



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

**USO DE CORTIÇA EM PÓ COMO UMA ALTERNATIVA VERDE PARA FASE
EXTRATORA UTILIZANDO A TÉCNICA DE EXTRAÇÃO EM PONTEIRA
DESCARTÁVEL PARALELA (Pa-DPX) PARA A DETERMINAÇÃO
DE AGROTÓXICOS EM AMOSTRAS DE ÁGUA AMBIENTAL**

GABRIELA FERREIRA NEGRO GARCIA

**ORIENTADOR: PROF. DR. EDUARDO CARASEK DA ROCHA
COORIENTADORA: MSC. CAMILA WILL**

Florianópolis, 2022

Gabriela Ferreira Negro Garcia

**USO DE CORTIÇA EM PÓ COMO UMA ALTERNATIVA VERDE PARA FASE
EXTRATORA UTILIZANDO A TÉCNICA DE EXTRAÇÃO EM PONTEIRA
DESCARTÁVEL PARALELA (Pa-DPX) PARA A DETERMINAÇÃO
DE AGROTÓXICOS EM AMOSTRAS DE ÁGUA AMBIENTAL**

Projeto de Estágio Supervisionado II (QMC 5512)
apresentado ao Departamento de Química da
Universidade Federal de Santa Catarina



Documento assinado digitalmente
Gabriela Ferreira Negro Garcia
Data: 19/12/2022 15:57:22-0300
CPF: ***.114.988-**
Verifique as assinaturas em <https://v.ufsc.br>

Gabriela Ferreira Negro Garcia



Documento assinado digitalmente
Eduardo Carasek da Rocha
Data: 20/12/2022 08:01:51-0300
CPF: ***.857.328-**
Verifique as assinaturas em <https://v.ufsc.br>

Prof. Dr. Eduardo Carasek



Documento assinado digitalmente
Camila Will
Data: 20/12/2022 09:49:35-0300
CPF: ***.500.589-**
Verifique as assinaturas em <https://v.ufsc.br>

Msc. Camila Will

Florianópolis, 2022

“Todo dia de ontem pode ter sido árduo. Muitas lutas vieram, deixando-te o cansaço. Provas inesperadas alteram-te os planos. Soma, porém, as bênçãos que Deus te entregou. Esquece qualquer sombra, não pares, serve e segue. Agora é novo dia, tempo de caminhar”

(Chico Xavier)

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar gostaria de agradecer à Deus, por não me desamparar nos dias difíceis, nos momentos tristes e de solidão. Por ter sempre mostrado o quão forte eu sou e que a fé, nos leva a caminhos e oportunidades inimagináveis.

Aos meus pais, Edna e Marco, obrigada pela oportunidade que me proporcionaram de realizar esse sonho, pelo amor, carinho e apoio incondicional. Vocês são meu exemplo e meu maior amor. Aos meus irmãos, Bruno e Guilherme, obrigada por serem as melhores pessoas que poderia ter ao meu lado e por todo incentivo.

Ainda, agradeço a toda família Ferreira Garcia, por vibrarem cada conquista minha e em especial, à minha avó, Nézia, por se fazer tão presente e por todo seu amor; e aos meus padrinhos, Cássia e José, por terem me recebido de coração aberto em sua casa.

Aos amigos de São Paulo, obrigada por todo apoio e por terem se feito tão presente ao longo desses anos. Em especial, agradeço à minha melhor amiga, Larissa. Palavras me faltam para agradecer por toda parceria e irmandade desses quase 17 anos, por todas as vezes que pensei que não suportaria e você estava lá, segurando minha mão e trazendo tanta alegria para minha vida.

Aos amigos que fiz durante essa jornada aqui em Florianópolis, obrigada por terem sido minha família, levarei vocês comigo para sempre. Em especial, agradeço à Helena e sua família, por todo suporte e carinho; aos amigos da Sparta55, por terem feito desse ano mais leve e feliz; e à Letícia, por ter sido o abraço que cura e o colo que acolhe todos os dias, tenham sido eles bons ou ruins. Tudo isso teria sido diferente sem a sua amizade, sem o seu apoio e companheirismo, você é essencial em minha vida.

Agradeço ao meu professor orientador, Dr. Eduardo Carasek, pela oportunidade de desenvolver esse trabalho e por todo aprendizado. Aos amigos do CroMaas, obrigada por todos os conselhos, sugestões, ensinamentos e ombro amigo. Em especial, agradeço à minha coorientadora Camila, por todo conhecimento, amizade e apoio, você foi essencial em minha formação.

Aos professores, agradeço por todo conhecimento transmitido; à UFSC, pelo ensino público, gratuito e de qualidade e a todos os seus funcionários. Ainda, agradeço ao PIBIC/CNPq pela bolsa concedida para a realização desse trabalho.

RESUMO

O presente trabalho teve como objetivo, a utilização de cortiça em pó como fase extratora sólida na técnica de extração em ponteira descartável paralela (Pa-DPX), na determinação de agrotóxicos em amostras de água ambiental, tais como atrazina, carbofurano, diuron e simazina, com posterior determinação por HPLC-DAD. Estes compostos podem ser encontrados em água e no solo, e são considerados nocivos à saúde humana, animal e ao meio ambiente pelo seu grande poder de intoxicação. No entanto, pelo fato de muitas vezes serem encontrados em baixas concentrações, uma etapa de preparo de amostras é imprescindível. Para o preparo de amostra foi utilizada a técnica de Pa-DPX com as seguintes condições: 15 mg de cortiça em pó nas ponteiras, 7 ciclos de extração com 7,5% (m/v) de sal na amostra. Para evitar possíveis erros, foi fixado um tempo de 10 segundos por ciclo de extração. Para a dessorção, as melhores respostas foram encontradas quando se utilizou 1 ciclo de dessorção com 300 µL de acetonitrila. Os LOD e os LOQ para atrazina, carbofurano e diuron foram de 7,5 e 25 µg L⁻¹, respectivamente e, para a simazina, de 15,1 e 50 µg L⁻¹, respectivamente. Os valores de R² foram acima de 0,983 para as curvas de calibração de todos os analitos. Os valores das precisões interdia e intradia variaram de 21,3 a 32,2% e de 4,90 a 18,1%, respectivamente. A recuperação relativa foi realizada em amostras de água provenientes de duas diferentes localidades, primeiramente do córrego próximo ao Departamento de Química da UFSC, variando entre 63,4 a 105,1%, e a segunda, do córrego do Shopping Vila Romana, Florianópolis, SC, variando entre 70,1 a 119,9%, sendo que a maioria dos resultados encontrados se encontra dentro da faixa aceitável, segundo a AOAC. A metodologia desenvolvida mostrou-se uma boa alternativa na análise desses agrotóxicos em amostras de água, proporcionando vantagens como o uso de cortiça como fase extratora, no intuito de ser mais ambientalmente amigável e o uso da Pa-DPX, a qual permite um aumento da frequência analítica devido a possibilidade de até 5 extrações simultâneas e ainda, o uso reduzido de solventes.

Palavras-chave: cortiça, DPX, agrotóxicos, amostras de água, preparo de amostras.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Os 12 princípios da Química Verde.

Figura 2 – Esquema representativo das etapas envolvidas na DPX.

Figura 3 – Aparato de Pa-DPX utilizado. Em (a) posição de carga e (b) posição de descarga.

Figura 4 – Estrutura da suberina.

Figura 5 – Estrutura da lignina.

Figura 6 – Microscopia eletrônica de varredura (MEV) da cortiça. Em (A) 600 μm e (B) 100 μm .

Figura 7 – Representação da utilização de cortiça em pó na Pa-DPX.

Figura 8 – Preparação das ponteiros de DPX.

Figura 9 – Procedimento geral otimizado.

Figura 10 – Superfície triangular de resposta para o planejamento simplex-centróide ($R^2 = 0,9747$), para o solvente de dessorção.

Figura 11 – Gráfico de barras da otimização do ciclo de dessorção.

Figura 12 – **A)** Superfície de resposta obtida para otimização do ciclo de extração vs massa de cortiça (mg); **B)** Superfície de resposta obtida para otimização de % NaCl (m/v) vs massa de cortiça (mg); **C)** Superfície de resposta obtida para otimização de % NaCl (m/v) vs ciclo de extração, todos através do planejamento Box-Behnken.

Figura 13 – Cromatogramas obtidos para os 4 agrotóxicos estudados. Em azul, branco da amostra; Em rosa, extrato da extração em 400 $\mu\text{g L}^{-1}$.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Informações dos agrotóxicos estudados neste trabalho.

Tabela 2 – Vasta aplicação da cortiça como fase extratora.

Tabela 3 – Programa de eluição por gradiente para os 4 agrotóxicos estudados.

Tabela 4 – Otimização do solvente de dessorção.

Tabela 5 – Condições para planejamento Box-Behnken.

Tabela 6 – Parâmetros analíticos de mérito do método proposto.

Tabela 7 – Recuperações relativas de duas localidades para diferentes concentrações dos analitos.

Tabela 8 – Precisão interdia e intradia para diferentes concentrações dos analitos.

Tabela 9 – Comparação do método desenvolvido com outros propostos na literatura.

