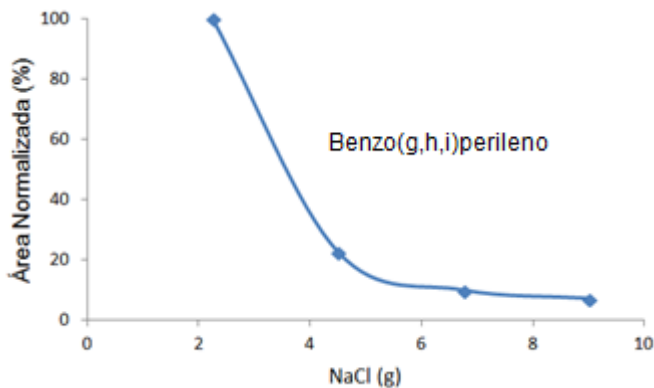
A variação da força iônica da amostra é um parâmetro importante na SPME e é avaliada através da adição do cloreto de sódio. A adição de sal pode aumentar ou decrescer a quantidade extraída, isso depende do composto e da concentração de sal. O efeito do sal tem sido determinado somente por experimentação. No entanto, geralmente a adição de sal eleva a eficiência da extração para compostos polares e/ou voláteis (Figura 6). No caso de analitos semi-voláteis e pouco voláteis a adição de sal pode diminuir a eficiência na extração, isso se os compostos apresentarem baixa solubilidade na amostra aquosa (Figura 7). Neste caso, os compostos são repelidos para a interface água/headspace e não podem interagir com a fibra imersa na amostra ou a solubilidade deles é ainda mais reduzida e há adsorção às paredes de vidro (PAWLISZYN, 1999 e GARCÍA-FALCÓN, 2004).

Figura 6- Comportamento de compostos voláteis frente à adição de sal em procedimento de extração por SPME.



Fonte: PAWLISZYN (2009).

Figura 7 - Comportamento de composto pouco volátil frente à adição de sal em procedimento de extração por SPME.



Fonte: Autoria própria (2013).

2.1.2.4 pH

Somente espécies na forma não dissociada de um composto com caráter ácido ou básico podem ser extraídas pelo recobrimento da fibra, de modo que o pH deve ser ajustado para analitos com características ácidas e básicas. O ajuste do pH de uma solução aquosa mudará K para espécies dissociadas de acordo com a Equação 16.

$$K = K_0 \frac{[H_3O^+]}{K_a + [H_3O^+]} \quad (16)$$

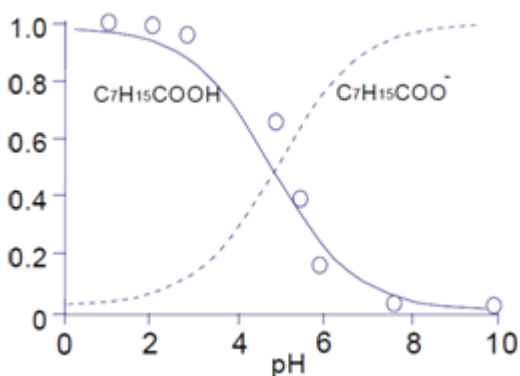
onde:

K_0 = constante de distribuição entre a amostra e a fibra considerando a forma não dissociada.

K_a = constante ácida do analito dissociado.

Compostos ácidos tem sua extração reduzida ao elevar o pH, pois sua a forma dissociada predomina. Por outro lado, ao decrescer o pH a forma neutra predomina melhorando a eficiência na extração (Figura 8).

Figura 8- O efeito do pH sobre a dissociação de compostos ácidos.



Fonte: PAWLISZYN (2009).

Já compostos básicos tem sua extração reduzida ao diminuir o pH, pois sua forma dissociada predomina. Assim quando se eleva o pH a forma neutra predomina melhorando a eficiência na extração (EMÍDIO *et al.*, 2010; SHIM e HEE BAEK, 2012). O ideal é manter o pH da amostra duas unidades abaixo do pK_a da substância para analito ácido e duas unidades acima para analito básico.

2.1.2.5 Aspectos cinéticos

Os aspectos apresentados a seguir consideram a extração direta dos analitos a partir de uma amostra aquosa homogênea em um recobrimento líquido de SPME.

Primeiramente a agitação da amostra é tratada como perfeita, a amostra aquosa se move muito rapidamente em relação à fibra e assim todos analitos têm acesso ao recobrimento da fibra. Imediatamente, após a imersão da fibra na amostra, há apenas uma fina camada sobre a superfície do recobrimento que contém o analito. Com o passar do tempo, as moléculas do analito difundem progressivamente para uma camada mais profunda do recobrimento até atingir o equilíbrio. Portanto, em condições perfeitas de agitação, a velocidade de sorção é determinada somente pela difusão do analito na fase extratora.

O tempo para atingir o equilíbrio é longo. Na prática, o tempo de equilíbrio é estabelecido, como a extração de 95% da quantidade de equilíbrio do analito, conforme a Equação 17.

$$t_e = t_{95\%} = \frac{(b - a)^2}{2D_f} \quad (17)$$

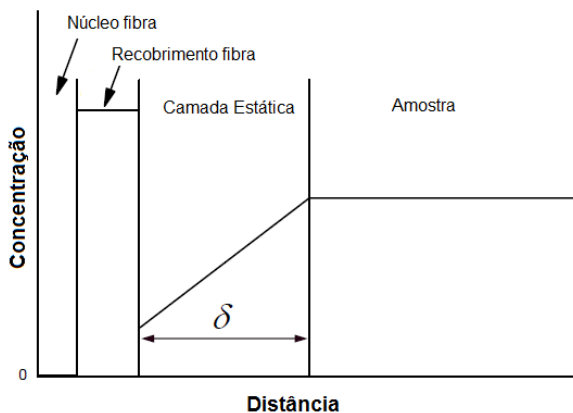
onde:

b - a = é a espessura do recobrimento.

D_f = coeficiente de difusão do analito no recobrimento.

Em um procedimento real de extração por DI-SPME, independente do nível de agitação, a superfície do fluido que fica em contato com a fibra está sempre estacionária, e à medida que aumenta a distância, o movimento do fluido aumenta gradualmente até que corresponda ao fluxo do restante da amostra. Essa camada caracterizada pela ausência de convecção (agitação) tem uma espessura definida e é nomeada como estática. A espessura da camada limite (δ) é determinada pela velocidade de convecção na amostra e pelo coeficiente de difusão do analito. Desta maneira, no mesmo processo de extração, a espessura da camada limite é diferente para analitos diferentes. δ é o ponto que o fluxo do analito a partir da camada limite na direção da fase extratora (controlado por difusão) é igual ao fluxo do analito a partir do volume de amostra na direção da camada limite (controlado por convecção) (Figura 9).

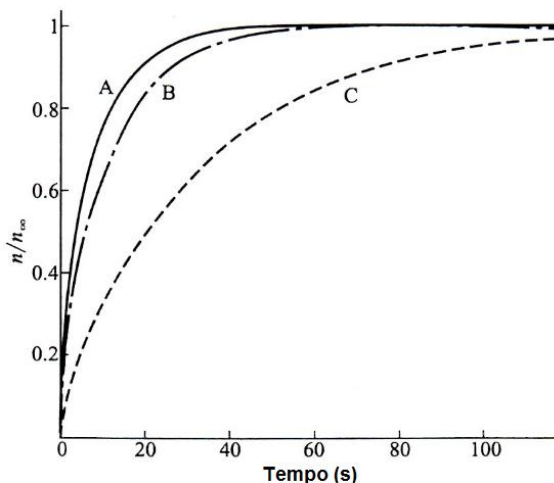
Figura 9- Configuração modelo para camada estática. Regiões e concentração versus perfil do raio, sempre que a camada estática determina a velocidade de extração.



Fonte: PAWLISZYN (2009).

A camada limite estática retarda o tempo de equilíbrio (Figura 10).

Figura 10- Efeito da agitação: (A) velocidade baixa de agitação e (B) velocidade alta de agitação sobre o tempo de extração de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos.



Fonte: PAWLISZYN (2009).

Como pode ser visto na Figura 10 uma fina camada estática não afeta a velocidade da extração significativamente. O tempo de equilíbrio para camada estática com 10 μm de espessura é aproximadamente 25 segundos (B), comparada aos 20 segundos para uma amostra perfeitamente agitada (A). No entanto, uma camada estática com 100 μm de espessura tem um tempo de equilíbrio de 95 segundos (C).

Portanto, surge uma nova Equação (18) para prever o tempo de equilíbrio.

$$t_e = t_{95\%} = 3 \frac{\delta K_{fs}(b-a)}{D_s} \quad (18)$$

onde:

D_s = coeficiente de difusão do analito na amostra.

Além da camada estática, um alto valor de K_{fs} para um analito também retarda o equilíbrio. Com relação à espessura do recobrimento ao comparar diferentes fibras aquela que tiver uma espessura maior apresentará um maior tempo de equilíbrio.

No modo HS de extração, os analitos necessitam ser transportados através da barreira de ar antes que alcancem o recobrimento. A quantidade de analito extraída em um recobrimento, em condições de equilíbrio, seja por HS ou DI, é idêntica; desde que, os volumes do frasco, amostra e fase gasosa sejam iguais. Isso porque a concentração de equilíbrio é independente se a localização da fibra no sistema é no HS ou na amostra. No entanto, a escolha por HS ou DI tem um impacto significativo sobre a cinética da extração.

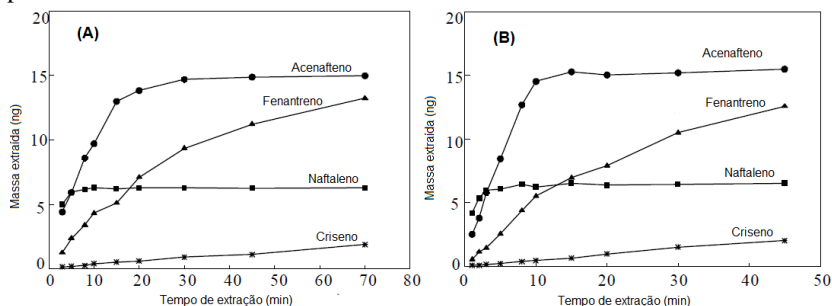
Na extração por HS a transferência de massa para a fibra é limitada pela taxa de transferência de massa da amostra para o HS. Portanto, analitos voláteis são extraídos mais rapidamente do que os semi-voláteis, visto que eles estão em alta concentração no HS, o que contribui para o rápido transporte de massa através do HS. A temperatura tem um efeito significativo sobre a cinética do processo devido à pressão de vapor do analito.

Os tempos de equilíbrio para voláteis são menores no HS-SPME do que em DI-SPME, em condições de agitação similares. Esse efeito resulta de dois fatores: uma porção considerável do analito está no HS antes da extração, e os coeficientes de difusão são geralmente quatro

ordens de magnitude maior do que em meio líquido. Por outro lado, concentrações de semi-voláteis na fase gasosa à temperatura ambiente são normalmente pequenas e a velocidade de transferência de massa é lenta, resultando em tempos de extração longos. Nesse caso, os tempos de extração podem ser melhorados pelo uso de eficiente agitação ou elevação da temperatura de extração.

Como pode ser observado na Figura 11, se for aplicada uma velocidade de agitação maior, diminui o tempo de extração no HS para compostos menos voláteis.

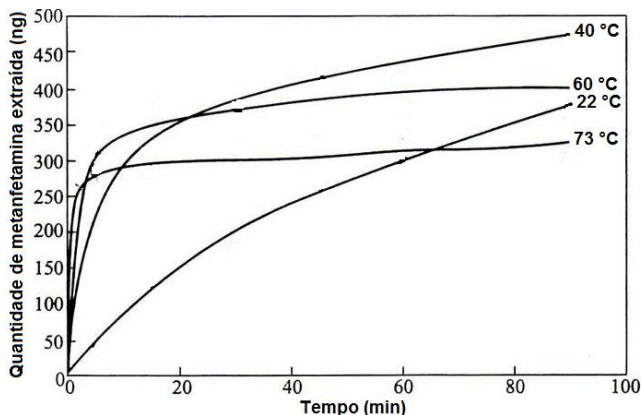
Figura 11- Efeito da agitação: (A) velocidade baixa de agitação e (B) velocidade alta de agitação sobre o tempo de extração de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos.



Fonte: PAWLISZYN (2009).

A elevação da temperatura também diminui o tempo de equilíbrio, a temperatura maior testada (73 °C) no exemplo, obteve um tempo de equilíbrio de 5 min e uma quantidade muito pequena foi extraída (Figura 12). No entanto, os dados mostrados sugerem que novos testes poderiam ser feitos numa faixa de 40 a 60 °C, por exemplo, e provavelmente uma condição em que se tenha melhor sensibilidade e um tempo de extração aceitável pode ser determinada.

Figura 12- Efeito do aumento da temperatura sobre o perfil do tempo de extração para a metanfetamina.



Fonte: PAWLISZYN (2009).

Altas temperaturas baixam os K_{fs} , pois decresce a quantidade extraída no equilíbrio, mas ainda assim limites de detecção aceitáveis podem ser encontrados.

2.1.2.6 Dessorção

Após a extração, a fibra de SPME é transferida para o injetor do equipamento. Durante esta etapa os analitos são desorvidos da fibra, sendo este o processo inverso da extração. Em GC a desorção ocorre por temperatura com auxílio do fluxo do gás de arraste que carrega os compostos para a coluna. A temperatura de desorção deve ser um compromisso entre a permitida pela fibra e a volatilidade dos analitos (VALENTE e AUGUSTO, 2000).

Em GC é utilizado um insersor (*liner*) especial para SPME no injetor. O insersor empregado é mais estreito (0,8 mm d.i) que o insersor *split/splitless* para injeções de líquidos ou gases. Com um insersor mais estreito a velocidade do fluxo aumenta auxiliando na desorção dos compostos. O tempo em que a fibra fica exposta no insersor, tempo de desorção, também é importante. Normalmente esse tempo varia de 5 a 10 min, mas tempos maiores podem ser estipulados.

Através da utilização adequada dos parâmetros de desorção é possível reduzir ou evitar o efeito memória na fibra de SPME dos

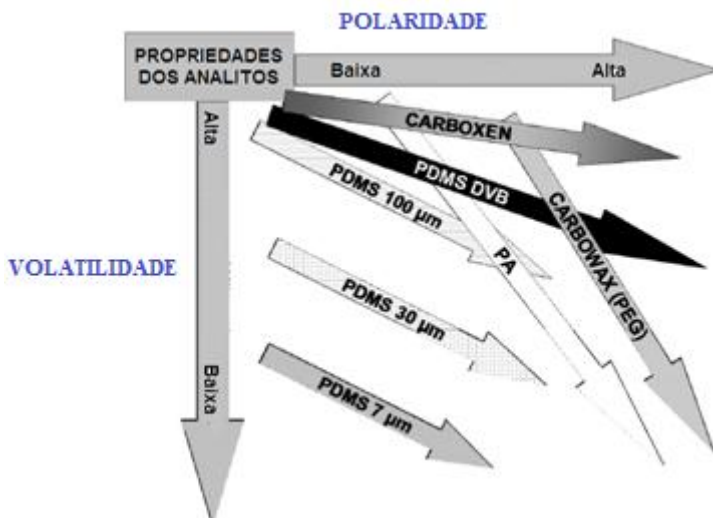
analitos e outros compostos da matriz. Alguns sorventes, devido às suas características apresentam maior possibilidade de efeito memória.

2.1.2.7 Fase extratora

O comprimento da fibra revestida de SPME é normalmente 1 cm, mas existem fibras com 2 cm de comprimento. Há três tipos de suporte para o recobrimento/fase extratora: haste de sílica fundida, haste de *Stableflex* e haste de metal. A haste de sílica fundida foi o primeiro suporte utilizado, a desvantagem desse suporte é a sua fragilidade, pode ser facilmente quebrado. Já a haste de *Stableflex* foi introduzida em 1998, ela consiste de 80 µm de uma haste de sílica fundida recoberta com 20 µm de um polímero, semelhante a plástico, termicamente estável (até 320 °C). Esse polímero promove uma barreira protetora que reduz o risco de quebra da fibra. Somente recobrimentos do tipo adsorventes são aplicados nesse suporte. Outro suporte é a haste de metal, constituída de metais não ferrosos, com propriedades de memória de forma (capacidade de retornar a um determinado formato após deformações). Devido à fragilidade das hastes de sílica fundida e limitações da estabilidade térmica das hastes de *Stableflex*, hastes metálicas surgem como opção sendo duráveis, termicamente estáveis, e altamente inertes.

A performance da extração por SPME é principalmente dependente da escolha da fibra com recobrimento apropriado. O tipo de fibra escolhido depende do composto a ser extraído. A polaridade e a volatilidade são as principais características do analito para a escolha da fase extratora em SPME (Figura 13) (BALASUBRAMANIAN e PANIGRAHI, 2011).

Figura 13- Guia para seleção do recobrimento.



Fonte: PAWLISZYN (2009).

A SPME é capaz de extrair uma ampla gama de compostos, desde voláteis a não voláteis e apolares a polares. Certo número de recobrimentos de fibras que oferecem diferentes solubilidades e porosidades para os analitos estão disponíveis comercialmente (Tabela 1). Além do que, várias pesquisas têm desenvolvido novos sorventes para SPME.

Tabela 1- Tipos de recobrimento das fibras de SPME disponíveis comercialmente.

Tipo de recobrimento	Mecanismo de extração	Polaridade
7µm Poldimetilsiloxano (PDMS)	Absorção	Apolar
30 µm PDMS	Absorção	Apolar
100 µm PDMS	Absorção	Apolar
85 µm Poliacrilato (PA)	Absorção	Polar
60 µm PEG (Polietilenoglicol) (Carbowax)	Absorção	Polar
15 µm Carbowax Z-PDMS	Adsorção	Bipolar
55 µm/30 µm DVB/Carboxen-PDMS	Adsorção	Bipolar
65 µm Poldimetilsiloxano-divinilbenzeno PDMS-DVB	Adsorção	Bipolar
85 µm Carboxen-PDMS	Adsorção	Bipolar

Fonte: PAWLISZYN (2009).

O êxito na escolha da fibra de SPME é determinado através das propriedades físico-químicas e pela espessura do recobrimento. Embora, os recobrimentos sejam classificados com relação à polaridade, vale salientar que isto fornece a informação para quais analitos essas fases extratoras serão mais seletivas. O PDMS, por exemplo, considerada apolar, pode extrair compostos apolares e polares; assim como o PA que é moderadamente polar pode extrair compostos polares e apolares. Isso ocorre porque em qualquer processo de SPME, mesmo que o mecanismo predominante seja a absorção, o início da extração se dá por adsorção.

Os recobrimentos podem ser classificados em dois tipos: polímero homogêneo puro (como PDMS e PA) e partículas porosas embutidas em uma fase polimérica (como PDMS/DVB e DVB/Car/PDMS). Em ambos os casos, a extração com esses polímeros se inicia por adsorção dos analitos na interface fase extratora-amostra. Em seguida, os analitos se difundem em uma maior parte na fase

extratora. Se os coeficientes de difusão dos analitos são altos na fase extratora, então há partição dos analitos entre as duas fases, e a extração ocorre por absorção. Por outro lado, se o coeficiente de difusão é baixo o analito permanece na interface, resultando em adsorção (LORD e PAWLISZYN, 2000).

Outro fator importante é a espessura do filme da fase extratora, que determina a capacidade de extração do analito pela fibra. A espessura do recobrimento determina o tempo de extração de equilíbrio, recobrimentos espessos têm tempos de equilíbrios maiores do que recobrimentos finos. Analitos voláteis requerem recobrimentos mais espessos enquanto que para analitos com alta massa molar recobrimentos mais finos são preferidos. O volume da espessura também é importante para determinar K_{fs} . Os volumes das fases extratoras comerciais variam de aproximadamente 0,03 a 0,62 μL , considerando fibras com 1 cm de comprimento.

Com relação à produção das fibras, há vários métodos para deposição dos recobrimentos sobre as fibras: técnica de imersão, eletrodeposição, fibras ocas/fita adesiva, adesão do recobrimento, polímeros condutores e recobrimentos por sol-gel.

A técnica de imersão consiste na colocação do suporte em uma solução concentrada do material a ser depositado em solvente orgânico por um curto período de tempo. Após a remoção da fibra da solução, o solvente é evaporado pela secagem e o material depositado pode ser reticulado. Uma extensão da técnica de imersão é a eletrodeposição que pode ser usada para depositar recobrimentos seletivos sobre a superfície das hastes.

A opção mais fácil de preparo são as fibras ocas/fita adesiva (exemplo membrana de PDMS). O preparo consiste da dilatação da membrana após ser colocada em um solvente volátil. Esse tipo de recobrimento é adesivo e, portanto, facilmente imobilizado sobre um fio de aço inoxidável.

A principal ideia do uso da adesão de recobrimentos é a imobilização de uma fina camada de partículas de sorventes sobre uma haste metálica utilizando adesivo apropriado. As principais vantagens são: (i) flexibilidade na escolha da cola, (ii) ampla disponibilidade de sorventes comerciais de modo que possibilitam fazer o recobrimento sob medida para aplicações específicas e (iii) baixo custo.

Os polímeros condutores são materiais versáteis nos quais o reconhecimento analito/molecular pode ser encontrado em diferentes

formas (i) a incorporação de contra-íons que introduzem interações seletivas, (ii) o uso de multifuncionalidade própria e rara (hidrofóbica, interações ácido-base, grupos funcionais polares, troca iônica, etc.), (iii) a introdução de grupos funcionais para monômeros, (iv) a co-deposição de metais ou outros monômeros no interior do polímero e (v) aplicação de potenciais eletroquímicos apropriados. Os polímeros condutores mais utilizados são polipirrol, politiofeno e polianilina.

As principais vantagens da tecnologia sol-gel são o baixo custo e a forte adesão do recobrimento ao substrato que resulta em melhorias na estabilidade química e térmica. As etapas da tecnologia sol-gel incluem (i) pré-tratamento da superfície do substrato, (ii) preparo da solução sol-gel, (iii) recobrimento do substrato com solução sol-gel empregando método de imersão.

As fibras de SPME são reutilizáveis, mas para isso ocorrer alguns cuidados devem ser tomados (Tabela 2). As fibras comerciais possuem um tempo de vida útil em torno de 50 a 100 extrações.

Tabela 2- Faixas de temperatura e de pH recomendadas para as fibras comerciais.

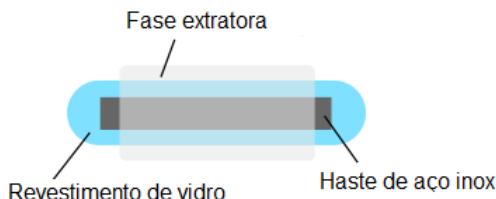
Tipo de Recobrimento	Temperatura máxima	Faixa de temperatura de operação recomendada	Faixa de pH recomendada
7 µm PDMS	320 °C	200 - 320 °C	2 - 11
30 µm PDMS	300 °C	200 - 300 °C	2 - 11
100 µm PDMS	300 °C	200 - 300 °C	2 - 10
85 µm PA	320 °C	220 - 320 °C	2 - 11
60 µm PEG	250 °C	200 - 240 °C	2 - 9
15 µm Carboxen- Z-PDMS	340 °C	200 - 340 °C	2 - 11
55 µm/30 µm DVB/Carboxen- PDMS	270 °C	230 - 270 °C	2 - 11
65 µm PDMS- DVB	270 °C	200 - 270 °C	2 - 11
85 µm Carboxen- PDMS	320 °C	250 - 320 °C	2 - 11

Fonte: PAWLISZYN (2009).

2.1.2.2 SBSE e BAµE

Em 1999, foi desenvolvida a SBSE (Extração Sortiva em Barra de Agitação, *do inglês Stir Bar Sorptive Extraction*) (BALTUSSEN *et al.*, 1999). SBSE é outra técnica fundamentada na extração por sorção como a SPME e é baseada nos mesmos princípios desta. Na SBSE o sorvente é revestido sobre uma barra magnética de agitação, portanto integra a fase extratora e o elemento de agitação num mesmo dispositivo (Figura 14) (LUCENA, 2012).

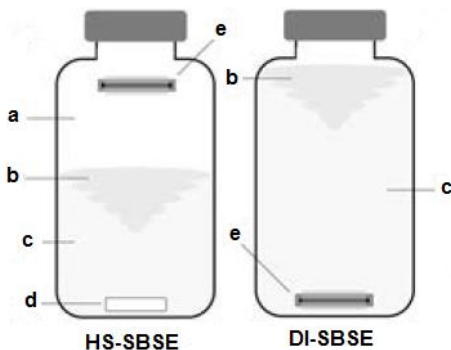
Figura 14- Barra de SBSE comercialmente conhecida como Twister.



Fonte: NOGUEIRA (2012).

Assim como na SPME, os modos de extração HS e DI podem ser empregados na SBSE (Figura 15).

Figura 15- Exemplificação dos modos de extração em SBSE: (a) HS, (b) vortex, (c) amostra, (d) barra de agitação magnética de teflon e (e) twister.

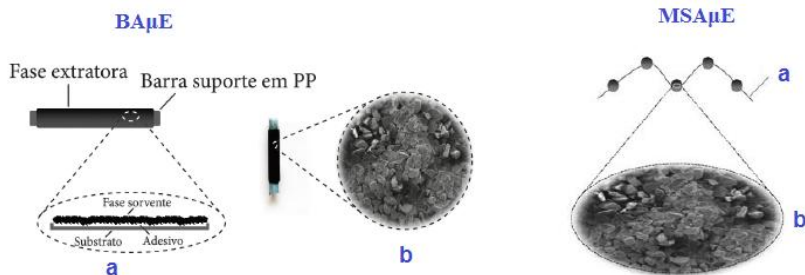


Fonte: NOGUEIRA (2012).

A principal diferença entre a SPME e a SBSE é o grande volume de fase extratora usado na SBSE onde a quantidade de fase extratora é de 50 a 250 vezes maior do que na SPME (BALTHUSSEN *et al.*, 2002). Assim como, o tempo de equilíbrio aumenta, devido à difusão mais lenta para um volume maior de revestimento. Por isso, os tempos de extração descritos na literatura para SBSE são geralmente mais longos do que para SPME (JELE N *et al.*, 2012).

