



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO DE CIÊNCIAS FÍSICAS E MATEMÁTICAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

**DESENVOLVIMENTO DE DISPOSITIVO VERDE PARA BAµE: BARRAS DE
CORTIÇA RECICLADA COMO FASE EXTRATORA PARA DETERMINAÇÃO
DE PARABENOS EM AMOSTRAS DE ÁGUA DE RIO**

AMANDA VITÓRIA SANTOS

Florianópolis

Maio/2021

Amanda Vitória Santos

**DESENVOLVIMENTO DE DISPOSITIVO VERDE PARA BAμE: BARRAS DE
CORTIÇA RECICLADA COMO FASE EXTRATORA PARA DETERMINAÇÃO
DE PARABENOS EM AMOSTRAS DE ÁGUA DE RIO**

Relatório apresentado ao Departamento de Química
da Universidade Federal de Santa Catarina,
como requisito parcial da disciplina de
Estágio Supervisionado II (QMC 5512)

Amanda Vitória Santos

Prof. Dr. Eduardo Carasek

Msc. Gabriela Mafra

Msc. Julia Hinz

Florianópolis

Maio/2021

AGRADECIMENTOS

Primeiramente gostaria de agradecer aos meus pais, Carlos e Débora, ao amor incondicional. Ao meu noivo Jorge por acreditar em mim, sempre me apoiar e se manter ao meu lado durante todo período de graduação mesmo distante. A Luna pelo amor incondicional. À minha família pelo amor e apoio, aos meus irmãos Francisco, Letícia, Thiago e a minha madrastra Sandra.

Ao meu professor orientador Eduardo Carasek pela oportunidade de desenvolver este trabalho no grupo CROMAAS. Às minhas coorientadoras, Gabriela Mafra e Julia Hinz, obrigada por todo o conhecimento que me transmitiram sempre com paciência e carinho. Ao Diogo Morelli que me auxiliou no desenvolvimento do trabalho. Sou eternamente grata.

Aos amigos do CROMAAs, Morés, Murara, Julia, Gabi Mafra, Leila, Camila, Sangela, Gabi Corazza, Anderson, Diogo Morelli, Ricardo, Diogo, Dani, Vanessa, Duda pelas conversas distraídas e trocas de conhecimento, pelos cafés no lab e pela alegria de sempre. Muito obrigada.

Aos amigos que ganhei na graduação Isabelle, Haddad, Ana Saqueti, Vanessa. E um agradecimento especial a Isadora, Duda e Ana Gabriela. Obrigada por dividirem comigo bons e maus momentos durante essa longa jornada, levarei vocês sempre comigo.

À UFSC pela oportunidade e estrutura de um ensino público, gratuito e de qualidade.

Aos professores que me transmitiram seus conhecimentos fazendo com que eu me encantasse cada dia mais pela Química.

Ao PIBIC/CNPQ pela bolsa concedida para realização deste trabalho.

Sumário

1. INTRODUÇÃO.....	5
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	6
2.1. Desreguladores endócrinos em água.....	6
2.2. Parabenos	7
2.3. Preparo de amostra	10
2.4. Microextração adsortiva em barra (BA μ E)	13
2.5. Cortiça.....	15
3. OBJETIVOS.....	18
3.1. Objetivo Geral	18
3.2. Objetivos Específicos	19
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	19
4.1. Materiais e Reagentes.....	19
4.2. Instrumentação.....	20
4.3. Preparo das barras	20
4.4. Otimização do preparo de amostra	21
4.4.1. Otimização da etapa de dessorção	21
4.4.2. Otimização da etapa de extração.....	22
4.5. Procedimento geral otimizado.....	23
4.6. Validação do método e análise das amostras	23
4.7. Segurança no Laboratório e Tratamento de Resíduos	24
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	24
5.1. Otimização dos parâmetros da BA μ E.....	25
5.1.1. Reprodutibilidade das barras.....	25
5.1.2. Otimização dos parâmetros de dessorção.....	25
5.1.3. Otimização dos parâmetros de extração	28
5.2. Parâmetros analíticos de mérito e aplicação do método em amostras reais 31	
6. CONCLUSÕES.....	36
7. REFERÊNCIAS	37

RESUMO

1
2
3 O presente trabalho tem como objetivo desenvolver uma nova metodologia de
4 barra para microextração adsortiva em barra, denominada *BA μ E/barra de cortiça*
5 *maciça*, constituída de cortiça maciça como fase extratora para determinação de
6 metil, etil, propil e butilparabeno. Esses compostos são utilizados como
7 conservantes principalmente em cosméticos e devido a suas propriedades físico-
8 químicas são considerados pseudo-persistentes e desreguladores endócrinos.
9 Em função da baixa concentração em que são encontrados em amostras
10 ambientais uma etapa de preparo de amostras é necessária para detectá-los e
11 quantificá-los. A fim de superar as dificuldades encontradas na BA μ E e tornar o
12 método mais ambientalmente amigável foi desenvolvido um novo dispositivo
13 para microextração em barra adsortiva, enfatizando a simplicidade, baixo custo
14 e a utilização de cortiça maciça como fase extratora, um biossorvente que tem
15 capacidade de interagir com contaminantes devido suas propriedades, além de
16 ser um material reciclável e renovável. O preparo de amostra foi otimizado de
17 forma uni e multivariada avaliando parâmetros que influenciam a extração e
18 dessorção dos analitos, tais como o tempo de extração e de dessorção, solvente
19 de dessorção, pH e concentração de sal. As barras de cortiça foram preparadas
20 com 15 mm de comprimento e massa de $0,0264 \pm 0,0026$ g. A extração foi
21 realizada em frascos contendo 15 mL de amostra durante 45 minutos sob
22 agitação. A dessorção foi realizada por 30 minutos em 120 μ L de acetonitrila sob
23 banho ultrassônico. A detecção e quantificação dos parabenos foi realizada por
24 um cromatógrafo líquido de alta eficiência acoplado ao detector de arranjo de
25 diodos. O desempenho analítico do método foi observado a partir dos
26 coeficientes de determinação variando de 0,9921 a 0,9994. Os limites de
27 detecção obtidos variaram de 0,3 a 3 μ g L⁻¹ enquanto os limites de quantificação
28 variaram de 1 a 10 μ g L⁻¹. Os valores de precisão intradia e interdia variaram de
29 6,7 a 18,3 e 7,2 a 20,0 %, respectivamente. As recuperações relativas foram
30 realizadas em amostras de água do Rio Tubarão e apresentaram valores entre
31 53 % e 124 %.

1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33

1. INTRODUÇÃO

O desenvolvimento e crescimento da humanidade elevou os níveis de consumo de água e por isso a preocupação com a qualidade da mesma é fundamental para garantir que seja disponibilizada com as melhores condições. Entretanto, corpos aquáticos estão sendo poluídos por descartes de resíduos e o conhecimento das substâncias químicas presentes nestes corpos é imprescindível.

Dentre os diversos tipos de contaminantes que podem ser encontrados na água estão aqueles que são considerados desreguladores endócrinos, substâncias capazes de causar alterações hormonais e desequilíbrios nas funções endócrinas e, por isso, são relacionados à problemas de saúde e podem ser encontrados em diversos produtos naturais ou sintéticos.

Parabenos são utilizados como conservantes principalmente em produtos cosméticos. Esses compostos são considerados desreguladores endócrinos pela comunidade científica, porém a falta de legislação para o controle destes em amostras ambientais causa uma grande preocupação, pois sem o devido controle podem causar danos para os organismos vivos que entram em contato com eles. Apesar da baixa toxicidade, uma exposição a longo prazo pode oferecer riscos à saúde devido às suas propriedades físico-químicas que o tornam pseudo-persistentes.

Devido as baixas concentrações que estes compostos são encontrados em amostras ambientais, a etapa de preparo de amostras é necessária para uma análise eficiente. O preparo de amostras, dentre os principais objetivos, promove a pré-concentração dos analitos, separação da matriz, limpeza da amostra, além de torná-la adequada para inserção em um equipamento analítico, já que, para matrizes complexas, a análise direta da amostra no equipamento não é indicada e, muitas vezes, torna-se impossível mesmo após diversos avanços tecnológicos. Porém, nesta etapa, algumas dificuldades podem ser encontradas, como maior risco de contaminação da amostra e perda de analito, devido as suas diversas etapas, além de ser considerada a etapa que envolve maiores tempos.

1 As técnicas clássicas de preparo de amostras possuem limitações em
2 relação aos conceitos de Química Analítica Verde e, por isso, o aprimoramento
3 tanto das técnicas de preparo de amostras quanto de fases sorventes, tem sido
4 uma tendência. Dentre as novas abordagens para o preparo de amostras, a
5 microextração adsortiva em barra (BA μ E) foi desenvolvida como uma alternativa
6 à extração sortiva por barra de agitação (SBSE). Na BA μ E tradicional, o material
7 sorvente é suportado por uma fita adesiva fixada em um suporte de polipropileno
8 que flutua no frasco de amostragem. Uma das problemáticas apresentadas é em
9 relação ao preparo da barra, onde ocorre a fixação, e posterior processo de
10 extração e dessorção, onde é imersa nos solventes, isso porque o sorvente
11 suportado na fita adesiva pode ter problemas de fixação no suporte de
12 polipropileno e ser perdido no processo, afetando os resultados. Além disso, a
13 produção do dispositivo envolve várias etapas.

14 Assim como o desenvolvimento de diferentes configurações de técnicas
15 de preparo de amostra, novas fases sorventes são importantes para diminuir o
16 uso de materiais tóxicos e perigosos para o ambiente e o laborista. Dentre esses
17 novos materiais, se destaca a cortiça que vem sendo utilizada como bioissorvente
18 em técnicas de extração. Devido a sua composição, a cortiça é capaz de
19 promover interações tanto físicas quanto químicas com os analitos estudados.
20 Utilizada nas rolhas de vinho que são posteriormente descartadas, o uso dessa
21 fase extratora alternativa aumenta o caráter verde do método desenvolvido, além
22 de ter baixo custo e ser um material reciclável.

23 Este trabalho propõe utilizar pela primeira vez uma barra de cortiça maciça
24 que é um material renovável e reciclável, de baixo custo, para determinar
25 parabenos (metilparabeno, etilparabeno, propilparebano e butilparabeno) como
26 analitos modelo em função de suas propriedades e preocupações aos quais
27 estão relacionados, em amostra de água de rio e separação/determinação por
28 cromatografia líquida de alta performance com detecção por arranjo de diodo
29 (HPLC-DAD).

30

31 **2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

32

33 **2.1. Desreguladores endócrinos em água**

34

35 A importância da água para vida humana é inegável, por isso uma
36 crescente preocupação com a qualidade da mesma tem ocorrido nos últimos

1 anos. (LOPES et al., 2017) O progresso industrial e agrícola necessários para
2 atender a demanda crescente da população tem causado danos ambientais
3 decorrentes do grande resíduo gerado a partir disso. (VIEIRA et al., 2019)
4 Corpos aquáticos estão sendo poluídos em decorrência de descarte de resíduos
5 ou de um tratamento inadequado (MENDES et al., 2021), tornando cada vez
6 mais importante o conhecimento das substâncias químicas presentes.

7 Desreguladores endócrinos (EDC) são substâncias sintéticas ou
8 naturais capazes de provocarem alterações nas quantidades hormonais
9 provocando desequilíbrios nas funções endócrinas (ROBERTO; DE;
10 GUIMARÃES, [s.d.]). Em razão disso, estão associados a problemas na
11 reprodução, desenvolvimento e até mesmo na incidência de câncer. Além disso,
12 o desequilíbrio endócrino pode estar relacionado ao agravamento de doenças
13 como obesidade, diabetes e endometriose (GIULIVO et al., 2016).

14 Os desreguladores endócrinos podem ser encontrados em produtos de
15 diversos fins, sendo eles pesticidas como DDT, DDE, carbofurano; fármacos
16 como os estrogênios sintéticos e naturais; plastificantes como o ftalato;
17 surfactantes como alquilfenóis e seus etoxilados; resinas utilizadas na produção
18 de plásticos como o bisfenol A e conservantes como a classe de parabenos,
19 dentre eles benzil, metil, etil, propil, butil e isobutilparabeno. (BILA; DEZOTTI,
20 2007)

21 Os parabenos, apesar de serem considerados desreguladores endócrinos
22 em potencial pela comunidade científica, ainda não são classificados por órgãos
23 competentes como tais [7,8]. Esses compostos são utilizados na formulação de
24 diversos cosméticos, e possuem níveis de concentração em que são permitidos
25 nesses produtos. Entretanto, após o seu uso, são eliminados e acabam entrando
26 em contato com matrizes ambientais, como esgoto e água de rios. Nessas
27 matrizes porém, o controle não é monitorado por órgãos reguladores [5, 9, 10].
28 Em funções dos riscos potenciais causados pela exposição a saúde humana
29 como aos animais expostos a eles, são necessárias técnicas capazes de
30 detectar e quantificar esses analitos.