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ACN – Acetonitrila

AcEt – Acetato de etila

AOAC – Associação Oficial de Químicos Analíticos, do inglês *Association of Official Analytical Chemists*

BA μ E – Microextração adsorptiva em barra, do inglês *bar adsorptive microextraction*

CH₂Cl₂ - diclorometano

DLLME – Microextração líquido-líquido dispersiva, do inglês *dispersive liquid-liquid microextraction*

DPX – Extração em ponteira descartável, do inglês *disposable pipette extraction*

DSSTox – Banco de dados de toxicidade pesquisável de estrutura distribuída, do inglês *Distributed Structure-Searchable Toxicity*

EtOH – Etanol

EPA – Agência de proteção ambiental, do inglês *Environmental Protection Agency*

GAC – Química analítica verde, do inglês *Green Analytical Chemistry*

GC-MS – Cromatografia Gasosa acoplada a espectrometria de massas, do inglês *Gas Chromatography tandem mass spectrometry*

GC-ECD – Cromatografia gasosa com detector de captura de elétrons, do inglês *Gas Chromatography with electronic capture detector*

GC-FID – Cromatografia gasosa com Detector por Ionização de Chama, do inglês *Gas Chromatography with Flame Ionization Detector*

HPLC-DAD – Cromatografia líquida de alta eficiência com detector de arranjo de diodos, do inglês *high performance liquid chromatography with diode array detector*

HPLC-UV – Cromatografia líquida de alta eficiência com detector UV, do inglês *high performance liquid chromatography with UV detector*

HR-CS GF AAS - Espectrometria de absorção atômica com forno de grafite de fonte contínua de alta resolução, do inglês *high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption 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*

MeOH – Metanol

NaCl – Cloreto de sódio

Pa-DPX – Extração em ponteira descartável paralela, do inglês *parallel-disposable pipette extraction*

R^2 – Coeficiente de determinação

RSD – Desvio padrão relativo, do inglês *Relative Standard Deviation*

SLE – Extração sólido-líquido, do inglês *solid-liquid extraction*

SPE – Extração em fase sólida, do inglês *solid-phase extraction*

SPME – Microextração em fase sólida, do inglês *solid-phase microextraction*

VMP – Valor máximo permitido

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	11
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	13
2.1 Química Verde e a Química Analítica Verde	13
2.2 Agrotóxicos	15
2.2 Preparo de amostra.....	17
2.2.1 <i>Extração em ponteira descartável</i>	18
2.3 Cortiça.....	21
3 OBJETIVOS.....	25
3.1 Objetivo geral	25
3.2 Objetivos específicos.....	25
4 METODOLOGIA	26
4.1 Materiais e Reagentes.....	26
4.2 Instrumentação.....	26
4.3 Preparação das ponteiras descartáveis.....	27
4.4 Otimização dos parâmetros para a DPX.....	28
4.4.1 <i>Otimização da etapa de dessorção</i>	28
4.4.2 <i>Otimização dos parâmetros de extração</i>	29
4.5 Procedimento geral otimizado	29
4.6 Parâmetros analíticos de mérito	30
4.7 Segurança no laboratório e tratamento de resíduos gerados.....	31
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	31
5.1 Solvente de dessorção	31
5.2 Ciclo de dessorção	32
5.3 Avaliação dos parâmetros de extração.....	33
5.4 Parâmetros analíticos de mérito	36
5.5 Comparação da metodologia desenvolvida.....	39
6 CONCLUSÕES	43
7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	44

1 INTRODUÇÃO

Com o passar dos anos, em virtude da necessidade do aumento de produtividade, o uso de agrotóxicos aumentou, ocasionando diversos problemas à saúde humana, animal e ao meio ambiente. Os agrotóxicos, ou também chamados de defensivos agrícolas, pesticidas, praguicidas, remédios de planta ou veneno são enquadrados em um grupo de substâncias químicas que são capazes de alterar a composição da fauna ou da flora.

A Portaria nº 888/2021 do Ministério da Saúde regulamenta, em relação à potabilidade da água, 92 substâncias químicas consideradas perigosas à saúde humana, dentre as quais, 52 são agrotóxicos. Logo, pelo fato de impactarem diretamente à saúde do meio ambiente, humana e animal sua análise e controle em matrizes aquosas ambientais, é de extrema importância.

De uma maneira geral, essas matrizes podem possuir uma alta complexidade e muitas vezes, serem incompatíveis com uma análise direta. Além disso, os analitos a serem analisados podem ser encontrados em baixas concentrações, sendo necessário portanto, uma etapa de preparo de amostras. Esta etapa é indispensável e crucial dentro de um procedimento analítico e tem como objetivo geral, isolar os componentes de interesse da matriz, proporcionando uma análise mais eficiente.

As técnicas de preparo de amostras podem ser classificadas em técnicas clássicas e técnicas de microextração. Diante desse contexto, as técnicas de microextração estão ganhando cada vez mais visibilidade na química analítica, pois podem ser consideradas menos prejudiciais ao meio ambiente, permitindo a simplificação e miniaturização dos procedimentos, assim como a redução da quantidade de solventes e amostras utilizadas.

A extração em ponteira descartável, DPX, foi derivada da extração em fase sólida, SPE, e se baseiam nos mesmos princípios. A DPX consiste em uma ponta de micropipeta, de 1 ou 5 mL, contendo fase extratora em pó dispersa, aprisionada entre dois filtros, um superior e um inferior, sendo este último fixo. Em uma primeira etapa, temos o condicionamento da ponteira com solvente apropriado, seguido da sucção da amostra com o ar, etapa de extração, para que ocorra a mistura da fase extratora sólida com o(s) analito(s) presente na amostra e então, o descarte da amostra. Por fim, a última etapa envolve a dessorção do(s) analito(s), com solvente apropriado, e tem-se a sucção do solvente de dessorção com o ar através da ponteira. Após todo o

processo, o extrato proveniente da dessorção é submetido à análise cromatográfica de interesse.

Esta técnica nos permite a utilização de fase extratora sólida e, pela necessidade do desenvolvimento de metodologias mais ambientalmente amigáveis, a utilização de bioissorventes como fase extratora se tornaram alvos de estudos ao longo dos anos. Logo, por ser um bioissorvente, a cortiça vem sendo utilizada como uma alternativa verde para fase extratora sólida, pois em função de sua estrutura química e física, permite diferentes tipos de interações, possuindo boa capacidade sortiva. Além disso, apresenta um baixo custo, boa eficiência e seletividade e ainda, propriedades de biodegradabilidade.

Ainda, quando pensamos em análises de rotina, a tendência pelo desenvolvimento de métodos de alta frequência analítica, é imprescindível. Recentemente, um aparato que permite o preparo de até cinco extrações simultâneas, conhecido como extração em ponteira descartável paralela, Pa-DPX, foi desenvolvido e utilizado como um aliado no desenvolvimento desse trabalho.

Dessa forma, este presente trabalho propõe aliar essas duas estratégias ao utilizar cortiça em pó, como uma alternativa verde para fase extratora para a determinação de agrotóxicos, tais como atrazina, carbofurano, diuron e simazina, em amostras de água ambiental pela técnica de extração em ponteira descartável paralela e, posterior determinação por cromatografia líquida de alta eficiência com detector de arranjo de diodos (HPLC-DAD, do inglês *high performance liquid chromatography-diode array detector*).

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Química Verde e a Química Analítica Verde

Nas duas últimas décadas, a crescente preocupação do homem perante os efeitos negativos causados por ele, vem desencadeando uma nova percepção quanto à saúde humana e qualidade ambiental do meio onde está inserido. Diante disso, há um novo olhar para ações e estratégias de preservação ao meio ambiente, ao solo, às águas, ao desenvolvimento de processos produtivos menos danosos e ao grande volume de efluentes tóxicos produzidos.

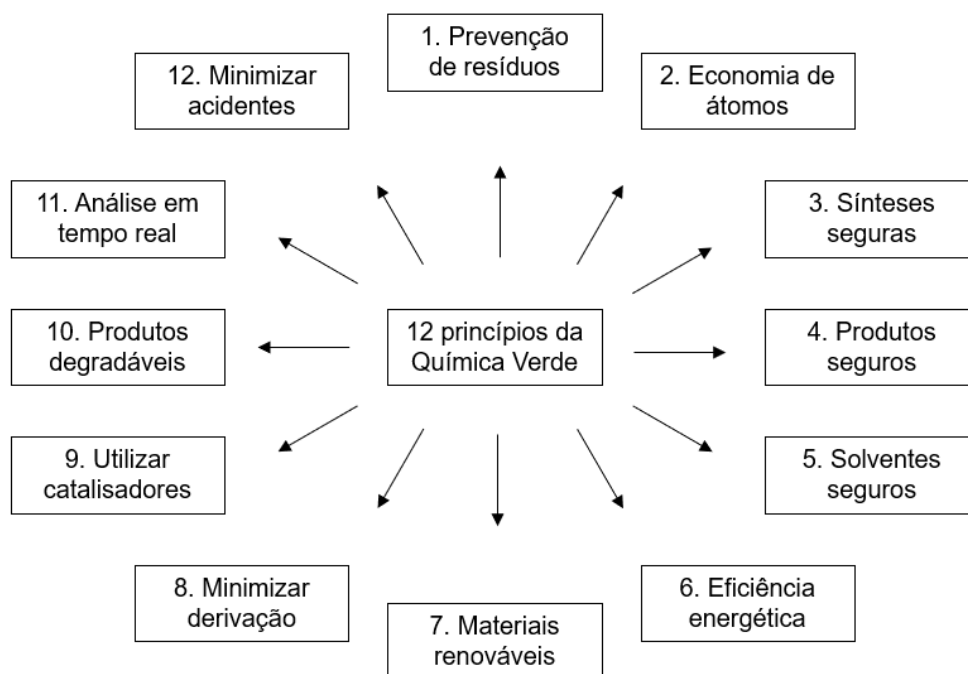
A Conferência das Nações Unidas sobre o Meio Ambiente e Desenvolvimento (Rio 92) foi um estopim no caminho da segurança química, onde a prioridade global voltada à melhor gestão dos riscos químicos, foi consolidada. Dez anos depois, na Conferência Mundial sobre Desenvolvimento Sustentável (Rio+10), em Johannesburgo, esta prioridade foi reafirmada e em 2012, a Conferência das Nações Unidas sobre o Desenvolvimento Sustentável (Rio+20), marcando o vigésimo aniversário do Rio 92, abordou os dois seguintes temas: “A economia verde no contexto do desenvolvimento sustentável e da erradicação da pobreza”, e a “Estrutura institucional para o desenvolvimento sustentável”, onde ficou decidido, dentro do âmbito da economia verde, que o desenvolvimento sustentável continua a ser o objetivo final da comunidade internacional.