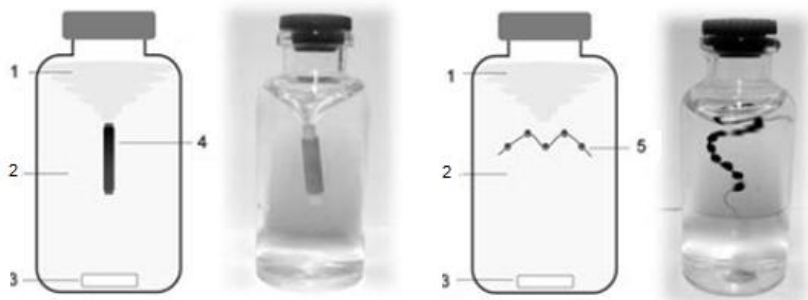
A SBSE clássica é principalmente focada na extração de analitos não polares ou moderadamente polares, esse aspecto é consequência da fase extratora não polar empregada (polidimetilsiloxano - PDMS). Por isso, para solucionar a limitação da SBSE (PDMS) na extração de compostos com características polares e de polaridade intermediária têm sido desenvolvidas pesquisas que propõem procedimentos de derivatização, modificações no PDMS e de novos revestimentos para SBSE. Também a introdução de técnicas alternativas, como as de A μ E (Microextração adsortiva, *do inglês adsorptive microextraction*), vem sendo propostas (LUCENA, 2012; NOGUEIRA *et al.*, 2010). As técnicas de A μ E empregam como sorventes materiais sólidos que são conhecidos por adsorver facilmente moléculas orgânicas mais polares, pois estes apresentam textura porosa e áreas superficiais elevadas. Vários materiais sólidos disponíveis comercialmente como carvões ativados, alumina, pirrolidona modificada e outros são conhecidos por possuírem propriedades de sorções fortes. Alguns materiais como o carvão ativado produzido a partir da cortiça podem ser facilmente preparados e caracterizados *in-house* e, além disso, este carvão apresentou bons resultados quando comparado a outros disponíveis comercialmente (NOGUEIRA, 2012). As técnicas de A μ E foram propostas em duas configurações geométricas: a de multiesferas e a de barras cilíndricas. Desta maneira, de acordo com o formato do dispositivo usado para a extração se tem duas novas técnicas: BA μ E e MSA μ E (Microextração Adsortiva em Multiesferas, *do inglês Multi-spheres Adsorptive Microextraction*) (Figuras 16 e 17) (NOGUEIRA, 2012). Na configuração em barra o material sorvente é fixado ao suporte cilíndrico de polipropileno através de filme adesivo, enquanto que na configuração de multiesferas esferas de poliestireno são cobertas com sorvente e na sequência é realizada fixação através de tratamento térmico (NOGUEIRA, 2012). A quantidade de material sorvente suportado na BA μ E é limitada pela superfície do filme adesivo (no máximo 5 mg de sorvente), enquanto que para MSA μ E o número de esferas pode ser selecionado de acordo com a concentração em que os analitos serão avaliados.

Figura 16- Representação esquemática: (a) imagem e (b) micrografia obtida por microscopia eletrônica por varredura dos dispositivos analíticos usados nas técnicas de BA μ E e MSA μ E.



Fonte: NOGUEIRA (2012).

Figura 17- Representação esquemática e imagens exemplificando os procedimentos de extração por BA μ E e MSA μ E. Legenda: (1) vortex, (2) amostra, (3) barra magnética de agitação, (4) dispositivo de BA μ E e (5) dispositivo de MSA μ E.



Fonte: NOGUEIRA (2012).

Como pode ser observado na Figura 17, o processo de extração opera através da tecnologia de flutuação uma vez que os suportes dos dispositivos de BA μ E e de MSA μ E apresentam baixa densidade. Isso representa uma grande vantagem, pois é evitado o contato direto dos dispositivos com as paredes dos frascos e assim é ampliado o tempo de vida médio. Além disso, os dispositivos de BA μ E e de MSA μ E são facilmente preparados independentemente do recobrimento envolvido. A grande vantagem destas técnicas com relação às outras técnicas de extração sortivas é a possibilidade de escolher a fase extratora mais

específica para cada analito particular ou para cada classe de compostos. Como já mencionado anteriormente ambas as técnicas, BA μ E e MSA μ E, abrangem compostos mediamente polares à polares ($\log K_{OW} < 3,5$). Por isso, alguns destes analitos apresentam propriedades termolábeis e a dessorção líquida seguida por análise em HPLC (Cromatografia Líquida de Alta Eficiência, *do inglês High-Performance Liquid Chromatography*) é o procedimento mais indicado após a extração com essas técnicas (NOGUEIRA, 2012).

A BA μ E, embora seja uma técnica recente tem se destacado, sendo aplicada na extração de diferentes compostos em diversas matrizes, como pode ser visto na Tabela 3.

Tabela 3- Trabalhos que empregam BA μ E descritos na literatura.

Analitos	Matriz	Referência
Fármacos, hormônios e subprodutos da desinfecção (Acetaminofeno, cafeína, d-(-)-norgestrel, estriol, progesterona, estrona, 17 β -estradiol, trimetoprim, sulfametoxazol, sulfatiazol, sulfadimetoxina, enrofloxacina, dietilestilbestrol, 19-noretisterona, simazina, atrazina, morfina, codeína, propanal, trans-2-hexenal, formaldeído, acetaldeído e butanona)	Águas de superfície e urina humana	(NENG e NOGUEIRA, 2010)
Subprodutos da Desinfecção/ Carbonílicos de cadeia curta (Formaldeído, acetaldeído e butanona)	Água potável	(NENG e NOGUEIRA, 2010)
Ácido clofíbrico e ibuprofeno	Urina humana e águas superficiais, subterrâneas, estuarinas, do mar e residuais	(NENG <i>et al.</i> , 2011a)

Analitos	Matriz	Referência
Herbicidas triazínicos (atrazina, simazina e terbutilazina)	Água	(NENG <i>et al.</i> , 2011b)
Morfina e codeína	Urina humana	(GONÇALVES <i>et al.</i> , 2012)
Caféina, gemfibrozil, triclosan, cloridrato de propranolol, carbamazepina e diazepam	Águas superficiais, subterrâneas, estuarinas, do mar e residuais	(NENG e NOGUEIRA, 2012)
Fungicidas (Azoxistrobina, difenoconazol, metalaxil-M, miclobutanil, penconazol, tebuconazol, flusilazol, ciprodinil, procimidone, benalaxil)	Águas potável e subterrânea e vinhos tinto e branco	(ALMEIDA e NOGUEIRA, 2012)
Filtros UV (Ultravioleta, <i>do inglês ultraviolet</i>) (benzofenonas)	Águas de rios e residuais, protetores solares e urina humana	(ALMEIDA <i>et al.</i> , 2013)
Inseticidas (N,N'-Dietil-3-metilbenzamida/DEET, Cis-permetrina e trans-permetrina)	Águas potável, de rio, superficiais, estuariana e de piscina	(ALMEIDA <i>et al.</i> , 2014)
Conservantes (metil parabeno, etil parabeno, propil parabeno e butil parabeno)	Águas potável, subterrânea, estuarianas, residuais e de piscina, bem como produtos cosméticos comerciais e urina	(ALMEIDA e NOGUEIRA, 2014)

Analitos	Matriz	Referência
Fenóis (bisfenol-A; alquilfenol e nitrofenol)	Água superficial	(NENG e NOGUEIRA, 2014)
Epitestosterona e testosterona	Urina	(AHMAD <i>et al.</i> , 2014)
Estriol, 17 β -estradiol, 17 α -estradiol, 19- nortestoterona, 17 α -etinilestradiol, estrona, progesterona, norgestrel e mestranol	Águas subterrânea, estuarianas, do mar, residuais e urina	(ALMEIDA e NOGUEIRA, 2015)

Fonte: Acervo pessoal (2015).

Embora a técnica de BA μ E seja um pouco diferente da técnica de SBSE, os parâmetros experimentais otimizados são muito semelhantes. Parâmetros como escolha da fase extratora, tempo de equilíbrio, velocidade de agitação, força iônica, polaridade e pH da amostra são avaliados por estratégias univariadas ou multivariadas. Ao contrário da SPME, o efeito da temperatura em SBSE e BA μ E não é usualmente avaliado e as extrações são conduzidas à temperatura ambiente. A temperatura tem dois efeitos opostos na SBSE, o equilíbrio é encontrado mais rapidamente à temperaturas altas, enquanto que a solubilidade dos analitos em amostra aquosa aumenta com a elevação da temperatura e portanto é reduzida a quantidade de analito extraída. O uso de temperaturas altas fica dependente do objetivo do estudo, para uma sensibilidade máxima a temperatura ambiente é indicada, mas para um rendimento máximo com mínimo tempo de extração temperaturas maiores são indicadas (CAMINO-SÁNCHEZ *et al.*, 2014). Ao se tratar da BA μ E 40 °C é a temperatura máxima a ser empregada, pois acima disso foi observado que é iniciada a desagregação do filme adesivo do suporte de polipropileno (NENG, N. R. *et al.*, 2010).

A Equação (19) descreve a eficiência de extração para SBSE, quando PDMS é a fase extratora. Nesta é correlacionado o coeficiente de partição octanol/água ($K_{o/w}$) e a distribuição entre as fases (β).

$$\frac{m_{SBSE}}{m_0} = \frac{K_{O/W} / \beta}{1 + K_{O/W} / \beta} \quad (19)$$

sendo:

$$\beta = \frac{\text{Volume de amostra}}{\text{Volume de fase extratora}} \quad (20)$$

onde:

m_{SBSE} = massa de analito no sorvente

m_0 = massa de analito na solução

Caso a fase extratora não seja PDMS a constante $K_{o/w}$ não pode ser aplicada e devem ser usadas outras constantes de partição. Além disso, a Equação (19) é válida somente para quando é encontrado o equilíbrio. Na SBSE o tempo para alcançar o equilíbrio é superior quando comparado a SPME, devido a um maior volume de fase extratora (CAMINO-SÁNCHEZ *et al.*, 2014). Um estudo na literatura sobre SBSE (PDMS) trata da extração de uma variedade de classes de compostos e relata que aqueles mais polares e com massa molar maior apresentaram tempos de equilíbrio maiores. Ou seja, aqueles menos semelhantes à fase extratora e os com menor coeficiente de difusão devido a sua massa têm a extração mais prolongada (CAMINO-SÁNCHEZ *et al.*, 2012). Ainda não há descrições semelhantes a essa para a técnica de BA μ E, no entanto fundamentos como tempos de equilíbrio longos são os mesmos da SBSE. Além disso, analitos semelhantes a fases extradoras e com maior difusão são extraídos em menores tempos de equilíbrio.

Extrações nas condições de equilíbrio não são sempre possíveis e condições compromisso devem ser escolhidas. No entanto, às vezes condições de pré-equilíbrio comprometem a reprodutibilidade e nesse caso o uso de padrão interno torna-se importante.

Na BA μ E a velocidade de agitação é controlada tanto a fim de acelerar o processo de difusão dos analitos como para garantir a estabilidade necessária para a flutuação do dispositivo de microextração. Velocidades de agitação elevadas não são indicadas para essa técnica, visto que pode ocorrer perda de fase extratora devido a atritos com as paredes do frasco de extração (NOGUEIRA, 2013).

A mudança de polaridade da amostra através da adição de metanol e acetonitrila também é igualmente avaliada, sendo o metanol o mais usado. O uso de modificadores orgânicos aumenta a solubilidade

dos compostos em fase aquosa. A adição de metanol evita a adsorção de compostos como hidrocarbonetos policíclicos aromáticos, bifenilas policloradas e outros sobre as paredes dos frascos de extração, esse é o conhecido *wall-effect* (CAMINO-SÁNCHEZ *et al.*, 2014; PIETRO *et al.*, 2010).

A alteração da força iônica da matriz favorece a eficiência de extração para analitos polares ($\log K_{OW} < 3$), pois o chamado *salting-out effect* é baseado no decréscimo da solubilidade dos compostos favorecendo sua migração para a fase extratora (ALMEIDA e NOGUEIRA, 2014). No entanto, para analitos apolares o aumento da força iônica pode causar uma redução na extração e pode ser explicado por várias hipóteses, a mais comum é de que o sal promove um "*oil effect*". Este efeito trata do deslocamento dos compostos para a camada superficial da matriz aquosa, o que minimiza a interação o sorvente (PIETRO *et al.*, 2010).

O pH é muitas vezes uma variável crítica tanto para os analitos como para as superfícies dos sorventes que podem ter características ácidas ou básicas (NOGUEIRA, 2012).

Na técnica de BA μ E é empregada a dessorção líquida após o procedimento de extração. A otimização de parâmetros como solventes e tempos de dessorção são igualmente importantes para o uso com êxito da técnica.

2.1.3 Uso de biossorventes em SPME e BA μ E

Existem muitos materiais encontrados no ambiente formados por macromoléculas que contêm vários grupos funcionais que são hábeis para interagir com compostos através de diferentes fenômenos como sorção, complexação e troca iônica. Os materiais com essas características são conhecidos como biossorventes (DEMIRBAS, 2008).

O uso desses biossorventes tem sido explorado principalmente para determinação de metais em matrizes biológicas e ambientais. Alguns trabalhos utilizaram sementes de *Moringa Oleifera* em sistema de SPE *on-line* com FAAS (Espectrometria de Absorção Atômica em Chama, do inglês *Flame Atomic Absorption Spectrometry*) para determinação de cádmio e zinco em álcool combustível e determinação de prata em água (ALVES *et al.*, 2010; ALVES *et al.*, 2012; ARAÚJO *et al.*, 2010). Em outros dois trabalhos, cascas de *Moringa oleifera* e vermicomposto foram utilizados em sistema de SPE *on-line* com FAAS

para determinação de cromo em água e cádmio em álcool combustível (ALVES e COELHO, 2012; BIANCHIN *et al.*, 2009).

Poucos estudos utilizam biossorvente para extração de compostos orgânicos. Para estes compostos a maioria dos trabalhos enfoca o uso de biossorventes para remoção de poluentes da água. Como dito anteriormente o objetivo deste estudo é o uso do biossorvente cortiça como fase extratora para SPME e BAμE. Existem poucos trabalhos na literatura que propõe biossorventes ou seus derivados como fase extratora para analitos orgânicos. Há dois estudos que empregaram carvão ativado produzido a partir da cortiça em técnicas de microextração adsorptivas para análise de compostos orgânicos polares. O primeiro analisou agrotóxicos, drogas de abuso e produtos farmacêuticos e o segundo analisou ácido clofbrico e ibuprofeno ambos em amostras de água e de urina ; (NENG *et al.*, 2010; NENG *et al.* 2011). Para SPME há um trabalho que propôs o uso de carvão de bambu modificado com nanofolhas de Fe_3O_4 para a extração de difenil éteres polibromados de amostras de água (ZHAO *et al.*, 2013). Outros relatos com biossorventes se referem a SPE, os quais são o uso do carvão de bambu para a extração de ésteres de ftalatos de água e o uso de fibras naturais de algodão para extração de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (ZHAO *et al.*, 2008; WANG *et al.*, 2014).

2.1.3.1 Cortiça

A cortiça é a casca do sobreiro (*Quercus suber L*) e é uma matéria-prima natural, renovável e biodegradável. É um material heterogêneo principalmente composto de biopolímeros hidrofóbicos suberina (40%) e lignina (24%); polissacarídeos (20%) (celulose e hemicelulose) os quais tem caráter hidrofílico; ceras e outros extrativos (15%) (OLIVELLA *et al.*, 2011; NETO *et al.*, 1995)

Como na SPME se faz necessário o uso de temperaturas relativamente altas na dessorção. É importante salientar que a cortiça utilizada terá sua estrutura previamente modificada de acordo com a volatilidade dos analitos. Análises químicas indicam que mais de 90% dos polissacarídeos são degradados a 250 °C e desaparecem completamente em temperaturas altas (PEREIRA, 1992). A 200 °C a suberina é decomposta parcialmente e as ceras e os outros extrativos são degradados. A decomposição da lignina inicia entre 250 e 300 °C (NETO *et al.*, 1995)

O potencial de sorção da cortiça na remoção de alguns poluentes (hidrocarbonetos policíclicos aromáticos, bifentrina, alfa-cipermetrina e acetaminofeno) em meios aquosos tem sido avaliado (OLIVELLA *et al.*, 2011; DOMINGUES *et al.*, 2005; DOMINGUES *et al.*, 2007 e VILLAESCUSA *et al.*, 2011; OLIVELLA *et al.*, 2015). Tiras de cortiça com tamanho de partícula de 0,25 a 0,42 mm foram empregadas para remoção de treze PAHs de amostras de águas. Os experimentos mostraram que a sorção ocorreu em curto período, pois em apenas 2 min mais de 80% dos PAHs foram removidos e em 20 min a remoção excedeu aos 96%. Em comparação, com outros materiais a quantidade de cortiça necessária para reduzir a poluição de 1 L de água com 50 $\mu\text{g L}^{-1}$ de cada PAH para 0,1 $\mu\text{g L}^{-1}$ de cada PAH foi de 7 a 15 vezes menor que a quantidade de leonardita, 3 a 5 vezes menor que a quantidade de fibras de madeira de álamo e 2 a 4 vezes maior que a quantidade de carvão ativado. Os resultados obtidos nesta pesquisa indicaram que os subprodutos da produção de rolas de cortiça poderiam ser usados de forma eficaz e econômica como biossorventes para a remoção de PAHs de águas poluídas (OLIVELLA *et al.*, 2011). Um estudo relatou a remoção de bifentrina (um piretróide) a partir de soluções aquosas com grânulos de cortiça. Os grânulos de cortiça com dimensão de 1 a 2 mm mostraram uma capacidade máxima de sorção de 260 $\mu\text{g g}^{-1}$, a qual foi semelhante a capacidade de 294 $\mu\text{g g}^{-1}$ obtida com o carvão ativado. Os resultados obtidos neste estudo indicaram que os resíduos de cortiça podem ser utilizados como um sorvente natural barato para remoção de bifentrina de águas residuárias, ou de outros compostos semelhantes a este (DOMINGUES *et al.*, 2005). A sorção da alfa-cipermetrina sobre grânulos de cortiça e carvão ativado foi estudada em soluções aquosas. A média da área de superfície do carvão ativado foi maior que àquela apresentada pelas partículas de cortiça, e para concentração de alfa-cipermetrina avaliada o carvão ativado foi o melhor sorvente. No entanto, os parâmetros de adsorção para as concentrações no equilíbrio obtidos através dos modelos de Langmuir e Freundlich mostraram que os grânulos de cortiça (1 a 2 mm) têm um máximo de quantidade adsorvida de alfa-cipermetrina (303 $\mu\text{g g}^{-1}$), seguido pelo carvão ativado (186 $\mu\text{g g}^{-1}$) e pelos grânulos de cortiça com 3 a 4 mm (136 $\mu\text{g g}^{-1}$). Dessa forma, os resultados dos parâmetros de adsorção mostraram que os grânulos de cortiça podem ser uma alternativa boa e barata para remoção de alfa-cipermetrina de água (DOMINGUES *et al.*, 2007). Os resíduos como talo de uva, casca de

yohimbe e casca do sobreiro (cortiça) foram avaliados para remoção de acetoaminofeno de água. Neste trabalho, a cortiça apresentou a segunda melhor capacidade de sorção (VILLAESCUSA *et al.*, 2011). O estudo abordou a função dos componentes químicos da cortiça na sorção de alguns agrotóxicos. Nesta pesquisa, foram avaliadas a capacidade de sorção da cortiça bruta e frações extraídas da cortiça como: cortiça livre de extrativos alifáticos, cortiça livre de extrativos alifáticos e fenólicos e cortiça livre de extrativos alifáticos, fenólicos e de suberina. Os compostos avaliados foram oito agrotóxicos três iônicos (propazina, ácido 2,4-diclorofenoxiacético ou 2,4-D e alaclor) e cinco não iônicos (clorpirifós, isoproturom, metamitrom, metomil, oxamil) com log Kow na faixa de -0,47 a 4,92. O preparo de diferentes frações da cortiça sem alguns de seus constituintes foi realizado por extração sequencial com o aumento da polaridade dos solventes em aparelho de *Soxhlet*. Após os diferentes sorventes serem colocados em contato com os agrotóxicos em solução aquosa por 56 h, estas soluções foram filtradas e os sorventes foram secos para posterior análise por Infravermelho. Os resultados mostraram um aumento na sorção de todos agrotóxicos após a remoção dos extrativos alifáticos da cortiça. Esse aumento variou de 3% para propazina a 31% para alaclor, indicando que os extrativos alifáticos localizados na parede secundária dificultam as interações entre a cortiça e os agrotóxicos. Por outro lado, a remoção dos extratos fenólicos levou a um decréscimo na sorção dos agrotóxicos de 1% para propazina a 33% para alaclor. Isso pode ser explicado pelo fato de que a remoção dos extrativos fenólicos os quais contêm uma ampla variedade de compostos aromáticos resulta na redução das interações p-p. Já o efeito da remoção da suberina resultou em um aumento da sorção do clorpirifós e do metamitrom e um decréscimo para 2,4D e alaclor. A capacidade de sorção da cortiça sem a suberina não foi afetada para a propazina e para o isoproturom. Em geral, a cortiça bruta apresentou melhores resultados de sorção para os agrotóxicos clorpirifós e alaclor, seguido por propazina, isoproturon e 2,4 D. Os agrotóxicos hidrofílicos metamitrom, metomil e oxamil apresentaram baixa sorção sobre a superfície da cortiça (<1%). Apesar, do metamitrom ter caráter aromático é fracamente sorvido pela cortiça. Isso indica que o caráter hidrofóbico prevalece sobre o caráter aromático no que se refere a afinidade para interação com a cortiça. De acordo, com os resultados de sorção obtidos algumas conclusões puderam ser estabelecidas: a cortiça é adequada para sorver agrotóxicos hidrofóbicos com log Kow > 4 (clorpirifós) e

não adequada para reter agrotóxicos hidrofílicos como $\log K_{ow} < 2$ (metomil, oxamil e metamitrom). Com relação, aos agrotóxicos moderadamente hidrofóbicos, 2,4 D ($\log K_{ow} = 2,81$) e alaclor ($\log K_{ow} = 2,80$) as porcentagens de extração foram de 30% e 58%, respectivamente. Os espectros de infravermelho da cortiça antes e após a sorção dos agrotóxicos com caráter aromático, clorpirifos e alaclor, mostraram que os grupos aromáticos da lignina são os principais responsáveis pela sorção destes compostos. Essas interações p-p foram reforçadas por ligações de hidrogênio que colaboraram para a sorção dos agrotóxicos. Os resultados apresentados no estudo permitiram prever as interações envolvidas no processo de sorção além de colaborar para prever a afinidade de sorção da cortiça para outros poluentes orgânicos (OLIVELLA *et al.*, 2015).

2.2 ANALITOS ESTUDADOS

Neste trabalho foram desenvolvidos métodos para a determinação de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (Figura18); agrotóxicos organoclorados (Figura19); parabenos, benzofenona e triclocarban (Figura 20) em amostras de água. Na determinação destes compostos é requerida a etapa de preparo de amostras antes da análise (YANG *et al.*, 2013; MERIB *et al.*, 2013). Desta forma, foram desenvolvidos métodos para os compostos citados anteriormente; e as técnicas de preparo de amostras empregadas foram SPME e BA μ E.

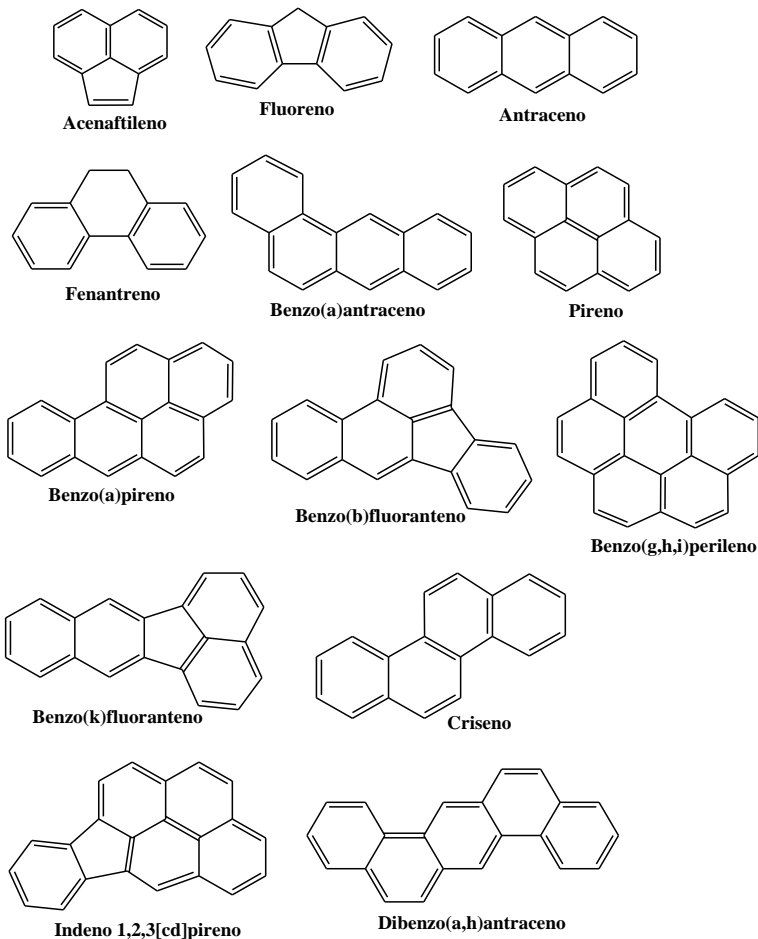
2.2.1 Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos

Os PAHs (hidrocarbonetos policíclicos aromáticos, *do inglês polycyclic aromatic hydrocarbons*) são poluentes encontrados em todos os compartimentos ambientais: água, solo e atmosfera. Eles são produzidos principalmente pelas atividades humanas como combustão incompleta de combustíveis fósseis ou de outros compostos orgânicos, processos industriais e queimas "domésticas". Há também a origem por emissões naturais incluindo erupções vulcânicas (HII *et al.*, 2009). PAHs são apolares e sua apolaridade se eleva com o aumento do número de anéis aromáticos. Com relação às propriedades e a massa molar dos PAHs podem ser distinguidas duas classes: baixa massa molar (com dois a três anéis aromáticos) e alta massa molar (com quatro a seis anéis aromáticos). Os PAHs com baixa massa molar apresentam

toxicidade aguda, já os PAHs com alta massa molar são altamente carcinogênicos e mutagênicos (DOONG *et al.*, 2000; GUO *et al.*, 2011). A toxicidade dos PAHs é um resultado da combinação de estabilidades elevadas tanto química quanto biológica (OLIVELLA *et al.*, 2011). Por estas razões, agências reguladoras, como a comissão europeia, estabelecem limites máximos de resíduos para alguns dos PAHs estudados em rios (Brussels 31/1/2012, COM (2011)876 final). São eles: antraceno $0,1 \mu\text{g L}^{-1}$, benzo(a)pireno $0,27 \mu\text{g L}^{-1}$, benzo(b)fluoranteno $0,017 \mu\text{g L}^{-1}$, benzo(k)fluoranteno e benzo(g,h,i)perileno $0,0082 \mu\text{g L}^{-1}$.

A EPA (Environmental Protection Agency) dos Estados Unidos da América estabelece a LLE e a SPE como técnicas de preparo de amostras para extração e concentração de PAHs de amostras de água (CLAVIJO *et al.*, 2014; HOSSEINI *et al.*, 2013). Destas duas técnicas, a SPE tem sido a mais empregada (MA *et al.*, 2010; KHALILI-FARD *et al.*, 2012; RAHIMI e NOROOZIAN, 2014; SIEMERS *et al.*, 2015). Nos últimos anos, as técnicas de microextração SPME e DLLME (Microextração Líquido-Líquido Dispersiva, *do inglês Dispersive Liquid-Liquid Microextraction*) também têm sido muito utilizadas para extração e concentração de PAHs de amostras de água (DIAS *et al.*, 2013, ZHANG *et al.*, 2014; TSENG *et al.*, 2014; PETRIDIS *et al.*, 2014). Com relação, as técnicas instrumentais, para a determinação de PAHs, as empregadas são a GC-MS e a HPLC acoplada com detectores como FD (Detector de Fluorescência, *do inglês Fluorescence Detector*), UV e MS (XU *et al.*, 2014; TRIÑANES *et al.*, 2015; RAMIREZ *et al.*, 2014). Devido, às propriedades da maioria dos PAHs de termoestabilidade, semivolatilidade e baixa polaridade eles são convenientemente analisados por GC-MS (XU *et al.*, 2014).