31

32 **2.2. Parabenos**

33 Os parabenos são ésteres derivados do ácido p-hidroxibenzóico com
34 capacidade antifúngica e antimicrobiana. Sua capacidade microbiana aumenta

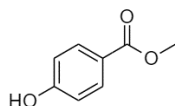
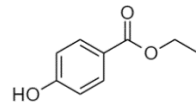
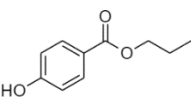
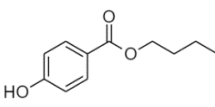
1 com a cadeia do éster, enquanto sua solubilidade em água é reduzida (BILA;
2 DEZOTTI, 2007) (LU et al., 2014).

3 Na indústria, os parabenos podem ser utilizados como conservantes para
4 cosméticos, produtos de higiene pessoal, filtro solares e até mesmo para bebidas
5 e alimentos industrializados (CANOSA et al., 2007)(MÁRQUEZ-SILLERO et al.,
6 2010). Em função do baixo custo e por atenderem a um amplo espectro de
7 atividade microbiana, são interessantes em diversos procedimentos industriais
8 sendo amplamente utilizados (BŁEDZKA; GROMADZIŃSKA; WASOWICZ,
9 2014).

10 A Tabela 1 apresenta a estrutura, pKa e log Kow dos parabenos que serão
11 determinados no presente trabalho.

12

13 **Tabela 1.** Propriedades físico-químicas dos analitos.

Substância	Estrutura	Log K _{ow}	pKa
Metilparabeno (MP)		2,00	8,47
Etilparabeno (EP)		2,49	8,50
Propilparabeno (PP)		2,98	8,47
Butilparabeno (BP)		3,47	8,47

14 Fonte: Dados obtidos de Regueiro, 2009 (REGUEIRO et al., 2009).

15

16 Considerados de baixa toxicidade, podem oferecer riscos à saúde dos seres
17 vivos que entram em contato com eles, quando em exposição a longo prazo
18 (MÁRQUEZ-SILLERO et al., 2010)(CANOSA et al., 2007). A principal fonte de
19 resíduos destes compostos são águas residuais que, muitas vezes, recebem um
20 tratamento inadequado para remoção desses compostos e são constantemente
21 liberadas para corpos aquáticos, chegando à cadeia alimentar da vida silvestre.

1 Por isso, o interesse por estudos que envolvam esses compostos tem crescido
 2 consideravelmente, a fim de avaliar os riscos que a exposição a eles pode causar
 3 à vida humana e silvestre. (ALMEIDA; NOGUEIRA, 2014)

4 Devido a sua dificuldade de degradação na natureza, os parabenos são
 5 considerados pseudo-persistentes no ambiente. Mesmo estando dispostos em
 6 concentrações baixas, podem causar efeitos adversos, como danos
 7 reprodutivos, danos ao desenvolvimento, câncer, além de contribuírem em
 8 alterações metabólicas como obesidade e endometriose (REGUEIRO et al.,
 9 2009) (NOORASHIKIN; MOHAMAD; ABAS, 2014) (DIAMANTI-KANDARAKIS et
 10 al., 2009). Esses fatores devem ser considerados para que seja possível realizar
 11 o controle desses compostos. Para isso, são necessários métodos analíticos que
 12 possam detectá-los e quantificá-los.

13 Para obter resultados eficientes na determinação dos parabenos, a etapa de
 14 preparo de amostras durante o procedimento de análise se torna fundamental,
 15 afim de pré-concentrar esses analitos e atingir melhores limites de detecção e
 16 quantificação, eliminar possíveis interferentes e tornar a amostra apta para ser
 17 analisada por um instrumento analítico (VIEIRA et al., 2019). A Tabela 2 lista
 18 algumas técnicas de preparo de amostras utilizada para análise de parabenos,
 19 assim como a instrumentação utilizada e a matriz analisada.

20

21 **Tabela 2.** Estudos de parabenos, técnica de preparo de amostras,
 22 instrumentação e matriz.

Analito	Preparo de amostras	Equipamento	Matriz	Referência
MP, EP, PP, BP, triclosan e clorofenóis	HS-SPME	GC-MS	Água	(REGUEIRO et al., 2009).
MP, EP, PP, BP	DLLME	GC-MS	Alimentos	(JAIN et al., 2013).
MP, EP, PP, BP, PHBA e derivados clorados	SPE	LC-MS/MS	Águas Residuais e lodo	(LI et al., 2015).

MP, EP, PP, BP	DLLME	HPLC	Água	(ÇABUK; AKYÜZ; ATA, 2012).
MP, EP, benzofenona e triclocarban	BA μ E	HPLC	Água	(MAFRA et al., 2018a).

1 Fonte: Autoria própria, 2021.

2 Legenda: HS-SMPE (microextração em fase sólida headspace), DLLME (microextração líquido-
3 líquido dispersiva), SPE (extração em fase sólida), BA μ E (microextração em barra adsortiva),
4 GC-MS (cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas), LC-MS/MS
5 (cromatografia líquida acoplada à espectrometria de massas), HPLC (cromatografia líquida de
6 alta eficiência).

7 **2.3. Preparo de amostra**

8 O preparo de amostra adequado se torna importante em um procedimento
9 analítico devido a sua relação com valores de exatidão e precisão (CARASEK
10 et al., 2018).O objetivo dessa etapa envolve a pré-concentração dos analitos,
11 separação da matriz, além de tornar a amostra adequada para injetar no
12 equipamento. Dentre as problemáticas incluem o risco de contaminação e de
13 perda de analito e também, costuma ser uma etapa bastante laboriosa e
14 demorada. (CARASEK; MERIB, 2015) Mesmo após diversos avanços
15 tecnológicos que a área instrumental vem apresentando, a etapa de preparo de
16 amostras ainda se torna imprescindível já que a análise direta nos equipamentos
17 de amostras complexas não é possível na maioria das vezes (REZAEI; YAMINI;
18 FARAJI, 2010a).

19 Existem técnicas de preparo de amostras já consolidadas e bastante
20 utilizadas e aceitas por organizações mundiais e laboratórios credenciados até
21 hoje. Dentre elas estão as técnicas consideradas clássicas como a extração
22 líquido-líquido (LLE) e extração em fase sólida (SPE). A LLE baseia-se na
23 transferência do analito da fase aquosa para um líquido insolúvel em água, com
24 as condições adequadas do meio. Essa técnica oferece uma extração seletiva e
25 uma pré-concentração dos analitos, porém está relacionada com desvantagens
26 consideráveis como uso de grande volume de solventes orgânicos, sendo que
27 muitos desses podem oferecer risco considerável ao laboratorista, assim como
28 pré-concentração dos analitos limitada nessa técnica pela relação volume
29 extrator/amostra, lentidão na separação de fases em alguns casos e presença

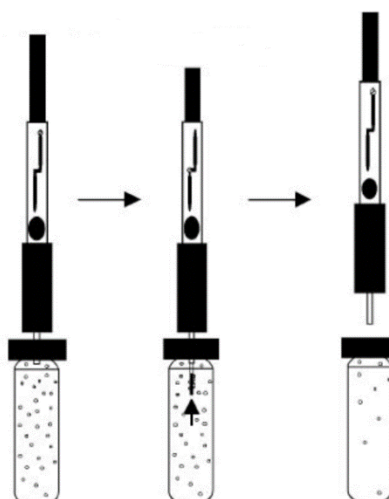
1 de emulsões que podem comprometer a separação correta (MAFRA et al.,
2 2018a)(CARASEK; MERIB, 2015).

3 A SPE utiliza um volume de solvente menor e maior seletividade em
4 comparação com a LLE, é passível de automação, porém ainda assim é utilizado
5 um volume considerável de materiais, necessita de pré-tratamento da amostra
6 para evitar problemas de entupimento e normalmente faz uso de uma etapa extra
7 de concentração do líquido com os analitos em um pequeno volume (SOUZA-
8 SILVA et al., 2015).

9 Em razão das dificuldades e problemáticas e com o propósito de atender aos
10 conceitos da química analítica verde, as técnicas de preparo de amostra se
11 modernizaram, principalmente com propostas que envolvem processos de
12 miniaturização e automação das técnicas afim de simplificar os procedimentos,
13 reduzir a quantidade de amostra e solventes, que geralmente eram tóxicos,
14 tornando o procedimento mais ambientalmente amigável (QUEIROZ, 2009).

15 Dentre esses novos desenvolvimentos a microextração em fase sólida
16 (SPME) representada na Figura 1, e a extração sortiva em barra de agitação
17 (SBSE), se destacam como técnicas de preparo de amostra miniaturizadas
18 devido a pequena razão entre volumes da fase extratora e amostra. Ambas as
19 técnicas se baseiam no equilíbrio dos analitos entre a matriz e a fase extratora
20 (QUEIROZ, 2009). A maioria das técnicas de microextração são processos não
21 exaustivos ou de equilíbrio, ou seja, somente uma parcela dos analitos é extraída
22 no ponto de equilíbrio. Dessa forma, quando o equilíbrio é atingido, o aumento
23 de parâmetros como tempo de extração não afeta a quantidade de analito
24 extraído e a eficiência de extração (OUYANG; PAWLISZYN, 2008).

25 **Figura 1.** Representação do procedimento de microextração em fase sólida
26 (SPME).

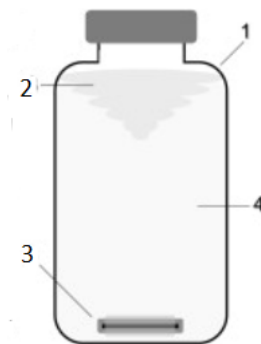


Fonte: Adaptado de Ormsby, 2005 (ORMSBY, 2005).

A SBSE assim como a SPME, é uma técnica baseada no equilíbrio e, por isso, durante o procedimento de extração ocorre primeiramente uma etapa cinética até atingir um estado de equilíbrio onde os analitos migram por difusão para fase extratora. Na SBSE a fase extratora inicialmente utilizada foi o polidimetilsiloxano (PDMS), para analitos apolares ou de polaridade intermediária, onde as interações formadas são majoritariamente van der Waals (MAFRA et al., 2018a) (CARASEK et al., 2018). A partição do analito entre a fase extratora, que se encontra na barra de agitação, e a água demonstra um comportamento de distribuição descrito pelos coeficientes de partição octanol-água ($K_{o/w}$) durante o equilíbrio estático (NOGUEIRA, 2012).

O procedimento da SBSE consiste essencialmente de duas etapas, extração dos analitos da amostra para a fase sorvente e dessorção destes para o sistema cromatográfico. A Figura 2 mostra a disposição dessa técnica. As variáveis são otimizadas devido a sua influência sobre a extração, sendo elas tempo, velocidade de agitação, pH, polaridade e força iônica. Essa técnica apresenta grande sensibilidade e seletividade para análises de matrizes complexas. (NOGUEIRA, 2012)

Figura 2. Representação do funcionamento do dispositivo SBSE. Legenda: 1- frasco de amostragem, 2- vórtex, 3- barra de agitação magnética e 4- amostra.



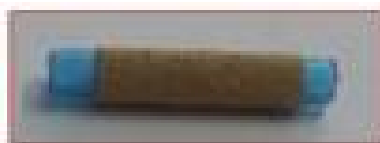
Adaptado de Nogueira, 2012. (NOGUEIRA, 2012)

O dano físico ao revestimento da barra causado pelo atrito físico da barra e o fundo do recipiente é considerado uma limitação da técnica porque pode causar perda de fase extratora e a limitação de fases sorventes que possam extrair compostos polares (PRIETO et al., 2010). A fim de solucionar a limitação de analitos, a utilização de novas fases extratoras aumentaram o campo de aplicação da SBSE, assim como a introdução de novas abordagens, como é o caso das microextrações adsorptivas ($A_{\mu}E$) que foram desenvolvidas para extração de compostos com diferentes polaridades, em destaque ao modelo de microextração adsorptiva em barra ($BA_{\mu}E$) (NOGUEIRA, 2013).

2.4. Microextração adsorptiva em barra ($BA_{\mu}E$)

A microextração adsorptiva ($A_{\mu}E$) desenvolvida por Neng et al. (2010) tornou possível a utilização de materiais sorventes que se adequem ao composto que será extraído (OENNING, 2015). A $A_{\mu}E$ pode ser utilizada de duas formas: como multiesferas ($MSA_{\mu}E$) de polipropileno que são cobertas com o material sorvente fixado a partir de um tratamento térmico; e como barra adsorptiva ($BA_{\mu}E$), onde um suporte de polipropileno em formato de barra, é envolvido com uma fita adesiva onde o material sorvente é aderido, conforme Figura 3. (NOGUEIRA, 2013).