Logo, a conservação ao meio ambiente e a sustentabilidade, se tornaram dois pilares essenciais para a sociedade e o meio a qual está inserida e, diante deste contexto, fez - se necessária uma reflexão acerca da atividade de trabalho da Química, e conceitos como Química Verde, Ecologia Química e Métodos Analíticos Limpos ganharam força e, se tornaram alvos de estudos e discussões nos meios acadêmicos e industriais e o desenvolvimento desses, originaram a atual Química Analítica Verde (GAC, do inglês *Green Analytical Chemistry*), (ANASTAS, 1999; DE MARCO et al., 2018).

Podemos dizer que desde o começo da década de 90, a Química Verde já existia, quando os químicos Paul Anastas e John Warner, pesquisadores da Environmental Protection Agency (EPA), propuseram a utilização de tecnologias químicas as quais visam prevenir a contaminação e, visando a necessidade de reações mais ambientalmente amigáveis, em 1998, propuseram os 12 princípios da Química Verde. Segundo a União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC,

do inglês *International Union of Pure and Applied Chemistry*) química verde é definida como a invenção, desenvolvimento e aplicação de produtos e processos químicos para reduzir ou eliminar o uso e a geração de substâncias perigosas. Na Figura 1 temos os 12 princípios da Química Verde.

Figura 1. Os 12 princípios da Química Verde.



Elaborado pelo autor, 2022.

Anastas ainda, em 1999, com o intuito de diminuir os impactos ambientais, publicou um artigo onde mostrava a relevância e importância de desenvolver novas técnicas e métodos analíticos baseados nos 12 princípios da química verde. Sendo assim, em 2013, Galuszka, Migaszewski e Namiński adaptaram esses 12 princípios da química verde de modo que se incorporassem na química analítica verde.

De uma maneira geral, os princípios da GAC baseiam-se na eliminação de reagentes tóxicos, na redução do uso de amostras, na minimização do uso de energia elétrica, no manuseio correto dos resíduos analíticos gerados, na maior segurança dos operadores (GALUSZKA et al., 2013) e no incentivo à utilização de técnicas analíticas miniaturizadas, como técnicas de microextração, e desenvolvimento de materiais que sejam mais ambientalmente amigáveis, como por exemplo a utilização de sorventes ou biossorventes como fase extratora.

Contudo, os químicos analíticos têm como desafio não só aplicar os 12 princípios da GAC e sim, realizar isso de forma que não se perca a qualidade dos dados a serem obtidos.

2.2 Agrotóxicos

Os agrotóxicos, de acordo com a Lei Federal Nº 7.802, de julho de 1989, são aqueles capazes de alterar a composição da fauna ou da flora, com o intuito de preservá-las da ação danosa de seres vivos nocivos. Eles, são produtos e agentes de processos químicos, físicos ou biológicos, destinados ao uso nos setores de produção, armazenamento e beneficiamento de produtos agrícolas, pastagens, proteção de florestas, nativas ou implantadas, de outros ecossistemas e também, de ambientes urbanos, hídricos e industriais.

O uso dos agrotóxicos foi intensificado desde a Revolução Verde. Esta foi uma expressão criada durante uma conferência em Washington, em 1966, e se refere ao conjunto de técnicas na produção agropecuária, as quais consistiam em mecanização do campo, utilização de agrotóxicos, fertilização de solos e desenvolvimento de pesquisas em sementes transgênicas, no intuito de alcançar uma maior produtividade. No entanto, apesar de inovações tecnológicas, esta foi responsável por grandes impactos ambientais negativos (SERRA et al., 2016).

Para os países que seguiam as premissas da Revolução Verde, o sistema mais utilizado foi a monocultura. No entanto, em uma grande extensão, o cultivo de uma única espécie vegetal, favorece o desenvolvimento de pragas, as quais se proliferam rapidamente (SPANNE, 2021).

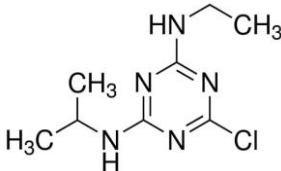
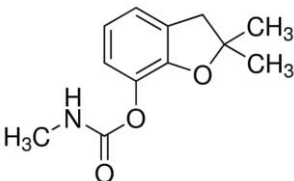
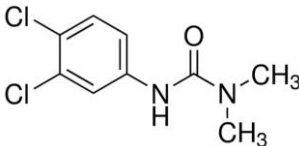
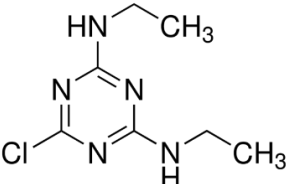
Diante deste contexto e a fim de evitar isso, o uso de agrotóxicos e outras substâncias consideradas nocivas à saúde humana, animal e meio ambiente, se intensificaram, colocando em risco nossa existência e dos demais seres vivos (MORELLO et al., 2013).

Uma das maiores problemáticas envolvidas nisso, é o fato de que os agrotóxicos utilizados diretamente no solo ou plantas, causam danos devido a contaminação da água e solo. Através do escoamento, estes podem alcançar rios, lagos e córregos e pela infiltração no solo, podem atingir aquíferos, lençóis freáticos e diminuir a produção de nutrientes necessárias às plantas. Ainda, além dos animais afetados diretamente, como insetos e peixes, toda a biodiversidade é prejudicada, pois estes podem se acumular durante o decorrer da cadeia alimentar (ASSAD, 2021).

Ademais, a fim de garantir a potabilidade da água, o Ministério da Saúde na Portaria nº 888/2021, estabelece uma lista de 92 substâncias químicas que representam risco à saúde humana, dentre as quais 52 delas são agrotóxicos. Logo, sua presença em água destinada ao consumo, representa um alto risco de intoxicação e por isso, é necessário rigorosas normas acerca de seu uso e presença.

Na tabela 1, podemos encontrar a nomenclatura, estrutura química, Log P, de acordo com EPA DSSTox (EPA *Distributed Structure-Searchable Toxicity*, U.S), e o valor máximo permitido (VMP) segundo a Portaria 2.914/2011 do Ministério da Saúde, dos quatro agrotóxicos estudados neste projeto.

Tabela 1. Informações dos agrotóxicos estudados neste trabalho.

Agrotóxicos	Estrutura química	Log P	VMP ($\mu\text{g L}^{-1}$)
Atrazina		2.61	2
Carbofurano		2.32	7
Diuron		2.68	20
Simazina		2.18	2

Elaborada pelo autor, 2022.

Conforme tudo apresentado, é de extrema importância a análise e controle de agrotóxicos em matrizes aquosas ambientais, uma vez que estes possuem impacto direto na saúde humana, animal e do meio ambiente.

Ademais, visto que geralmente são encontrados em baixas concentrações e, que a matriz analisada pode não ser totalmente compatível com o instrumento de análise, se torna indispensável uma etapa de preparo de amostras. Além disso, esta etapa pode estar ligada ao maior gasto de tempo e consumo de reagentes do procedimento analítico, sendo de extrema importância que esta esteja de acordo com os princípios da GAC (BORGES et al., 2015; CARASEK et al., 2018; HINZ, 2021).

2.2 Preparo de amostra

A fim de se obter resultados precisos e confiáveis, um procedimento analítico é composto por algumas etapas, tais como: definição do problema, amostragem, transporte e armazenamento, preparo de amostras, análise instrumental, validação analítica e estatística e tomada de decisões (HINZ, 2021).

Dentre essas etapas, o preparo da amostra é uma etapa crucial, pois pode acarretar nos maiores erros devido à contaminação e perdas de analito. Além disso, geralmente é a etapa que demanda de mais tempo, de 60 a 85% do tempo total do procedimento analítico (BORGES et al., 2015), e a exatidão e precisão dependem da escolha adequada de uma técnica de preparo da amostra (CARASEK, MORÉS, MERIB, 2018). Contudo, essa etapa tem como principal objetivo isolar os componentes de interesse da matriz da amostra, realizando a limpeza da amostra, concentrando os analitos e/ou transformando a amostra antes da análise instrumental, para que ela se torne mais adequada com o instrumento de análise (CORAZZA, 2020, HUELSMANN et al., 2021).

É também preciso, para a seleção mais adequada de uma técnica de preparo de amostra, conhecer as propriedades físico-químicas dos analitos e da fase extratora, o ambiente químico a qual o analito se encontra e por fim, a compatibilidade da técnica de extração com a instrumentação a qual se deseja utilizar (BORGES et al., 2015, HINZ, 2021).

As técnicas de preparo de amostras podem ser classificadas em técnicas clássicas e técnicas de microextração. Em relação às técnicas clássicas, temos a extração líquido-líquido (LLE, do inglês *liquid-liquid extraction*), a extração sólido-líquido (SLE, do inglês *solid-liquid extraction*) e a extração em fase sólida (SPE, do

inglês *solid-phase extraction*). No entanto, uma série de limitações podem ser observadas, como o uso de grandes quantidades de solventes orgânicos tóxicos e outros reagentes e ainda, os longos tempos geralmente necessários nas etapas de extração (CARASEK, MORÉS, MERIB, 2018).