Figura 18- Estruturas dos PAHs estudados.



Fonte: Autoria própria (2014).

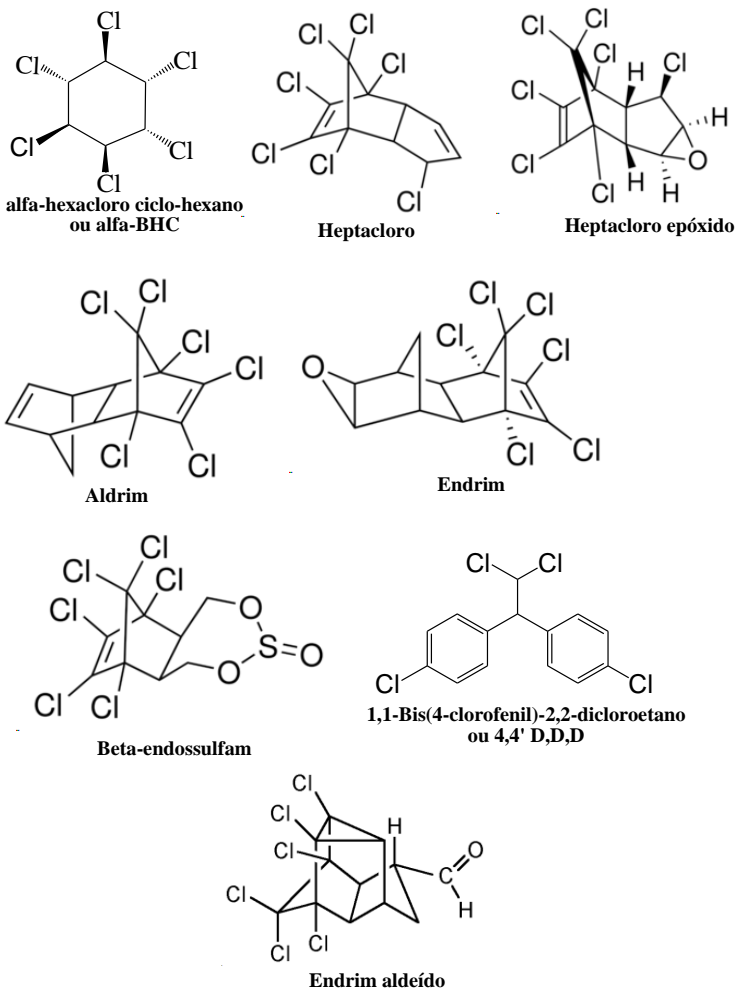
2.2.2 Agrotóxicos organoclorados

Durante o período dos anos de 1950 a 1970 os agrotóxicos organoclorados foram muito usados para combater pragas agrícolas e controlar vetores de doenças (LIU *et al.*, 2014; LI *et al.*, 2013). Seres

humanos e outros animais quando expostos a esses agrotóxicos podem desenvolver vários problemas de saúde incluindo câncer, variação genética e doenças do sistema imunológico. Os agrotóxicos organoclorados são caracterizados pela baixa solubilidade em água e alta hidrofobicidade e, desta maneira, eles facilmente acumulam no ambiente e em organismos vivos. Isso resulta na biomagnificação através da cadeia alimentar. Atualmente, esses compostos são proibidos em todo o mundo, mas devido às suas propriedades físico-químicas eles se tornam resistentes à degradação e podem ser encontrados em níveis traços no meio ambiente (LI *et al.*, 2013). A diretiva europeia estabelece limites máximos de resíduos para alguns dos agrotóxicos estudados (Figura 26) (Brussels 31/1/2012, COM (2011)876 final). Os limites máximos permitidos são: 10 ng L⁻¹ para β-endossulfam mais α-endossulfam, 0,3 ng L⁻¹ para heptacloro e 0,3 ng L⁻¹ para heptacloro epóxido em águas de rio. Os limites para as concentrações dos analitos aldrim e endrim se referem a períodos com picos de poluição, e além disso são considerados num somatório junto com outros agrotóxicos isodrim e dieldrim, sendo permitido no máximo 10 ng L⁻¹.

As técnicas de preparo de amostras mais importantes para a análise de agrotóxicos organoclorados em água são LLE, SPE e SPME (QIU e CAI, 2010; HE 2014; DIAS *et al.*, 2015). Dentre as técnicas de microextração líquido-líquido, a DLLME tem sido a mais utilizada para a extração de agrotóxicos organoclorados de amostras aquosas (SHEN *et al.*, 2013; LI *et al.*, 2013). A GC acoplada ao ECD é tipicamente empregada na determinação destes compostos, pois esse detector apresenta alta sensibilidade para compostos com halogênios (QI *et al.*, 2014). A GC-MS com ionização por impacto de elétrons é usada para confirmação e a GC-MS/MS (Cromatografia Gasosa acoplada à Espectrometria de Massas acoplada à Espectrometria de Massas, *do inglês Gas Chromatography with Mass Spectrometry tandem Mass Spectrometry*) também apresenta alta especificidade e sensibilidade (CORREIA-SÁ *et al.*, 2013).

Figura 19- Estruturas dos agrotóxicos organoclorados estudados.



Fonte: Autoria própria (2014).

2.2.3 Parabenos, benzofenona e triclocarban

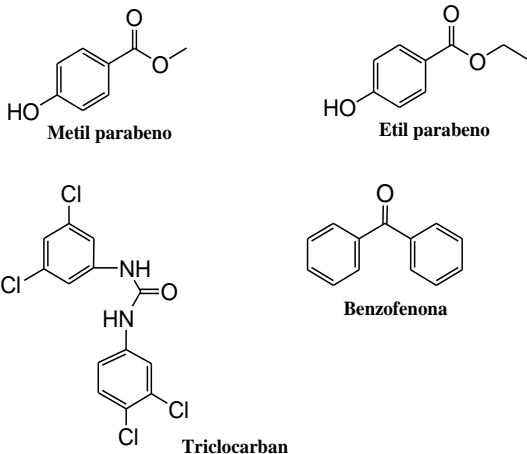
Parabenos são alquil ésteres do ácido *p*-hidróxibenzóico e são comumente usados como conservantes em cosméticos, fármacos e produtos de higiene pessoal como cremes dentais, desodorantes, cremes de beleza, filtros solares e outros para proteger contra o ataque de bactérias e de fungos. Eles também são usados como conservantes em bebidas e alimentos industrializados (MÁRQUEZ-SILLERO *et al.*, 2010; CANOSA *et al.*, 2007). Metil, etil e *n*-propil parabenos são os mais utilizados porque eles tem maior solubilidade em água (LU *et al.*, 2014). A toxicidade dos parabenos é baixa, mas a longo prazo riscos potenciais sobre a saúde humana e outros seres vivos tem sido relacionados à atividade estrogênica destes compostos (MÁRQUEZ-SILLERO *et al.*, 2010; CANOSA *et al.*, 2007). Os métodos analíticos para determinação de parabenos são baseados em técnicas de preparo de amostras como SPE, SBSE, DLLME e SPME (GORGA *et al.*, 2013; FERREIRA *et al.*, 2011; ÇABUK *et al.*, 2012 e REGUEIRO *et al.*, 2009). As técnicas instrumentais frequentemente utilizadas são HPLC-UV, GC-FID e LC-MS/MS (Cromatografia Líquida acoplada à Espectrometria de Massas acoplada à Espectrometria de Massas, *do inglês Liquid Chromatography with Mass Spectrometry tandem Mass Spectrometry*) (ÇABUK *et al.*, 2012; JAIN *et al.*, 2013; GONZÁLEZ-MARIÑO *et al.*, 2011). A LC é preferida por possuir alta sensibilidade, pois a GC requer uma etapa de derivatização (MARINO-GONZÁLEZ, *et al.* 2009).

Os filtros UV pertencem a outro grupo importante de produtos químicos adicionados a protetores solares e a uma variedade de cosméticos (produtos para pele e cabelos, loções e perfumes) (NIETO *et al.*, 2009). A exposição diária a luz solar tem efeitos nocivos à saúde e esses filtros têm a função de proteger da luz UV absorvendo-a, sendo o principal alvo a proteção da pele humana. Os filtros UV são divididos em duas categorias: orgânica e inorgânica e são usados nos produtos juntos ou separadamente. Os filtros orgânicos possuem em suas estruturas um ou mais anéis aromáticos comumente conjugados com grupos químicos diferentes, os quais absorvem luz UV (LI *et al.*, 2015). A benzofenona se inclui nesse grupo de aditivos, mais especificamente no grupo das benzofenonas, e existem evidências crescentes que estas são capazes de interferir no sistema endócrino. Estudos *in vitro* têm mostrado que devido a atividade estrogênica das benzofenonas, elas

estimulam a proliferação da linhagem de células do câncer de mama. Além disso, esses compostos têm atividade antiandrogênica (LI *et al.*, 2015). Diferentes métodos analíticos tem sido empregados para determinação das benzofenonas em amostras ambientais. A SPE é a técnica de preparo de amostras mais empregada para isolamento e concentração desta classe de filtros UV (NEGREIRA *et al.*, 2009a). Demais técnicas como SPME, SBSE e DLLME também são utilizadas (NEGREIRA *et al.*, 2009b; PINTADO-HERRERA *et al.*, 2014; ZHANG *et al.*, 2011). Ambas as técnicas GC e LC são empregadas para determinação de benzofenonas, no entanto para obter boa sensibilidade na GC é necessário fazer procedimentos de derivatização (KOTNIK *et al.*, 2014). Por este motivo, LC acoplada a detectores como DAD e MS tem sido bastante utilizada (ALMEIDA *et al.*, 2013; CERQUEIRA *et al.*, 2014).

Por último, o outro tipo de aditivo estudado neste trabalho é o triclocarban, um agente antimicrobiano. Este pode ser adicionado a xampus, sabonetes, cremes, enxaguantes bucais e cremes dentais (YING *et al.*, 2007). Existem poucas informações sobre a toxicidade do triclocarban, no entanto ele tem se demonstrado prejudicial à reprodução de ratos em estudos laboratoriais (GUO *et al.*, 2009). Este também tem causado a redução da sobrevivência larval e o desenvolvimento anormal em mariscos. A degradação bacteriana aeróbia do triclocarban resulta na formação de cloroanilinas que são compostos citotóxicos e cancerígenos (MILLER *et al.*, 2008). A SBSE e a SPE juntamente com a LC-MS/MS são bastante utilizadas para a determinação de triclocarban em amostras de água (BRATKOWSKA *et al.*, 2011; GILART *et al.*, 2013; CHEN *et al.*, 2012).

Atualmente, estudos têm relatado a presença de parabens, benzofenona e triclocarban em amostras de água (GORGA *et al.*, 2013, KOTNIK *et al.*, 2014; GAUTAM *et al.*, 2014). No entanto, não há legislação que controle o limite máximo de resíduos destes compostos em amostras ambientais. Mesmo assim, como já mencionado estes compostos apresentam periculosidade e, por isso, se torna importante o desenvolvimento de métodos analíticos para a determinação dos mesmos.

Figura 20- Estruturas dos parabenos, benzofenona e triclocarban estudados.

Fonte: Autoria própria (2014).

2.8 OTIMIZAÇÃO E VALIDAÇÃO DE MÉTODOS ANALÍTICOS

Tradicionalmente, a otimização dos métodos em química analítica tem sido feita pelo monitoramento da influência de um fator de cada vez numa resposta experimental. Enquanto um parâmetro é alterado, os outros são mantidos constantes. Esta técnica de otimização é chamada de univariada. A maior desvantagem desta técnica é a não inclusão em sua resposta da influência das interações entre variáveis estudadas. Outra desvantagem da otimização univariada é o aumento do número de experimentos para conduzir a pesquisa, o que leva a um maior consumo de reagentes e materiais, bem como maior tempo para realizar o trabalho (BEZERRA *et al.*, 2008).

Como alternativa para esses problemas, podem ser empregadas as técnicas estatísticas multivariadas para otimização de procedimentos analíticos. Entre estas técnicas a mais usada é a metodologia de superfície resposta, que é baseada em várias funções estatísticas para ajustar uma equação polinomial. A metodologia de superfície de resposta é usada quando o objetivo é otimizar simultaneamente as variáveis para obter a melhor performance do sistema (BEZERRA *et al.*, 2008). Dois tipos de planejamentos multivariados são comumente usados na otimização de procedimentos de preparo de amostras: o

planejamento composto central (Figura 21) e o planejamento *Doehlert* (Figura 22). O planejamento composto central é mais usado para o estudo de três ou duas variáveis, já o *Doehlert* para duas variáveis. O número de experimentos no composto central pode ser calculado conforme a Equação (21):

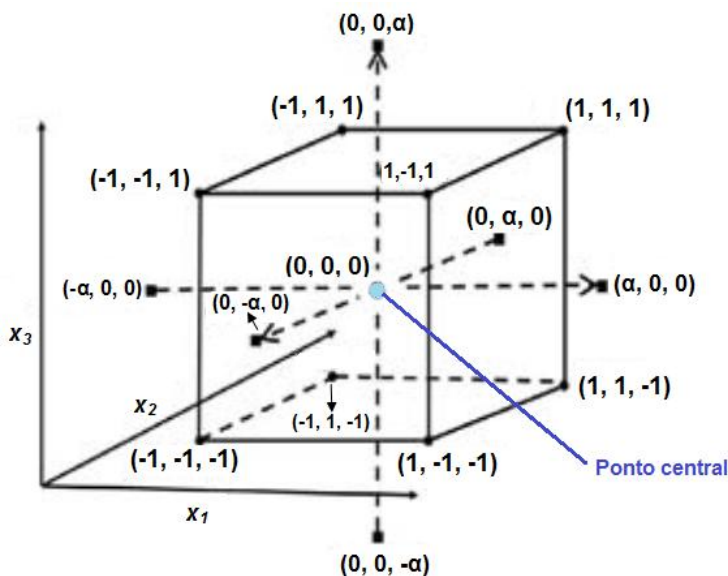
$$\text{n}^\circ \text{ de experimentos: } 2^k + 2k + cp \quad (21)$$

onde:

k : número de variáveis

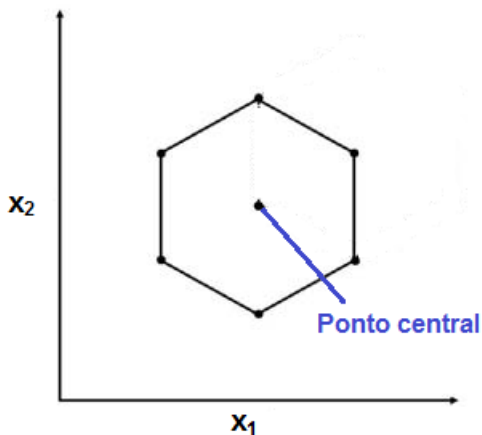
cp : número de replicatas no ponto central

Figura 21- Planejamento composto central para o estudo de três variáveis.



Fonte: TEÓFILO e FERREIRA (2006).

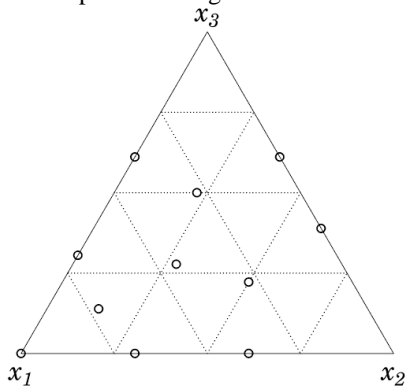
Figura 22- Planejamento Doehlert com duas variáveis, sendo 3 níveis para x_1 e 5 níveis para x_2 .



Fonte: TEÓFILO e FERREIRA (2006).

Outro planejamento muito utilizado, é a superfície triangular na otimização de misturas de solventes (Figura 23).

Figura 23- Planejamento superfície triangular.



(Fonte: BARROS NETO, 2010).

Após, a otimização do método analítico este é validado baseado em alguns parâmetros de mérito. A validação mais comum para métodos

desenvolvidos por laboratórios de pesquisa é a "*single-laboratory method validation*", casos em que uma validação total não é necessária (IUPAC, 2002). Comumente, em métodos desenvolvidos por laboratórios de pesquisa são considerados: limites de detecção e quantificação, faixa linear, coeficiente de correlação linear (r^2), ensaios de recuperação e precisão. O limite de quantificação pode ser considerado como o primeiro ponto da curva analítica, o de detecção como 3 vezes inferior ao de quantificação. Os valores dos coeficientes de correlação linear (r^2) relatados na literatura são no mínimo $> 0,9$ (ALMEIDA e NOGUEIRA, 2014; FARAHANI et al., 2008; ÇABUK et al., 2012). A exatidão é avaliada em termos de porcentagem de recuperação, considerando valores aceitáveis entre 70 e 120%, com uma precisão associada $< 20\%$. Em alguns casos, podem ser aceitos valores fora deste intervalo, no entanto esses valores devem ser precisos (SANCO, 2013).

CAPÍTULO III

OBJETIVOS

3.1 OBJETIVO GERAL

Desenvolver fibras de SPME e barras de BA μ E que empreguem cortiça para determinação de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos, agrotóxicos organoclorados, parabenos, benzofenona e triclocarban em amostras aquosas.

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Produzir fibras de SPME com cortiça por método de adesão de recobrimento empregando liga de NiTi (nitinol) como suporte;

Otimizar as condições de extração por SPME para determinação de PAHs em amostras de água por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas;

Otimizar as condições de extração por SPME para determinação de agrotóxicos organoclorados em amostras de água por cromatografia gasosa com detector por captura de elétrons;

Comparar a eficiência de extração das fibras de cortiça com as fibras comerciais de SPME;

Avaliar a reprodutibilidade da produção das fibras de cortiça;

Produzir barras adsorptivas de BA μ E com cortiça empregando suportes cilíndricos de polipropileno e filmes adesivos;

Otimizar as condições de extração por BA μ E para determinação de parabenos, benzofenona e triclocarban em amostras de água por cromatografia líquida de alta eficiência com detector de arranjo de diodos;

Avaliar a reprodutibilidade da produção das barras adsorptivas de cortiça.

CAPÍTULO IV

CORTIÇA COMO UM NOVO RECOBRIMENTO (VERDE) PARA MICROEXTRAÇÃO EM FASE SÓLIDA: DETERMINAÇÃO DE HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS EM AMOSTRAS DE ÁGUA POR CROMATOGRAFIA GASOSA COM ESPECTROMETRIA DE MASSAS

Neste trabalho foi utilizado pela primeira vez um biossorvente, a cortiça, como fase extratora para SPME. Essa nova fibra foi empregada para extração de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos de amostras aquosas por DI-SPME. O objetivo do estudo foi o desenvolvimento de um método analítico baseado na extração por DI-SPME e análise por GC-MS. A otimização do procedimento de extração foi realizada por um planejamento multivariado, o composto central. As variáveis consideradas na extração foram: força iônica, temperatura e tempo de extração. A reprodutibilidade de produção das fibras foi verificada nas condições ótimas de extração através da comparação dos resultados de extração para cada fibra. Também nas condições ótimas de extração a eficiência da fibra de cortiça foi comparada com três fibras comerciais PDMS/DVB, DVB/Car/PDMS e PDMS. Na sequência o método foi validado considerando alguns parâmetros analíticos e, por último, foi aplicado em amostras de água do rio Cubatão do Sul localizadas em Santa Catarina.

4.1 EXPERIMENTAL

4.1.1 Reagentes químicos e materiais

Uma solução estoque com concentração de $500 \mu\text{g mL}^{-1}$ contendo treze PAHs incluindo acenafileno, fluoreno, fenantreno, antraceno, benzo(a)antraceno, benzo(a)pireno, benzo(b)fluoranteno, benzo(k)fluoranteno, criseno, pireno, benzo(g,h,i)perileno, dibenzo(a,h)antraceno e indeno(1,2,3-cd)pireno em acetona foi obtida da Supelco (Bellefonte, EUA). A partir desta solução foram preparadas soluções trabalho em metanol (Sigma–Aldrich, St. Louis, USA), as quais foram usadas para fortificação das amostras aquosas nos experimentos de otimização e validação do método. Na avaliação da

força iônica (*salting-out effect*) da amostra foi usado cloreto de sódio (Vetec, Rio de Janeiro, Brazil). A eficiência de extração da fibra de cortiça foi comparada com as fibras comerciais PDMS (100 μm), DVB/Car/PDMS (50/30 μm) e PDMS/DVB (65 μm) (Supelco, Bellefonte, EUA). No preparo das fibras de SPME de cortiça foram empregados cola epóxi araldite (10 min) (Brascola, São Bernardo do Campo, Brasil), lixa a prova d'água nº15 (Carborundum, Rio de Janeiro, Brasil) e uma peneira com granulometria de 200 mesh. Nas extrações foram empregados *holder* (aplicador) para amostragem manual com fibras de SPME e frascos com tampas e volume de 40 mL (Supelco, Bellefonte, EUA).

4.1.2 Instrumentação

As análises cromatográficas foram realizados em um cromatógrafo a gás equipado com injetor *split/splitless* e detector de espectrometria de massas modelo GC-MS QP2010 Plus (Shimadzu, Japão). Na separação cromatográfica foi empregada uma coluna capilar ZB-5MS (5% difenil e 95% dimetilpolisiloxano) (Zebron, Torrance, CA, EUA) com dimensões de 30 m x 0,25 mm x 0,25 μm . O fluxo do gás de arraste Hélio foi de 0,95 mL min^{-1} . A programação de temperatura no forno foi 80 °C (1 min) seguido por 6 °C min^{-1} até 300 °C (10 min). A injeção foi feita em modo *splitless*, a temperatura do injetor foi de 260 °C e a dessorção da SPME durou por 15 min. O espectrômetro de massas foi operado no modo EI a 70 eV. As temperaturas da interface da fonte de íons foram de 280 °C e 250 °C, respectivamente. O filamento foi programado para ligar 10 min após o início da análise cromatográfica. As análises foram realizadas em modo SIM e as razões massa/carga (m/z) empregadas são mostradas na Tabela 4. Nas extrações por SPME um banho termostático (Lab Companion RW 0525G, Coréia do Sul) foi empregado para estabilização da temperatura e barras de agitação magnética foram usadas para agitação das amostras. Um bloco de aquecimento (DIST, Brasil) foi usado para o preparo das fibras de cortiça. A morfologia da fibra de cortiça foi avaliada através da microscopia eletrônica de varredura com microscópio (Philips XL-30). A composição da fibra foi analisada por espectroscopia de infravermelho com transformada de *Fourier* usando um espectrômetro Varian 3100 (EUA). Os espectros de infravermelho foram gerados a partir de pastilhas de KBr.

Tabela 4- m/z para determinação de PHAs por GC-MS.

Compostos	m/z	m/z para quantificação
Acenaftileno	153, 151	152
Fluoreno	165, 167	166
Fenantreno	179, 176	178
Antraceno	179, 176	178
Benzo(a)antraceno	226, 229	228
Benzo(a)pireno	253, 250	252
Benzo(b)fluoranteno	253, 250	252
Benzo(k)fluoranteno	253, 250	252
Criseno	226, 229	228
Pireno	203, 200	202
Indeno(1,2,3-cd) pireno	277,274	276
Dibenzo(a,h)antraceno	279, 276	278
Benzo(g,h,i)perileno	277, 138	276

Fonte: Mass Spectral Library/NIST 05 (2005).

4.1.3 Preparo das fibras de cortiça

A cortiça utilizada tem origem em rolhas de garrafas de vinho. Por isto, antes de serem utilizadas elas foram colocadas em frasco com água ultra-pura e deixadas por um período de 2 h em banho ultrassônico. Este procedimento foi repetido quantas vezes necessário para a limpeza das rolhas. Em seguida, as rolhas de cortiça foram mantidas num forno regulado a 110 ° C durante 12 h.

As fibras de cortiça foram produzidas conforme procedimento mostrado na Figura 24. Diariamente foram feitas limpezas e brancos da fibra de cortiça durante os passos de otimização, validação e aplicação do método. O tempo de vida útil da fibra foi verificado durante o estudo através da comparação da resposta de área dos analitos para as condições ótimas de extração na concentração de 2,5 μ gL⁻¹.

Figura 24- Procedimento para produção das fibras de cortiça.



Fonte: Autoria própria (2013).

4.1.4 Otimização do procedimento DI-SPME para determinação de PAHs em amostras de águas

A otimização dos parâmetros que afetam a extração dos PAHs por DI-SPME foi realizada por planejamento experimental multivariado e a uma concentração de $10 \mu\text{g L}^{-1}$ dos analitos em água ultra-pura. As variáveis de extração otimizadas foram temperatura (20-80 °C), tempo de extração (30-120 min) e adição de cloreto de sódio (0-9 g). O planejamento utilizado foi um composto central com 17 experimentos (incluindo uma triplicata no ponto central), conforme mostrado na Tabela 5. Os dados experimentais foram processados usando o programa computacional Statsoft Statistica 8.0. Os dados foram plotados em função da desejabilidade e as respostas usadas foram às médias geométricas para cada experimento considerando as áreas dos treze analitos.

Tabela 5- Planejamento composto central empregado para otimização da extração de PAHs em amostras de água por DI-SPME com fibra de cortiça.

Experimentos	Sal (g)	Temperatura (°C)	Tempo (min)
1	2,25	35	50
2	2,25	35	95
3	2,25	65	50
4	2,25	65	95
5	6,75	35	50
6	6,75	35	95
7	6,75	65	50
8	6,75	65	95
9 (ponto central)	4,5	50	75
10	0	50	75
11	9	50	75
12	4,5	20	75
13	4,5	80	75
14	4,5	50	30
15	4,5	50	120
16 (ponto central)	4,5	50	75
17 (ponto central)	4,5	50	75

Fonte: Autorial própria (2012).

4.1.5 Preparo de amostra otimizado

A extração por DI-SPME foi realizada com a fibra de cortiça produzida. Volumes de 25 mL de amostras foram transferidos para frascos de 40 mL e equilibrados nas condições de extração otimizadas antes da etapa de extração. A fibra foi imersa na amostra por 60 min a 80 °C e a velocidade magnética de agitação foi de 1000 rpm. Após esse período a fibra foi retirada do frasco de extração e imediatamente inserida no injetor do GC para dessorção a 260 °C por 15 min.

4.1.6 Comparação da fibra de cortiça com fibras comerciais

A eficiência de extração da fibra de cortiça foi comparada com as fibras comerciais PDMS (100 μm), DVB/Car/PDMS (50/30 μm) e PDMS/DVB (65 μm) após a extração por DI-SPME (a 80 °C por 60 min) de PAHs na concentração de 5,0 $\mu\text{g L}^{-1}$ de amostras de água.