Figura 3. Barra adsorptiva de polipropileno e fita adesiva com cortiça como bioissorvente.



Fonte: Adaptado de Oenning (2015) (OENNING, DIAS, LOPES, 2015).

1 A BA μ E utiliza os materiais sorventes em forma de um pó fino que é então
2 fixado na fita adesiva. Como o dispositivo da BA μ E apresenta uma baixa
3 densidade, a operação ocorre por amostragem por flutuação, como mostrado na
4 Figura 4. Nessa amostragem, o dispositivo flutua abaixo do vórtex formado pela
5 agitação promovida por uma barra magnética, evitando que o dispositivo da
6 BA μ E entre em contato com as laterais do frasco. Dessa forma, evita-se que
7 ocorra degradação mecânica do material sorvente, contornando uma das
8 problemáticas associadas à SBSE. Os analitos presentes na solução migram por
9 difusão para fase extratora durante o processo estático. A técnica da BA μ E tem
10 se mostrado estável e reproduzível. (NOGUEIRA, 2013)

11 **Figura 4.** Representação de um sistema de microextração adsortiva em barra
12 (BA μ E).



13

14 Fonte: Adaptado de Nogueira (NOGUEIRA, 2012).

15 A escolha da fase extratora adequada interfere diretamente na
16 seletividade do método, porém outros fatores também são relevantes para obter
17 sucesso durante a extração e devem ser otimizados para se obter o conjunto dos
18 melhores parâmetros para extração (REZAEI; YAMINI; FARAJI, 2010b)
19 (QUEIROZ, 2009). A BA μ E é dividida essencialmente em duas etapas: a
20 extração e a dessorção. A dessorção pode conter até seis etapas, como remoção
21 da barra do frasco e transferência para um solvente orgânico, agitação em banho
22 ultrassônico, remoção da barra do frasco de dessorção, evaporação do extrato
23 orgânico, troca de solvente e etc. A fim de melhorar os processos e reduzir o
24 número de etapas, o processo de microextração em barra tem introduzido
25 avanços e projetado novos dispositivos para tornar a técnica mais prática e
26 ambientalmente amigável (IDE; NOGUEIRA, 2018).

1 Em virtude da crescente tendência de inovações nas técnicas de preparo
2 de amostra um novo dispositivo foi projetado para reduzir o número de etapas
3 necessárias para a fabricação da barra adsorviva. Esse dispositivo apresenta
4 maior facilidade de confecção, se comparado com a barra adsorviva tradicional,
5 visto que é constituído de cortiça maciça, o qual foi denominado *BAμE/barra de*
6 *cortiça maciça*. A rolha de vinho é cortada e moldada até as devidas dimensões,
7 dispensando a necessidade da preparação do suporte de polipropileno onde é
8 suportada a fita adesiva com a cortiça em pó. Outras vantagens trazidas por esse
9 novo dispositivo é que este modelo evita a perda de fase extratora durante a
10 extração ou dessorção, elimina problemas de fixação da fita no suporte de
11 polipropileno e por fim torna a técnica mais ambientalmente amigável ao reduzir
12 a geração de resíduos, por utilizar um material renovável como fase extratora e
13 de baixo custo. O novo método traz novas dificuldades como a modelagem
14 manual da cortiça e a redução de área superficial visto que a barra agora é
15 confeccionada com cortiça maciça.

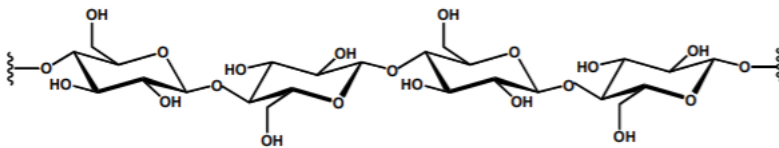
16 A escolha da cortiça como fase sorvente se deve a um conjunto de
17 características. Além desse material já ser utilizado como fase extratora para
18 diversos contaminantes orgânicos, a cortiça possui baixa densidade e pode ser
19 facilmente moldada, obtendo as dimensões de um dispositivo tradicional.(DIAS
20 et al., 2015b)

21

22 **2.5. Cortiça**

23 A cortiça é obtida da casca do sobreiro (*Quercus súber L*) e isso a torna
24 um material de fonte renovável e biodegradável, porque durante a colheita não
25 é necessária a derrubada da árvore, que se regenera. É composta
26 majoritariamente por suberina (40%) e lignina (22%), além de celulose e
27 hemicelulose que são polissacarídeos (20%) com caráter hidrofóbico, como
28 mostrado nas Figuras 5 e 6 [30,31]. A cortiça é capaz de fazer interações π - π
29 com os analitos devido a presença de anéis aromáticos, grupos éter, cetonas e
30 aldeídos e também interagir através de ligações de hidrogênio com as
31 hidroxilas.[30,32,33] A estrutura porosa da cortiça também torna possível
32 interações físicas com os analitos, visto que sua estrutura apresenta células
33 prismáticas poliédricas ocas em formato de favo de mel, se observadas de forma
34 radial e retangulares se observadas de forma transversal (PINTOR et al., 2012).

1

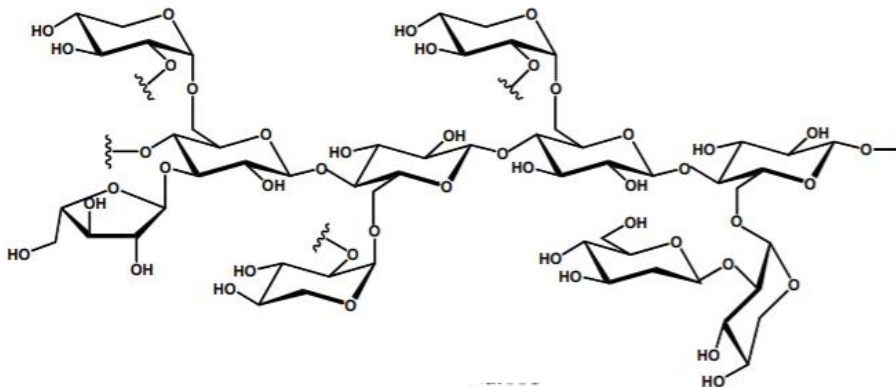
2 **Figura 5.** Estrutura da celulose (DONATE; MARCOS, 2014).

3

4

Fonte: Donate (2014).

5

6 **Figura 6.** Estrutura da hemicelulose (DONATE; MARCOS, 2014).

7

8

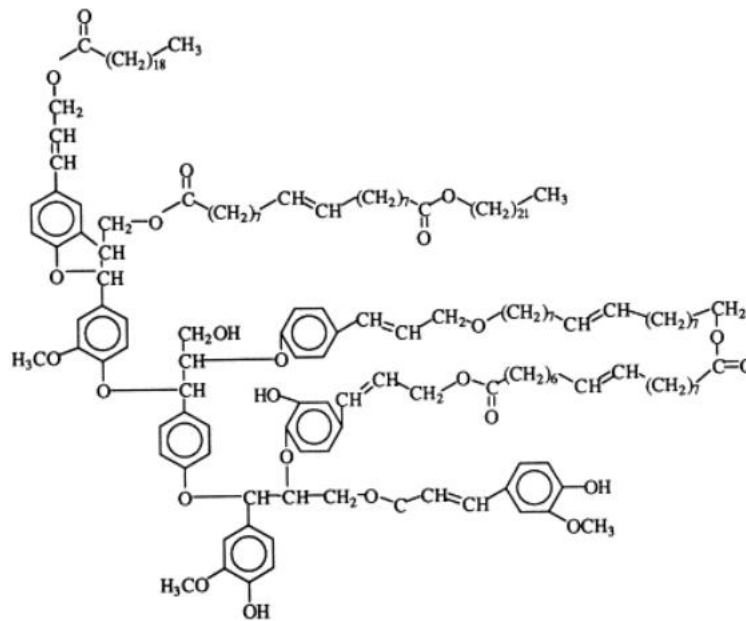
Fonte: Donate (2014).

9

10 A suberina que se encontra em maior porção na cortiça tem a sua
 11 estrutura proposta por Cordeiro (1998) (Figura 7) através da análise da batata,
 12 que mostra a suberina como uma macromolécula insolúvel em qualquer
 13 solvente, composta de um poliéster alifático com frações fenólicas como a lignina
 14 (CORDEIRO et al., 1998).

15

16 **Figura 7.** Estrutura proposta da suberina. (CORDEIRO et al., 1998)



1

2

Fonte: Cordeiro (1998).

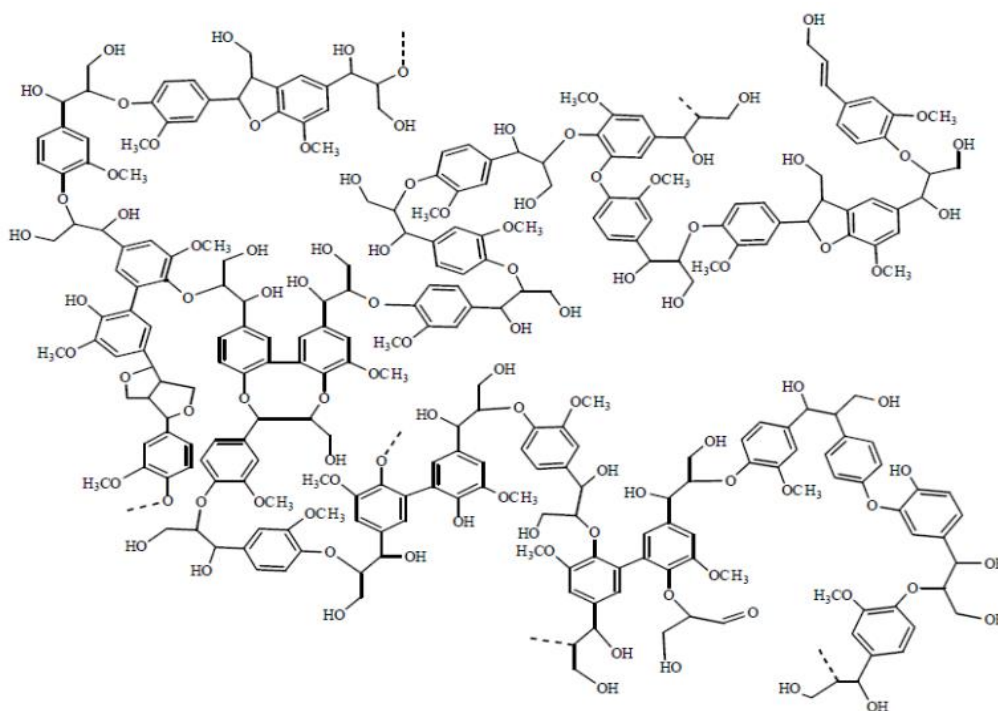
3

4

A lignina presente na cortiça é a principal molécula adsorvente. Possui anéis aromáticos em sua estrutura e grupamentos hidroxila, sendo os anéis aromáticos responsáveis pelas interações π - π e os grupos OH por interações de hidrogênio com os adsorvatos (OLIVELLA et al., 2015).

8

9 **Figura 8.** Estrutura da lignina. (SOUTO; CALADO; PEREIRA JUNIOR, 2015)



10

11

Fonte: Souto; Calado; Pereira Junior (2015).

A cortiça presente nas rolhas de vinho é descartada após o seu uso e, por isso, a utilização desta como fase extratora faz o aproveitamento de um resíduo, incorporando fatores ambientalmente amigáveis ao método (ANDERSON OENNING, ADRIANA NEVES, DANIELA LOPES, 2015).

Devido as interações tanto físicas quanto químicas que a cortiça pode realizar, sua aplicabilidade como material sorvente tem sido amplamente explorada como pode ser observado na Tabela 3.

Tabela 3. Diversas aplicações possíveis utilizando cortiça como fase extratora para preparo de amostras para diversas classes de compostos.

Analito	Matriz	Preparo de amostras	Instrumentação	Referencia
Hexanal e heptanal	Urina	BA μ E	HPLC	(OENNING et al., 2017)
HPAs, pesticidas e filtros UV	Água	RDSE	GC-MS	(VIEIRA et al., 2019)
HPA	Água	SPE	GC-MS	(DIAS et al., 2013)
Pesticidas Organoclorados	Água	SPE	GC-MS	(DIAS et al., 2015a)
Fármacos	Urina	DPX	HPLC	(MAFRA et al., 2018b)

Fonte: Autoria própria, 2021.