Diante desse contexto e, visando a demanda por métodos que atendam aos princípios da GAC, a miniaturização dessas técnicas vêm ganhando espaço na química analítica, com o desenvolvimento das técnicas de microextração. Tais técnicas superam algumas limitações das técnicas clássicas, e ainda, podem ser consideradas menos prejudiciais ao meio ambiente, pela redução do consumo de solventes e amostras utilizados, assim como simplificam os procedimentos (DO CARMO, 2019; VIEIRA, 2019). Algumas destas técnicas podem ser destacadas, tais como a microextração em fase sólida (SPME, do inglês *solid-phase microextraction*), a microextração líquido-líquido dispersiva (DLLME, do inglês *dispersive liquid-liquid microextraction*) e extração em ponteira descartável (DPX, do inglês *disposable pipette extraction*), técnica com ênfase no desenvolvimento deste trabalho.

2.2.1 Extração em ponteira descartável

Desenvolvida pelo Dr. William Brewer, a técnica de DPX é uma nova configuração da SPE convencional. Tem como intuito, reduzir a quantidade de solventes orgânicos utilizados, sorvente, amostra e o tempo de extração (Patente dos EUA 6.566.145 B2, 2003) (BORDIN et al., 2016; MORÉS et al., 2019).

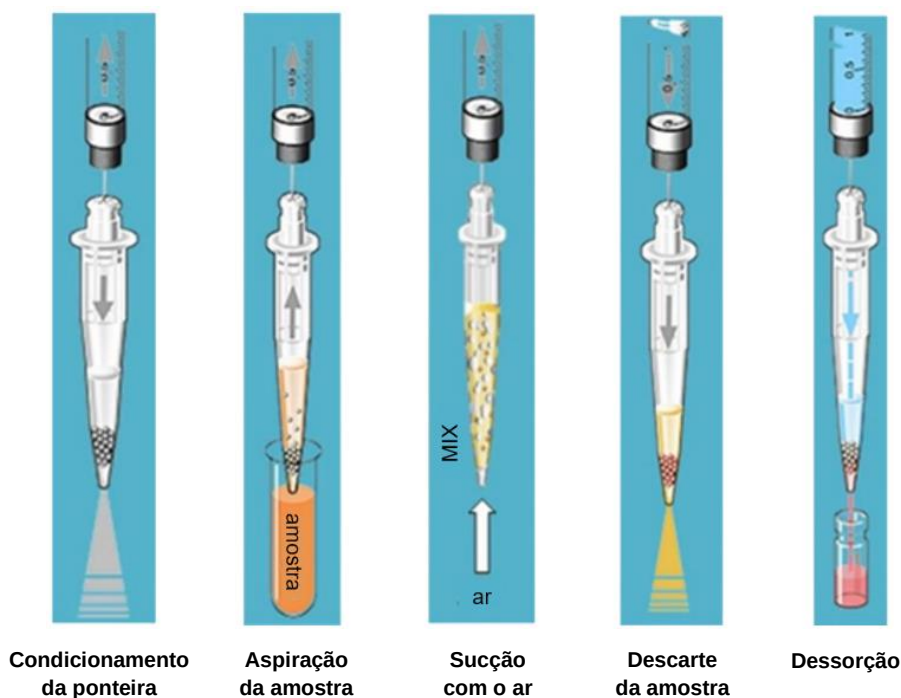
A SPE baseia-se na sorção dos analitos por uma fase sólida com uma posterior dessorção destes (MORÉS et al., 2015). Ela foi desenvolvida visando superar algumas desvantagens presente na LLE, principalmente a dificuldade em extrair compostos polares, a tendência de formar emulsões, e por envolver um grande tempo e custo. Além disso, ela obtém uma maior recuperação do analito utilizando volume menor de solvente na etapa de dessorção e não requer a separação de fases necessária para LLE (PLOTKA-WASYLKA et al., 2015).

Diante de suas vantagens, ela se tornou alvo de aprimoramentos e soluções mais modernas e verdes para o preparo de amostra (PLOTKA-WASYLKA et al., 2015). A DPX, por sua vez, se baseia nos mesmos princípios, no entanto, a fase extratora fica dispersa entre dois filtros, um superior e um inferior, sendo este último, fixo. Logo, ao aspirar ar e amostra, é formada uma mistura dinâmica levando a um aumento da

área de contato entre a fase extratora, amostra e o(s) analito(s) (BORDIN et al., 2016; FERNANDES et al., 2012; CARASEK et al., 2022).

Se tratando das etapas envolvidas na DPX, têm-se primeiramente o condicionamento com solvente apropriado, realizado com o intuito de ativar os sítios sorventes da fase extratora sólida, para então, melhorar a interação molecular desta com o(s) analito(s) de interesse na amostra (TURAZZI et al., 2019). Após o condicionamento, a amostra é submetida à sucção com o ar, para que haja a mistura do sorvente com o(s) analito(s) presente na amostra. Vale ressaltar que em muitos casos, é necessário estabelecer um tempo desse contato da mistura do(s) analito(s) com o sorvente, para garantir uma interação química adequada e então, a amostra pode ser descartada. Por fim, a última etapa envolve a dessorção do(s) analito(s), com solvente apropriado de acordo com a natureza química destes e do sorvente. Nesta etapa, tem-se a sucção do solvente de dessorção com o ar através da ponteira, para que ocorra a quebra da interação analito-sorvente e a migração do(s) analito(s) para a fase líquida. Após todo o processo, o extrato proveniente da dessorção é submetido à análise cromatográfica (BORDIN et al., 2016). Na Figura 2 temos o esquema representativo das etapas envolvidas na DPX.

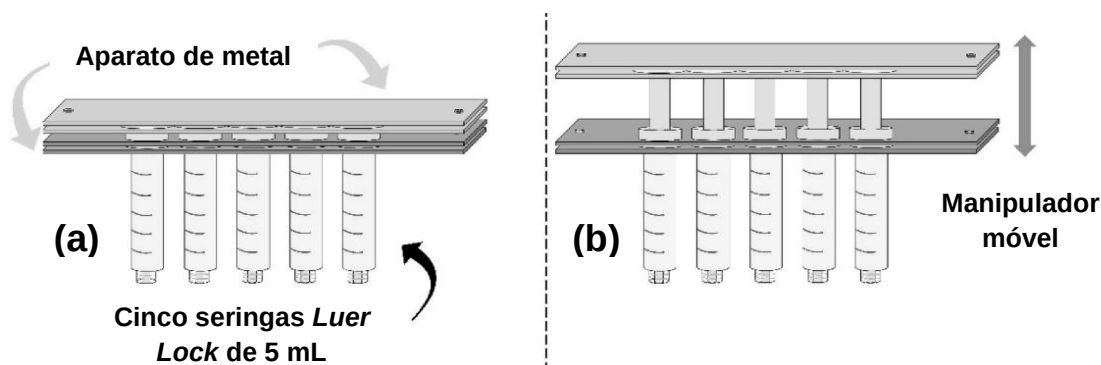
Figura 2. Esquema representativo das etapas envolvidas na DPX.



FONTE: Adaptado de BORDIN et al., 2016.

Recentemente, com o intuito de aumentar a frequência analítica da técnica realizando extrações simultâneas, o aparato de DPX desenvolvido por Huelsmann et al., 2021, chamado de Pa-DPX (extração em ponteira descartável paralela, do inglês *parallel-disposable pipette extraction*), foi desenvolvido. Este dispositivo consiste em 5 seringas *Luer Lock* de 5 mL unidas por um metal, permitindo até cinco extrações simultâneas. Na Figura 3 temos a representação do aparato de Pa-DPX.

Figura 3. Aparato de Pa-DPX utilizado. Em (a) posição de carga e (b) posição de descarga.



FONTE: Adaptado de HUELSMANN et al., 2021.

Além da diminuição do tempo envolvido na etapa de extração, outra vantagem desta técnica é a possibilidade deste aparato poder ser reproduzido com materiais alternativos de baixo custo, como papelão, placas de metal recicladas e/ou materiais híbridos (HUELSMANN et al., 2021).

No trabalho relatado por Huelsmann et al. (2021), uma fase comercial, estireno-divinilbenzeno (DVB), foi utilizado na DPX, no entanto, uma das vantagens dessa técnica é o fato dela ser comercializada com fase comercial já preenchida ou na sua forma branco, permitindo então a utilização de fases extratoras alternativas, sejam elas produzidas em laboratório ou biossorventes. Em virtude disso, temos a possibilidade da escolha de uma fase extratora que seja mais ambientalmente amigável e que melhor se encaixe nas propriedades físico-químicas dos analitos de interesse, aumentando a seletividade e eficiência de extração (HINZ, 2021, SANTOS, 2021). Conforme já relatado na literatura por Carasek et al. (2022), diferentes fases extratoras alternativas já foram exploradas na DPX, dentre elas, destaca-se a cortiça, abordada no próximo tópico.

2.3 Cortiça

A cortiça é um bioissorvente natural, obtida da casca exterior do sobreiro, botanicamente conhecido como *Quercus suber* L. Bioissorventes são materiais naturais, os quais englobam toda a biomassa, seja ela com ou sem atividade metabólica (VAGHETTI, 2009).