4.1.7 Validação e aplicação do método

Nestas etapas foi empregado o preparo de amostra otimizado. As figuras de mérito empregadas para avaliar a performance do método foram: limites de detecção (LOD) e quantificação (LOQ), precisão, exatidão, faixa linear e coeficiente de correlação linear (r^2). Os níveis de concentração das curvas analíticas foram preparados através da fortificação dos analitos em água ultra-pura e na sequência foram realizadas extração por DI-SPME e análise por GC-MS. Com base, nas curvas analíticas foram estimados faixas lineares, LOD, LOQ e r^2 para o método proposto. O LOQ foi definido como o primeiro ponto da curva analítica e o LOD como três vezes menos do que o LOQ. A precisão e a exatidão foram avaliadas através da fortificação de amostras de água de rio em dois níveis de fortificação, 2,5 $\mu\text{g L}^{-1}$ e 5,0 $\mu\text{g L}^{-1}$. Precisão foi calculada como desvio padrão relativo (RSD), considerando valores precisos aqueles inferiores a 20%. A precisão em termos de repetibilidade foi avaliada em três determinações para cada nível fortificado no mesmo dia. A precisão intermediária foi estudada através de três determinações em outro dia no nível de 2,5 $\mu\text{g L}^{-1}$. A exatidão foi avaliada em termos de porcentagem de recuperação considerando valores bons entre 60 e 125%. O método proposto neste estudo foi aplicado às amostras de água do rio Cubatão do Sul (Santo Amaro da Imperatriz, Santa Catarina, Brasil).

4.1.8 Avaliação da reprodutibilidade no processo de produção das fibras e da eficiência da fibra após imersão em solução ácida e solução alcalina.

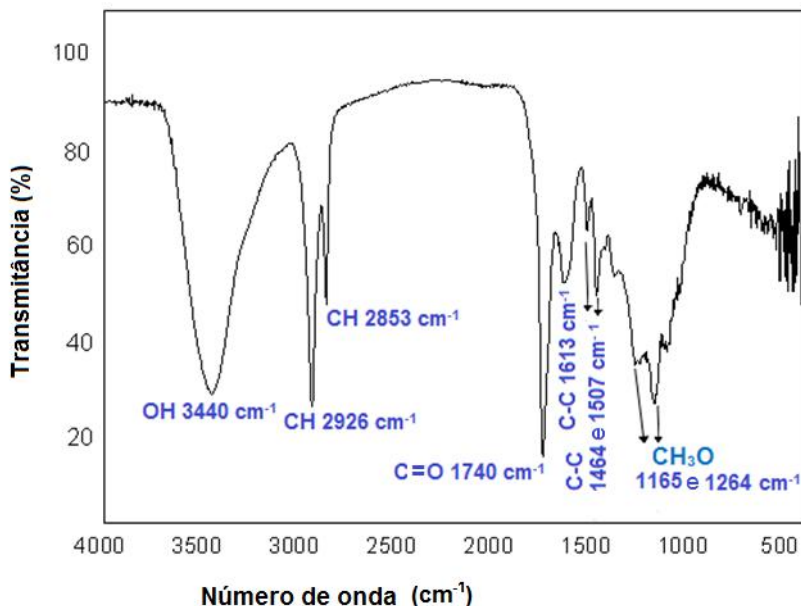
Nestes experimentos, foram empregados o procedimento otimizado de DI-SPME e a concentração de 5 $\mu\text{g L}^{-1}$. A reprodutibilidade no processo de produção das fibras foi avaliada através de 2 fibras de cortiça. No estudo sobre a eficiência da fibra após ser submetida à solução ácida e à solução alcalina; inicialmente, a fibra foi empregada para a extração por DI-SPME dos PAHs. Após a fibra foi

imersa em solução alcalina (pH=12) por 12 h. Na sequência foi empregada novamente para a extração por DI-SPME dos PAHs. Procedimento semelhante foi realizado para avaliar a eficiência da fibra após imersão em solução com pH=2.

4.2 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.2.1 Caracterização da fibra de cortiça

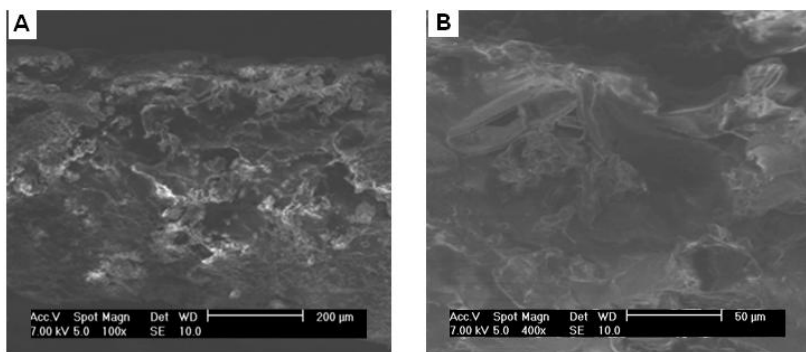
Nesse estudo as características naturais da cortiça foram modificadas, pois a cortiça foi condicionada a 260 °C e esse biossorvente sofre decomposição térmica a essa temperatura. Análises químicas indicam que mais de 90% dos polissacarídeos são degradados a 250 °C e em temperaturas maiores são completamente degradados (PEREIRA, 1992). A 200 °C a decomposição parcial da suberina ocorre e ceras e outros extrativos são decompostos, já a lignina inicia sua decomposição entre 250 e 300 °C (NETO *et al.*, 1995). Portanto, a espectroscopia de infravermelho foi empregada para observar as mudanças na composição da cortiça. O espectro de infravermelho obtido para a cortiça modificada a 260 °C (Figura 25) foi semelhante a outros relatados na literatura (NETO *et al.*, 1995). A banda de estiramento de OH em 3440 cm^{-1} e duas bandas nítidas a 2926 e 2853 cm^{-1} na região de estiramento CH são atribuídas a polissacarídeos, suberina e lignina. A banda de estiramento forte CO a 1740 cm^{-1} é característica de grupos ésteres e pode ser atribuída principalmente à suberina. A região aromática a 1464 e 1507 cm^{-1} se referem a lignina e suberina. A região de 1165 e 1264 cm^{-1} tem origem nos grupos metóxi da lignina e em grupos ésteres da celulose, hemicelulose e suberina. Simultaneamente, a banda em 1613 cm^{-1} indica que houve a formação de carvão a partir da decomposição da cortiça (NETO *et al.*, 1995).

Figura 25- Espectro de infravermelho da cortiça modificada a 260 °C.

Fonte: Autoria própria pessoal (2012).

A Figura 26 mostra as micrografias obtidas para a fibra de cortiça em magnificações diferentes. As micrografias mostraram uma distribuição homogênea do recobrimento sobre o suporte de NiTi (níquel/titânio) da fibra. A morfologia da superfície da fibra apresentou uma estrutura porosa. A espessura do recobrimento de cortiça foi avaliada pela comparação de micrografias com e sem recobrimento e aproximadamente de 55 µm foi a espessura observada.

Figura 26- Micrografias obtidas através Microscopia eletrônica de varredura (A) magnificação de 100× e(B) magnificação de 400×.



Fonte: Autoria própria (2012).

4.2.2 Otimização das condições da extração por DI-SPME

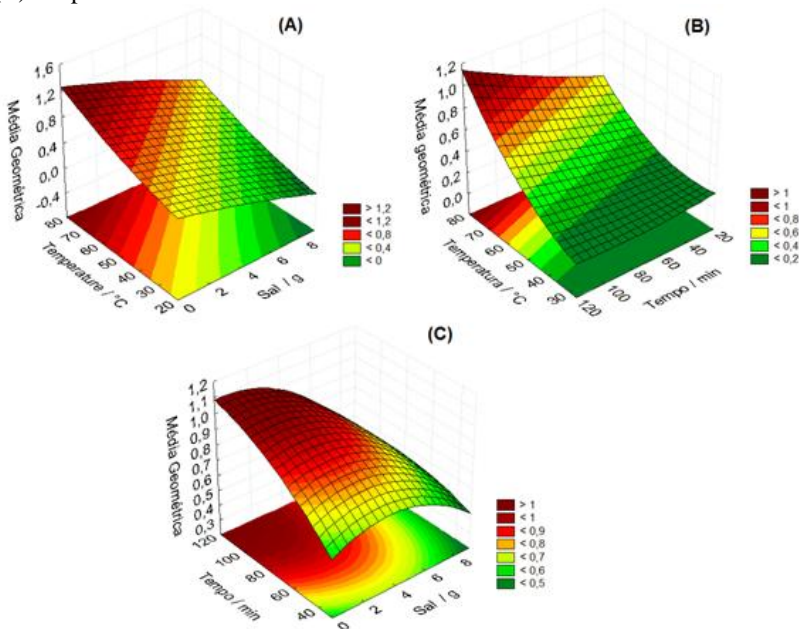
Uma variável importante é o modo de extração. O modo de extração é determinado de acordo com a volatilidade do analito e/ou da complexidade da amostra. Nesse estudo, DI-SPME foi escolhida porque a amostra não é danosa ao recobrimento da fibra e também porque os PAHs têm baixa volatilidade e, desta forma, HS-SPME ocasionaria um tempo de extração longo. A sensibilidade da técnica é primeiramente dependente do coeficiente de partição amostra/fibra. Assim, a eficácia da concentração é principalmente resultante do tipo de fase extratora e da espessura do seu filme. No entanto, outros parâmetros do processo também são importantes, como temperatura e tempo de extração, força iônica e agitação da amostra (TANKIEWICZ *et al.*, 2011).

A equação quadrática gerada no planejamento composto central pelo *Statsoft Statistica* apresentou coeficiente de correlação $r^2 = 0,94$ e na Figura 27 são mostradas as superfícies obtidas para o planejamento. Estas representam uma resposta compromisso para todos os analitos. Nas superfícies foi observado que se encontra uma boa resposta com 60 min de extração, e as condições ótimas de massa de NaCl e temperatura de extração foram sem adição de sal e 80 °C, respectivamente. O objetivo dos experimentos de SPME, a princípio, é encontrar a distribuição de equilíbrio do sistema. Na condição de equilíbrio, o sistema fica estacionário, ou seja, o tempo de equilíbrio é definido como o tempo no qual a quantidade de analito extraída permanece constante e

corresponde (dentro do erro experimental) a quantidade extraída num tempo de extração infinito (PAWLISZYN, 1999). No entanto, se a sensibilidade analítica conseguida é suficiente para uma análise quantitativa, não é necessário alcançar o equilíbrio. Tempos de extração longos podem ser evitados com o uso de temperaturas altas (PAWLISZYN, 1999). Desta forma, 60 min de extração (condição de pré-equilíbrio) foram selecionados neste trabalho aliada a uma temperatura de 80 °C.

A agitação da amostra e a força iônica também afetam o tempo de equilíbrio. No modo direto de extração, os analitos são transportados diretamente da amostra para a fase extratora. Assim para facilitar uma extração rápida, algum nível de agitação é necessário para transportar os analitos da solução para a vizinhança da fibra (PAWLISZYN, 1999). Nesse estudo, todas as extrações foram realizadas sob agitação constante de 1000 rpm. A alteração da força iônica pela adição de sal aumenta a eficiência da extração para alguns analitos, especialmente para os polares e os voláteis. No entanto, a adição de sal decresce a extração dos PAHs, porque a solubilidade desses compostos em amostras aquosas é reduzida fortemente, principalmente para os PAHs com alta massa molar. Portanto, os PAHs são repelidos para a interface água/*headspace* (o chamado *oil effect*) e não podem interagir com a fibra completamente imersa na amostra aquosa (GARCIA-FALCÓN, *et al.* 2004). Outra explicação é de que o aumento da força iônica reduz a solubilidade dos PAHs em água e resulta na adsorção dos mesmos sobre as paredes dos frascos (PAWLISZYN, 1999).

Figura 27- Superfícies de resposta obtidas na extração dos PAHs por DI-SPME: (A) temperatura versus massa de sal, (B) tempo versus temperatura e (C) tempo versus sal.



Fonte: Acervo pessoal, (2012).

4.2.3 Comparação da fibra de cortiça com fibras comerciais

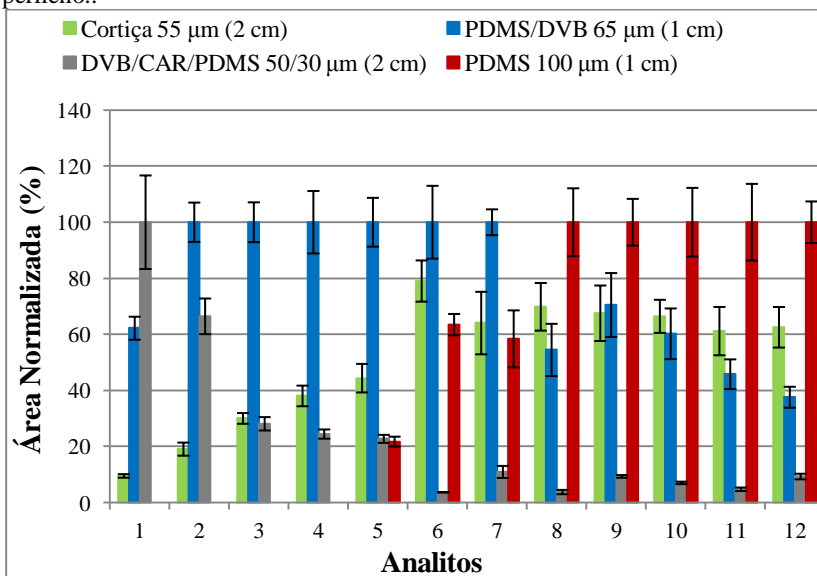
O tipo de recobrimento de SPME escolhido depende do composto a ser extraído. As características dos analitos como polaridade e volatilidade são primordiais para a seleção do recobrimento da fibra (BALASUBRAMANIAN e PANIGRAHI, 2011). A eficiência da técnica de SPME é determinada pelas propriedades físico-químicas e a espessura do recobrimento. Há comercialmente disponíveis uma variedade de recobrimentos de SPME que oferecem ampla faixa de aplicação à extração de diferentes analitos (KATAOKA, 2011).

Os recobrimentos podem ser classificados em dois tipos: polímeros homogêneos puros (PDMS) e partículas porosas em meio a uma fase polimérica (PDMS/DVB e DVB/Car/PDMS). Como já mencionado, fibras de PDMS extraem os compostos por absorção,

enquanto que os recobrimentos PDMS/DVB e DVB/Car/PDMS extraem por adsorção. Neste estudo, a fibra de cortiça composta por partículas sólidas porosas extraem os PAHs por adsorção. Embora, o biopolímero lignina principalmente composto por fenilpropano tenha um caráter mais aromático do que a suberina, na literatura a suberina é mencionada como mais significativa do que a lignina na sorção dos PAHs. As interações que ocorrem entre o sorvente (cortiça) e os sorbatos (PAHs) são interações fracas π - π (OLIVELLA, *et al.* 2011).

A eficiência de extração da fibra de cortiça foi comparada com outras fibras comerciais (Figura 28). O recobrimento de cortiça mostrou eficiência de extração similar ou superior às fibras de PDMS/DVB e DVB/Car/PDMS, exceto para os primeiros 5 analitos no caso da fibra de PDMS/DVB e primeiros 2 analitos no caso da fibra de DVB/Car/PDMS. Já em comparação a fibra de PDMS, a eficiência da fibra de cortiça foi superior, exceto para os analitos menos voláteis. No entanto, a fibra de cortiça extraiu todos os PAHs, sendo que o mesmo não foi possível usando as fibras DVB/Car/PDMS e PDMS. A composição química heterogênea da cortiça dá a possibilidade de inúmeras interações para uma ampla faixa de compostos. Desta maneira, a cortiça é considerada um recobrimento com grande potencial para de fibras de SPME. Outro fator importante é o tempo de vida útil da camada de recobrimento. Com relação a isto, as fibras comerciais podem ser usadas de 50-100 vezes, enquanto que a de cortiça foi utilizada por aproximadamente 40 procedimentos de extração, ou seja, ela apresentou um tempo de vida relativamente curto. Entretanto, deve ser considerada que a produção da fibra é rápida e reprodutível; além da fibra ter um baixo custo quando comparada a uma fibra comercial.

Figura 28- Comparação das respostas obtidas pela fibras de: cortiça, PMDS/DVB, DVB/Car/PDMS e PDMS para determinação de PAHs em amostras de água de rio por DI-SPME. **Analitos:** **1** – Acenaftileno, **2** – Fluoreno, **3** – Fenantreno, **4** – Antraceno, **5** – Pireno, **6** - Benzo(a)antraceno, **7** – Criseno, **8** - Benzo(b)fluoranteno, **9** - Benzo(k)fluoranteno, **10** - Benzo(a)pireno, **11** - Indeno 1,2,3 [c,d] pireno e Dibenzo (a,h) antraceno , **12** - Benzo (g, h, i) perileno..



* Condições DI-SPME otimizadas: tempo de extração de 60 min, temperatura de 80 °C, sem adição e número de replicatas igual a 3.

Fonte: Autoria própria (2012).

4.2.4 Validação e aplicação do método

A performance da fibra de cortiça na extração dos PAHs em amostras de água foi avaliada através das principais figuras de mérito, os resultados são mostrados na Tabela 6. Ao comparar os limites da diretiva europeia com os valores de LOD obtidos para benzo(b)fluoranteno, benzo(k)fluoranteno e benzo(g,h,i)perileno foram observados valores de LOD insatisfatórios. No entanto, esses resultados podem ser melhorados pelo aumento do tempo de extração.

Tabela 6- Faixa linear, coeficiente de correlação, limites de detecção e quantificação obtidos para o método proposto com fibra de cortiça para determinar PAHs em amostras de água de rio.

Composto	LOD ($\mu\text{g L}^{-1}$)	LOQ ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Faixa linear ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Curva analítica	r^2
Acenaftileno	0,03	0,1	0,1-10	$y = 544038,67978x - 32037,11705$	0,9984
Fluoreno	0,03	0,1	0,1-10	$y = 784027,55229x - 44715,36023$	0,9989
Fenantreno	0,03	0,1	0,1-10	$y = 1801840x - 621338,00504$	0,9935
Antraceno	0,03	0,1	0,1-10	$y = 2547080x + 276187,57309$	0,9946
Pireno	0,03	0,1	0,1-10	$y = 3013060x - 61338,25750$	0,9973
Benzo(a) antraceno	0,03	0,1	0,1-10	$y = 1900710x - 766530,69091$	0,9883
Criseno	0,03	0,1	0,1-10	$y = 2372460x + 2185150,00000$	0,9948
Benzo(b) fluoranteno	0,03	0,1	0,1-10	$y = 1093330x - 304723,68558$	0,9946
Benzo(k) fluoranteno	0,03	0,1	0,1-10	$y = 1714940x + 223923,654$	0,9972
Benzo(a) pireno	0,03	0,1	0,1-10	$y = 1086330x + 433934,86969$	0,9948
Indeno 1,2,3 [c,d] pireno	0,03	0,1	0,1-10	$y = 560934,69541x - 12019,76692$	0,9958
Dibenzo (a,h) antraceno	0,03	0,1	0,1-10	$y = 584743,05464x + 892534,13674$	0,9652
Benzo (g, h, i) perileno	0,03	0,1	0,1-10	$y = 562885,90421x + 598811,55870$	0,9883

* Condições DI-SPME otimizadas: tempo de extração de 60 min, temperatura de 80 °C, sem adição de sal e número de replicatas igual a 3. (Fonte: Autoria própria, 2012).

Ao comparar o método proposto com outro estudo descrito na literatura que emprega SPME e fibra de PDMS, foi observado que o método desenvolvido com a fibra de cortiça apresentou valores iguais ou inferiores para os primeiros níveis de concentração das faixas lineares ao método desenvolvido com a fibra de PDMS (Tabela 7). Por outro lado, um estudo que emprega a técnica de SPE apresentou valores inferiores para os primeiros níveis de concentração das faixas lineares ao ser comparado com o método proposto (Tabela 7). Entretanto, o preparo da amostra com a fibra de cortiça é livre de solventes e o procedimento com a SPE emprega 16 mL de hexano por amostra analisada.

Tabela 7- Comparação de dados da literatura com o método proposto. Todos trabalhos empregaram GC-MS e amostras aquosas.

Trabalho	Técnica de preparo de amostra	Condições de extração	Faixa linear ($\mu\text{g L}^{-1}$)
Este trabalho	SPME com fibra de cortiça (55 μm de espessura)	Modo de extração DI, 25 ml de amostra, tempo de extração de 60 min, temperatura de 80 °C, sem adição de sal e agitação magnética de 1000 rpm.	0,1 - 10
(PSILLAKIS <i>et al.</i> , 2003)	SPME com fibra de PDMS (100 μm de espessura)	Modo de extração DI, 5 mL de amostra, tempo de extração de 60 min, temperatura ambiente, adição de 4,7 % de NaCl e agitação magnética de 1000 rpm.	0,5 – 50 ^a 1 - 50 ^b 0,1 -50 ^c
(MA <i>et al.</i> , 2010)	SPE com cartuchos de nanotubos de carbono de paredes múltiplas (150 mg de fase extratora)	Volumes de 500 mL de amostra de água foram transferidos para cartuchos de SPE com 150 mg de fase extratora. A transferência ocorreu a uma vazão de 5 mL min ⁻¹ . Após a transferência, os cartuchos foram mantidos sob vácuo por 30 min para remover a água residual. Em seguida, foram empregados para a eluição 15 mL de hexano a uma vazão de 1 mL min ⁻¹ . Os eluatos foram coletados em tubos de ensaio e secos sob fluxo de nitrogênio à temperatura ambiente e redissolvidos com 1 mL de hexano.	0,02 - 5

^a Benzo(b)fluoranteno, benzo(k)fluoranteno e benzo(a)pireno.

^b Indeno 1,2,3 [c,d] pireno, dibenzo (a,h) antraceno e benzo (g, h, i) perileno.

^c Demais analitos .

Fonte: Autoria própria (2015).

Todos os compostos apresentaram resultados satisfatórios para os ensaios de recuperação (70-103%) e precisão ($\text{RSD} \leq 16\%$) (Tabela 8).

O método proposto foi aplicado na determinação de PAHs em amostras de água de rio e as concentrações encontradas dos analitos foram abaixo dos valores de LOQ.

Tabela 8- Concentração na amostra de água do rio, recuperações (%) e precisão (RSD, %) usando o método proposto. ND (Não detectado), DE (detectado). Detectado significa concentrações entre os valores de LOD e LOQ.

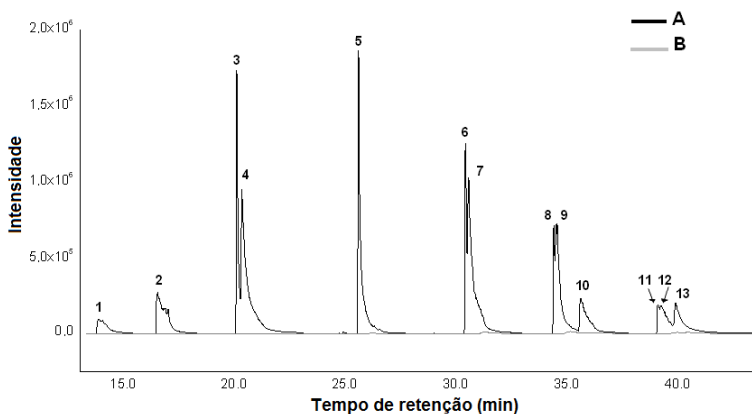
Composto	Concentração na amostra de água do rio	Nível fortificado ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Repetibilidade		Precisão intermediária	
			R (%)	RSD (%)	R (%)	RSD (%)
Acenaftileno	ND	2,5	90	3	-	-
		5,0	90	12	94	3
Fluoreno	DE	2,5	88	2	-	-
		5,0	96	14	88	5
Fenantreno	DE	2,5	87	9	-	-
		5,0	103	11	91	9
Antraceno	DE	2,5	88	3	-	-
		5,0	93	15	85	9
Pireno	DE	2,5	86	5	-	-
		5,0	88	6	82	6
Benzo (a) Antraceno	DE	2,5	91	15	-	-
		5,0	90	14	73	3
Criseno	DE	2,5	93	5	-	-
		5,0	90	11	77	4
Benzo (b) Fluoranteno	DE	2,5	81	12	-	-
		5,0	90	10	72	5
Benzo (k) Fluoranteno	DE	2,5	92	7	-	-
		5,0	86	14	80	8
Benzo (a) Pireno	DE	2,5	80	7	-	-
		5,0	87	16	89	4
Indeno 1,2,3 [c,d] pireno	DE	2,5	79	9	-	-
		5,0	87	14	72	9
Dibenzo (a, h) antraceno	DE	2,5	85	12	-	-
		5,0	76	3	70	2
Benzo (g, h, i) perileno	DE	2,5	95	14	-	-
		5,0	75	12	76	2

* Condições DI-SPME otimizadas: tempo de extração de 60 min, temperatura de 80 °C, sem adição de sal e número de replicatas igual a 3.

Fonte: Autoria própria (2012).

Na Figura 29 são mostrados os cromatogramas para as amostras de água de rio não fortificada e fortificada com PAHs após extração por DI-SPME com a fibra de cortiça.

Figura 29- Cromatograma obtido após extração por DI-SPME com fibra de cortiça e determinação por GC-MS, (A) amostra de água do rio Cubatão do Sul fortificada com PAHs à 5 µg L⁻¹ e (B) amostra de água do rio não fortificada. **Analitos:** **1** – Acenaftileno ($t_R= 13,5$ min), **2** – Fluoreno ($t_R= 17$ min), **3** – Fenantreno ($t_R= 20,5$ min), **4** – Antraceno ($t_R= 20,7$ min), **5** – Pireno ($t_R= 25,8$ min), **6** – Benzo(a)antraceno ($t_R= 30,9$ min), **7** – Criseno ($t_R= 31$ min), **8** – Benzo(b)fluoranteno ($t_R= 34,8$ min), **9** – Benzo(k)fluoranteno ($t_R= 34,2$ min), **10** – Benzo(a)pireno ($t_R= 36$ min), **11** – Indeno 1,2,3 [c,d] pireno ($t_R= 39,6$ min), **12** – Dibenzo(a,h)antraceno ($t_R= 39,9$ min), **13** – Benzo(g, h, i)perileno ($t_R= 40$ min).



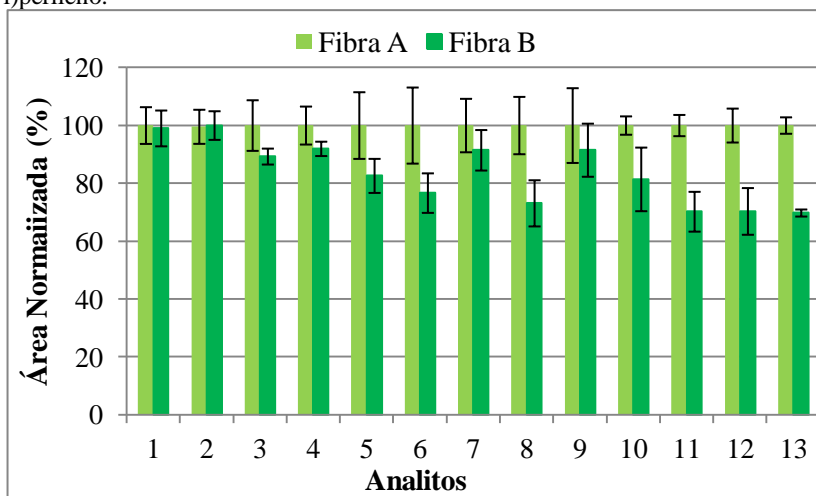
*Condições DI-SPME otimizadas: tempo de extração de 60 min, temperatura de 80 °C, sem adição de sal e número de replicatas igual a 3.

Fonte: Autoria própria (2012).