Legenda: BA μ E (microextração em barra adsortiva), RDSE (extração sortiva em disco rotativo), SPE (extração em fase sólida), DPX (extração em ponteiras descartáveis), HPLC (cromatografia líquida de alta eficiência), GC-MS (cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas)

3. OBJETIVOS

3.1. Objetivo Geral

Propor uma nova configuração para a microextração adsortiva em barra através de um dispositivo verde, utilizando a barra de cortiça maciça como fase extratora para determinação de parabenos em amostras de água de rio e

1 determinação por cromatografia líquida de alta eficiência e detecção por arranjo
2 de diodo (HPLC-DAD).

3.2. Objetivos Específicos

- Confeccionar um novo dispositivo para BA μ E feito inteiramente de cortiça;
- Promover uma eficiente separação cromatográfica para metilparabeno, etilparabeno, propilparabeno e butilparabeno por HPLC-DAD;
- Otimizar os parâmetros que influenciam as etapas de extração e dessorção (solvente de dessorção, tempo de extração e dessorção, pH e efeito do sal na amostra);
- Avaliar a reprodutibilidade na produção das barras adsorptivas de cortiça;
- Determinar os parâmetros analíticos de mérito: limite de detecção (LOD) e de quantificação (LOQ), faixa linear e coeficiente de determinação (R^2);
- Avaliar a precisão intradia e interdia através do desvio padrão relativo (RSD);
- Determinar a exatidão do método através de ensaios de recuperação relativa (RSD);
- Aplicar o procedimento otimizado e validado para amostras de água do rio Tubarão.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Materiais e Reagentes

Os padrões analíticos de metilparabeno, etilparabeno, propilparabeno e butilparabeno foram adquiridos da Sigma Aldrich (São Paulo, SP, BR). Utilizando esses padrões foram preparadas soluções estoque de 1000 mg L⁻¹ de cada composto separadamente utilizando como solvente acetonitrila obtida da Merck (Rio de Janeiro, RJ, BR). A solução de trabalho com a mistura de cada um dos analitos a 100 mg L⁻¹ foi preparada utilizando água ultrapura. Para o ajuste de pH foram utilizados ácido clorídrico (0,1 mol L⁻¹) da Sigma Aldrich e hidróxido de sódio da Vetec (Rio de Janeiro, RJ, BR). O ajuste de sal foi realizado utilizando cloreto de sódio obtido da Synth (São Paulo, SP, BR). Os solventes metanol e acetonitrila foram obtidos da Merck (Rio de Janeiro, RJ, BR). A água ultrapura (18,2 M Ω cm) foi obtida através de purificação utilizando um sistema Mega Purity

1 (Billerica, MA, EUA). Os agitadores magnéticos utilizados (Fisatom, SP, BR)
 2 foram conectados a um regulador de tensão Variac TDGC2-1 1KVA/4 AMP (EXA
 3 Instruments, SP, BR) por um filtro de linha (NBR 20605, Power Line) para
 4 realização da extração. Para controlar a tensão dos agitadores foi utilizado um
 5 multímetro digital ET-1002 (Minipa, SP, BR).

6

7

4.2. Instrumentação

8

9 Foi utilizado para separação e quantificação um cromatógrafo líquido LC
 10 20AT (Shimadzu, Kyoto, Japão) com detector de arranjo de diodos SPD-M20A,
 11 um injetor manual Rheodyne 7725i (Rohnert Park, CA, EUA) e um loop de
 12 injeção de 20 μ L. A coluna utilizada na separação cromatográfica foi uma
 13 Phenomenex Kinetex C18 (250 mm x 4,6 mm id x 5,0 μ m) (Torrance, CA, EUA)
 14 com vazão de 1 mL min^{-1} . Utilizou-se o modo gradiente, sendo (A) ACN 45% e
 15 (B) Água 55% durante os primeiros 2,5 minutos. Em seguida a fase móvel A foi
 16 para 20% no intervalo de 2,5 até 7,5 minutos e por fim a concentração inicial foi
 17 reestabelecida entre 7,51 a 10 minutos conforme ilustrado na tabela 4. Os
 18 analitos foram monitorados no comprimento de onda de 250 nm.

19 **Tabela 4:** Composição da fase móvel durante a corrida cromatográfica.

Tempo (min)	% de ACN (A)	% de Água (B)
0,01	55	45
2,50	55	45
4,00	80	20
7,50	80	20
7,51	55	45
10,0	55	45

20

21

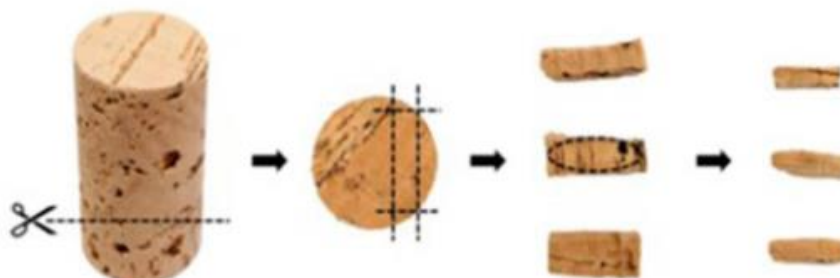
4.3. Preparo das barras

22

23 As rolhas de cortiça oriundas de garrafas de vinho, foram submetidas a
 24 um banho ultrassônico por 2 horas em água ultrapura. Em seguida foram secas
 25 durante 12 horas em estufa a 110 °C. Posteriormente, foram cortadas de forma
 26 retangular e então lixadas para que adquirissem o formato cilíndrico de barra
 27 com 15 mm, como mostrado na Figura 9. Realizou-se um condicionamento das
 28 barras em solução MeOH:ACN (1:1) por 10 minutos em banho ultrassônico e

1 então foram devidamente secas e pesadas, resultando em uma massa de barra
2 de cortiça média de $0,0264 \pm 0,0026$ g. A caracterização da cortiça foi baseada
3 de acordo com Vieira (2019) (VIEIRA et al., 2019).

4
5 **Figura 9.** Preparação das barras de cortiça.



6
7 Fonte: Adaptado de [49]

8 9 **4.4. Otimização do preparo de amostra**

10 Na otimização dos parâmetros de extração e dessorção, as concentrações
11 dos analitos foram fixadas em Co em água ultrapura. O procedimento
12 experimental foi realizado utilizando 15 mL de amostra sob agitação magnética,
13 onde a barra ficava acima do vórtice gerado pela agitação. Para melhorar a
14 frequência analítica do método foram utilizados 6 agitadores magnéticos
15 acoplados, tornando possível extrair 6 amostras simultâneas. Após o período de
16 extração, a barra era transferida para um *insert* de vidro com 120 μ L de solvente
17 e submetida a banho ultrassônico. Esse extrato era então analisado em um
18 HPLC-DAD. Primeiramente, foi realizado um teste de reprodutibilidade das
19 barras em duplicata ($n = 12$), utilizando as mesmas condições das otimizações
20 de extração e dessorção.
21
22

23 24 **4.4.1. Otimização da etapa de dessorção**

25 A otimização do solvente de dessorção foi realizada utilizando um
26 planejamento simplex centroide avaliando três solventes (MeOH, ACN e água
27 ultrapura) e a mistura entre eles, totalizando 9 experimentos sendo o ponto
28 central em triplicata, conforme indica a Tabela 5. Obteve-se uma superfície
29 ternária utilizando as médias geométricas das áreas dos picos cromatográficos
30 dos analitos.
31
32

1 **Tabela 5.** Planejamento simplex centroide para a escolha do solvente de
2 dessorção.

Experimento	Solvente
1	Acetonitrila (100%)
2	Metanol (100%)
3	Água (100%)
4	Acetonitrila:Metanol (50:50 %)
5	Acetonitrila:Água (50:50%)
6	Metanol:Água (50:50 %)
7 (PC)	Acetonitrila: Metanol: Água (33,3: 33,3: 33,3%)
8 (PC)	Acetonitrila: Metanol: Água (33,3: 33,3: 33,3%)
9 (PC)	Acetonitrila: Metanol: Água (33,3: 33,3: 33,3%)

3

4 O tempo de dessorção foi realizado com ensaios univariados em triplicata
5 com os tempos de 15, 30 e 45 min em banho ultrassônico.

6

7 **4.4.2. Otimização da etapa de extração**

8

9 O tempo de extração foi avaliado de forma univariada ($n = 3$). Os tempos
10 estudados foram 30, 45, 60, 90 e 120 minutos de extração.

11 Através do planejamento *Doehlert*, representado na Tabela 6, contendo 9
12 experimentos foi possível analisar os efeitos do pH e o do sal (cloreto de sódio),
13 avaliando cinco níveis de pH (2, 4, 6, 8, 10) e três níveis de concentração de
14 NaCl (0, 15 e 25%). As análises estatísticas utilizaram o StatSoft Statistica 8.0
15 (Round Rock, TX, EUA) e Microsoft Excel 2016 (Redmond, WA, EUA).

16

17 **Tabela 6.** Planejamento *Doehlert* para avaliação do pH e efeito do sal

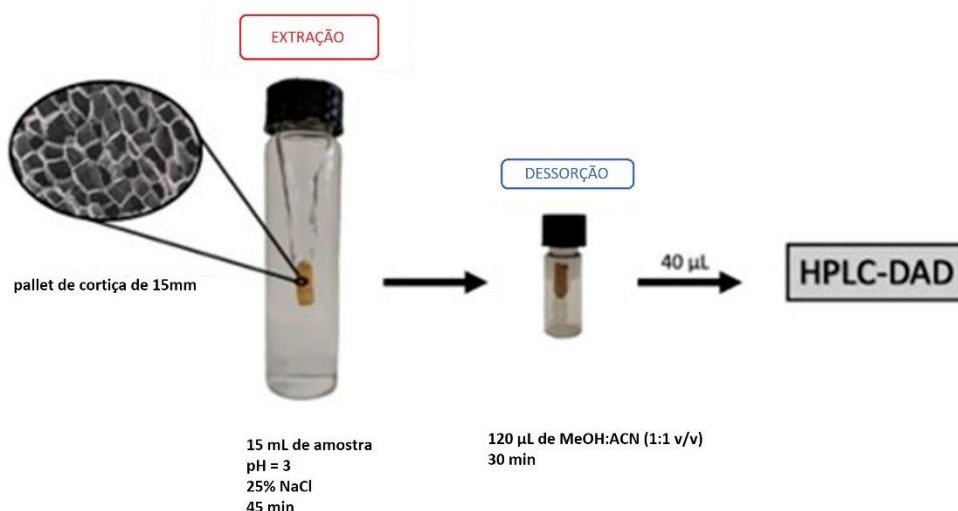
Experimento	pH	Porcentagem de sal (m/v)
1	2	15
2	4	0
3	4	25
4	6	15
5	6	15
6	6	15
7	8	0

8	8	25
9	10	15

4.5. Procedimento geral otimizado

A etapa de extração consistiu de barras de 15 mm de comprimento em frascos de 15 mL de amostra com pH 3 e 25% m/v de NaCl durante 45 minutos de extração, sob agitação constante. Após a extração, a barra foi transferida para um *insert* de vidro com 120 μ L de MeOH:ACN (1:1 v/v), mantido em banho ultrassônico por 30 minutos. Para análise cromatográfica em HPLC-DAD, foram injetados 40 μ L da solução de dessorção. Um esquema do procedimento experimental utilizando as barras de cortiça é apresentado na Figura 10.

Figura 10. Esquema do procedimental experimental utilizando *pallets* de cortiça.



Fonte: Adaptado de [artigo da barra]

4.6. Validação do método e análise das amostras

As curvas de calibração dos analitos foram construídas com seis níveis de concentração, em triplicata, diretamente na amostra. A partir da equação da reta, os limites de detecção (LOD) e de quantificação (LOQ), faixas de trabalho lineares e coeficientes de determinação (R^2) foram determinados. O LOQ foi obtido como o primeiro nível de concentração da faixa linear de trabalho e LOD sendo LOQ dividido por 3,3. A precisão do método foi determinada utilizando o desvio padrão relativo (RSD) na amostra, avaliadas pela precisão intradia ($n = 3$) e interdia ($n = 9$) nas concentrações 10, 50 e 300 μ g L⁻¹ para MP e 1, 50 e 300

1 ug L⁻¹ para EP, PP e BP. A exatidão do método foi avaliada através de ensaios
 2 de recuperação relativa (n = 3), sendo que as extrações foram realizadas com
 3 adição de três concentrações diferentes de cada analito (10, 50, 300 µg L⁻¹ para
 4 MP e 1, 50, 300 µg L⁻¹ para EP, PP e BP). Com o auxílio de um coletor
 5 piezométrico as amostras foram coletadas no rio Tubarão de acordo com as
 6 coordenadas mostradas na tabela 7 e ilustrado na figura 12, armazenadas em
 7 frasco âmbar a 4°C até o momento das análises (Orleans, SC, Brasil).