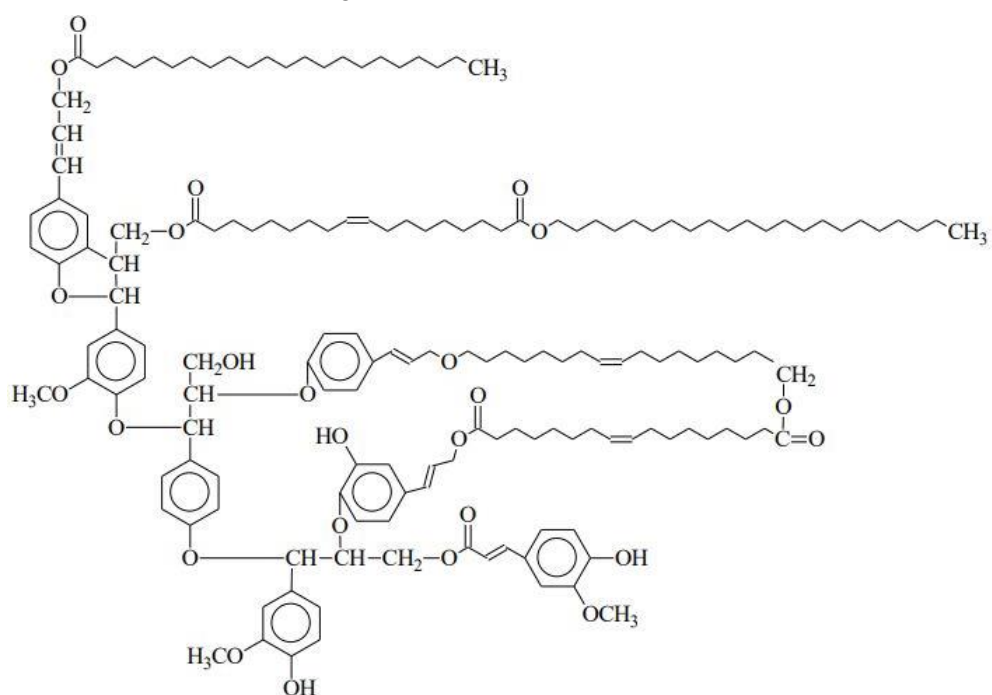
O sobreiro cresce principalmente nas regiões mediterrâneas, onde os verões são secos e invernos amenos e chega a viver de 150 a 200 anos (CORDEIRO, 1998). Sua casca é colhida periodicamente da árvore a cada 9 ou 12 anos e cresce como uma camada circular espessa e contínua. Pelo fato de, após a colheita sua casca poder regenerar, a cortiça se torna um recurso renovável e ainda, de fácil acesso, uma vez que seu principal uso está sendo em rolhas para engarrafamento de vinho.

O sobreiro produz três qualidades de cortiça em seu ciclo de vida, sendo estas a cortiça da primeira extração, conhecida como cortiça virgem; de reprodução da segunda decapagem e a reprodução de tiras subsequentes (PINTOR et al., 2012). No entanto, por possuir uma estrutura mais regular, apenas a cortiça de segunda reprodução é utilizada na produção de rolhas.

Quimicamente, a cortiça é constituída principalmente de suberina (30-40%) e lignina (19-22%), além de polissacarídeos como celulose e hemicelulose e sua composição química reflete diretamente a sua qualidade, origem geográfica e localização morfológica da árvore (PINTOR et al., 2012).

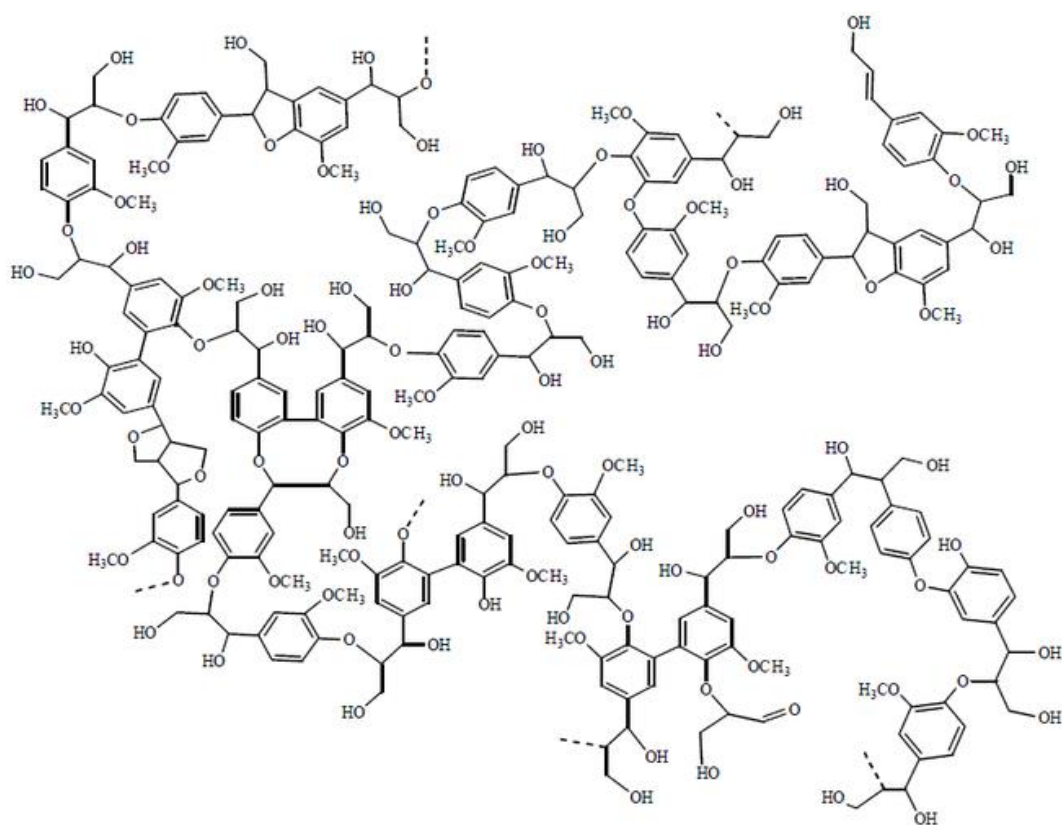
A suberina, representada na Figura 4, é considerada um polímero constituído por uma parte de poliésteres alifáticos e por outra parte, por grupos aromáticos similares aos encontrados na lignina, Figura 5. A lignina, no entanto, é um polímero de alto peso molecular constituída por álcoois derivados do 1-fenilpropano (CORDEIRO, 1998) e a principal molécula adsorvente da cortiça. Esta possui anéis aromáticos e grupos hidroxilas, responsáveis pelas interações π - π e interações de hidrogênio com os adsorvatos, respectivamente (OLIVELLA et al., 2015).

Figura 4. Estrutura da suberina.



FONTE: CORDEIRO, 1998.

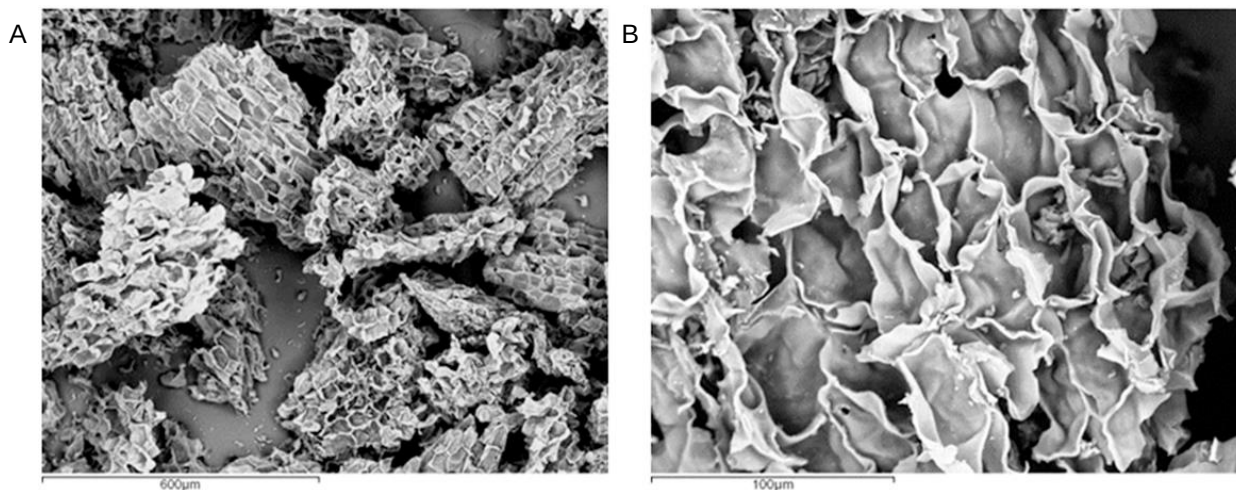
Figura 5. Estrutura da lignina.



FONTE: SOUTO, CALADO, PEREIRA JR., 2015.

Além de uma composição heterogênea, a cortiça apresenta partículas com tamanho médio de 125 a 250 μm , com uma estrutura em formato de favo de mel, como visto na Figura 6, o que lhe confere uma elevada porosidade (BARBOSA et al., 2017).

Figura 6. Microscopia eletrônica de varredura (MEV) da cortiça. Em (A) 600 μm e (B) 100 μm .



FONTE: Adaptado de BARBOSA et al., 2017.

Portanto, pelo fato de sua estrutura porosa promover uma boa adsorção, juntamente por ser uma matéria-prima natural, de baixo custo, fácil acesso, renovável, de baixa densidade e com propriedades de biodegradabilidade, a cortiça vem sendo utilizada como uma alternativa verde a fase extratora em diferentes técnicas de preparo de amostras para compostos orgânicos e inorgânicos (MAFRA et al., 2018). Na Tabela 2, temos diferentes aplicações da cortiça como fase extratora em técnicas de microextração, para determinação de diferentes analitos em diferentes amostras.

Tabela 2. Vasta aplicação da cortiça como fase extratora.