4.2.5 Avaliação da reprodutibilidade no processo de produção das fibras e da eficiência da fibra após imersão em solução ácida e solução alcalina.

Os resultados de reprodutibilidade na produção das fibras de cortiça também demonstraram boa confiabilidade e potencial do novo e recém sorvente proposto para SPME (Figura 30).

Figura 30- Respostas obtidas após extração por DI-SPME com as fibras de cortiça A e B e determinação por GC-MS. **Analitos:** 1 – Acenaftileno, 2 – Fluoreno, 3 – Fenantreno, 4 – Antraceno, 5 – Pireno, 6 - Benzo(a)antraceno, 7 – Criseno, 8 - Benzo(b)fluoranteno, 9 - Benzo(k)fluoranteno, 10 - Benzo(a)pireno, 11 - Indeno 1,2,3 [c,d] pireno 12 - Dibenzo(a,h)antraceno, , 13 - Benzo(g, h, i)perileno.

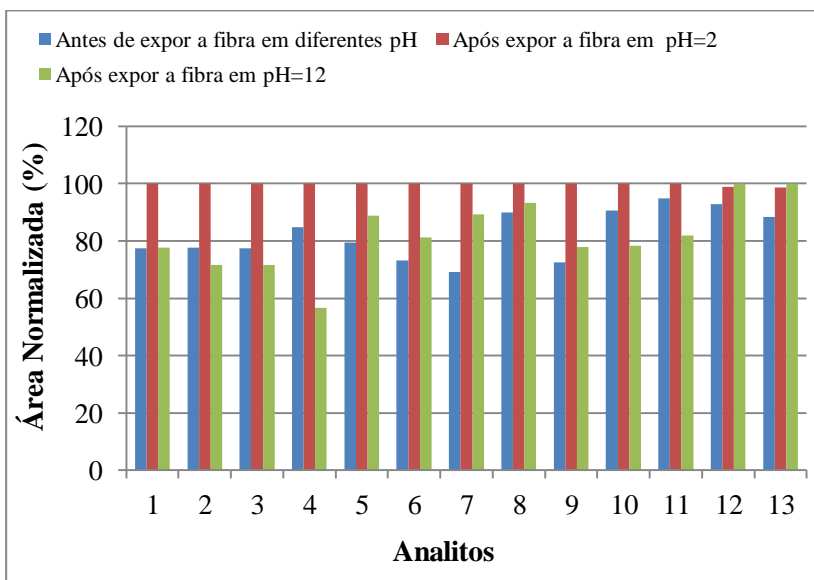


*Condições DI-SPME otimizadas: tempo de extração de 60 min, temperatura de 80 °C, sem adição de sal e número de replicatas igual a 3.

Fonte: Autoria própria (2012).

Com relação a eficiência da fibra após imersão em solução ácida e solução alcalina não foram observadas grandes variações. Isto indicou que em trabalhos futuros a fibra pode ser usada na faixa de pH de 2-12 (Figura 31).

Figura 31- Eficiência de extração da fibra de cortiça após exposição em soluções com pH ácido e alcalino. Para isto foram consideradas extrações por DI-SPME de PAHs em água com concentração de 5 µg L⁻¹ antes e após a exposição da fibra em pH ácido e alcalino. **Analitos:** **1** – Acenafileno, **2** – Fluoreno, **3** – Fenantreno, **4** – Antraceno, **5** – Pireno, **6** - Benzo(a)antraceno, **7** – Criseno, **8** - Benzo(b)fluoranteno, **9** - Benzo(k)fluoranteno, **10** - Benzo(a)pireno, **11** - Indeno 1,2,3 [c,d] pireno, **12** - Dibenzo(a,h)antraceno, **13** - Benzo(g, h, i)perileno.



*Condições DI-SPME otimizadas: tempo de extração de 60 min, temperatura de 80 °C e sem adição de sal e número de replicatas igual a 3.

Fonte: Autoria própria (2012).

4.3 CONCLUSÕES PARCIAIS

Nesse estudo a fibra de cortiça foi aplicada na análise de PAHs em níveis ultra-traços em amostras de água. A eficiência de extração da fibra de cortiça foi muito semelhante às fibras comerciais e apresentou tempo de vida de 40 extrações. Desta maneira, essa nova fibra de SPME representa uma alternativa interessante, um biossorvente o qual é barato quando comparado às fases extratoras comerciais de SPME, facilmente preparado e pode ser estudado com diferentes amostras e analitos. Este

trabalho foi publicado recentemente em uma revista indexada da área (DIAS *et al.*, 2013).

CAPÍTULO V

O USO DE REVESTIMENTO VERDE (CORTIÇA) EM MICROEXTRAÇÃO EM FASE SÓLIDA PARA A DETERMINAÇÃO DE AGROTÓXICOS ORGANOCORADOS EM ÁGUA POR CROMATOGRÁFIA GASOSA COM DETECÇÃO POR CAPTURA DE ELÉTRONS

Como continuação da proposta da cortiça como fase extratora verde para SPME, neste estudo ela foi empregada para a extração de agrotóxicos organoclorados de amostras aquosas. A extração foi otimizada de forma multivariada com o planejamento composto central. As variáveis otimizadas foram força iônica, tempo e temperatura de extração. Em termos de comparação foi também otimizado um procedimento de extração com uma fibra comercial DVB/Car/PDMS. As análises foram realizadas por cromatografia gasosa com detector por captura de elétrons. O método desenvolvido com a fibra de cortiça foi avaliado através de parâmetros de validação e aplicado em amostras de águas de rio.

5.1 EXPERIMENTAL

5.1.1 Reagentes e soluções

Uma solução estoque com concentração de $25 \mu\text{g mL}^{-1}$ contendo oito agrotóxicos: α -BHC (α -lindano), heptacloro epóxido, endrim, β -endossulfam, 4,4' D,D,D e endrim aldeído em hexano:tolueno (50:50, v/v) foi obtida da Supelco (Bellefonte, EUA). A partir dessa solução, soluções trabalho foram preparadas em hexano (Sigma-aldrich, St. Louis, EUA), as quais foram usadas para fortificação das amostras aquosas nos experimentos de otimização e validação do método. O ajuste da força iônica das amostras foi realizado com cloreto de sódio (Vetec, Rio de Janeiro, Brasil).

5.1.2 Materiais gerais e instrumentação

A fibra de cortiça foi preparada usando cola epóxi araldite (10 min) (Brascola, São Bernardo do Campo, Brasil), lixa a prova d'água nº15 (Carborundum, Rio de Janeiro, Brasil), uma peneira com

granulometria de 200 mesh e um bloco de aquecimento (DIST, Santa Catarina, Brasil). Na etapa de limpeza da cortiça foram usados um banho ultrassônico (Unique, São Paulo, Brasil) e uma estufa (Fanem 515B, São Paulo, Brasil).

Dois fibras comerciais foram avaliadas : PDMS (100 μm) e DVB/Car/PDMS (50/30 μm) (Supelco, Bellefonte, EUA).

Nos procedimentos de SPME foram empregados banho termostático (Lab Companion RW 0525G, Seoul, Coréia do Sul), *holder* (aplicador) para amostragem manual com fibras de SPME e frascos com tampas e volume de 22 mL (Supelco, Bellefonte, EUA).

5.1.3 Instrumentação e condições cromatográficas

A otimização do método com a fibra de cortiça foi realizada usando um cromatógrafo gasoso equipado com injetor *split/splitless* e detector de espectrometria de massas modelo GC-MS QP2010 Plus (Shimadzu, Japão). A separação cromatográfica foi feita em uma coluna capilar ZB-5MS (5% difenil e 95% dimetilpolisiloxano) (Zebron, Torrance, EUA) com dimensões de 30 m x 0,25 mm x 0,25 μm .

A otimização empregando a fibra DVB/Car/PMDS e a validação de ambos os métodos, empregando a fibra comercial e a fibra de cortiça, foi feita usando um cromatógrafo gasoso equipado com injetor *split/splitless* e detector por captura de elétrons modelo Shimadzu GC-14B (Shimadzu, Japão). Neste equipamento foi usada uma coluna capilar ZB-5 (5% difenil e 95% dimetilpolissiloxano) (Zebron, Torrance, EUA) com dimensões de 30 m x 0,25 mm x 0,25 μm .

As condições cromatográficas como programação do forno e condições de injeção em ambos os equipamentos foram semelhantes. A temperatura do forno foi de 100 °C (1 min), seguido por 10 °C min^{-1} até 180 °C e então 3 °C min^{-1} até 260 °C. A injeção foi realizada em modo *splitless*, a temperatura do injetor foi de 260 °C e a etapa de dessorção da DI-SPME durou 7 min. A separação cromatográfica no GC-MS empregou como fase móvel gás Hélio a um fluxo de 0,83 mL min^{-1} , já no GC-ECD foi utilizado gás nitrogênio a um fluxo de 1 mL min^{-1} . O MS foi operado no modo EI a 70 eV, a interface a 280 °C, fonte de íons a 250 °C e o filamento foi programado para ligar aos 10 min após o início da análise cromatográfica. A temperatura no ECD foi de 280 °C.

5.1.4 Otimização da fibra comercial

A fibra comercial com melhor desempenho foi selecionada através da fortificação de 15 mL de amostra aquosa com 100 ng L⁻¹ dos agrotóxicos. Frascos próprios para SPME com capacidade de 22 mL foram empregados. As fibras foram imersas na amostra por um período de 1 h à 60 °C sob agitação magnética de 1000 rpm.

5.1.5 Preparação da fibra de cortiça

A fibra de cortiça foi preparada de acordo com o procedimento descrito no item 4.1.3 no capítulo IV deste trabalho.

5.1.6 Otimização do procedimento DI-SPME para determinação de agrotóxicos em amostras de águas

Um planejamento composto central, totalizando 17 experimentos, foi usado para otimização dos parâmetros de extração (Tabela 9). As informações experimentais foram processadas usando o *software Statsoft Statistica 8.0*. As superfícies de resposta foram plotadas em função da desejabilidade e as respostas usadas foram as médias geométricas para cada experimento considerando as áreas dos oito analitos.

As concentrações dos analitos nessa etapa foram de 10 µg L⁻¹ e 0,1 µg L⁻¹ para fibra de cortiça e GC-MS e para fibra DVB/Car/PDMS e GC-ECD, respectivamente. E como mostrado na Tabela 9, temperatura de extração (20-80 °C), tempo de extração (30-120 min) e concentração de cloreto de sódio (0-35%) foram otimizadas simultaneamente.

5.1.7 Preparo de amostra otimizado para fibra de cortiça e para fibra comercial DVB/Car/PDMS

No procedimento com fibra de cortiça 15 mL de amostra com 10% de NaCl foram transferidos para frascos de 22 mL e equilibrados antes da extração. A fibra foi imersa na amostra por um período de 60 min a 75 °C, nesse período a amostra foi mantida sob agitação magnética de 1000 rpm. Após esse período a fibra foi retirada do frasco e imediatamente inserida no injetor do GC para dessorção a 260 °C por 7 min. O procedimento otimizado com a fibra DVB/Car/PDMS foi

semelhante, com exceção da adição de sal a qual não foi necessária e a temperatura de extração que foi de 50 °C.

Tabela 9- Planejamento composto central empregado para otimização da extração de agrotóxicos organoclorados em amostras de água por DI-SPME com fibra de cortiça.

Experimentos	Sal (%)	Temperatura (°C)	Tempo (min)
1	9	35	50
2	9	35	95
3	9	65	50
4	9	65	95
5	26	35	50
6	26	35	95
7	26	65	50
8	26	65	95
9 (ponto central)	18	50	75
10	0	50	75
11	35	50	75
12	18	20	75
13	18	80	75
14	18	50	30
15	18	50	120
16 (ponto central)	18	50	75
17 (ponto central)	18	50	75

Fonte: Autoria própria (2013).

5.1.8 Avaliação dos métodos desenvolvidos com as fibras de cortiça e com a fibra DVB/Car/PDMS

Nesta etapa foi empregado o preparo de amostra otimizado. As figuras de mérito usadas para avaliar os métodos foram: os limites de detecção e quantificação, faixa linear e coeficiente de correlação linear (r^2). Os níveis de concentração das curvas analíticas foram preparados através da fortificação dos analitos em água ultra-pura e na sequência foram realizadas extração por DI-SPME e análise por GC-ECD.

5.1.9 Ensaios de recuperação, precisão e aplicação do método desenvolvido com a fibra de cortiça

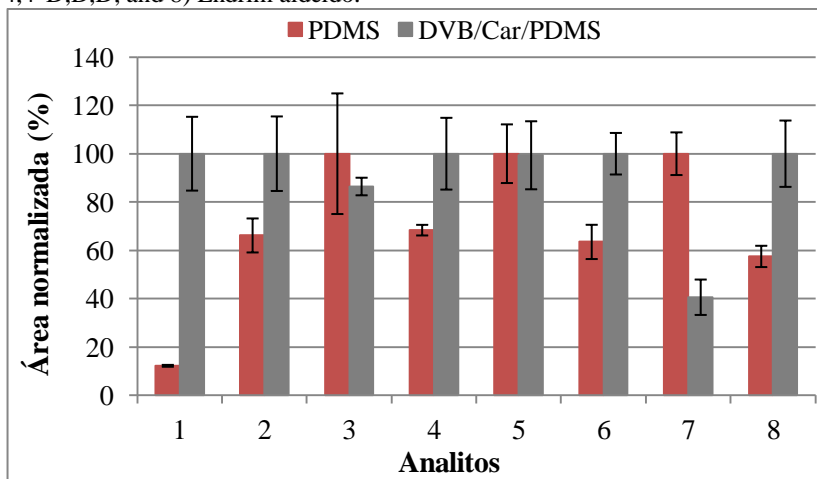
A exatidão e precisão do método foram estudadas através da fortificação em níveis de concentrações diferentes de amostras de água mineral (Serra Catarinense, Angelina, Santa Catarina, Brasil). O método desenvolvido foi aplicado a amostras de água do rio Camboriú (Balneário Camboriú, Santa Catarina, Brasil). As amostras foram armazenadas em frascos de vidro, adequadamente selados e armazenados em refrigerador a 4 °C até à análise.

5.2 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.2.1 Otimização da fibra comercial

Em geral, as duas fibras comerciais mostraram boa eficiência de extração (Figura 32). A DVB/Car/PDMS foi selecionada para continuar o estudo, porque ela apresentou melhor desempenho para a extração de α -BHC (RAPOSO JÚNIOR e RÉ-POPPI, 2007; PRATES *et al.*, 2011).

Figura 32- Comparação das respostas das fibras PDMS e DVB/Car/PDMS na extração dos agrotóxicos organoclorados por DI-SPME. Analitos: 1) α -BHC, 2) Heptacloro, 3) Aldrim, 4) Heptacloro epóxido, 5) Endrim, 6) β -Endossulfam, 7) 4,4' D,D,D, and 8) Endrim aldeído.



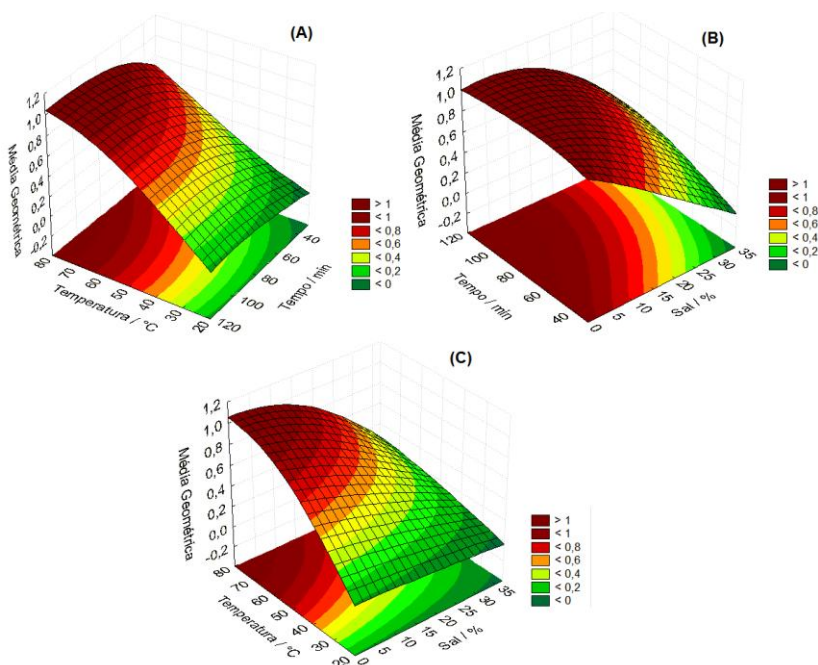
* Condições DI-SPME: temperatura de 60 °C por 60 min sem adição de sal e número de replicatas igual a 3.

Fonte: Autoria própria (2013).

5.2.2 Otimização das condições de extração por DI-SPME

Os analitos foram extraídos por DI-SPME e as equações quadráticas geradas pelos planejamentos compostos centrais para a otimização das condições de extração com ambas as fibras apresentaram coeficientes de correlação $r^2 > 0,96$. Os resultados ótimos para a fibra de cortiça foram obtidos com 60 min de tempo de extração, 75 °C de temperatura e concentração de NaCl de 10% (m/v) (Figura 33).

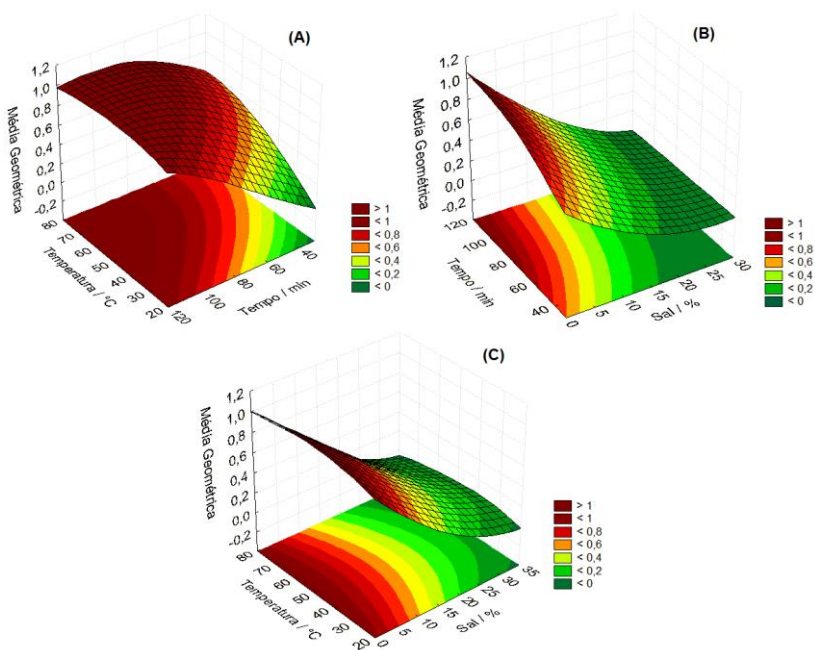
Figura 33- Superfícies de resposta obtidas na extração dos agrotóxicos organoclorados por DI-SPME com a fibra de cortiça: (A) tempo versus temperatura, (B) tempo versus % de sal e (C) temperatura versus % de sal.



Fonte: Autoria própria (2013).

No caso da fibra de DVB/Car/PDMS, as condições ótimas foram definidas como tempo de extração de 60 min e 50 °C de temperatura e sem adição de sal à amostra (Figura 34).

Figura 34- Superfícies de resposta obtidas na extração dos agrotóxicos organoclorados por DI-SPME com a fibra DVB/Car/PDMS: (A) tempo versus temperatura, (B) tempo versus % de sal e (C) temperatura versus % de sal.



Fonte: Autoria própria (2013).

Ambas as fibras extraem os analitos por adsorção. A fibra de cortiça possui grupos polares como hidroxila, carboxila e alcóxido, enquanto que esses grupos não estão presentes na fibra de DVB/Car/PDMS (DIAS *et al.*, 2013).

Os agrotóxicos organoclorados determinados neste estudo tem baixa solubilidade em água e desta maneira é esperado que esses analitos particionem mais facilmente para o recobrimento de fibras com menos grupos polares, como a DVB/Car/PDMS. Por isso, a temperatura de extração empregada com a fibra de cortiça é maior do que com a DVB/Car/PDMS. A alta temperatura favorece a difusão dos analitos para a fibra de cortiça. As respostas dos analitos decresceram com a adição de sal para a fibra de DVB/Car/PDMS. Os experimentos com a fibra de cortiça mostraram bons resultados de extrações até a

concentração de NaCl de 10%. O estudo sobre o "*salting-out effect*" considera as características do analito, da amostra e da fase extratora. Em geral, os compostos estudados tem baixa solubilidade em água, portanto amostras com alta força iônica não melhoram a eficiência da extração (DIAS *et al.*, 2013). Os bons resultados obtidos com a concentração de sal de 10% para a fibra de cortiça pode ser explicado pela presença de grupos polares nessa fase extratora. No método empregando a fibra de cortiça foi usada a concentração ótima de sal de 10%, embora no caso do α -BHC a maior eficiência de extração tenha sido obtida à concentrações de sal superiores à 10% (superfícies respostas do α -BHC não mostradas). Isso pode ser explicado de acordo com a Tabela 10, pois o α -BHC é o mais solúvel em água dentre os analitos e, desta maneira, a adição de sal favorece a difusão do mesmo para a fibra de cortiça.

Tabela 10- Solubilidade em água dos agrotóxicos organoclorados estudados.

Composto	Solubilidade em água (mg L ⁻¹)
α -BHC	1,63
Heptacloro	0,056
Aldrim	0,01 - 0,02
Heptacloro epóxido	0,35
Endrim	0,23
β -Endosulfam	0,33
4,4' D,D,D	n/a
Endrim aldeído	n/a

Fonte: MAGDIC e PAWLISZYN (1996).

5.2.3 Comparação dos métodos empregando as fibras de cortiça e DVB/Car/PDMS

A eficiência de extração da fibra de cortiça foi semelhante à fibra de DVB/Car/PDMS e ambas apresentaram bons coeficientes de correlação (r^2) (Tabelas 11 e 12, respectivamente). A eficiência de extração da fibra de cortiça pode ser explicada pelas interações dipolo-dipolo com todos os analitos. Além disso, a fibra de cortiça interage com os compostos através de interações π - π e pode fazer ligações de hidrogênio com analitos que contenham átomos de oxigênio. O α -BHC

(log K_{ow} = 4,14) não possui duplas ligações e átomos de oxigênio, mas como descrito em trabalho na literatura a cortiça apresenta bons resultados na sorção de compostos log $Kow > 4$ (EPA, 2014; OLIVELLA *et al.*, 2015). Neste trabalho, a fibra de cortiça manteve sua eficiência de extração por pelo menos 50 extrações.

Tabela 11- Faixa linear, coeficiente de correlação linear, limites de detecção, quantificação para o método proposto com a fibra de cortiça para a determinação de agrotóxicos organoclorados em amostras de água de rio.

Composto	LOD (ng L ⁻¹)	LOQ (ng L ⁻¹)	Faixa linear (ng L ⁻¹)	Curva analítica	r ²
α -BHC	3,0	10,0	10,0-75,0	$y=15035,97945x - 72792,12172$	0,9783
Heptacloro	0,8	2,5	2,5 -50,0	$y=20623,77733x + 7787,48267$	0,9991
Aldrim	0,3	1,0	1,0 -50,0	$y= 16085,19267x - 60746,764$	0,9946
Heptacloro epóxido	0,3	1,0	1,0 -50,0	$y= 54297,79458x - 53894,6614$	0,9937
Endrim	0,3	1,0	1,0 -50,0	$y= 39928,1012x - 26536,74191$	0,9991
β -Endosulfam	0,8	2,5	2,5 -50,0	$y= 30576,58398x + 5699,99636$	0,9972
4,4' D,D,D	0,8	2,5	2,5 -50,0	$y= 24489,19191x - 24776,85032$	0,9957
Endrim aldeído	3,0	10,0	10,0-75,0	$y= 13926,99023x - 107385,7777$	0,9672

* Condições DI-SPME otimizadas: temperatura de 75 °C por 60 min, 10% de NaCl e número de replicatas igual a 3.

Fonte: Autoria própria (2014).

Tabela 12- Faixa linear, coeficiente de correlação linear, limites de detecção, quantificação para o método proposto com a fibra DVB/Car/PDMS para a determinação de agrotóxicos organoclorados em amostras de água de rio.

Composto	LOD (ng L ⁻¹)	LOQ (ng L ⁻¹)	Faixa linear (ng L ⁻¹)	Curva analítica	r ²
α-BHC	0,3	1,0	1,0 - 50,0	y= 20939,55592x - 6575,20826	0,9965
Heptacloro	0,8	2,5	2,5 - 50,0	y= 8351,65899x + 17780,93354	0,9883
Aldrim	0,8	2,5	2,5 - 50,0	y= 15292,95x - 11375,53165	0,9870
Heptacloro epóxido	0,3	1,0	1,0 - 50,0	y= 26272,68416x - 9575,66606	0,9998
Endrim	0,3	1,0	1,0 - 50,0	y= 23459,42115x + 7963,08211	0,9998
β-Endosulfam	0,8	2,5	2,5 - 50,0	y= 13531,6x + 23646,56667	0,9688
4,4' D,D,D	3,0	10,0	10,0 - 100,0	y= 8589,33171 x - 65907,54878	0,9670
Endrim aldeído	3,0	10,0	10,0 - 100,0	y= 52050,04404 x - 50625,66198	0,9587

* Condições DI-SPME otimizadas: temperatura de 50 °C por 60 min, sem adição de NaCl e número de replicatas igual a 3.

Fonte: Autoria própria (2014).

O método desenvolvido com a fibra de cortiça apresentou faixas lineares semelhantes a aquele desenvolvido com a fibra DV/Car/PDMS (Tabela 13). Os primeiros níveis de concentração das faixas lineares foram iguais para heptacloro, heptacloro epóxido, endrim, β-endosulfam e endrim aldeído. Enquanto que para 4,4'D,D,D e aldrim os primeiros níveis foram menores para a fibra de cortiça. No entanto, a fibra comercial em comparação com a de cortiça apresentou um primeiro nível de concentração menor para a faixa linear do α-BHC. Na literatura, um estudo que emprega a fibra comercial DVB/Car/PDMS no modo de imersão direta e GC-ECD apresentou valores inferiores para os

primeiros níveis de concentração para todos os compostos (Tabela 13). Estes valores foram menores não só quando comparados com os resultados obtidos com a fibra de cortiça como também quando comparados a aqueles obtidos com o método desenvolvido com a fibra DVB/Car/PDMS. Ao comparar o método proposto com outro método que emprega LPME (Microextração em Fase Líquida, *do inglês Liquid phase microextraction*) para 4 analitos, visto que os demais não foram estudados, foi possível concluir que o método com a fibra de cortiça tem faixas lineares que possibilitam a quantificação de concentração menores.

Tabela 13- Comparação de dados da literatura com o método proposto. Todos trabalhos empregaram GC-ECD e amostras aquosas.