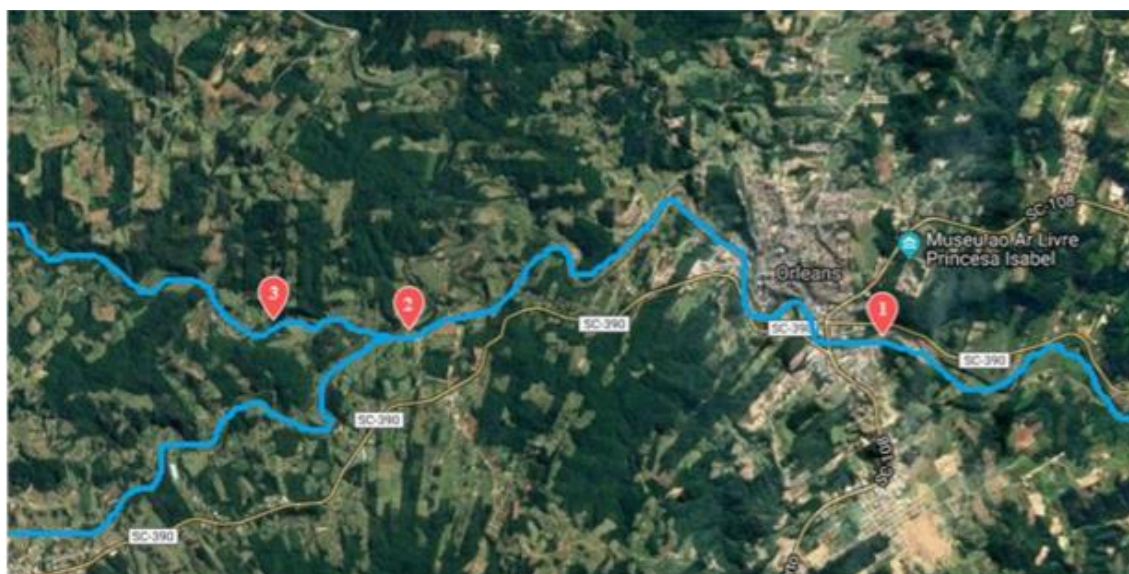
8 **Tabela 7:** Coordenadas geográficas dos pontos de coleta.

Ponto de coleta	Coordenadas Geográficas
1	-28.365245, -49.27956
2	-28.364620, -49.335305
3	-28.363555, -49.351351

9 Fonte: Turazzi, 2019.

10

11 **Figura 11:** Localização dos pontos de coleta.



12

13

Fonte: Turazzi, 2019.

14

4.7. Segurança no Laboratório e Tratamento de Resíduos

15

16

17

18

19

20

21

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Jalecos, sapatos fechados e luvas foram utilizados sempre durante a
 realização dos experimentos, itens indispensáveis para preservação da
 segurança do laboratorista. Os resíduos gerados durante a prática dos
 experimentos são armazenados e encaminhados para empresa responsável
 pelo tratamento de resíduos da UFSC.

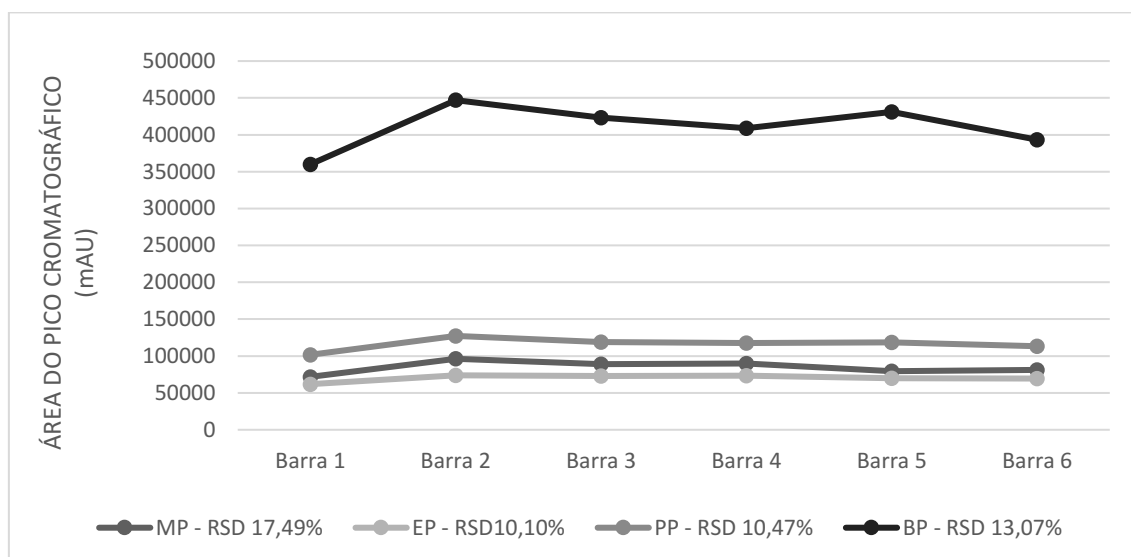
5.1. Otimização dos parâmetros da BAμE

A otimização de parâmetros como solvente de dessorção, tempo de dessorção e de extração, pH, efeito do sal são importantes para que a determinação dos parabens ocorra com alta eficiência. Todas as otimizações foram realizadas utilizando 15 mL de água ultrapura enriquecida com 500 $\mu\text{g L}^{-1}$ de cada analito.

5.1.1. Reprodutibilidade das barras.

O teste de reprodutibilidade foi realizado a fim de avaliar se era possível fazer o uso de diferentes barras no decorrer do trabalho para assim garantir uma maior frequência analítica e que não ocorresse variação significativa nos resultados quando as barras fossem trocadas. A Figura 12 mostra que a variação do RSD entre as barras menor 17,49% e por isso não impacta significativamente os resultados obtidos.

Figura 12. Gráfico do teste de reprodutibilidade das barras utilizadas para o desenvolvimento do trabalho.



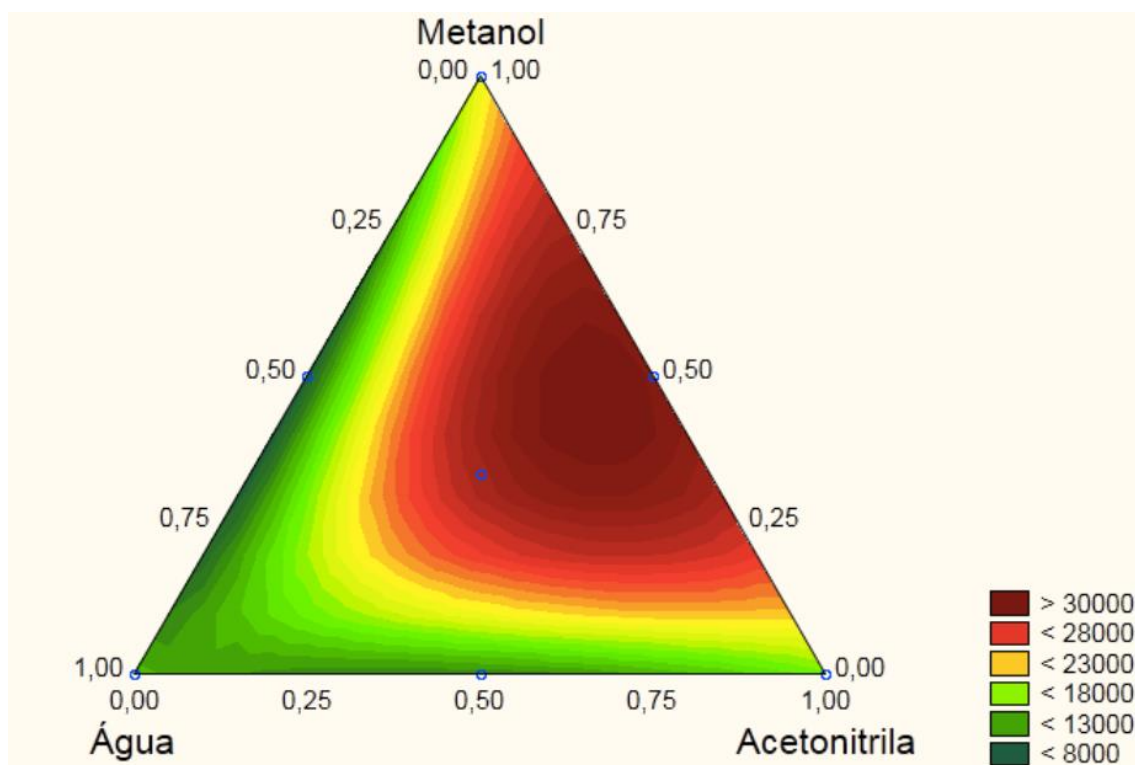
5.1.2. Otimização dos parâmetros de dessorção

Os solventes testados foram escolhidos levando em consideração as propriedades dos analitos e a compatibilidade com o equipamento utilizado para

1 análise. A escolha adequada do solvente de dessorção é capaz de evitar o efeito
2 de memória nas análises e contribuir para bons resultados, visto que o solvente
3 adequado deve ter uma interação com os analitos suficiente para romper as
4 interações criadas entre o analito e a fase extratora. Foram testados os
5 solventes água, acetonitrila e metanol e a mistura entre eles. Na Figura 13 consta
6 os resultados obtidos através da análise multivariada realizada através de um
7 planejamento simplex centroide dos solventes de dessorção, onde a superfície
8 de resposta foi construída utilizando as médias geométricas dos analitos. O
9 coeficiente de determinação obtido foi de 0,9899, este fator nos indica a
10 proximidade que o modelo matemático teve com a realidade, quanto mais
11 próximo de 1 melhor o modelo matemático conseguiu representar os valores
12 reais. A condição ótima para o solvente de dessorção foi de uma mistura
13 ACN:MeOH (50:50, v/v). Essa condição está de acordo com estudos anteriores
14 para extração de metilparabeno e etilparabeno utilizando como fase extratora
15 terra diatomácea e também utilizando cortiça em pó como fase extratora para os
16 mesmos compostos. (MAFRA et al., 2018a)(DIAS et al., 2015b) . Esse fato pode
17 ser explicado pela polaridade dos analitos mostrado pelos valores de log Kow,
18 que variam de 2,00 para metilparabeno a 3,47 para butilparabeno., resultando
19 em uma polaridade intermediária (ALMEIDA; NOGUEIRA, 2014). Os solventes
20 Metanol (log Kow=-0,77) e acetonitrila (log=-0,34) possuem menor polaridade se
21 comparados a água e por isso se mostram as melhores alternativas para
22 dessorver os parabenos. (“Handbook of Physical-Chemical Properties and
23 Environmental Fate for Or”, [s.d.]

24

25 **Figura 13.** Superfície triangular de resposta obtida através de um planejamento
26 simplex-centróide para solvente de dessorção $R^2 = 0,9899$.



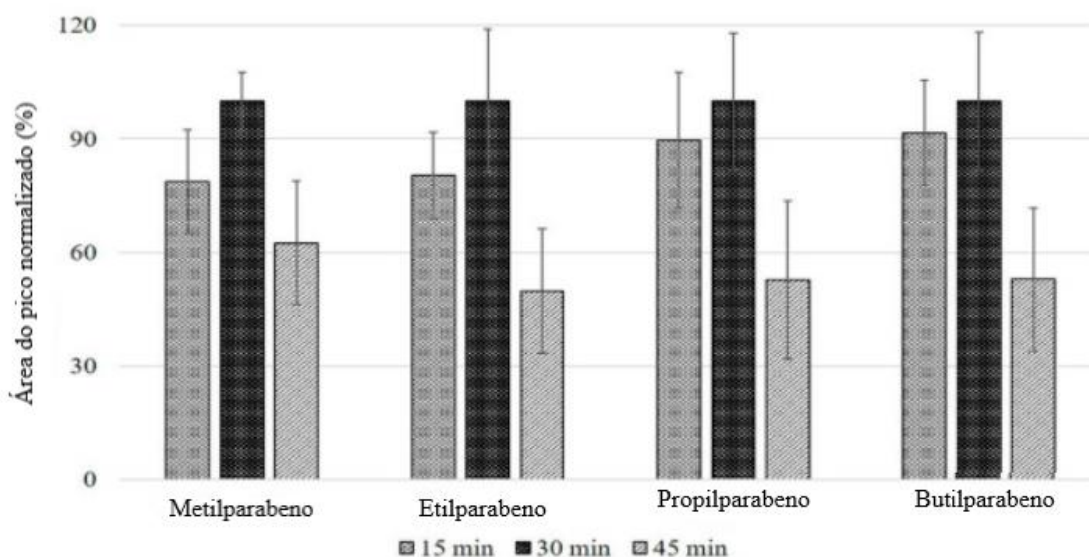
1

2

Fonte: Autoria própria, 2020.