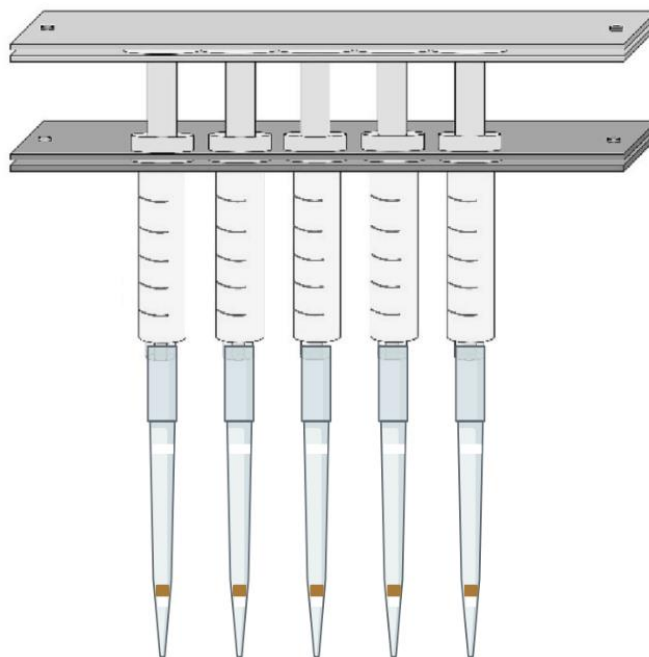
Analitos	Amostra	Técnica de microextração	Instrumento	LOD	LOQ	Referência
Biomarcadores	Urina	BA μ E	HPLC-DAD	0,73-1,00 $\mu\text{mol L}^{-1}$	2,19-3,00 $\mu\text{mol L}^{-1}$	OENNING et al., 2017
Hormônios e drogas	Urina	DPX	HPLC-DAD	1,5-3 $\mu\text{g L}^{-1}$	5-10 $\mu\text{g L}^{-1}$	MAFRA et al., 2018
Metais	Água	DPX	HR-CS GF AAS	100-200 ng L^{-1}	-	CADORIM et al., 2019
Contaminantes emergentes	Água	DPX	HPLC-DAD	0,6-1,4 $\mu\text{g L}^{-1}$	2-4,3 $\mu\text{g L}^{-1}$	MORÉS et al., 2019
Agrotóxicos organoclorados	Água	BA μ E	GC-ECD	3,03-15,1 ng L^{-1} 0,21	10-50 ng L^{-1} 0,73	HINZ, 2021 MORÉS
THC-COOH	Urina	DPX	GC-FID	ng mL^{-1}	ng mL^{-1}	et al., 2021

Elaborado pelo autor, 2022.

Como já relatado na literatura por Morés e colaboradores, 2019, o desenvolvimento de uma metodologia analítica rápida utilizando a cortiça como uma alternativa verde para fase extratora na técnica de DPX foi estudada, e mostrou uma boa eficiência de extração e dessorção dos analitos.

Sendo assim, a fim de explorar esta nova abordagem, a cortiça em pó será aplicada como uma alternativa verde para a fase extratora na técnica de Pa-DPX para extração de agrotóxicos em amostras de água ambiental, conforme representação na Figura 7.

Figura 7. Representação esquemática da utilização de cortiça em pó para extração em ponteira descartável paralela, Pa-DPX.



FONTE: Elaborado pelo autor, 2022.

3 OBJETIVOS

3.1 Objetivo geral

Avaliar o uso de cortiça em pó, reciclada de garrafas de vinho, como fase extratora no intuito de uma alternativa verde para a determinação de agrotóxicos em amostras de água ambiental e posterior determinação por HPLC-DAD.

3.2 Objetivos específicos

- Promover uma separação cromatográfica dos agrotóxicos, tais como atrazina, carbofurano, diuron e simazina por HPLC-DAD;
- Otimizar os parâmetros os quais influenciam nas etapas de extração e dessorção, tais como solvente de dessorção, ciclos de extração e dessorção, massa de cortiça e porcentagem m/v de sal na etapa de extração;
- Determinar os parâmetros analíticos de mérito, como limite de detecção (LOD), limite de quantificação (LOQ), faixa linear, coeficiente de determinação (R^2) e posteriormente a exatidão e precisão;
- Aplicar o procedimento otimizado na determinação de agrotóxicos, como simazina, carbofurano, atrazina e diuron em amostras de água ambiental.

4 METODOLOGIA

4.1 Materiais e Reagentes

Como solução estoque, utilizou-se uma solução contendo uma mistura dos quatro analitos, em uma concentração de 50 mg L⁻¹, preparadas em metanol, a partir de soluções individuais dos analitos simazina, carbofurano, atrazina e diuron, obtidos da Sigma Aldrich (St. Louis, EUA).

Produziu-se a água ultrapura, com resistividade 18,3 MΩ cm⁻¹, no laboratório utilizando-se um sistema de purificação Mega Purity (Billerica, MA, EUA). Os solventes metanol (MeOH), etanol (EtOH) e acetonitrila (ACN) foram obtidos da Merck (Rio de Janeiro, BR), NEON Ltda (Suzano, São Paulo, BR) e J.T. Baker (Center Valley, EUA), respectivamente.

A cortiça utilizada nas ponteiros descartáveis era proveniente de rolhas de garrafas de vinho recicladas e armazenadas no laboratório e o pó de cortiça foi obtido com uma peneira de 200 mesh. As ponteiros descartáveis em sua forma branco foram obtidas do DPX Labs, Columbia, SC, EUA.

As amostras analisadas foram água de córregos provenientes de duas diferentes localidades em Florianópolis, SC. Estas foram coletadas e refrigeradas a aproximadamente 4 °C até análise, sem nenhum tratamento prévio.

4.2 Instrumentação

Para a separação e quantificação dos analitos, utilizou-se de um cromatógrafo líquido LC 20AT (Shimadzu, Kyoto, Japão) com detector de arranjo de diodos SPD-M20A, um injetor manual Rheodyne 7725i (Rohnert Park, CA, EUA) e um loop de injeção de 20 µL. A separação cromatográfica foi realizada em fase reversa e utilizou-se uma coluna ZORBAX Extend-C18 (4.6 x 250 mm 5-Micron 80A) (Agilent, Santa Clara, Califórnia, EUA).

Na composição da fase móvel, o modo utilizado foi o gradiente, com uma vazão de 1,0 mL min⁻¹, com os solventes ACN:H₂O, conforme Tabela 3. Os analitos foram monitorados no comprimento de onda de 200 nm.

Tabela 3. Programa de eluição por gradiente para os 4 agrotóxicos estudados.

Tempo (min)	% H ₂ O	% ACN
0,01	60	40
5,00	60	40
15,0	45	55
15,5	60	40
20,0	60	40

Elaborado pelo autor, 2022.

4.3 Preparação das ponteiros descartáveis

A limpeza das rolhas de cortiça recicladas de garrafas de vinhos foi adaptada do trabalho de Morelli et al., 2020, onde estas foram submetidas à banhos ultrassônicos, com uma lavagem em acetona durante 30 minutos e três lavagens em água ultrapura durante 30 minutos por lavagem, a fim de se obter uma água límpida.

Em uma posterior etapa de secagem, foram colocadas em estufa por aproximadamente 12 a 24 horas a 100 °C. Por fim, as rolhas de cortiça passaram por um processo manual de peneiramento com o intuito de remover qualquer impureza presente e, o produto peneirado, foi devidamente pesado nas ponteiros, conforme apresentado na Figura 8.

O condicionamento das ponteiros foi realizado em cinco ciclos, com duas etapas por ciclo, primeiramente com solvente, mistura de MeOH e ACN 1:1 (v/v), e posteriormente em água ultra-pura.

Figura 8. Preparação das ponteiros de DPX.



Elaborado pelo autor, 2022.

4.4 Otimização dos parâmetros para a DPX

Durante a otimização dos parâmetros de extração e dessorção, utilizou-se como solução padrão de trabalho uma solução de água ultra-pura fortificada em 300 $\mu\text{g L}^{-1}$ dos analitos. Ainda, utilizou-se 2 mL de amostra durante o procedimento experimental e, com o objetivo de aumentar a frequência analítica do método, o esquema desenvolvido por Huelsmann et al. (2021), a Pa-DPX, foi utilizado, conforme observado na Figura 7.

Após a extração, um frasco contendo 300 μL de solvente era utilizado para realizar a dessorção dos analitos. Posteriormente, este extrato proveniente da dessorção, foi analisado no HPLC-DAD.

4.4.1 Otimização da etapa de dessorção

Após a etapa de extração, com o intuito de garantir que os analitos tenham sua máxima eficiência de dessorção da fase extratora, o solvente de dessorção foi o primeiro parâmetro a ser otimizado, com um planejamento simplex-centróide, avaliando o comportamento de três solventes, sendo eles MeOH, ACN e EtOH, nas suas formas puras e misturas (1:1 v/v) entre eles, com triplicata do ponto central, conforme apresentado na Tabela 4.

Tabela 4. Otimização do solvente de dessorção.

Experimentos	MeOH (%)	ACN (%)	EtOH (%)
1	0	0	100
2	50	50	0
3	0	100	0
4	50	0	50
5	0	50	50
6	100	0	0
7,8,9	33	33	33

Elaborado pelo autor, 2022.

Com o mesmo intuito de garantir a máxima dessorção dos analitos da fase extratora, a quantidade de ciclos de dessorção foi avaliada de forma univariada, com 1, 3 e 5 ciclos de dessorção, sendo estes experimentos realizados em triplicata.

4.4.2 Otimização dos parâmetros de extração

Por fim, com o mesmo intuito de máxima extração dos analitos da solução de água ultra-pura, realizou-se um planejamento Box-Behnken de forma randomizada, contendo três variáveis, tais como massa de cortiça (mg), porcentagem de cloreto de sódio (NaCl m/v) e ciclos de extração, conforme apresentado na Tabela 5, com triplicata no ponto central.

Tabela 5. Condições para planejamento Box-Behnken.

Experimentos	Sal	Ciclos	Massa
6	15,0	4	15,0
2	15,0	1	22,5
5	0,0	4	15,0
11	7,5	1	30,0
4	15,0	7	22,5
3	0,0	7	22,5
8	15,0	4	30,0
10	7,5	7	15,0
1	0,0	1	22,5
7	0,0	4	30,0
12	7,5	7	30,0
9	7,5	1	15,0
13,14,15	7,5	4	22,5

Elaborado pelo autor, 2022.