Trabalho	Técnica de preparo de amostra	Condições de extração	Faixa linear ($\mu\text{g L}^{-1}$)
Este trabalho	SPME com fibra de cortiça (55 μm)	15 mL de amostra com 10% de NaCl foram transferidos para frascos de 22 mL e equilibrados antes da extração. A fibra foi imersa na amostra por um período de 60 min a 75 °C, nesse período a amostra foi mantida sob agitação magnética de 1000 rpm. Após esse período a fibra foi retirada do frasco e imediatamente inserida no injetor do GC para dessorção a 260 °C por 7 min.	10 - 75 ^a 2,5 - 50 ^b 1 - 50 ^c
Este trabalho	SPME com DVB/Car/PDMS (50/30 μm)	15 mL de amostra foram transferidos para frascos de 22 mL e equilibrados antes da extração. A fibra foi imersa na amostra por um período de 60 min a 50 °C, nesse período a amostra foi mantida sob agitação magnética de 1000 rpm. Após esse período a fibra foi retirada do frasco e imediatamente inserida no injetor do GC para dessorção a 260 °C por 15 min.	1 - 50 ^d 2,5 - 50 ^e 10 - 100 ^f
(RAPOSO JÚNIOR e RÉ-POPPI, 2007)	SPME com DVB/Car/PDMS (50/30 μm)	4 mL de amostra foram empregados sem adição de sal. A fibra foi imersa na amostra por 45 min à temperatura ambiente e foi usada 60% da velocidade máxima de agitação magnética. A temperatura de dessorção foi de 260 °C por um período de 17 min.	0,05 - 6 ^g 0,7 - 3 ^h 0,1 - 1,5 ⁱ 0,3 - 1,5 ^j 1,5 - 6 ^f 0,1 - 1 ^k

Trabalho	Técnica de preparo de amostra	Condições de extração	Faixa linear ($\mu\text{g L}^{-1}$)
(FARAHANI <i>et al.</i> , 2008)	LPME baseada na solidificação de uma gota flutuante de solvente orgânico.	Uma microgota de 8 μL de 1-dodecanol contendo o padrão interno pentacloronitrobenzeno é colocada sobre a superfície de 20 mL de uma amostra aquosa contendo 0,25 mol L^{-1} de NaCl sob agitação magnética de 750 rpm, tempo de extração de 30 min e temperatura de 65 °C. Sob condições adequadas de agitação, a microgota permanece na posição central da superfície da amostra. Após, tempo de extração adequado o frasco com a amostra foi transferido para um béquer com gelo e após 5 min o solvente orgânico solidifica. Com o auxílio de uma espátula, o solvente orgânico foi transferido para um frasco cônico, e imediatamente o solvente retorna ao estado líquido. Finalmente, 2 μL foram do solvente foram injetados no GC para análise.	50 - 750 ¹ 25 - 2000 ^m 50 - 2000 ⁿ

Fonte: Autoria própria (2015).

^a α -BHC e endrim aldeído.

^b Heptacloro, β -endossulfam e 4,4' D, D, D.

^c Aldrim, heptacloro e endrim.

^d α -BHC, endrim e heptacloro epóxido.

^e Heptacloro, β -endossulfam e aldrim.

^f Endrim aldeído e 4,4' D, D, D.

^g α -BHC.

^h Endrim e heptacloro.

ⁱ Aldrim.

^j Heptacloro epóxido.

^k β -endossulfam

^l Heptacloro e aldrim

^m Endrim.

ⁿ 4,4' D,D,D.

Ao comparar os limites da diretiva europeia com os valores de LOD obtido para o heptacloro foi insatisfatório. Os resultados obtidos com o método desenvolvido com a fibra de cortiça podem ser melhorados pelo aumento do tempo de extração.

5.2.4 Ensaio de recuperação, estudos de precisão e análises de amostras reais com fibra de cortiça

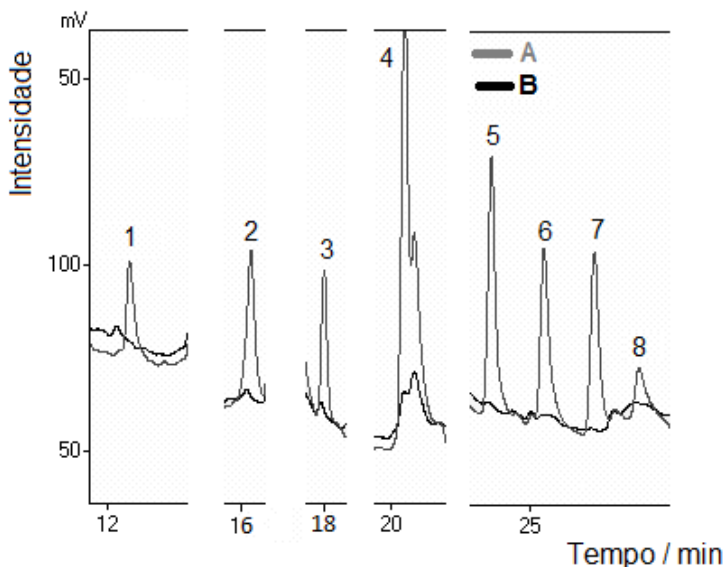
Os resultados obtidos para exatidão e precisão foram bons, conforme Tabela 14. Os ensaios de recuperação e RSD variaram de 60 a 113% e 0,5 a 25, respectivamente. Na Figura 35 é mostrado o cromatograma obtido a partir da extração por DI-SPME com fibra de cortiça para as amostras de água de rio não fortificada e fortificada com agrotóxicos. Nas amostras de água de rio não foram detectados agrotóxicos organoclorados.

Tabela 14- Ensaios de recuperação (R%) e precisão (RSD %) usando o método de SPME proposto com a fibra de cortiça.

Composto	Nível fortificado (ng L ⁻¹)	Repetibilidade		Precisão Intermediária	
		R(%)	RSD (%)	R (%)	RSD (%)
α -BHC	10,0	103	11	-	-
	2,5	111	0,5		
Heptacloro	5,0	60	19	87	12
	10,0	88	17		
	1,0	103	17	-	-
Aldrim	2,5	101	2	-	-
	5,0	104	17	85	8
	10,0	1010	16		
	1,0	103	10	-	-
Heptacloro epóxido	2,5	107	6	-	-
	5,0	89	19	74	20
	10,0	83	18		
Endrim	1,0	80	14	-	-
	2,5	97	8	-	-
	5,0	88	8	95	3
	10,0	97	0,5		
β -Endosulfam	2,5	69	6	-	-
	5,0	113	17	69	1
	10,0	105	25		
4,4' D,D,D	2,5	96	18	-	-
	5,0	75	12	82	7
Endrim aldeído	10,0	91	9		
	10,0	103	8	-	-

* Condições DI-SPME otimizadas: temperatura de 75 °C por 60 min e 10% de NaCl e número de replicatas igual a 3. Fonte: Autoria própria (2014).

Figura 35- Cromatogramas obtidos após a extração por DI-SPME com a fibra de cortiça e determinação por GC-ECD: (A) amostra de água de rio fortificada à 25 ng L⁻¹ e (B) amostra de água do rio Camboriú não fortificada. **Analitos:** 1) α -BHC (t_R = 12,4 min), 2) Heptacloro (t_R = 16,3 min), 3) Aldrim (t_R = 18 min), 4) Heptacloro epóxido (t_R = 20,2 min), 5) Endrim (t_R = 24,3 min), 6) β -Endosulfam (t_R = 25,2 min), 7) 4,4' D,D,D (t_R = 26 min), and 8) Endrim aldeído (t_R = 26,7 min).



* Condições DI-SPME otimizadas: temperatura de 75 °C por 60 min, 10% de NaCl e número de replicatas igual a 3.

Fonte: Autoria própria (2014).

5.3 CONCLUSÕES PARCIAIS

Através deste estudo, mais uma vez foi verificado que a fibra de cortiça tem potencial como recobrimento para SPME. O método desenvolvido com a fibra de cortiça apresentou limites de quantificação semelhantes a aqueles obtidos quando o procedimento é realizado com a fibra DVB/Car/PDMS. A fibra de cortiça foi aplicada na análise de agrotóxicos organoclorados em níveis ultra-traços em amostras de água e resultados satisfatórios foram obtidos, portanto, representa um recobrimento promissor para SPME. Este trabalho foi publicado recentemente em uma revista indexada da área (DIAS et al., 2015).

CAPÍTULO VI

UMA NOVA ABORDAGEM PARA MICROEXTRAÇÃO EM BARRA ADSORTIVA: CORTIÇA COMO FASE EXTRATORA PARA DETERMINAÇÃO DE BENZOFENONA, TRICLOCARBAN E PARABENOS EM AMOSTRAS AQUOSAS POR CROMATOGRAFIA LÍQUIDA DE ALTA EFICIÊNCIA COM DETECÇÃO POR ARRANJO DE DIODOS

Este trabalho propõe o uso inédito do biossorvente cortiça como extrator para BA μ E. Os compostos estudados são conservantes (metil e etil parabeno) e produtos de cuidado pessoal (benzofenona e triclocarban), pois a persistência destes no meio ambiente é de grande preocupação com possível efeito na saúde dos seres humanos. O objetivo do trabalho é o desenvolvimento de um método analítico baseado na extração por BA μ E para determinação de conservantes e produtos de cuidado pessoal em água empregando HPLC-DAD (Cromatografia Líquida de Alta Eficiência com Detector por Arranjo de Diodos, *do inglês High-Performance Liquid Chromatography with photodiode array detection*). Os procedimentos de extração e dessorção líquida para a BA μ E foram otimizados empregando metodologias univariadas e multivariadas. A etapa de dessorção líquida foi otimizada de forma univariada para a escolha do tempo e de forma multivariada (superfície triangular) para a escolha do solvente. Na etapa de extração o pH da amostra foi otimizado univariadamente; e os parâmetros como tempo de extração e força iônica foram avaliados via planejamento *Doehlert*. A reprodutibilidade na produção das barras foi verificada nas condições ótimas de extração através da comparação dos resultados de extração para cada barra de extração. O método foi validado considerando alguns parâmetros analíticos e foi aplicado em amostras de água de lagoa.

6.1 EXPERIMENTAL

6.1.1 Reagentes e soluções

Metil parabeno ou 4-hidróxibenzoato de metila (99,0%), etil parabeno ou 4-hidróxibenzoato de etila (99,0%), benzofenona ou

1,1-difenilmetanona (99,9%), triclocarban ou 1-(4-clorofenil)-3-(3,4-diclorofenil)uréia (99%) foram adquiridos da Sigma-Aldrich (São Paulo, Brasil). Solventes de grau cromatográfico acetonitrila (ACN) e metanol (MeOH) foram comprados da JT Baker (Mallinckrodt, NJ, EUA). A água foi purificada através do Sistema de água ultra-pura (Mega Purity, Billerica, EUA). O ajuste do pH da amostra foi realizado com soluções aquosas de ácido clorídrico 5% (m/v) e hidróxido de sódio 1 mol L⁻¹ (VETEC, Rio de Janeiro, Brasil). A força iônica foi estudada com adição de cloreto de sódio (VETEC, Rio de Janeiro, Brasil)

Soluções estoques individuais foram preparadas em ACN a uma concentração de 1000 mg L⁻¹. Através de diluições apropriadas das soluções estoques foram preparadas soluções trabalho em ACN e a partir destas foram preparadas soluções com todos os analitos também em ACN. Estas soluções foram usadas para fortificação das amostras aquosas nos experimentos de otimização e validação do método.

6.1.2 Instrumentação

Neste estudo foi usado um cromatógrafo líquido modelo LC 20AT (Shimadzu, Kyoto, Japão) equipado com DAD modelo SPD-M20A, injeção manual modelo Rheodyne 7725i (Rohnert Park, CA, EUA) e *loop* de injeção de 20 µL.

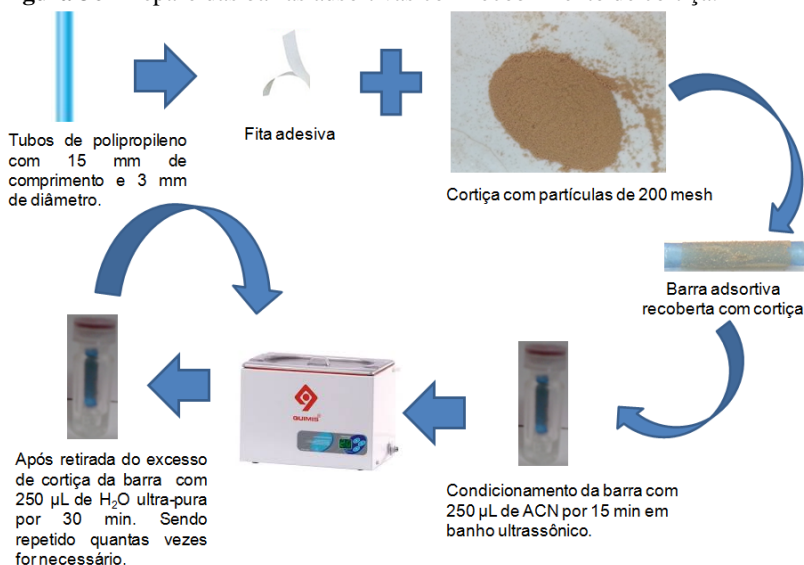
A separação foi realizada em fase reversa com uma coluna C18 (Phenomenex Kinetex, 250 mm x 4,6 mm d.i., 5 µm de espessura de filme) (Torrance, CA, EUA). Entre o injetor e a coluna foi utilizada uma coluna de guarda C18 (Phenomenex Kinetex, 2 mm x 4,6 mm d.i., 2 µm de espessura de filme) (Torrance, CA, EUA). Também foram empregados volume de injeção de 20 µL e a vazão de 0,9 mL min⁻¹. O modo escolhido foi a eluição por gradiente e a fase móvel consistiu de: água (A) 35%, MeOH (B) 30% e ACN (C) 35% de 0-4,5 min; de 4,5-5,0 min foi iniciada a composição do gradiente assim decrescem A a 0% , B a 10% e aumenta C a 90%, essas condições foram mantidas até 12 min; por fim de 12-13 min a composição inicial foi restabelecida e equilibrada até 20 min. Os comprimentos de onda máximo escolhidos foram 255, 257 e 265 nm para benzofenona, parabenos e triclocarban, respectivamente.

6.1.3 Preparo das barras adsortivas

As barras foram preparadas de acordo com estudo prévio relatado na literatura (NENG *et al.*, 2010). Na Figura 36, é mostrado o procedimento para produção das barras de cortiça. As barras com 7,5 mm de comprimento (meia-barras) foram produzidas simplesmente ao cortar uma barra de 15 mm de comprimento (barra).

A reprodutibilidade no processo de produção das barras (7,5 e 15 mm) foi avaliada através de duas barras e ao mesmo tempo a eficiência de uma barra já usada foi comparada a essas duas.

Figura 36- Preparo das barras adsortivas com recobrimento de cortiça.



Fonte: Autoria própria (2015).

6.1.4 Otimização do procedimento de BAµE

Os experimentos foram realizados em frascos de 22 mL (Supelco) com 15 mL de água ultra-pura fortificada com 600 µg L⁻¹ dos analitos. Em todos os ensaios foi empregada agitação constante de 1200 rpm. A otimização se deu na seguinte ordem:

1º) Dessorção líquida - A escolha do solvente ou da mistura de solventes (H₂O, MeOH e/ou ACN) para esta etapa foi definida através

de um planejamento para mistura com três componentes (superfície triangular) com 12 experimentos, incluindo a triplicata no ponto central (Tabela 15). O tempo de dessorção foi otimizado com ensaios univariados em triplicata para 15, 22 e 30 min.

2º) Procedimento de extração - O pH da amostra foi avaliado univariadamente e em triplicata: 4,5; 5,0 e 6,0. O tempo de extração (30-120 min) e a força iônica (0-35%) foram estudados com planejamento multivariado *Doehlert* com 9 experimentos (incluindo triplicata no ponto central) (Tabela 16). Os dados experimentais do planejamento *Doehlert* foram processados usando o programa computacional *Statsoft Statistica 8.0*. Os dados foram plotados em função da desejabilidade e as respostas usadas foram as somas das áreas dos picos para cada experimento considerando as áreas dos quatro analitos.

Tabela 15- Experimentos da superfície triangular para escolha do(s) solvente(s) na etapa de dessorção líquida.

Experimentos	H ₂ O	MeOH	ACN
	proporção (v/v)	proporção (v/v)	proporção (v/v)
1	1,000000	0,000000	0,000000
2	0,000000	1,000000	0,000000
3	0,000000	0,000000	1,000000
4	0,500000	0,500000	0,000000
5	0,500000	0,000000	0,500000
6	0,000000	0,500000	0,500000
7	0,666667	0,166667	0,166667
8	0,166667	0,666667	0,166667
9	0,166667	0,166667	0,666667
10 (ponto central)	0,333333	0,333333	0,333333
11 (ponto central)	0,333333	0,333333	0,333333
12 (ponto central)	0,333333	0,333333	0,333333

Fonte: Autoria própria (2014).

Tabela 16- Planejamento Doehlert empregado para a otimização da extração de parabenos, benzofenona e triclocarban em amostras de água por BAμE.

Experimentos	Tempo (min)	Sal (%)
1	120	18
2	95	35
3	30	18
4	50	0
5	95	0
6	50	35
7 (ponto central)	75	18
8 (ponto central)	75	18
9 (ponto central)	75	18

Fonte: Autoria própria (2014).

6.1.5 Preparo de amostra otimizado

As amostras (15 mL) foram transferidas para frascos (22 mL) e equilibrados antes da extração, em seguida a barra de BAμE foi imersa na amostra. O pH da amostra foi mantido em 5,5 e com concentração de 25% de NaCl. O tempo de extração foi de 1,5 h e após foi feita dessorção líquida por 30 min com 250 μL (50:50, v/v) de ACN:MeOH em frascos de polipropileno com *insert* de vidro de 300 μL (Agilent, CA, EUA). Nos experimentos em que se empregou meia barra o volume de dessorção correspondeu a 100 μL. Logo após a dessorção líquida, a barra foi colocada novamente no banho ultrassônico em água ultra-pura por 2 min; e em seguida retirada e lavada com água ultra-pura. Diariamente antes das extrações as barras foram submetidas à dessorção líquida com ACN:MeOH (50:50, v/v) por 30 min.

6.1.6 Validação do método e aplicação

Dois métodos foram propostos, sendo que o primeiro empregou barra inteira e o segundo empregou meia barra de BAμE. Na avaliação de ambos foram considerados: LOD, LOQ, faixa linear e coeficiente de correlação linear (r^2). Precisão, exatidão e aplicação foram considerados

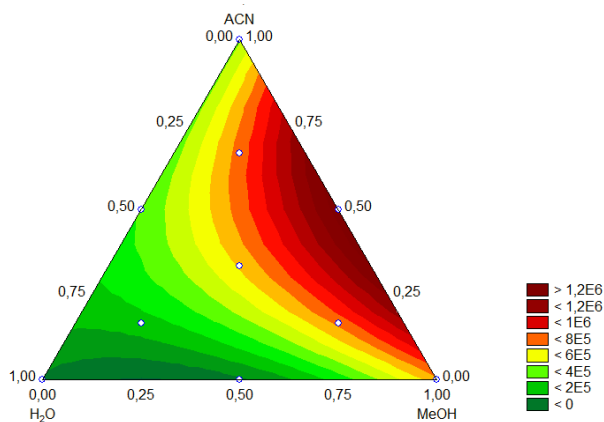
somente para método com meia barra. A precisão e a exatidão do método foram estudadas através da fortificação de amostras de água da lagoa do Peri (Florianópolis, Santa Catarina, Brasil) em dois níveis de fortificação. O método foi aplicado em amostras de água da lagoa do Peri.

6.2 RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.2.1 Otimização do procedimento

Assim como em outros estudos que empregaram BAμE para a extração de parabenos e benzofenonas de amostras aquosas a mistura ideal para dessorção líquida desses compostos foi ACN:MeOH (50:50, v/v) (ALMEIDA *et al.*, 2013, ALMEIDA e NOGUEIRA, 2014) (Figura 37).

Figura 37- Superfície triangular com $r^2= 0,93$ para otimização do(s) solvente(s) para dessorção líquida.

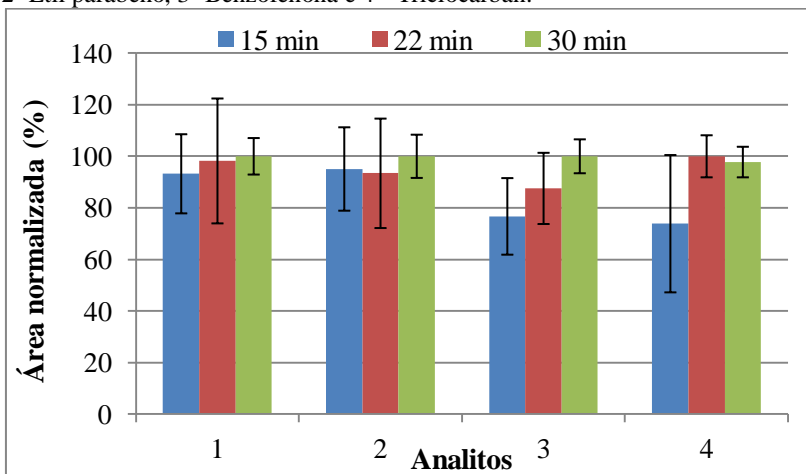


* Condições BAμE: 15 mL de água ultra-pura fortificada com $600 \mu\text{g L}^{-1}$ dos analitos, pH da amostra de 6,0, sem adição de sal, tempo de extração de 1,5 h, dessorção por 15 min e número de replicatas igual a 3.

Fonte: Autoria própria (2014).

O tempo de dessorção escolhido foi de 30 min, pois apresentou boas respostas com boa precisão (Figura 38).

Figura 38- Escolha do tempo de dessorção líquida. Analitos: 1- Metil parabenho, 2- Etil parabenho, 3- Benzofenona e 4 - Triclocarban.

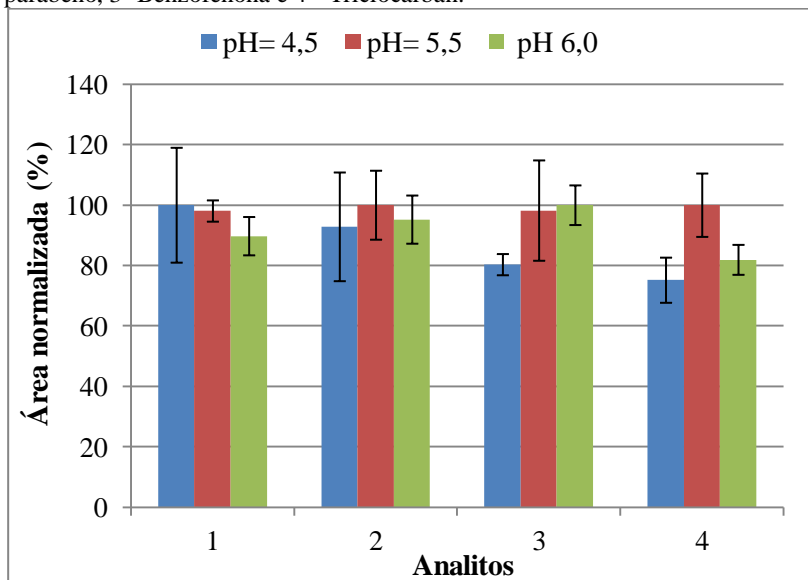


* Condições BA μ E: 15 mL de água ultra-pura fortificada com 600 $\mu\text{g L}^{-1}$ dos analitos, pH da amostra de 6,0, sem adição de sal, tempo de extração de 1,5 h, dessorção com 250 μL (50:50, v/v) de ACN:MeOH e número de replicatas igual a 3.

Fonte: Autoria própria (2014).

O pH ótimo da amostra foi de 5,5 (Figura 39). A benzofenona é não ionizável, por isso teoricamente, a variação do potencial hidrogeniônico não é importante para esse composto (ALMEIDA *et al.*, 2013). Metil parabenho e etil parabenho tem pka de 8,87 e 8,90, respectivamente. Assim, estudos indicam que os parabenos estão principalmente na sua forma neutra na faixa de pH 4,0-6,5 (NOORASHIKIN *et al.*, 2014). Triclocarban tem pka 12,77 e com pH de 5,5 na amostra sua forma não ionizada deve estar majoritariamente presente (CHU e METCALFE, 2007; RAMASWAMY *et al.*, 2011).

Figura 39- Escolha do pH da amostra. Analitos: 1- Metil parabenho, 2- Etil parabenho, 3- Benzofenona e 4 - Triclocarban.

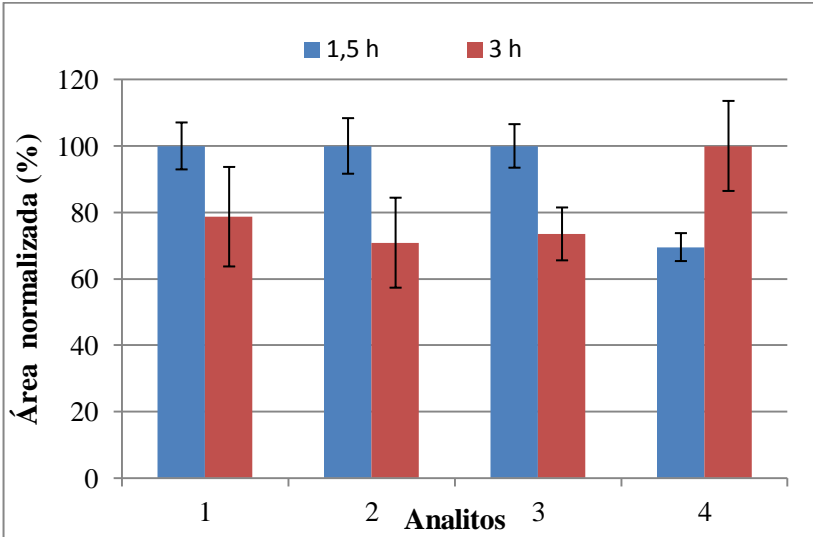


* Condições BA μ E: 15 mL de água ultra-pura fortificada com 600 $\mu\text{g L}^{-1}$ dos analitos, sem adição de sal, tempo de extração de 1,5 h e dessorção líquida com 250 μL (50:50, v/v) de ACN:MeOH por 30 min.

Fonte: Autoria própria (2014).

Inicialmente, o tempo máximo de extração a ser estudado no planejamento *Doehlert* foi avaliado, pois todos os trabalhos relatados na literatura que empregaram BA μ E obtiveram uma faixa ótima entre 2,5 h até 17 h (NENG e NOGUEIRA, 2010). Como o tempo de extração depende dos analitos e da fase extratora, experimentos univariados em triplicata foram feitos com 1,5 h e 3 h de extração (Figura 40). O tempo de 1,5 h mostrou resultados melhores para benzofenona e parabenos. Por outro lado, 3 h foi melhor para triclocarban. Portanto, 2 h foi definido como tempo máximo de extração a ser avaliado no planejamento *Doehlert*, visto que 3 h é um longo tempo.

Figura 40- Escolha do tempo máximo de extração para o planejamento Doehlert. **Analitos:** 1- Metil parabeno, 2- Etil parabeno, 3- Benzofenona e 4 - Triclocarban.