1
2 Para o tempo de dessorção foram avaliados 15, 30 e 45 minutos sob
3 banho ultrassônico. A Figura 14, mostra os resultados obtidos expressos em
4 área do pico normalizada para cada analito.

5
6 **Figura 14.** Resultados obtido para a otimização do tempo de dessorção
7 univariado.



8
9 Fonte: Autoria própria, 2020.

10 Avaliando as barras de erros verificamos que os resultados obtidos são
11 estatisticamente similares para 15 e 30 minutos, porém 30 minutos apresenta
12 melhores resultados e por isso foi escolhido como condição ótima. As respostas
13 obtidas para 45 minutos são menores e este fato pode estar relacionado a
14 retroextração dos analitos que ficaram expostos muito tempo à fase extratora.
15 Foram utilizados 120 μ L da mistura MeOH:ACN para cobrir a barra no *insert*. Um
16 teste pare verificar a eficiência da dessorção foi realizado. A barra passou por
17 outro processo de dessorção antes da limpeza para verificar se existia resquícios
18 dos analitos em quantidade significativa e observou-se que dessorção foi
19 eficiente já no primeiro ciclo sem a necessidade de repetir o procedimento.

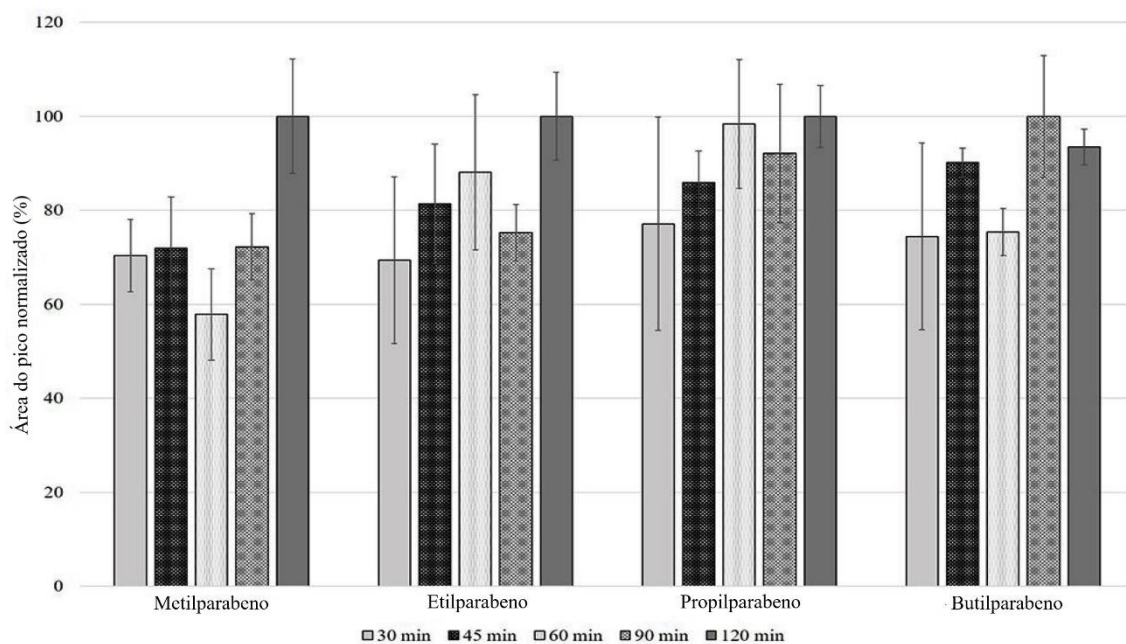
20 21 5.1.3. Otimização dos parâmetros de extração

22
23 O tempo de extração é um parâmetro cinético do processo de extração
24 bastante importante, visto que a microextração é baseada no equilíbrio de

1 partição entre analitos e fase extratora, e por isso o seu estudo se faz necessário.
 2 O tempo de extração foi estudado de forma univariada (30, 45, 60, 90 e 120
 3 minutos), conforme indica a Figura 15. Os tempos de 45, 60 e 90 minutos
 4 apresentam semelhança entre si analisando suas barras de erros. As melhores
 5 respostas foram observadas no tempo de 120 minutos, porém ao observar as
 6 barras de erros podemos considerar os resultados próximos aos de 45 minutos.
 7 Os valores obtidos para 45 minutos se assemelham de forma satisfatória aos de
 8 120 minutos exceto para o metilparabeno que demonstra uma redução de
 9 aproximadamente 25%. Visto isso e considerando uma condição compromisso
 10 entre as respostas dos analitos sem comprometer a frequência analítica do
 11 método, o tempo escolhido como ótimo foi de 45 minutos.

12

13 **Figura 15.** Resultados obtidos para otimização dos tempos de extração.



14

15

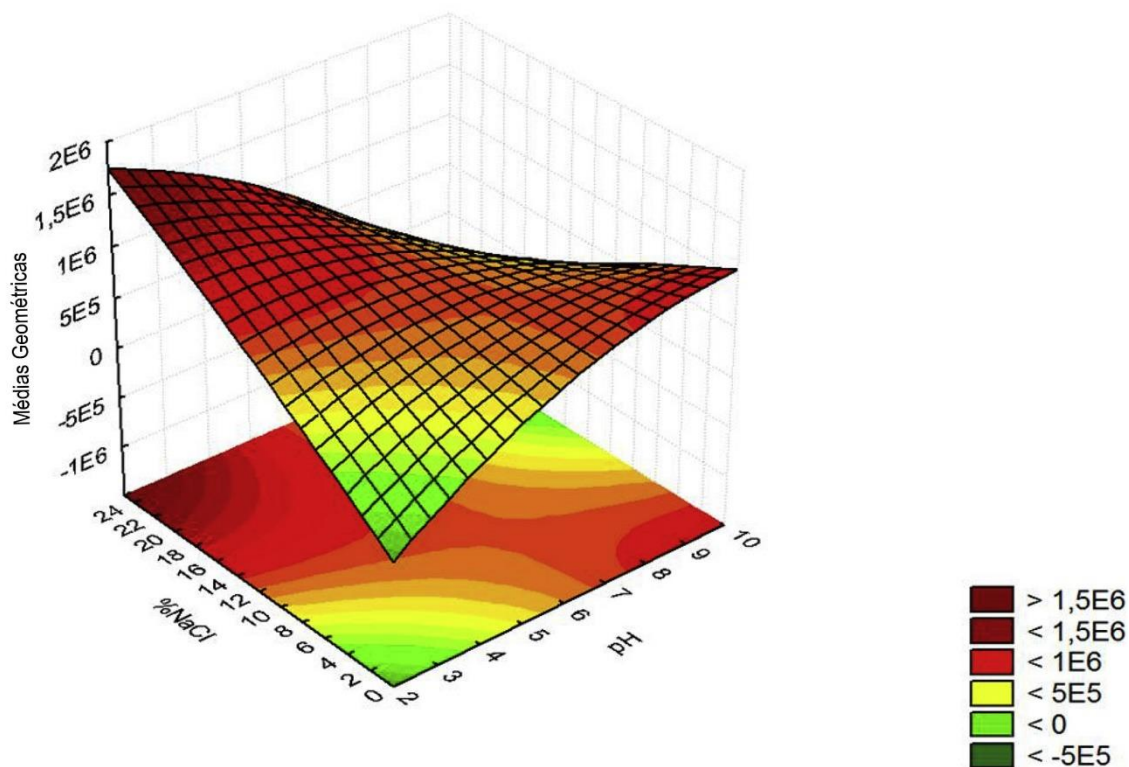
Fonte: Autoria própria, 2020.

16

17 Para avaliação do pH e força iônica, foi realizado um planejamento
 18 *Doehlert*, contendo 9 experimentos, otimizando os parâmetros de forma
 19 multivariada. A Figura 16 mostra a superfície de resposta obtida expressa como
 20 média geométrica dos analitos.

21

- 1 **Figura 16.** Superfície de resposta gerada a partir de dados obtidos da otimização
 2 multivariada de % sal e pH.



3

4

5 De acordo com a superfície da Figura 16, as respostas tendem a ser
 6 melhores quanto maior a porcentagem de sal e menor o pH. Dentre a faixa de
 7 estudo, foram selecionadas condições compromisso com pH de 3 e com adição
 8 de 25% m/v de NaCl. Isso porque pH com valores menores que 2 podem levar
 9 a problemas na coluna cromatográfica, além de que altas concentrações de sal
 10 também não são positivas para o instrumento de análise.

11 A adição de sal pode levar a um efeito *salting-out*, com o aumento da força
 12 iônica gerado pela adição de um eletrólito e isso leva a uma redução de
 13 solubilidade dos analitos em água o que auxilia na migração dos analitos do seio
 14 da matriz até a fase extratora, sendo observado a influência e melhora dos
 15 resultados devido a esse efeito. O efeito de sal também foi observado por Dias
 16 (2015) na utilização da BA μ E para a extração de metil e etilparabeno e detecção
 17 em HPLC-DAD, resultando em melhores extrações quando em presença de
 18 eletrólitos.

19 O pH também tem um papel importante na extração, pois influencia a
 20 forma como os analitos são encontrados na matriz e a forma como a superfície
 21 anfótera da cortiça se encontra. Os parabenos estudados são considerados

1 ácidos fracos com um pKa próximo de 8,8 e por isso espera-se que condições
 2 ácidas fracas seriam as melhores condições de extração. (ANGELOV;
 3 VLASENKO; TASHKOV, 2008) Porém as melhores condições observadas foram
 4 em ácidos forte, em pH abaixo de 4. Uma hipótese para esta condição é de que
 5 o ponto de carga zero da cortiça encontra-se entre pH de 2,1 a 4,6 e isso geraria
 6 uma superfície neutra que favorece interações entre a cortiça e os parabenos
 7 não dissociados. (MONTEIRO et al., 2019)

8

9 **5.2. Parâmetros analíticos de mérito e aplicação do método em amostras** 10 **reais**

11

12 Para a validação da metodologia analítica, foram obtidos os principais
 13 parâmetros analíticos de mérito através de uma curva de calibração de adição
 14 de padrão na matriz para cada analito, com a fortificação dos analitos em
 15 concentração conhecida, fazendo uso das condições otimizadas para a extração
 16 dos parabenos.

17

18 Os valores de R^2 obtidos variaram de 0,9921 a 0,9994, indicando boa
 19 linearidade entre as concentrações dos analitos e respostas obtidas. De acordo
 20 com os dados obtidos, a faixa linear de trabalho variou entre 10 e 600 $\mu\text{g L}^{-1}$ para
 21 metilparabeno enquanto para etil, propil e butilparabeno variou de 1 a 600 $\mu\text{g L}^{-1}$.
 22 Os valores de LOD e LOQ foram de 0,30 $\mu\text{g L}^{-1}$ e 1 $\mu\text{g L}^{-1}$ para o etilparabeno,
 23 propilparabeno e butil parabeno, respectivamente, enquanto para o
 24 metilparabeno o LOD foi de 3 $\mu\text{g L}^{-1}$ e LOQ 10 $\mu\text{g L}^{-1}$. Dias (2015) determinou
 25 metilparabeno e etilparabeno utilizando BA μE , cortiça em pó como fase extratora
 26 e HPLC-DAD para determinação e quantificação, com faixa linear de 20 a 500
 27 $\mu\text{g L}^{-1}$ e 8 a 500 $\mu\text{g L}^{-1}$ respectivamente, e obteve valores de LOQ de 20 $\mu\text{g L}^{-1}$
 28 para MP e 8 $\mu\text{g L}^{-1}$ para EP enquanto que os valores de LOD para MP foram de
 29 605 $\mu\text{g L}^{-1}$ e de 20,5 $\mu\text{g L}^{-1}$ para EP e valores de R^2 de 0,9990 para MP e de
 30 0,9998 para EP. (DIAS et al., 2015b)

30

31 **Tabela 8.** Resultados obtidos para faixa linear, LOD e LOQ, coeficiente de
 32 determinação e equação linear.

Analito	Faixa linear ($\mu\text{g L}^{-1}$)	LOQ ($\mu\text{g L}^{-1}$)	LOD ($\mu\text{g L}^{-1}$)	R^2	Equação linear
MP	10-600	10	3	0,9921	$y = 0,0031x + 15,676$

EP	1-600	1	0,3	0,9931	$y = 0,0130x + 4,4939$
PP	1-600	1	0,3	0,9994	$y = 0,0006x + 4,3246$
BP	1-600	1	0,3	0,9952	$y = 0,0004x + 0,9952$

Fonte: Autoria própria, 2020.