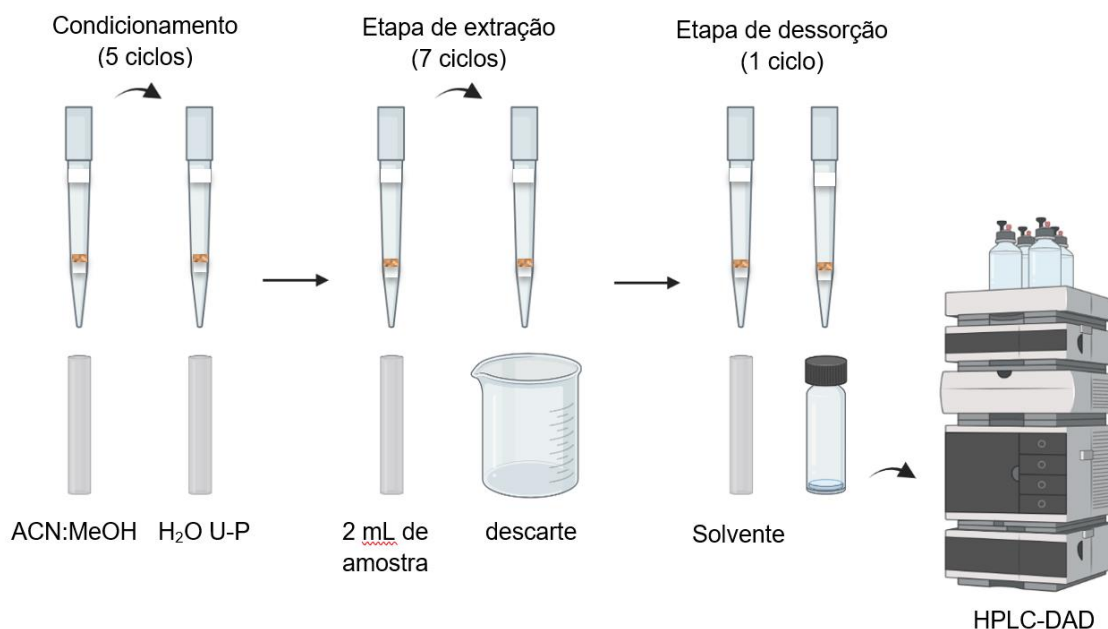
4.5 Procedimento geral otimizado

Como procedimento geral otimizado, inicialmente realizou-se o condicionamento das ponteiros descartáveis em duas etapas, primeiramente em ACN 50% e MeOH 50% e posteriormente em água ultra-pura, repetindo esse processo por 5 vezes.

Na etapa de extração, o procedimento constou de 7 ciclos de extração com alíquotas novas de 2 mL de amostra fortificada em 300 µg L⁻¹. Para uma melhor resposta e para evitar possíveis erros, foi fixado um tempo de 10 segundos por ciclo de extração. Após a extração dos analitos, realizou-se a dessorção destes em 1 ciclo com 300 µL de ACN, posto em um *vial*. Por fim, o extrato proveniente deste *vial* foi

determinado por HPLC-DAD. Na Figura 9 temos a representação do procedimento geral otimizado e ainda, vale ressaltar que o suporte metálico representado na Figura 7 foi utilizado nas três etapas.

Figura 9. Procedimento geral otimizado.



Elaborado pelo autor, 2022.

4.6 Parâmetros analíticos de mérito

Utilizando-se as condições otimizadas do método, foi possível construir uma curva de calibração, realizada com no mínimo cinco níveis de concentração, em triplicata, em água ultra-pura fortificada, e assim, determinou-se os parâmetros analíticos de mérito, como o limite de detecção (LOD) e quantificação (LOQ), faixa linear e coeficiente de determinação (R^2) e ainda, posteriormente, verificou-se a exatidão e a precisão do método.

Para o LOQ, este foi obtido como a menor concentração da faixa linear de trabalho com precisão adequada e o LOD definido como $LOQ/3,3$. A faixa linear e o R^2 foram obtidos com regressão linear dos dados de calibração.

A exatidão do método foi verificada através de ensaios de recuperação relativa realizados, utilizando amostras de água provenientes de duas diferentes localidades, sendo a primeira do córrego próximo ao Departamento de Química da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC) e a segunda, do córrego próximo ao shopping Vila

Romana, na cidade de Florianópolis, SC, as quais foram fortificadas em três níveis de concentração presentes na faixa linear de trabalho.

Por fim, a precisão do método foi analisada em precisão intradia e interdia. A precisão intradia consistiu na avaliação dos desvios padrões relativos (RSD) obtidos em diferentes concentrações realizadas em triplicata, totalizando três experimentos ($n = 3$) e a precisão interdia consiste na aplicação do método a essas mesmas concentrações, porém, em três dias seguidos, totalizando nove experimentos ($n = 9$).

4.7 Segurança no laboratório e tratamento de resíduos gerados

Para a preservação da segurança do laboratorista, jalecos, sapatos fechados e luvas serão utilizados durante toda a realização dos experimentos, já que estes são itens indispensáveis.

Em relação aos resíduos gerados durante o tempo de realização do projeto, estes serão armazenados e encaminhados para a empresa responsável pelo tratamento de resíduos da UFSC.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

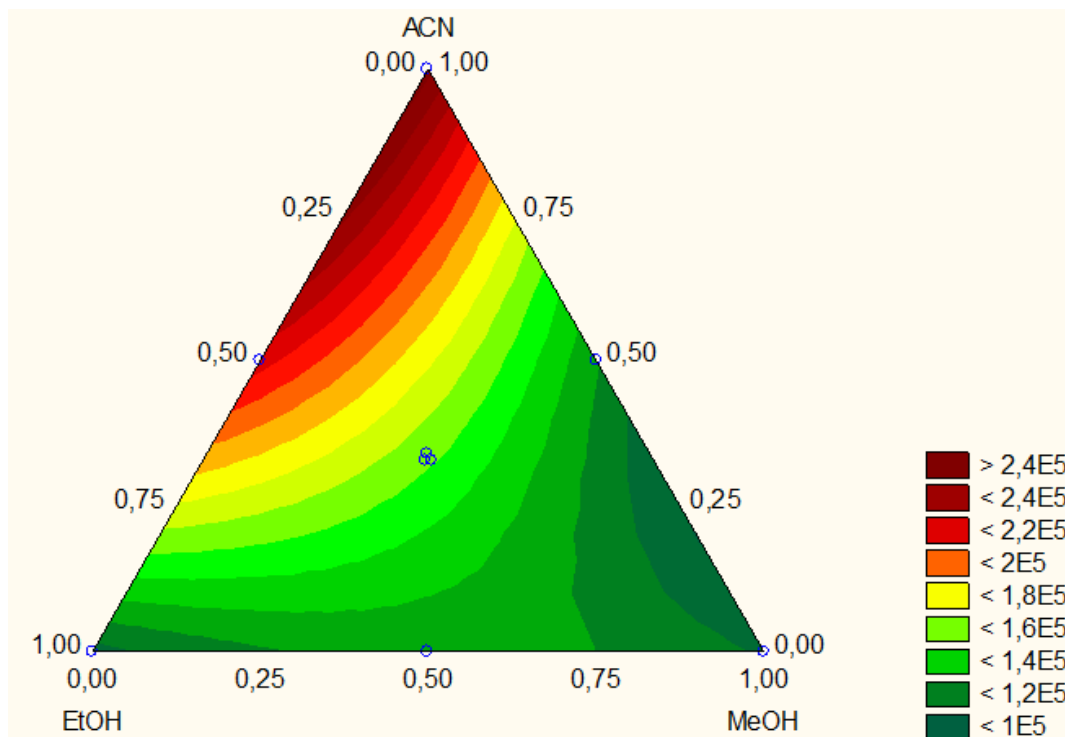
5.1 Solvente de dessorção

Com o intuito de garantir a melhor eficiência de dessorção dos analitos da fase extratora e ainda, evitar o efeito de memória, o primeiro parâmetro a ser otimizado foi o solvente de dessorção por um planejamento simplex-centróide, avaliando o comportamento de três solventes, metanol (MeOH), acetonitrila (ACN) e etanol (EtOH).

Para a escolha do solvente apropriado de dessorção, este torna-se adequado quando é capaz de ter uma interação boa o suficiente com os analitos, sendo capaz de removê-los de forma eficiente da fase extratora, com uma melhora da sensibilidade e evitando ainda, o efeito de memória (CARASEK et al., 2022).

Logo, a partir das médias geométricas das áreas cromatográficas obtidas para os 4 analitos estudados, construiu-se a superfície triangular de resposta para o solvente de dessorção, e o resultado está presente na Figura 10.

Figura 10. Superfície triangular de resposta para o planejamento simplex-centróide ($R^2 = 0,9747$), para o solvente de dessorção.



Elaborado pelo autor, 2022.

Analisando a superfície triangular de resposta obtida através do planejamento, com $R^2 = 0,9747$, nota-se que os solventes etanol e metanol não foram tão eficientes, tanto nas suas formas puras ou misturas entre si.