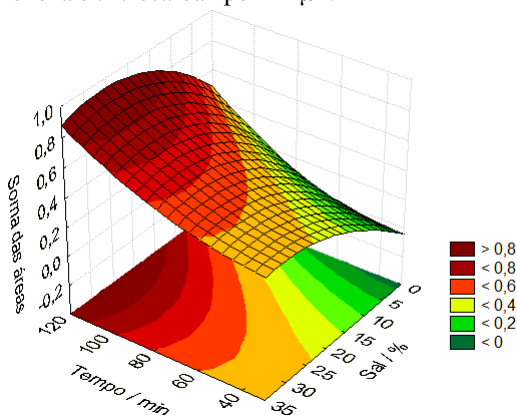
* Condições BA μ E: 15 mL de água ultra-pura fortificada com 600 $\mu\text{g L}^{-1}$ dos analitos, pH da amostra de 5,5, sem adição de sal, dessecção líquida com 250 μL (50:50, v/v) de ACN:MeOH por 30 min e número de replicatas igual a 3.

Fonte: Autoria própria (2014).

No planejamento *Doehlert* as respostas usadas no *Statistic* foram as somas das áreas dos picos, pois resultou em uma superfície resposta compromisso mais representativa das superfícies individuais dos analitos. A equação quadrática obtida para a superfície de resposta apresentou coeficiente de correlação $r^2 = 0,88$. Uma concentração de 25% e tempo de extração de 1,5 h foram escolhidos como condições ótimas (Figura 41). Resultados excelentes foram obtidos entre 15 e 35% de sal (Figura 41), no entanto para triclocarban nos resultados individuais não mostrados foi observado um decréscimo na resposta em concentrações de sal superiores a 25%. Metil parabeno, etil parabeno, benzofenona e triclocarban têm $\log K_{o/w}$ de 2,0; 2,49; 3,15 e 4,9; respectivamente (ALMEIDA e NOGUEIRA, 2014; ALMEIDA *et al.*, 2013; CERQUEIRA *et al.*, 2013). O aumento da força iônica decresce a solubilidade dos compostos orgânicos e favorece a migração para a fase extratora, em particular, para aqueles que têm polaridade intermediária

ou são polares ($K_{o/w} < 3,5$) como os parabenos e benzofenona (ALMEIDA e NOGUEIRA, 2014; ALMEIDA *et al.*, 2013).

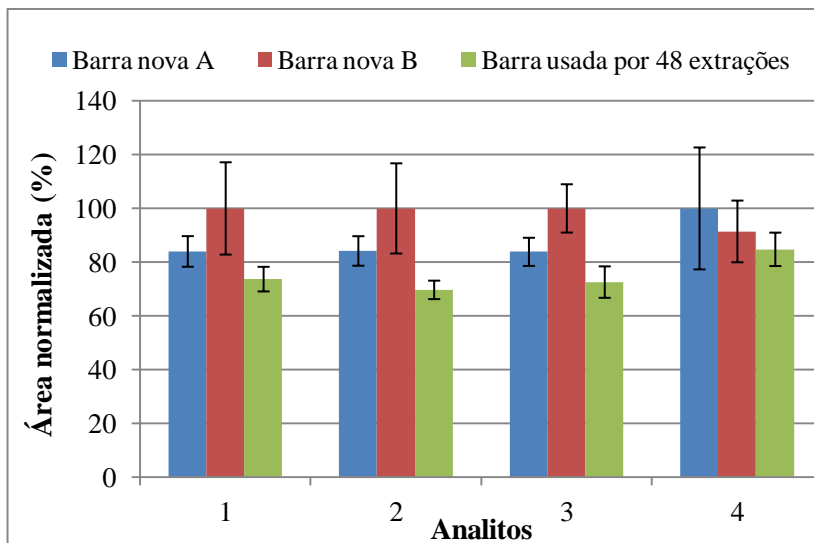
Figura 41- Superfície de resposta obtida tempo versus % de sal na extração dos parabenos, benzofenona e triclocarban por BA μ E.



Fonte: Autoria própria (2014).

A reprodutibilidade na produção das barras apresentou boa precisão e a eficiência da barra usada após a otimização do procedimento de BA μ E comparada às novas pode ser considerada boa, embora as respostas da barra "usada" tenham sido ligeiramente inferiores (Figura 42).

Figura 42- Reprodutibilidade na produção das barras de BA μ E com cortiça e avaliação da eficiência de uma barra usada. **Analitos:** 1- Metil parabenho, 2- Etil parabenho, 3- Benzofenona e 4 - Triclocarban.



* Condições BA μ E: 15 mL de água ultra-pura fortificada com 600 $\mu\text{g L}^{-1}$ dos analitos, pH da amostra de 5,5, 25% de NaCl, tempo de extração de 1,5 h, dessorção líquida com 250 μL (50:50, v/v) de ACN:MeOH por 30 min e número de replicatas igual a 3.

Fonte: Autoria própria (2014).

6.2.2 Validação do método e aplicação

O método proposto neste trabalho com barra inteira apresentou bons LOQ para benzofenona e triclocarban. Entretanto, os valores de LOQ foram altos para os parabenos (Tabela 17). Dados da literatura mostraram que o uso de meia barra, ou seja, uso da metade do sorvente empregado na barra inteira não influencia na eficiência analítica do dispositivo de BA μ E. Isso porque normalmente na extração o sorvente opera abaixo da sua saturação (ALMEIDA e NOGUEIRA, 2014; ALMEIDA *et al.*, 2014). Dessa forma, neste estudo foi proposto o uso da meia barra aliado a diminuição do volume do solventes de dessorção (ALMEIDA e NOGUEIRA, 2015). Um volume de 100 μL foi suficiente

para cobrir a meia barra, e então foi selecionado para dar continuidade ao trabalho. Ao considerar que este volume era 2,5 vezes inferior ao utilizado com a barra inteira e que a eficiência da meia-barra era semelhante a da barra inteira; teoricamente foram supostos valores de LOQ 2,5 vezes inferiores com a barra meia barra. Isto pode ser comprovado através dos experimentos (Tabelas 17 e 18). Os LOQ com a meia-barra foram 2,5 vezes inferiores, mostrando que a cortiça apresentou um comportamento semelhante aos demais sorventes estudados com meia-barra. Ao mesmo tempo, foi observado a grande influência que o fator de diluição do volume do solventes de dessorção tem sobre a resposta analítica. Além disso, a redução do volume de dessorção de 250 μL para 100 μL tornou o método ambientalmente mais amigável/verde. Os resultados de LOQ podem ainda ser melhorados com uso de detectores mais sensíveis como o MS (GONZÁLEZ-MARIÑO *et al.*, 2009; MAGI *et al.*, 2013; BENÍTEZ-VILLALBA *et al.*, 2013).

Tabela 17- Faixa linear, coeficiente de correlação linear, limites de detecção, quantificação para o método com barra inteira de BA μE para a determinação de parabenos, benzofenona e triclocarban em amostras de água de lagoa.

Composto	LOD ($\mu\text{g L}^{-1}$)	LOQ ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Faixa linear ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Curva analítica	r^2
Metil parabeno	6,5	20	20 - 500	$y = 226,02115x + 595,67225$	0,9972
Etil parabeno	2,5	8	8 - 500	$y = 546,25984x + 4077,47406$	0,9987
Benzofenona	0,5	1,6	1,6 - 200	$y = 2498,39257x + 13681,61534$	0,9822
Triclocarban	0,5	1,6	1,6 - 200	$y = 2357,67745x + 4697,72175$	0,9953

* Condições BA μE : 15 mL de água ultra-pura fortificada com 600 $\mu\text{g L}^{-1}$ dos analitos, pH da amostra de 5,5, 25% de NaCl, tempo de extração de 1,5 h, dessorção líquida com 250 μL (50:50, v/v) de ACN:MeOH por 30 min e número de replicatas igual a 3.

Fonte: Autoria própria (2014).

Tabela 18- Faixa linear, coeficiente de correlação linear, limites de detecção, quantificação para o método com meia barra de BAμE para a determinação de parabenos, benzofenona e triclocarban em amostras de água de lagoa.

Composto	LOD ($\mu\text{g L}^{-1}$)	LOQ ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Faixa linear ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Curva analítica	r^2
Metil parabeno	2,5	8	8 - 400	$y = 340,51602x + 618,57081$	0,9990
Etil parabeno	1,0	3,2	3,2 - 400	$y = 835,59265x + 3659,52655$	0,9998
Benzofenona	0,2	0,64	0,64 - 60	$y = 4170,01678x + 5487,49202$	0,9995
Triclocarban	0,2	0,64	0,64 - 40	$y = 2903,80183x + 2475,72445$	0,9976

* Condições BAμE: 15 mL de água ultra-pura fortificada com $600 \mu\text{g L}^{-1}$ dos analitos, pH da amostra de 5,5, 25% de NaCl, tempo de extração de 1,5 h e dessorção líquida com $100 \mu\text{L}$ (50:50, v/v) de ACN:MeOH por 30 min e número de replicatas igual a 3.

Fonte: Autoria própria (2014).

Ao comparar o método proposto com outro descrito na literatura que emprega BAμE, para a benzofenona o método proposto apresentou boa faixa linear, menor valor para o primeiro nível de concentração da faixa linear, assim como menores volumes de dessorção e tempo de extração (Tabela 19). Por outro lado, para o metil parabeno e o etil parabeno, embora o método tenha apresentado faixas lineares amplas, menores tempos de extração e volumes de dessorção, os valores para os primeiros níveis de concentração das faixas lineares foram superiores. Isto provavelmente foi resultado da menor afinidade da cortiça por estes analitos. Ao considerar outros estudos que empregam outra técnica de microextração, a DLLME, no caso da benzofenona o método proposto apresentou menor valor para o primeiro nível de concentração da faixa linear e maior tempo de extração. Já para o metil parabeno e o etil parabeno o método proposto apresentou valores superiores para o primeiro nível de concentração das faixas lineares e maior tempo de extração. No entanto, o volume de solvente empregado na dessorção para o procedimento com meia barra de BAμE com cortiça foi de $100 \mu\text{L}$ e o volume empregado no procedimento da DLLME foi 10 vezes

superior (1 mL ou 1000 μL). Neste estudo, em virtude da ausência de trabalhos disponíveis na literatura que empreguem HPLC-DAD para a determinação de triclocarban não foram feitas comparações para esse composto.

Tabela 19- Comparação de trabalhos descritos na literatura com o método proposto que emprega meia barra de BA μ E com cortiça. Todos trabalhos empregaram HPLC-DAD.

Trabalho	Analito	Técnica de preparo de amostras e condições extração	Condições Dessorção	Faixa linear ($\mu\text{g L}^{-1}$)
(ALMEIDA <i>et al.</i> , 2013)	Benzofenona	BA μ E 25 mL de amostra com pH= 5,5 e sem adição de sal e 4 h de extração (sorvente: carvão ativado comercial com 1400 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ de área superficial) ou 16 h de extração (sorvente: polímero de pirrolidona modificado).	1,5 mL MeOH:AC N (50:50, v/v) por 15 ou 30 min	1 - 24 ^a 2 - 24 ^b
(ZHANG <i>et al.</i> , 2011)	Benzofenona	DLLME Em balão de fundo chato com duas juntas foi injetado 40 μL de 1-octanol contendo 20 mL de solução de amostra. Essa mistura foi mantida sob agitação magnética por 20 min. Após, a agitação foi interrompida e dentro de 5 min o 1-octanol flutuava na amostra aquosa. Na sequência foi adicionada água ultra-pura no balão, o nível de líquido se eleva dentro do balão e através de sua inclinação o 1-octanol é deslocado para a junta estreita do balão e é permitida sua retirada. Embora, 40 μL de 1-octanol tenha sido adicionado para a extração, para garantir a precisão 20 μL de 1-octanol enriquecido com os analitos foram retirados e diluídos com 80 μL de metanol para análise por HPLC-UV.	-	8 - 10000

Trabalho	Analito	Técnica de preparo de amostras e condições extração	Condições Dessorção	Faixa linear ($\mu\text{g L}^{-1}$)
Este trabalho	Benzofenona	BA μ E e meia barra com cortiça 15 mL de amostra com pH= 5,5 e com 25% de sal, 1,5 h de extração.	100 μL MeOH: ACN (50:50, v/v) por 30 min	0,64 - 60
(ALMEIDA e NOGUEIRA, 2014)	Metil e etil parabeno	BA μ E com carvão ativado comercial e área superficial de 1400 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ Amostra com pH= 5,5 e sem adição de sal, 16 h de extração.	200 μL MeOH: ACN (50:50, v/v) por 45 min	0,5 - 28
(ÇABUK <i>et al.</i> , 2012)	Metil e etil parabeno	DLLME 5 mL da amostra aquosa foram transferidos para um tubo de ensaio de vidro com capacidade de 10 mL. Logo em seguida, 1 mL de ACN (solvente dispersor) contendo 50 μL de 1-decanol (solvente extrator) foi rapidamente injetado na amostra usando uma seringa de 1 mL. Nesta etapa, o solvente extrator foi disperso na amostra aquosa como gotículas e uma solução turva foi formada no tubo de ensaio. A mistura foi agitada em um vortex mixer por 1 min e então foi centrifugada por 5 min a 4000 rpm. O solvente orgânico (1-decanol) foi acumulado sobre a superfície da fase aquosa como uma gota pequena. Com uma pipeta Pasteur foi retirado o solvente orgânico juntamente com um pouco de fase aquosa. Após a ponta da pipeta Pasteur foi colocada dentro de sulfato de sódio anidro e a camada orgânica acima foi removida com uma microseringa (100 μL) e 20 μL foram injetados no HPLC.	-	1 - 500

Trabalho	Analito	Técnica de preparo de amostras e condições extração	Condições Dessorção	Faixa linear ($\mu\text{g L}^{-1}$)
Este trabalho	Metil e etil parabeno	BA μ E e meia barra com cortiça 15 mL de amostra com pH= 5,5, 1,5 h de extração, 25% de sal.	100 μL MeOH:AC N (50:50, v/v) por 30 min	8 - 400 ^c 3,2 - 400 ^d

^a: carvão ativado comercial; ^b: polímero de pirrolidona modificado; ^c: metil parabeno;

^d: etil parabeno.

Fonte: Autoria própria (2015).

Estudos de exatidão, precisão e aplicação foram realizados com o método que empregou meia-barra, devido aos menores valores de LOQ. Os ensaios de recuperação e RSD variaram de 65 a 123 % e de 3 a 22, respectivamente (Tabela 20) e foram considerados bons.

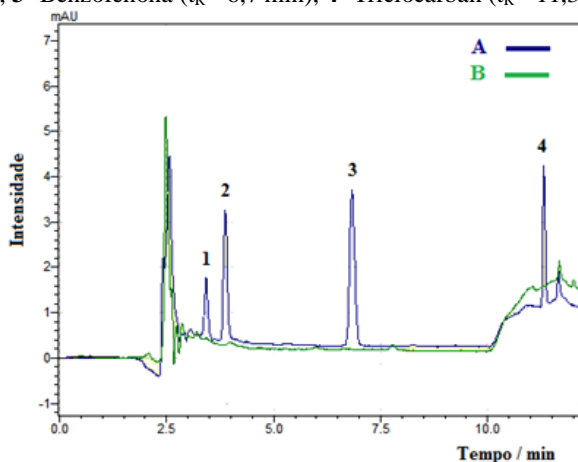
Tabela 20- Ensaio de recuperação (R%) e precisão (RSD %) usando o método de BA μ E proposto com meia barra.

Composto	Nível fortificado ($\mu\text{g L}^{-1}$)	R(%)	RSD (%)
Metil parabeno	8,0	65	13
	30,0	99	9
Etil parabeno	3,2	97	22
	30,0	110	3
Benzofenona	0,64	100	7
	6,0	123	5
Triclocarban	0,64	74	22
	6,0	77	13

*Condições BA μ E: 15 mL de água ultra-pura fortificada com os analitos, pH da amostra de 5,5, 25% de NaCl, tempo de extração de 1,5 h e dessorção líquida com 100 μL (50:50, v/v) de ACN:MeOH por 30 min e número de replicatas igual a 3. Fonte: Autoria própria (2014).

Nas amostras da lagoa do Peri analisadas não foram encontrados vestígios de parabenos, benzofenona e triclocarban (Figura 43).

Figura 43- Cromatogramas obtidos após a extração por BA μ E com meia-barras de cortiça e determinação por HPLC-DAD:(A) amostra de água da lagoa fortificada com 30 $\mu\text{g L}^{-1}$ de metil parabeno e etil parabeno e com 6 $\mu\text{g L}^{-1}$ de benzofenona e triclocarban e (B) amostra de água da lagoa do Peri não fortificada. **Analitos:** 1-Metil parabeno ($t_R= 3,4$ min) , 2- Etil parabeno ($t_R= 3,9$ min), 3- Benzofenona ($t_R= 6,7$ min), 4- Triclocarban ($t_R= 11,3$ min).



* Condições BA μ E: 15 mL de água ultra-pura fortificada com os analitos, pH da amostra de 5,5, 25% de NaCl, tempo de extração de 1,5 h e desorção líquida com 100 μL (50:50, v/v) de ACN:MeOH por 30 min.

Fonte: Autoria própria (2014).

6.3 CONCLUSÕES PARCIAIS

As barras de BA μ E com cortiça apresentaram resultados satisfatórios na extração de parabenos, benzofenona e triclocarban. Elas são fáceis de preparar, têm boa reprodutibilidade na produção e baixo custo quando comparadas as barras BA μ E de descritas na literatura. Além disso, os dados do estudo mostraram que a cortiça pode ser empregada em técnicas de preparo de amostras mais voltadas para o HPLC. Dessa forma, este novo recobrimento proposto também pode ser

utilizado para a extração de compostos polares e de polaridade intermediária.

CAPÍTULO VII

7 CONCLUSÃO FINAL

O processo de produção da nova fibra de SPME, o qual empregou a técnica de adesão empregando uma cola sobre um suporte de NiTi foi avaliado através da extração de PAHs e apresentou boa reprodutibilidade com $RSD \leq 22\%$ ($n=2$). Estudos subsequentes em nosso laboratório têm mostrado que a boa precisão na produção das fibras se mantém mesmo com analistas diferentes.

O método desenvolvido com a fibra de cortiça para determinação de PAHs em amostras de água mostrou resultados satisfatórios com ensaios de recuperação entre 70 e 103% associados a valores de $RSD \leq 16\%$. Sendo, possível melhorar os valores de LOQ para benzo(b)fluoranteno, benzo(k)fluoranteno e benzo(g,h,i)perileno através da utilização de maiores tempos de extração. Ao comparar a eficiência de extração da fibra de cortiça com fibras comerciais para extração de PAHs em amostras aquosas, foi observado que a cortiça apresentou resultados semelhantes ou superiores às fibras comerciais.

No segundo método com DI-SPME que empregou fibra de cortiça foram estudados agrotóxicos organoclorados. Neste, foi também desenvolvido um método com a fibra comercial DV/Car/PDMS e foi possível concluir que as faixas lineares foram semelhantes para as duas fibras. Isso, mostrou a similaridade na eficiência de extração de ambas as fibras. Os resultados obtidos com a fibra de cortiça para exatidão e precisão foram bons. Os ensaios de recuperação e RSD variaram de 60 a 113% e de 0,5 a 25. O LOQ para um dos compostos (heptacloro) pode ser reduzido visando quantificar concentrações menores nas amostras, de acordo com o estabelecido pela diretiva europeia.

No método com BA μ E e cortiça como material sorvente para extração de parabenos, benzofenona e triclocarban em amostras aquosas, os ensaios de recuperação e RSD foram bons variando de 65 a 123 % e de 3 a 22%. As faixas lineares dos analitos foram comparáveis aos dados da literatura e a reprodutibilidade na produção das barras foi satisfatória com $RSD \leq 13\%$ ($n=2$).

Os resultados obtidos tanto para SPME quanto para BA μ E mostraram o potencial uso da cortiça como fase extratora para microextrações livres de solventes, seja para analitos apolares ou de polaridade intermediária. Além do que, a etapa crucial de produção das

fibras de SPME e das barras BA μ E mostrou boa reprodutibilidade, mesmo sendo realizada por procedimentos manuais.

Essa pesquisa se destaca pela grande contribuição na linha da "Química Analítica Verde" e pelo baixo custo na produção das fibras de SPME e das barras de BA μ E, quando se compara com as fibras e barras tradicionalmente empregadas em ambas as técnicas. Além disso, para essas microextrações pela primeira vez foi proposto um recobrimento diretamente oriundo de uma fonte natural, biodegradável, renovável e de fácil acesso. Desta forma, claramente este estudo sinaliza para uma nova linha de pesquisa de recobrimentos para microextrações como SPME e BA μ E.

PERSPECTIVAS

Como perspectivas importantes para dar sequência à proposta podem ser citadas: estudo de outras classes de compostos a fim de estabelecer a diversidade de analitos a serem extraídas pela cortiça; aplicabilidade em matrizes mais complexas como, por exemplo, alimentos ou biológicas (urina). Além do que, outros biossorventes, como o bambu, também podem ser estudados.

REFERÊNCIAS

ANASTAS, P.T. Green chemistry and the role of analytical methodology development. **Critical Reviews in Analytical Chemistry**, v. 29, p. 167–175, 1999.

AHMAD, S.M. et al. Application of bar adsorptive microextraction (BA μ E) for anti-doping control screening of anabolic steroids in urine matrices. **Journal of Chromatography B**, v. 969, p. 35–41, 2014.

AHMEDNA, M. et al. Production of granular activated carbons from select agricultural by-products and evaluation of their physical, chemical and adsorption properties. **Bioresource Technology**, v. 71, p. 113–123, 2000.

ALMEIDA, C. et al. Determination of trace levels of benzophenone-type ultra-violet filters in real matrices by bar adsorptive micro-extraction using selective sorbent phases. **Journal of Chromatography A**, v. 1311, p. 1–10, 2013.

ALMEIDA, C. et al. Improvements on bar adsorptive microextraction (BA μ E) technique—Application for the determination of insecticide repellents in environmental water matrices. **Talanta**, v. 120, p. 126–134, 2014.

ALMEIDA, C., NOGUEIRA, J. M. F. Comparison of the selectivity of different sorbent phases for bar adsorptive microextraction - Application to trace level analysis of fungicides in real matrices. **Journal of Chromatography A**, v. 1265, p. 7–16, 2012.

ALMEIDA, C., NOGUEIRA, J. M. F. Determination of trace levels of parabens in real matrices by bar adsorptive microextraction using selective sorbent phases. **Journal of Chromatography A**, v. 1348, p. 17–26, 2014.

ALMEIDA, C., NOGUEIRA, J. M. F. Determination of Steroid Sex Hormones in Real Matrices by Bar Adsorptive Microextraction (BA μ E). **Talanta**, v. 136, p. 145–154, 2015.

ALVES, V. N. et al. Determination of cadmium in alcohol fuel using *Moringa oleifera* seeds as a biosorbent in an on-line system coupled to FAAS. **Talanta**, v. 80, p. 1133–1138, 2010.

ALVES, V. N., COELHO, N. M.M. Selective extraction and preconcentration of chromium using *Moringa oleifera* husks as biosorbent and flame atomic absorption spectrometry. **Microchemical Journal**, v. 109, p. 16-22, 2013.

ALVES, V. N. et al. Determination of Zn(II) in Alcohol Fuel by Flame Atomic Absorption Spectrometry after OnLine Preconcentration Using a Solid Phase Extraction System. **Journal of Analytical Chemistry**, v. 67, p. 448-454, 2012.

ARAÚJO, C. S. T. et al. Development of a flow system for the determination of low concentrations of silver using *Moringa oleifera* seeds as biosorbent and flame atomic absorption spectrometry. **Microchemical Journal**, v. 96, p. 82-85, 2010.

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

BALASUBRAMANIAN, S., PANIGRAHI, S. Solid-Phase Microextraction (SPME) Techniques for Quality Characterization of Food Products: A Review **Food Bioprocess Technology**, v.4, p. 1-26, 2011.

BALTUSSEN, E. et al. Stir Bar Sorptive Extraction (SBSE) , a Novel Extraction Technique for Aqueous Samples: Theory and Principles. **Journal of Microcolumn Separations**, v.11, p. 737-747, 1999.

BALTUSSEN, E. et al. Sorptive sample preparation - a review. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 373, p. 3-22, 2002.

BENÍTEZ-VILLALBA, J. C. et al. Ultra-performance liquid chromatography MS/MS method for the determination of parabens in compost from sewage sludge: Comparison of the efficiency of two extraction techniques. **Journal Separation Science**, v. 36, p. 2635-2645, 2013.

BEZERRA, M., A. et al. Response surface methodology (RSM) as a tool for optimization in analytical chemistry. **Talanta**, v. 76, p. 965-977, 2008.

BIANCHIN, J. N. et al. Development of a flow system for the determination of cadmium in fuel alcohol using vermicompost as

biosorbent and flame atomic absorption spectrometry. **Talanta**, v. 78, p. 333-336, 2009.

BIDARI, A. et al. Sample preparation method for the analysis of some organophosphorus pesticides residues in tomato by ultrasound-assisted solvent extraction followed by dispersive liquid–liquid microextraction. **Food Chemistry**, v. 126, p. 1840-1844, 2011.

BRATKOWSKA, D. et al. Development and application of a polar coating for stir bar sorptive extraction of emerging pollutants from environmental water samples. **Analytica Chimica Acta**, v.706, p. 135-142, 2011.

BRUM, S. S. et al. Preparação e caracterização de carvão ativado produzido a partir de resíduos do beneficiamento do café. **Química Nova**, v. 31, p. 1048-1052, 2008.

CABRITA, I. et al. Removal of an analgesic using activated carbons prepared from urban and industrial residues. **Chemical Engineering Journal**, v. 163, p. 249–255, 2010.

ÇABUK, H. et al. A simple solvent collection technique for a dispersive liquid–liquid microextraction of parabens from aqueous samples using low-density organic solvent. *Journal Separation Science*, v. 35, p. 2645-2652, 2012.

CAMINO-SÁNCHEZ, F.J. et al. Validation of a method for the analysis of 77 priority persistent organic pollutants in river water by stir bar sorptive extraction in compliance with the European Water Framework Directive. **Talanta**, v. 89, p. 322–334, 2012.

CAMINO-SÁNCHEZ, F. J. et al. Stir bar sorptive extraction: Recent applications, limitations and future trends. **Talanta**, v. 130, p. 388–399, 2014.

CANOSA, P. et al. Determination of Parabens and Triclosan in Indoor Dust Using Matrix Solid-Phase Dispersion and Gas Chromatography with Tandem Mass Spectrometry. **Analytical Chemistry**, v. 79, p. 1675 - 1681, 2007.

CARDOSO, B. et al. Activated Carbon Derived from Cork Powder Waste by KOH Activation: Preparation, Characterization, and VOCs Adsorption. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 47, p. 5841–5846, 2008.

CARVALHO, A.P. et al. Granular activated carbons from powdered samples using clays as binders for the adsorption of organic vapours. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 93, p. 226-231, 2006.

CHEN, Z-F. et al. Determination of biocides in different environmental matrices by use of ultra-high-performance liquid chromatography–tandem mass spectrometry. *Analytical Bioanalytical Chemistry*, v. 404, p. 3175–3188, 2012. CHU, S., METCALFE, C. D. Simultaneous determination of triclocarban and triclosan in municipal biosolids by liquid chromatography tandem mass spectrometry. **Journal of Chromatography A**, v. 1164, p. 212–218, 2007.

CLAVIJO, S. et al. Online coupling lab on valve-dispersive liquid-liquid microextraction-multisyringe flow injection with gas chromatography-mass spectrometry for the determination of sixteen priority PAHs in water. *Analytical Methods*, v. 6, p. 3335-3344, 2014.

COLLINS, C. H.; BRAGA, G. L.; BONATO, P. S. Fundamentos de Cromatografia. Campinas: Editora da Unicamp, 2006. 456 p.