A precisão intradia foi avaliada em três níveis de concentrações diferentes (n = 3) sendo eles 10 µg L⁻¹, 50 µg L⁻¹ e 300 µg L⁻¹ para metilparabeno e 1 µg L⁻¹, 50 µg L⁻¹, 300 µg L⁻¹ para etil, propil e butilparabeno. A precisão interdia foi estudada com 9 replicatas nas mesmas concentrações da precisão intradia. Os valores de RSD para precisão intradia variaram de 6,7 % a 18,3 % e para precisão interdia o RSD variou de 7,2 % a 20,0 %. Para as análises de recuperação relativa uma amostra do rio Tubarão foi fortificada com os analitos nas concentrações descritas acima (n = 3) e submetida as análises, resultando em RSD que variaram de 53 % a 124 %. A Tabela 9 apresenta os resultados de precisão e recuperação dos analitos na amostra de água de rio. Os valores obtidos, em sua maioria, encontram-se de acordo com valores estabelecidos por Laboratórios de Referência da União Européia para resíduos de pesticidas em alimentos e rações e AOAC, com faixa de precisão menores que 20 % (LATIMER, 2016) (“EURL | Residues of Pesticides | Analytical Quality Control and Method Validation Procedures for Pesticide Residues Analysis in Food and Feed”, [s.d.]).

Tabela 9. Resultados obtidos para precisão intra e inter dia e recuperação relativa para diferentes concentrações dos analitos.

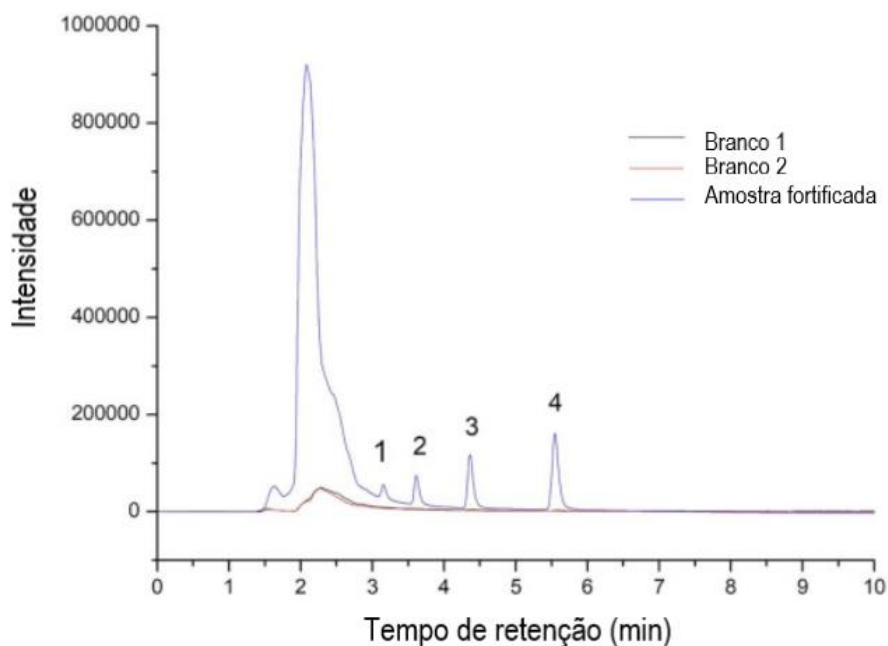
Analito	Concentração (µg L ⁻¹)	Precisão intradia (%) (n = 3)	Precisão interdia (%) (n=9)	Recuperação relativa (%)
MP	10	12,2	20,0	99
	50	8,1	7,2	63
	300	10,3	17,5	86
EP	1	8,6	14,5	69
	50	10,4	9,6	101
	300	7,7	17,5	53
PP	1	18,3	19,3	124
	50	6,7	11,4	67

	300	12,7	18,8	63
BP	1	13,4	15,3	110
	50	15,8	10,7	91
	300	11,0	16,7	62

Fonte: Autoria própria, 2020.

A Figura 16 mostra o cromatograma obtido para a extração utilizando a amostra da água do rio sem adição de analitos (branco) realizada em duplicata e de uma amostra fortificada com $50 \mu\text{g L}^{-1}$ de cada um dos analitos. Os analitos saem com ordem de eluição de: Metilparabeno (MP) (1), etilparabeno (EP) (2), propilparabeno (PP) (3) e por fim butilparabeno (BP) (4). Esses dados foram utilizados para avaliar a seletividade do método.

Figura 16. Cromatograma de comparação entre o branco do procedimento e uma amostra fortificada.



Fonte: Autoria própria, 2020.

A comparação com procedimentos já desenvolvidos anteriormente para amostras aquosas foi realizada na Tabela 10. O método desenvolvido apresentou fatores ambientalmente amigáveis, fazendo uso da cortiça que seria descartada das rolhas de vinho, um biossorbente sustentável e redução do volume de solvente orgânico para a dessorção em comparação ao volume utilizado pelas técnicas clássicas. Os valores de LOD e LOQ obtidos

1 assemelham-se aos encontrados na literatura, porém utilizando menores
2 volumes de solvente e conseqüentemente gerando menores volumes de
3 resíduos. A frequência analítica também se tornou um fator interessante do
4 método, visto que entre extração e dessorção o tempo médio de cada
5 procedimento completo foi de 75 minutos, porém com o acoplamento de seis
6 agitadores magnéticos tornou possível considerar o tempo do procedimento de
7 12,5 minutos por amostra. O novo dispositivo criado minimiza o número de
8 etapas necessárias para produção da barra, sendo que dispensa o uso do
9 suporte de polipropileno e fita adesiva além de ser fácil de ser reproduzido e evita
10 problemas de descolamento e interferências da cola da fita e perda de material
11 sorvente.

1 **Tabela 10.** Tabela de comparação de estudos anteriores de determinação de parabenos em amostras de água.

Analito	Separação/ detecção	Preparo de amostras	Fase extratora	LOQ ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Volume Dessorção	Preparo total da amostra (min)	Referência
MP, EP	HPLC-DAD	BA μ E	Terra diatomácea	5.3 e 6.9	100 μ L	17,5	(MAFRA et al., 2018)
MP, EP, PP, BP	GC-MS	RSDE	Oasis, HLB	0.23, 0.2, 0.33 e 0,11	10 mL	>115	(ARISMENDI et al., 2019)
MP, EP	HPLC-DAD	BA μ E	Pó de cortiça	8 e 20	250 μ L	120	(DIAS et al., 2015b)
MP, EP, PP	HPLC-UV	HF-SPME	NP PPy-Ag	0.05	1,5 mL	40	(YAZDI; YAMINI; ASIABI, 2018)
MP, EP, PP, BP	HPLC-DAD	BA μ E	Barra de cortiça maciça	1 e 10	120 μ L	12,5	Este trabalho

6. CONCLUSÕES

Um novo método utilizando barras de cortiça maciça para microextração em barra adsortiva (BA μ E) foi desenvolvido para a determinação de parabenos em água de rio por HPLC-DAD. O método mostrou eficiência na extração dos analitos e os resultados obtidos foram satisfatórios para a determinação e quantificação do metilparabeno, etilparabeno, propilparabeno e butilparabeno. Com as condições ótimas definidas, foi possível extrair eficientemente os analitos das amostras aquosas utilizando como fase extratora a cortiça com valores de parâmetros analíticos de mérito satisfatórios.

Os limites de detecção variaram de 0,3 a 3 $\mu\text{g L}^{-1}$ e os limites de quantificação variaram de 1 a 10 $\mu\text{g L}^{-1}$ mostraram a eficiência da técnica. Os valores de recuperação e precisão foram também satisfatórios, existindo poucas exceções aos valores definidos pelas diretrizes de validação.

A cortiça foi reutilizada de rolhas de vinho para a preparação das barras, que são simples de serem preparadas, possuem baixo custo e mostram uma boa frequência analítica. A cortiça atua como biosorvente e por ser um material reutilizado fornece à técnica um caráter ambientalmente amigável, demonstrando através desse método o desempenho relevante da cortiça para extração dos parabenos e sua potencialidade de aplicação em outros analitos. A possibilidade de fazer seis extrações e dessorções simultâneas com o acoplamento dos agitadores magnéticos confere ao método um gasto de pouco tempo global (12,5 min) para cada procedimento. O uso de uma pequena quantidade de solvente agrega ainda mais ao método o aspecto ecológico.

Desenvolvimentos de técnicas de microextração que demonstrem atender a parâmetros verdes são necessárias e tem sido amplamente explorado, visando mitigar a poluição gerada a partir de técnicas de análises.

Conclui-se que a nova metodologia proposta apresenta benefícios em comparação a microextração em barra adsortiva tradicional, sendo que a nova abordagem torna a técnica ainda mais ambientalmente amigável e de fácil reprodução, sendo uma ótima alternativa e ampliando a aplicação da cortiça em técnicas de microextração como fase extratora, mostrando sua versatilidade.

1 7. REFERÊNCIAS

- 2 ALMEIDA, C.; NOGUEIRA, J. M. F. Determination of trace levels of parabens in
3 real matrices by bar adsorptive microextraction using selective sorbent phases.
4 **Journal of Chromatography A**, v. 1348, p. 17–26, 27 jun. 2014.
- 5 ANDERSON OENNING, ADRIANA NEVES, DANIELA LOPES, E. C.
6 **DESENVOLVIMENTO DE MÉTODO PARA A DETERMINAÇÃO DE**
7 **ALDEÍDOS BIOINDICADORES DE CÂNCER PULMONAR EM URINA**
8 **HUMANA EMPREGANDO MICROEXTRAÇÃO ADSORTIVA EM BARRA**
9 **(BAµE) E HPLC-DAD.** [s.l.] Universidade Federal de Santa Catarina, 2015.
- 10 ANGELOV, T.; VLASENKO, A.; TASHKOV, W. HPLC determination of pKa of
11 parabens and investigation on their lipophilicity parameters. **Journal of Liquid**
12 **Chromatography and Related Technologies**, v. 31, n. 2, p. 188–197, jan.
13 2008.
- 14 ARISMENDI, D. et al. Simultaneous determination of multiresidue and
15 multiclass emerging contaminants in waters by rotating-disk sorptive extraction–
16 derivatization-gas chromatography/mass spectrometry. **Talanta**, v. 201, p. 480–
17 489, 15 ago. 2019.
- 18 BILA, D. M.; DEZOTTI, M. **Endocrine disrupters in the environment: Part 1 -**
19 **Effects and consequences** *Quimica Nova* Sociedade Brasileira de Química, ,
20 2007. Disponível em:
21 <[http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-](http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422007000300027&lng=en&nrm=iso&tlng=pt)
22 [40422007000300027&lng=en&nrm=iso&tlng=pt](http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422007000300027&lng=en&nrm=iso&tlng=pt)>. Acesso em: 15 mar. 2021
- 23 BŁEDZKA, D.; GROMADZIŃSKA, J.; WASOWICZ, W. **Parabens. From**
24 **environmental studies to human health** *Environment International* Elsevier
25 Ltd, , 2014. Disponível em: <<https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/24657492/>>.
26 Acesso em: 23 mar. 2021
- 27 ÇABUK, H.; AKYÜZ, M.; ATA, Ş. A simple solvent collection technique for a
28 dispersive liquid-liquid microextraction of parabens from aqueous samples
29 using low-density organic solvent. **Journal of Separation Science**, v. 35, n. 19,
30 p. 2645–2652, 1 out. 2012.
- 31 CANOSA, P. et al. Determination of parabens and triclosan in indoor dust using
32 matrix solid-phase dispersion and gas chromatography with tandem mass
33 spectrometry. **Analytical Chemistry**, v. 79, n. 4, p. 1675–1681, 15 fev. 2007.
- 34 CARASEK, E. et al. **A recent overview of the application of liquid-phase**
35 **microextraction to the determination of organic micro-pollutants** *TrAC -*
36 **Trends in Analytical Chemistry** Elsevier B.V., , 1 nov. 2018.
- 37 CARASEK, E. et al. Alternative Green Extraction Phases Applied to
38 Microextraction Techniques for Organic Compound Determination.
39 **Separations**, v. 6, n. 3, p. 35, 16 jul. 2019.
- 40 CARASEK, E.; MERIB, J. **Membrane-based microextraction techniques in**
41 **analytical chemistry: A review** *Analytica Chimica Acta* Elsevier, , 23 jun.
42 2015.
- 43 CAREGHINI, A. et al. Bisphenol A, nonylphenols, benzophenones, and