COMISSÃO EUROPEIA, Diretiva que relaciona as substâncias prioritárias nas águas: Brussels 31/1/2012, COM (2011) 876 final). Disponível em: < http://ec.europa.eu/smartregulation/impact/ia_carried_out/docs/ia_2012/com_2011_0876_en.pdf>. Acesso em: 20 de nov. 2014.

CORREIA-SÁ, L. et al. Optimization of QuEChERS Procedure Coupled to GC-ECD for Organochlorine Pesticide Determination in Carrot Samples. *Food Analytical Methods*, v. 6, p. 587–597, 2013. DEMIRBAS, A. Heavy metal adsorption onto agro-based waste materials: A review. **Journal of Hazardous Materials**, v. 157, p. 220-229, 2008.

DE BARROS NETO, B. Como fazer experimentos: pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria, Bookman, Porto Alegre, 2010, 414 p.

DIAS, J. M. et al. Waste materials for activated carbon preparation and its use in aqueous-phase treatment: A review. **Journal of Environmental Management**, v. 85, p. 833-846, 2007.

DIAS, A. N. et al. Cork as a new (green) coating for solid-phase microextraction: Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in

water samples by gas chromatography–mass spectrometry. **Analytica Chimica Acta**, v. 772, p. 33-39, 2013.

DIAS, A. N. et al. Use of green coating (cork) in solid-phase microextraction for the determination of organochlorine pesticides in water by gas chromatography-electron capture detection. **Talanta**, v. 134, p. 409-414, 2015.

DOMINGUES, V. et al. Sorption behaviour of bifenthrin on cork. **Journal of Chromatography A**, 1069 (1), p. 127-132, 2005.

DOMINGUES, V.F. et al. Adsorption behavior of alpha -cypermethrin on cork and activated carbon. **Journal of Environmental Science and Health. Part. B, Pesticides, Food Contaminants, and Agricultural Wastes**, v. 42, p. 649-654, 2007.

DOONG, R.-A. et al. Solid-phase microextraction for determining the distribution of sixteen US Environmental Protection Agency polycyclic aromatic hydrocarbons in water samples. **Journal of Chromatography A**, v. 879, p. 177-188, 2000.

EMÍDIO, E. S. et al. Validation of an analytical method for analysis of cannabinoids in hair by headspace solid-phase microextraction and gas chromatography–ion trap tandem mass spectrometry. **Analytica Chimica Acta**, v.670, p. 63-71, 2010.

COMISSÃO EUROPEIA, Diretiva que relaciona as substâncias prioritárias nas águas: Brussels 31/1/2012, COM (2011) 876 final). Disponível em: < http://ec.europa.eu/smart-regulation/impact/ia_carried_out/docs/ia_2012/com_2011_0876_en.pdf >. Acesso em: 20 de nov. 2014.

EPA:United States Environmental Protection Agency, Draft Update of Human Health Ambient Water Quality Criteria: alpha-BHC 319-84-6. Washington 05/2014. Disponível em: < <http://water.epa.gov/scitech/swguidance/standards/criteria/current/upload/Draft-Update-of-Human-Health-Ambient-Water-Quality-Criteria-alpha-BHC-319-84-6.pdf> >. Acesso em: 26 de mar. 2015.

FARAJZADEH, M. A. Development of a new dispersive liquid–liquid microextraction method in a narrow-bore tube for preconcentration of triazole pesticides from aqueous samples. **Analytica Chimica Acta**, v. 713, p. 70-78, 2012.

FERREIRA, A. M. C. et al. GC-MS determination of parabens, triclosan and methyl triclosan in water by in situ derivatisation and stir-bar sorptive extraction. **Analytica Bioanalytical Chemistry**, v. 399, p. 945-953, 2011. FIERRO, V. et al. Methodical study of the chemical activation of Kraft lignin with KOH and NaOH. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 101, p. 419-431, 2007.

GARCÍA-FALCÓN, M. S. et al. Comparison of Strategies for Extraction of High Molecular Weight Polycyclic Aromatic Hydrocarbons from Drinking Waters. **Journal Agricultural and Food Chemistry**, v. 52, p. 6897-6903, 2004.

GILART, N. et al. Novel coatings for stir bar sorptive extraction to determine pharmaceuticals and personal care products in environmental waters by liquid chromatography and tandem mass spectrometry. **Analytica Chimica Acta**, v. 774, p. 51-60, 2013.

GILBERT-LÓPEZ, B. et al. Sample treatment and determination of pesticide residues in fatty vegetable matrices: A review. **Talanta**, v. 79, p. 109-128, 2009.

GIRODS, P. et al. Activated carbons prepared from wood particleboard wastes: Characterisation and phenol adsorption capacities. **Journal of Hazardous Materials**, v. 166, p. 491-501, 2009.

GONÇALVES, A. F. P. et al. Development of a Powdered Activated Carbon in Bar Adsorptive Micro-Extraction for the Analysis of Morphine and Codeine in Human Urine. **Journal of Chromatographic Science**, v. 50, p. 574-581, 2012.

GONZÁLEZ-MARIÑO, I. et al. Simultaneous determination of parabens, triclosan and triclocarban in water by liquid chromatography/electrospray ionisation tandem mass spectrometry. **Rapid Communications in Mass Spectrometry**, v. 23, p. 1756-1766, 2009.

GORGA, M. et al. Multi-residue analytical method for the determination of endocrine disruptors and related compounds in river and waste water using dual column liquid chromatography switching system coupled to mass spectrometry, **Journal of Chromatography A**, 1295, p. 57- 66, 2013.

GUO, L., LEE, H. K. Low-density solvent-based solvent demulsification dispersive liquid–liquid microextraction for the fast determination of trace levels of sixteen priority polycyclic aromatic hydrocarbons in environmental water samples. **Journal of Chromatography A**, v. 1218, p. 5040– 5046, 2011.

HARRIS, D. C. *Análise Química Quantitativa*. 8.ed. Rio de Janeiro: LTC Editora, 2012. 899 p.

HE, Z. et al. Hydrophilic–lipophilic balanced magnetic nanoparticles: Preparation and application in magnetic solid-PAHs extraction of organochlorine pesticides and triazine herbicides in environmental water samples. **Talanta**, v. 127, p. 1–8, 2014.

HUI, T. M. et al. Commercial polymeric fiber as sorbent for solid-phase microextraction combined with high-performance liquid chromatography for the determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in water. **Journal of Chromatography A**, v. 1216, p. 7520-7526, 2009.

HOSSEINI, M. H. et al. Homogeneous liquid–liquid microextraction via flotation assistance for rapid and efficient determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in water samples. **Analytica Chimica Acta**, v. 762, p. 54- 60, 2013.

INTERNATIONAL UNION OF PURE AND APPLIED CHEMISTRY. Harmonized guidelines for single laboratory validation of methods of analysis. *Pure Appl. Chem.*, v. 74, No. 5, p. 835–855, 2002. Disponível em: < <http://pac.iupac.org/publications/pac/pdf/2002/pdf/7405x0835.pdf>>, Acesso em: 21 de mar. 2015.

JAIN, R. et al. Simultaneous derivatisation and preconcentration of parabens in food and other matrices by isobutyl chloroformate and dispersive liquid-liquid microextraction followed by gas chromatographic analysis. **Food Chemistry**, v. 141, p. 436-443, 2013.

JELIĆ, H. H. et al. Microextraction techniques in the analysis of food flavor compounds: A review. **Analytica Chimica Acta**, v. 738, p. 13-26, 2012.

JUÁREZ-GALÁN, J. M. et al. Synthesis of activated carbon with highly developed “mesoporosity”. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 117, p. 519-521, 2009.

KATAOKA, H. Current Developments and Future Trends in Solid-phase Microextraction Techniques for Pharmaceutical and Biomedical Analyses. **Analytical Sciences**, v. 27, p. 893-905, 2011.

KAYKHAII, M. Preparation and evaluation of solid-phase microextraction fibres based on functionalized latex nanoparticle coatings for trace analysis of inorganic anions. **Journal of Chromatography A**, v. 1217, p. 3452-3456, 2010.

KHALILI-FARD, V. et al. Application of sulfur microparticles for solid-PAHse extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons from sea water and wastewater samples. **Analytica Chimica Acta**, v. 714, p. 89-97, 2012.

KOKOSA, J. M. et al. **Solvent Microextraction. Theory and Practice**. 1. ed. Estados Unidos da América: John Wiley & Sons, Inc., 2009. 323 p.

KOTNIK, K. et al. Trace analysis of benzophenone-derived compounds in surface waters and sediments using solid-PAHse extraction and microwave-assisted extraction followed by gas chromatography–mass spectrometry, **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 406, p. 3179–3190, 2014.

LI, N. et al. A novel dispersive solid-phase extraction method using metal-organic framework MIL-101 as the adsorbent for the analysis of benzophenones in toner. **Talanta**, v. 132, p. 713–718, 2015.

LIU, J. et al. A simplified procedure for the determination of organochlorine pesticides and polychlorobiphenyls in edible vegetable oils. **Food Chemistry**, v. 151, p. 47-52, 2014.

LI, Y. et al. Water with low concentration of surfactant in dispersed solvent-assisted emulsion dispersive liquid–liquid microextraction for the determination of organochlorine pesticides in aqueous samples, **Journal of Chromatography A**, v. 1300, p. 51-57, 2013.

LORD, H., PAWLISZYN, J. Evolution of solid-phase microextraction technology. **Journal of Chromatography A**, v. 885, p. 153–193, 2000.

LUCENA, R. Extraction and stirring integrated techniques: examples and recent advances. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 403, p. 2213–2223, 2012.

- LU, S. *et al.* Determination of parabens in human urine by liquid chromatography coupled with electrospray ionization tandem mass spectrometry. **Analytical Methods**, v. 6, p. 5566-5572, 2014.
- MA, J. *et al.* Determination of 16 polycyclic aromatic hydrocarbons in environmental water samples by solid-PAHse extraction using multi-walled carbon nanotubes as adsorbent coupled with gas chromatography–mass spectrometry. **Journal of Chromatography A**, v. 1217, p. 5462-5469, 2010.
- MAGDIC, S., PAWLISZYN, J. B., Analysis of organochlorine pesticides using solid-phase microextraction, **Journal of Chromatography A**, v. 723, p. 111-122, 1996.
- MAGI, E. *et al.* Emerging pollutants in aquatic environments: monitoring of UV filters in urban wastewater treatment plants†, **Analytical Methods**, v. 5, p. 428-433, 2013.
- GONZÁLEZ-MARIÑO, I. *et al.* Evaluation of the occurrence and biodegradation of parabens and halogenated by-products in wastewater by accurate mass liquid chromatography-quadrupole-time-of-flight-mass spectrometry (LC-QTOF-MS). **Water Research**, v. 45, p. 6770-6780, 2011.
- MÁRQUEZ-SILLERO, I. *et al.* Determination of parabens in cosmetic products using multi-walled carbon nanotubes as solid phase extraction sorbent and corona-charged aerosol detection system. **Journal of Chromatography A**, v. 1217, p. 1-6, 2010.
- MENDHAM, J. *et al.* **Análise Química Quantitativa**. 6. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2002. 462 p.
- MERIB, J. *et al.* Simultaneous determination of trihalomethanes and organochlorine pesticides in water samples by direct immersion-headspace-solid phase microextraction. **Journal of Chromatography A**, v. 1321, p. 30-37, 2013.
- MESTRE, A. S. *et al.* Activated carbons for the adsorption of ibuprofen. **Carbon**, v. 45, p. 1979–1988, 2007.
- MESTRE, A. S. *et al.* Waste-derived activated carbons for removal of ibuprofen from solution: Role of surface chemistry and pore structure. **Bioresource Technology**, v. 100, p. 1720–1726, 2009.

MESTRE, A. S. et al. Effect of solution pH on the removal of clofibric acid by cork-based activated carbons. **Carbon**, v. 48, p. 972-980, 2010.

MILLER, T. R. et al. Fate of Triclosan and Evidence for Reductive Dechlorination of Triclocarban in Estuarine Sediments. **Environmental Science Technology**, v. 42, p. 4570-4576, 2008.

MOHAMED, H. M. Green, environment-friendly, analytical tools give insights in pharmaceuticals and cosmetics analysis. **Trends in Analytical Chemistry**, v. 66, p. 176-192, 2015.

MORENO-CASTILLA, C. Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials. **Carbon**, v. 42, p. 83-94, 2004.

NEGREIRA, N. et al. Sensitive determination of salicylate and benzophenone type UV filters in water samples using solid-phase microextraction, derivatization and gas chromatography tandem mass spectrometry. **Analytica Chimica Acta**, v. 638, p. 36-44, 2009a.

NEGREIRA, N. et al. Solid-phase extraction followed by liquid chromatography-tandem mass spectrometry for the determination of hydroxylated benzophenone UV absorbers in environmental water samples. **Analytica Chimica Acta**, v. 654, p. 162-170, 2009b.

NENG, N. R., NOGUEIRA, J. M. F. Determination of short-chain carbonyl compounds in drinking water matrices by bar adsorptive micro-extraction (BA μ E) with in situ derivatization. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 398, p. 3155-3163, 2010.

NENG, N. R. et al. Adsorptive micro-extraction techniques—Novel analytical tools for trace levels of polar solutes in aqueous media. **Journal of Chromatography A**, v. 1217, p. 7303-7310, 2010.

NENG, N. R. et al. Cork-based activated carbons as supported adsorbent materials for trace level analysis of ibuprofen and clofibric acid in environmental and biological matrices. **Journal of Chromatography A**, v. 1218, p. 6263- 6270, 2011a.

NENG, N. R. et al. Powdered activated carbons as effective phases for bar adsorptive micro-extraction (BA μ E) to monitor levels of triazinic herbicides in environmental water matrices. **Talanta**, v. 83, p. 1643 - 1649, 2011b.

NENG, N. R., NOGUEIRA, J. M. F. Development of a bar adsorptive micro-extraction–large-volume injection–gas chromatography–mass spectrometric method for pharmaceuticals and personal care products in environmental water matrices. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 402, p. 1355-1364, 2012.

NENG, N. R., NOGUEIRA, J. M. F. Determination of Phenol Compounds In Surface Water Matrices by Bar Adsorptive Microextraction-High Performance Liquid Chromatography-Diode Array Detection. **Molecules**, v. 19, p. 9369-9379, 2014.

NETO, C.P. et al. ¹³C solid-state nuclear magnetic resonance and Fourier transform infrared studies of the thermal decomposition of cork. **Solid State Nuclear Magnetic Resonance**, v. 4, p. 143-151, 1995.

NIETO, A. et al. Determination of personal care products in sewage sludge by pressurized liquid extraction and ultra high performance liquid chromatography–tandem mass spectrometry. **Journal of Chromatography A**, v. 1216, p. 5619-5625, 2009.

Mass Spectral Library/ NIST/EPA/NIH (NIST 05) and Mass Spectral Search Program, **Shimadzu Corporation**, 2005.

NOGUEIRA, J. M. F. Novel sorption-based methodologies for static microextraction analysis: A review on SBSE and related techniques. **Analytica Chimica Acta**, v. 757, p. 1–10, 2012.

NOGUEIRA, J. M. F. Microextração adsortiva em barra (BA μ E): Um conceito analítico inovador para microextração estática. **Scientia Chromatographica**, v. 5, p. 275-283, 2013.

NOORASHIKIN, M. S. et al. Extraction and determination of parabens in water samples using an aqueous two-phase system of ionic liquid and salts with beta-cyclodextrin as the modifier coupled with high performance liquid chromatography. **Analytical Methods**, v. 6, p. 419-425, 2014.

OLIVELLA, M. `A. et al. The use of cork waste as a biosorbent for persistent organic pollutants–Study of adsorption/desorption of polycyclic aromatic hydrocarbons. **Journal of Environmental Science and Health, Part A**, v. 46, p. 824–832, 2011.

OLIVELLA, M. `A. et al. New insights into the interactions between cork chemical components and pesticides. The contribution of p–p

interactions, hydrogen bonding and hydrophobic effect. **Chemosphere**, v. 119, p. 863-870, 2015.

OLIVEIRA, L. C. A. et al. Removal of organic dyes using Cr-containing activated carbon prepared from leather waste. **Journal of Hazardous Materials**, v. 192, p. 1094-1099, 2011.

OUYANG, G., PAWLISZYN, J. Recent developments in SPME for on-site analysis and monitoring. **Trends in Analytical Chemistry**, v. 25, p. 692-703, 2006.

OUYANG, G., PAWLISZYN, J. A critical review in calibration methods for solid-phase microextraction. **Analytica Chimica Acta**, v.627, p. 184-197, 2008.

PAWLISZYN, J., Applications of Solid Phase Microextraction, Royal Society of Chemistry, Ontario, 1999, 655 p.

PAWLISZYN, J., Handbook of Solid Phase Microextraction, Chemical Industry Press, Ontario, 2009, 410 p.

PEREIRA, H. The thermochemical degradation of cork. **Wood Science and Technology**, v. 26, p. 259-269, 1992.

PERRIN, A. et al. NaOH activation of anthracites: effect of hydroxide content on pore textures and methane storage ability. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 81, p. 31-40, 2005.

PINTADO-HERRERA, M. G. Atmospheric pressure gas chromatography–time-of-flight-mass spectrometry (APGC–ToF-MS) for the determination of regulated and emerging contaminants in aqueous samples after stir bar sorptive extraction (SBSE). **Analytica Chimica Acta**, v. 851, p. 1-13, 2014.

PINTOR, A. M. A. et al. Use of cork powder and granules for the adsorption of pollutants: A review. **Water Research**, v. 46, p. 3152-3166, 2012.

PRATES, C. B. et al. Análise de pesticidas organoclorados em água usando a microextração em fase sólida por headspace com cromatografia gasosa e espectrometria de massas. **Química Nova**, v. 34 p. 1260-1264, 2011.

PSILLAKIS, E. et al. Solid-phase microextraction to monitor the sonochemical degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons in water. **Journal of Environmental Monitoring**, v. 5, p. 135–140, 2003.

QI, D. et al. A novel fully automated on-line coupled liquid chromatography–gas chromatography technique used for the determination of organochlorine pesticide residues in tobacco and tobacco products. **Journal of Chromatography A**, v.1374, p. 273–277, 2014.

QIU C., CAI M. Ultra trace analysis of 17 organochlorine pesticides in water samples from the Arctic based on the combination of solid-phase extraction and headspace solid-PAHse microextraction–gas chromatography–electron-capture detector. **Journal of Chromatography A**, v. 1217, p. 1191–1202, 2010.

RAHIMI M., NOROOZIAN E. Frits coated with nano-structured conducting copolymer for solid-phase extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons in water samples and liquid chromatographic analysis. **Talanta**, v. 123, p. 224–232, 2014.

RAMASWAMY, B. R. et al. Determination of preservative and antimicrobial compounds in fish from Manila Bay, Philippines using ultra high performance liquid chromatography tandem mass spectrometry, and assessment of human dietary exposure. **Journal of Hazardous Materials**, v. 192, p. 1739–1745, 2011.

RAMIREZ, C. E. et al. Fully automated trace level determination of parent and alkylated PAHs in environmental waters by online SPE-LC-APPI-MS/MS. *Analytical Bioanalytical Chemistry*, v. 406, p. 329–344, 2014.

RAPOSO JÚNIOR, J. L., RÉ-POPPI, N. Determination of organochlorine pesticides in ground water samples using solid-phase microextraction by gas chromatography–electron capture detection, **Talanta**, v. 72, p. 1833–1841, 2007.

REGUEIRO, J. Trace analysis of parabens, triclosan and related chlorophenols in water by headspace solid-phase microextraction with in situ derivatization and gas chromatography–tandem mass spectrometry. **Journal of Chromatography A**, v. 1216, p. 4693–4702, 2009.

REZAEI, M. et al. Evolution of dispersive liquid–liquid microextraction method. **Journal of Chromatography A**, v. 1217, p. 2342-2357, 2010.

RODRIGUES, S. A. et al. A simple efficient and environmentally friendly method for the extraction of pesticides from onion by matrix solid-PAHse dispersion with liquid chromatography–tandem mass spectrometric detection. *Analytica Chimica Acta*, v. 678, p. 82–89, 2010.

RODRÍGUEZ-REINOSO, F. et al. Correlation of methane uptake with microporosity and surface area of chemically activated carbons. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 115, p. 603-608, 2008.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 6023: Informação e documentação – Referências – Elaboração. Rio de Janeiro, 2002. 24p.

EUROPEAN COMMISSION: HEALTH & CONSUMER PROTECTION DIRECTORATE-GENERAL. SANCO/12571/ 2013: Guidance document on analytical quality control and validation procedures for pesticides residues analysis in food and feed. Belgium, 2013. 44p. Disponível em: http://ec.europa.eu/food/plant/pesticides/guidance_documents/docs/qualcontrol_en.pdf >. Acesso em: 21 de mar. 2015.

SIEMERS, A-K. et al. Development and application of a simultaneous SPE-method for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), alkylated PAHs, heterocyclic PAHs (NSO-HET) and phenols in aqueous samples from German Rivers and the North Sea, **Chemosphere**, v. 122, p. 105–114, 2015.

SHEN, Zhigang et al. Low-density magneto fluid dispersive liquid–liquid microextraction for the fast determination of organochlorine pesticides in water samples by GC-ECD, **Analytica Chimica Acta**, v. 793, p. 37– 43, 2013.

SHIM, J.-E., HEE BAEK H. Determination of Trimethylamine in Spinach, Cabbage, and Lettuce at Alkaline pH by Headspace Solid-Phase Microextraction. **Journal de Food Science**, v. 77, p. 1071-1076, 2012.

SUZUKI, T. *et al.* Estrogenic and antiandrogenic activities of 17 benzophenone derivatives used as UV stabilizers and sunscreens. **Toxicology and Applied Pharmacology**, v. 203, p. 9 -17, 2005.

SKOOG, D.A. *et al.* Fundamentos de Química Analítica. 8. ed. São Paulo: Thomson, 2006. 999 p.

TANKIEWICZ, M. *et al.* Solventless and solvent-minimized sample preparation techniques for determining currently used pesticides in water samples: A review. **Talanta**, v. 86, p. 8-22, 2011.

TEÓFILO, R. F., FERREIRA, M. M. C., Quimiometria II: planilhas eletrônicas para cálculos de planejamentos experimentais, um tutorial. **Química Nova**, v. 29, p. 338-350, 2006.

TRIÑANES, S. *et al.* Development of a new sorptive extraction method based on simultaneous direct and headspace sampling modes for the screening of polycyclic aromatic hydrocarbons in water samples. **Talanta**, v. 132, p. 433-442, 2015.

VALENTE, A. L. P., AUGUSTO, F. MICROEXTRAÇÃO POR FASE SÓLIDA. **Química Nova**, v. 23, p. 523-530, 2000.

VKÉY, K. Mass spectrometry and mass-selective detection in chromatography. **Journal of Chromatography A**, v. 921, p. 227 – 236, 2001.

VILLAESCUSA, I. *et al.* The aim of the present work is to investigate the potential use of some vegetable wastes (grape stalk, yohimbe bark and cork bark) for the removal of paracetamol (acetoaminophen) from water. **Desalination**, v. 270, p. 135–142, 2011.

WANG, J. *et al.* Natural cotton fibers as adsorbent for solid-phase extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons in water samples. **Analyst**, v. 139, p. 3593-3599, 2014.

YANG, C. *et al.* Water-based gas purge microsyringe extraction coupled with liquid chromatography for determination of alkylphenols from sea food *Laminaria japonica* Aresh. **Journal of Chromatography A**, v. 1300, p. 38-42, 2013.

YING, G-G. *et al.* Biological degradation of triclocarban and triclosan in a soil under aerobic and anaerobic conditions and comparison with

environmental fate modelling. **Environmental Pollution**, v. 150, p. 300-305, 2007.

Zhang, P-P. A new device for magnetic stirring-assisted dispersive liquid–liquid microextraction of UV filters in environmental water samples. **Talanta**, v. 83, p. 1711–1715, 2011. ZGOŁA-GRZESKOWIAK, A., GRZESKOWIAK T. Dispersive liquid-liquid microextraction. **Trends in Analytical Chemistry**, v. 30, p. 1382-1399, 2011.

ZHAO, R-S. et al. Investigation of feasibility of bamboo charcoal as solid-phase extraction adsorbent for the enrichment and determination of four phthalate esters in environmental water samples. **Journal of Chromatography A**, v. 1183, p. 15–20, 2008.

ZHAO, R-S. et al. Preconcentration and determination of polybrominated diphenyl ethers in environmental water samples by solid-phase microextraction with Fe_3O_4 -coated bamboo charcoal fibers prior to gas chromatography–mass spectrometry. **Analytica Chimica Acta**, v. 769, p. 65– 71, 2013.

XU, S-N. et al. Rapid determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in environmental water based on magnetite nanoparticles/polypyrrole magnetic solid-PAHse extraction. **Analytical Methods**, v. 6, p. 7046–7053, 2014.

PRODUÇÃO DE ARTIGOS CIENTÍFICOS DURANTE O PERÍODO DO DOUTORADO

BIANCHIN, J. N., NARDINI, G., MERIB J., DIAS A. N., MARTENDAL, E., CARASEK, E. Simultaneous determination of polycyclic aromatic hydrocarbons and benzene, toluene, ethylbenzene and xylene in water samples using a new sampling strategy combining different extraction modes and temperatures in a single extraction solid-phase microextraction-gas chromatography–mass spectrometry procedure. **Journal of Chromatography A**, v. 1233, 22– 29, 2012.

MERIB, J., DIAS, A. N., SIMÃO, V., CARASEK, E. Simultaneous determination of trihalomethanes and organochlorinepesticides in water samples by direct immersion-headspace-solidphase microextraction. **Journal of Chromatography A**, v. 1321, 30– 37, 2013.

MERIB, J., NARDINI, G., BIANCHIN, J. N., DIAS A. N., SIMÃO, V., CARASEK, E. Use of two different coating temperatures for a cold fiber headspace solid-phase microextraction system to determine the volatile profile of Brazilian medicinal herbs. **Journal Separation Science**, v. 00, 1–9, 2013.

NARDINI, G. S., MERIB, J. O., DIAS, A. N., BIANCHIN, J. N., SILVEIRA, C. D. S., MARTENDAL, E., CARASEK, E. Determination of volatile profile of citrus fruit by HS-SPME/GC-MS with oxidized NiTi fibers using two temperatures in the same extraction procedure. **Microchemical Journal**, v. 109, 128-133, 2013.

BIANCHIN, J. N., NARDINI, G., MERIB, J., Dias, A. N., MARTENDAL, E., CARASEK, E. Screening of volatile compounds in honey using a new sampling strategy combining multiple extraction temperatures in a single assay by HS-SPME-GC-MS. **Food Chemistry**, v. 145, 1061-1065, 2014.

DIAS, A. N., SIMÃO, V., MERIB, J., CARASEK, E. Cork as a new (green) coating for solid-phase microextraction: Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in water samples by gas chromatography-mass spectrometry. **Analytica Chimica Acta**, v. 772, 33-39, 2013.

DIAS, A. N., SIMÃO, V., MERIB, J., CARASEK, E. Use of green coating (cork) in solid-phase microextraction for the

determination of organochlorine pesticides in water by gas chromatography-electron capture detection. **Talanta**, v. 134, 409-414, 2015.