- 1 benzotriazoles in soils, groundwater, surface water, sediments, and food: a
2 review. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 22, n. 8, p. 5711–
3 5741, 1 abr. 2015.
- 4 CORDEIRO, N. et al. Cork suberin as a new source of chemicals. 1. Isolation
5 and chemical characterization of its composition. **International Journal of**
6 **Biological Macromolecules**, v. 22, n. 2, p. 71–80, 1 abr. 1998.
- 7 DIAMANTI-KANDARAKIS, E. et al. **Endocrine-disrupting chemicals: An**
8 **Endocrine Society scientific statement****Endocrine Reviews**Oxford
9 Academic, , 1 jun. 2009. Disponível em:
10 <<https://academic.oup.com/edrv/article/30/4/293/2355049>>. Acesso em: 23
11 mar. 2021
- 12 DIAS, A. N. et al. Cork as a new (green) coating for solid-phase microextraction:
13 Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in water samples by gas
14 chromatography-mass spectrometry. **Analytica Chimica Acta**, v. 772, p. 33–
15 39, 15 abr. 2013.
- 16 DIAS, A. N. et al. Use of green coating (cork) in solid-phase microextraction for
17 the determination of organochlorine pesticides in water by gas chromatography-
18 electron capture detection. **Talanta**, v. 134, p. 409–414, 1 mar. 2015a.
- 19 DIAS, A. N. et al. A novel approach to bar adsorptive microextraction: Cork as
20 extractor phase for determination of benzophenone, triclocarban and parabens
21 in aqueous samples. **Analytica Chimica Acta**, v. 888, p. 59–66, 12 ago.
22 2015b.
- 23 DODSON, R. E. et al. **Endocrine disruptors and asthma-associated**
24 **chemicals in consumer products****Environmental Health**
25 **Perspectives**National Institute of Environmental Health Sciences, , jun. 2012.
26 Disponível em: <[pmc/articles/PMC3404651/](https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/22711111/)>. Acesso em: 15 mar. 2021
- 27 DONATE; MARCOS, P. Síntese Ambientalmente Correta a partir de Biomassa.
28 **Orbital: The Electronic Journal of Chemistry**, v. 6, n. 2, p. 101–117, 2014.
- 29 **EURL | Residues of Pesticides | Analytical Quality Control and Method**
30 **Validation Procedures for Pesticide Residues Analysis in Food and Feed.**
31 Disponível em: <[https://www.eurl-](https://www.eurl-pesticides.eu/docs/public/tmpl_article.asp?CntID=727)
32 [pesticides.eu/docs/public/tmpl_article.asp?CntID=727](https://www.eurl-pesticides.eu/docs/public/tmpl_article.asp?CntID=727)>. Acesso em: 1 abr.
33 2021.
- 34 GIULIVO, M. et al. **Human exposure to endocrine disrupting compounds:**
35 **Their role in reproductive systems, metabolic syndrome and breast**
36 **cancer. A review****Environmental Research**Academic Press Inc., , 1 nov. 2016.
37 Disponível em: <<https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/27504873/>>. Acesso em: 15
38 mar. 2021
- 39 **Handbook of Physical-Chemical Properties and Environmental Fate for Or.**
40 Disponível em: <[https://www.routledge.com/Handbook-of-Physical-Chemical-](https://www.routledge.com/Handbook-of-Physical-Chemical-Properties-and-Environmental-Fate-for-Organic/Mackay-Shiu-Ma-Lee/p/book/9781566706872)
41 [Properties-and-Environmental-Fate-for-Organic/Mackay-Shiu-Ma-](https://www.routledge.com/Handbook-of-Physical-Chemical-Properties-and-Environmental-Fate-for-Organic/Mackay-Shiu-Ma-Lee/p/book/9781566706872)
42 [Lee/p/book/9781566706872](https://www.routledge.com/Handbook-of-Physical-Chemical-Properties-and-Environmental-Fate-for-Organic/Mackay-Shiu-Ma-Lee/p/book/9781566706872)>. Acesso em: 23 abr. 2021.
- 43 IDE, A. H.; NOGUEIRA, J. M. F. New-generation bar adsorptive microextraction
44 (BA μ E) devices for a better eco-user-friendly analytical approach—Application

- 1 for the determination of antidepressant pharmaceuticals in biological fluids.
2 **Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis**, v. 153, p. 126–134, 10
3 maio 2018.
- 4 JAIN, R. et al. Simultaneous derivatisation and preconcentration of parabens in
5 food and other matrices by isobutyl chloroformate and dispersive liquid-liquid
6 microextraction followed by gas chromatographic analysis. **Food Chemistry**, v.
7 141, n. 1, p. 436–443, 1 nov. 2013.
- 8 JIMÉNEZ-DÍAZ, I. et al. Urinary levels of bisphenol A, benzophenones and
9 parabens in Tunisian women: A pilot study. **Science of the Total
10 Environment**, v. 562, p. 81–88, 15 ago. 2016.
- 11 KOTNIK, K. et al. Trace analysis of benzophenone-derived compounds in
12 surface waters and sediments using solid-phase extraction and microwave-
13 Assisted extraction followed by gas chromatography-mass spectrometry.
14 **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 406, n. 13, p. 3179–3190, 2014.
- 15 LATIMER, G. W. **Guidelines for Standard Method Performance
16 Requirements: Official Methods of Analysis**, 2016.
- 17 LI, W. et al. Occurrence, fate and risk assessment of parabens and their
18 chlorinated derivatives in an advanced wastewater treatment plant. **Journal of
19 Hazardous Materials**, v. 300, p. 29–38, 1 dez. 2015.
- 20 LOPES, D. et al. Determination of emerging contaminants in aqueous matrices
21 with hollow fiber-supported dispersive liquid-liquid microextraction (HF-DLLME)
22 and separation/detection by liquid chromatography – Diode array detection.
23 **Microchemical Journal**, v. 130, p. 371–376, 1 jan. 2017.
- 24 LU, S. et al. Determination of parabens in human urine by liquid
25 chromatography coupled with electrospray ionization tandem mass
26 spectrometry. **Analytical Methods**, v. 6, n. 15, p. 5566–5572, 7 ago. 2014.
- 27 MAFRA, G. et al. Low-cost approach to increase the analysis throughput of bar
28 adsorptive microextraction (BA μ E) combined with environmentally-friendly
29 renewable sorbent phase of recycled diatomaceous earth. **Talanta**, v. 178, p.
30 886–893, 1 fev. 2018a.
- 31 MAFRA, G. et al. Expanding the applicability of cork as extraction phase for
32 disposable pipette extraction in multiresidue analysis of pharmaceuticals in
33 urine samples. **Journal of Chromatography B: Analytical Technologies in
34 the Biomedical and Life Sciences**, v. 1102–1103, p. 159–166, 1 dez. 2018b.
- 35 MÁRQUEZ-SILLERO, I. et al. Determination of parabens in cosmetic products
36 using multi-walled carbon nanotubes as solid phase extraction sorbent and
37 corona-charged aerosol detection system. **Journal of Chromatography A**, v.
38 1217, n. 1, p. 1–6, 1 jan. 2010.
- 39 MENDES, L. D. et al. A green approach to DDT degradation and metabolite
40 monitoring in water comparing the hydrodechlorination efficiency of Pd, Au-on-
41 Pd and Cu-on-Pd nanoparticle catalysis. **Science of the Total Environment**, v.
42 760, p. 143403, 15 mar. 2021.
- 43 MONTEIRO, M. K. S. et al. Novel cork-graphite electrochemical sensor for

- 1 voltammetric determination of caffeine. **Journal of Electroanalytical**
2 **Chemistry**, v. 839, p. 283–289, 15 abr. 2019.
- 3 NETO, C. P. et al. ¹³C solid-state nuclear magnetic resonance and Fourier
4 transform infrared studies of the thermal decomposition of cork. **Solid State**
5 **Nuclear Magnetic Resonance**, v. 4, n. 3, p. 143–151, 1 mar. 1995.
- 6 NOGUEIRA, J. M. F. **Novel sorption-based methodologies for static**
7 **microextraction analysis: A review on SBSE and related**
8 **techniques** *Analytica Chimica Acta* Elsevier, , 13 dez. 2012.
- 9 NOGUEIRA, J. M. F. Microextração adsorptiva em barra (BA μ E): Um conceito
10 analítico inovador para microextração estática. **Scientia Chromatographica**, v.
11 5, n. 4, p. 275–283, 2013.
- 12 NOORASHIKIN, M. S.; MOHAMAD, S.; ABAS, M. R. Extraction and
13 determination of parabens in water samples using an aqueous two-phase
14 system of ionic liquid and salts with beta-cyclodextrin as the modifier coupled
15 with high performance liquid chromatography. **Analytical Methods**, v. 6, n. 2, p.
16 419–425, 21 jan. 2014.
- 17 OENNING, A. L. et al. A new configuration for bar adsorptive microextraction
18 (BA μ E) for the quantification of biomarkers (hexanal and heptanal) in human
19 urine by HPLC providing an alternative for early lung cancer diagnosis.
20 **Analytica Chimica Acta**, v. 965, p. 54–62, 1 maio 2017.
- 21 OLIVELLA, M. A. et al. New insights into the interactions between cork chemical
22 components and pesticides. The contribution of π - π interactions, hydrogen
23 bonding and hydrophobic effect. **Chemosphere**, v. 119, p. 863–870, 1 jan.
24 2015.
- 25 OLIVELLA, M. À.; JOVÉ, P.; OLIVERAS, A. The use of cork waste as a
26 biosorbent for persistent organic pollutants—Study of adsorption/desorption of
27 polycyclic aromatic hydrocarbons. **Journal of Environmental Science and**
28 **Health, Part A**, v. 46, n. 8, p. 824–832, jul. 2011.
- 29 ORMSBY, M. ANALYSIS OF LAMINATED DOCUMENTS USING SOLID-
30 PHASE MICROEXTRACTION. 2005.
- 31 OUYANG, G.; PAWLISZYN, J. **A critical review in calibration methods for**
32 **solid-phase microextraction** *Analytica Chimica Acta* Elsevier, , 10 out. 2008.
- 33 PINTOR, A. M. A. et al. **Use of cork powder and granules for the adsorption**
34 **of pollutants: A review** *Water Research* Elsevier Ltd, , 15 jun. 2012.
- 35 PRIETO, A. et al. **Stir-bar sorptive extraction: A view on method**
36 **optimisation, novel applications, limitations and potential**
37 **solutions** *Journal of Chromatography A* Elsevier, , 16 abr. 2010.
- 38 QUEIROZ, M. E. C. Extração sortiva em barra de agitação (SBSE):
39 fundamentos teóricos e fases seletivas. **Scientia Chromatographica**, v. 1, n.
40 1, p. 21–29, 2009.
- 41 REGUEIRO, J. et al. Trace analysis of parabens, triclosan and related
42 chlorophenols in water by headspace solid-phase microextraction with in situ
43 derivatization and gas chromatography-tandem mass spectrometry. **Journal of**

- 1 **Chromatography A**, v. 1216, n. 23, p. 4693–4702, 5 jun. 2009.
- 2 REZAEI, M.; YAMINI, Y.; FARAJI, M. **Evolution of dispersive liquid-liquid**
3 **microextraction method***Journal of Chromatography A*, abr. 2010a.
- 4 REZAEI, M.; YAMINI, Y.; FARAJI, M. **Evolution of dispersive liquid-liquid**
5 **microextraction method***Journal of Chromatography A* Elsevier, , 16 abr.
6 2010b.
- 7 ROBERTO, J.; DE, P.; GUIMARÃES, F. **Disruptores endócrinos no meio**
8 **ambiente: um problema de saúde pública e ocupacional**. [s.l.: s.n.].
- 9 SOUTO, F.; CALADO, V.; PEREIRA JUNIOR, N. Fibras de carbono a partir de
10 lignina: uma revisão da literatura Carbon fiber from lignin: a literature review. p.
11 100–114, 2015.
- 12 SOUZA-SILVA, É. A. et al. **A critical review of the state of the art of solid-**
13 **phase microextraction of complex matrices I. Environmental analysis***TrAC*
14 **- Trends in Analytical Chemistry** Elsevier B.V., , 1 set. 2015.
- 15 VIEIRA, C. M. S. et al. A high throughput approach to rotating-disk sorptive
16 extraction (RDSE) using laminar cork for the simultaneous determination of
17 multiclass organic micro-pollutants in aqueous sample by GC-MS. *Talanta*, v.
18 208, p. 120459, 1 fev. 2019.
- 19 YAZDI, M. N.; YAMINI, Y.; ASIABI, H. Fabrication of polypyrrole-silver
20 nanocomposite for hollow fiber solid phase microextraction followed by
21 HPLC/UV analysis for determination of parabens in water and beverages
22 samples. *Journal of Food Composition and Analysis*, v. 74, p. 18–26, 1 dez.
23 2018.
- 24