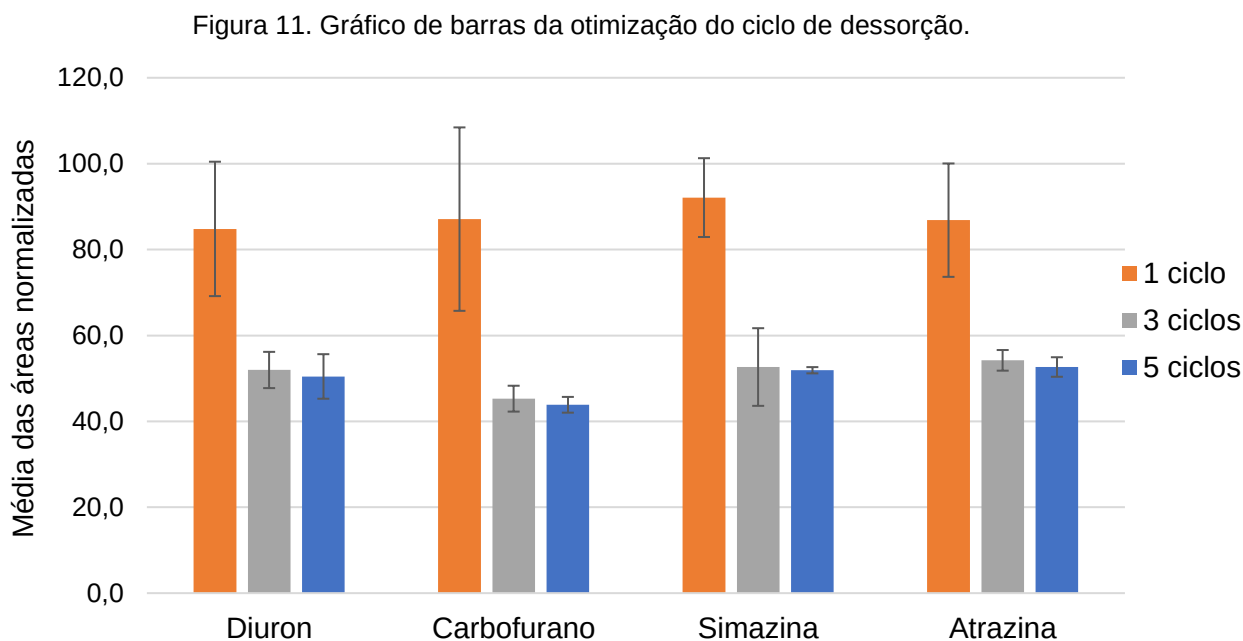
Contudo, quando utilizado ACN, a resposta cromatográfica foi melhorada, isto devido a polaridade e solubilidade dos analitos. Tal fato pode ser explicado pois, conforme apresentado na Tabela 1, os analitos utilizados neste trabalho são apolares, conforme observa-se pelos seus coeficientes de partição ($\log P$) e, portanto, a interação solvente-analito, torna-se mais forte quando utilizado um solvente mais apolar, como é o caso da ACN, rompendo mais facilmente a interação analito-cortiça.

Sendo assim, de acordo com a superfície de resposta, a melhor escolha para solvente de dessorção é utilizando 100% ACN, e esta condição foi fixada para os demais experimentos.

5.2 Ciclo de dessorção

Outro parâmetro otimizado para promover a máxima eficácia de dessorção dos analitos da fase extratora e para também, evitar o efeito de memória, conforme

citado anteriormente, foi a quantidade de ciclos de dessorção, analisada de forma univariada, com 1, 3 e 5 ciclos de dessorção com o solvente de dessorção sendo 100% ACN (volume fixado em 300 μ L). O resultado está presente na Figura 11.



Elaborado pelo autor, 2022.

Logo, nota-se que para todos os analitos, quando utilizado 1 ciclo de dessorção, o resultado obtido foi o mais satisfatório. Tanto para 3 ciclos e quanto para 5 ciclos, os resultados foram bem similares, indicando que o aumento de ciclos não se faz necessário para dessorção dos analitos, visto que, o mecanismo da mistura dinâmica e o solvente utilizado (ACN) conseguem quebrar a interação fase extratora-analito e retirar a maior parte em apenas 1 ciclo.

A cortiça, em virtude de sua estrutura em formato de favo de mel, possui uma elevada porosidade, o que lhe permite uma boa adsorção. No entanto, quando mais de 1 ciclo de dessorção é aplicado, os analitos dessorvidos da fase extratora podem interagir novamente com a estrutura da cortiça, ficando retidos e diminuindo a área obtida, ocorrendo um possível processo de re-extração, conforme observado na Figura 11 acima.

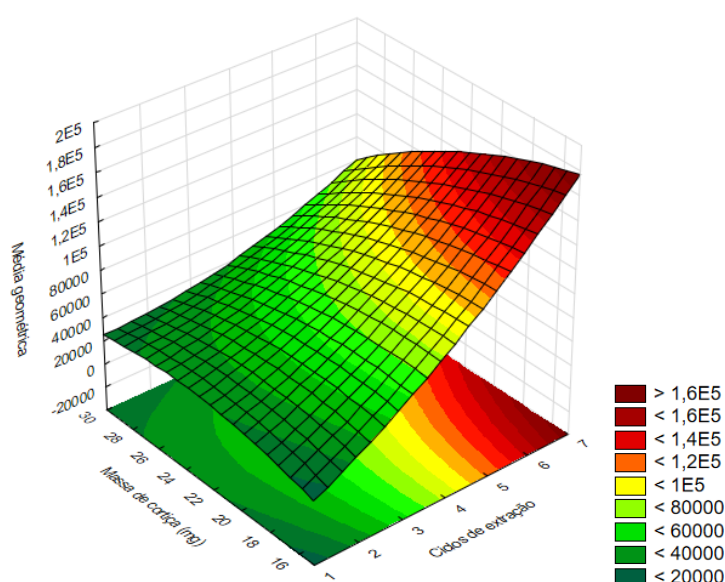
5.3 Avaliação dos parâmetros de extração

Por fim, com o mesmo intuito de promover a melhor eficiência de extração dos analitos da amostra, um planejamento Box-Behnken foi realizado, onde massa de

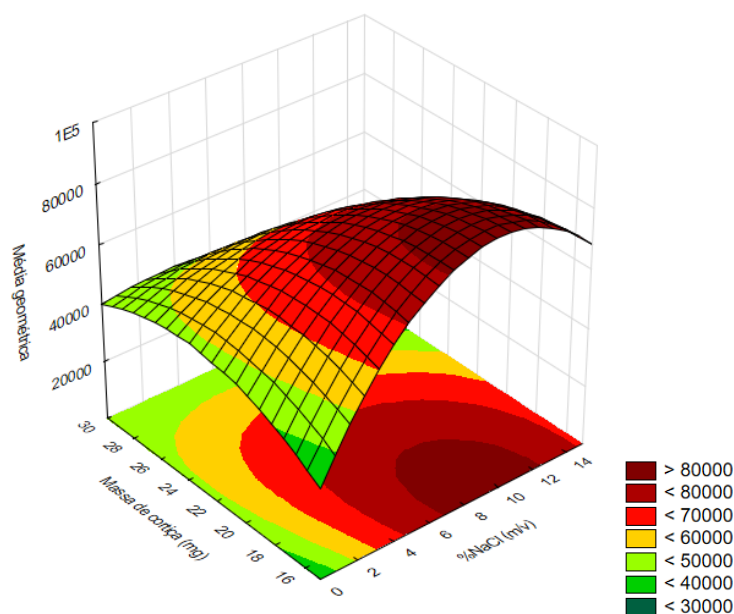
cortiça (mg), quantidade de ciclos de extração e %NaCl (m/v) foram otimizados. Os resultados são apresentados como as superfícies de resposta obtidas, presentes na Figura 12. Foi obtido um R^2 de 0,96657 para o modelo utilizado para a construção dessas superfícies.

Figura 12. **A)** Superfície de resposta obtida para otimização do ciclo de extração vs massa de cortiça (mg); **B)** Superfície de resposta obtida para otimização de %NaCl (m/v) vs massa de cortiça (mg); **C)** Superfície de resposta obtida para otimização de %NaCl (m/v) vs ciclo de extração, todos através do planejamento Box-Behnken.

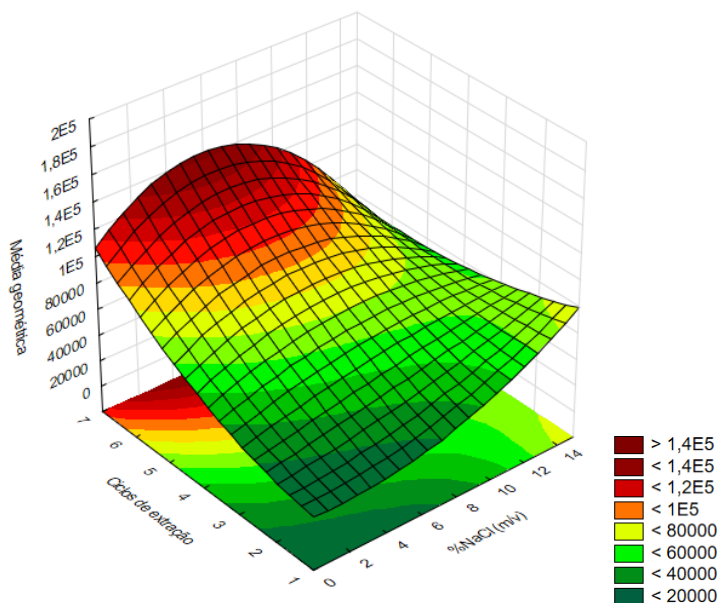
A)



B)



C)



Elaborado pelo autor, 2022.

Pela superfície de resposta A, quando avaliado ciclo de extração vs massa de cortiça (mg), a maior quantidade de ciclos de extração proporcionou uma resposta mais satisfatória, indicando que para maiores ciclos de extração, a cortiça extraia uma maior quantidade dos analitos da amostra. No entanto, em relação a massa de cortiça, nota-se que este não é um parâmetro tão relevante, uma vez em que independe a quantidade utilizada de cortiça nas ponteiros descartáveis.

Pela superfície de resposta B, quando avaliado % NaCl (m/v) vs massa de cortiça (mg), nota-se que a massa de cortiça não foi um parâmetro que mostrou relevância significativa, conforme visto anteriormente. No entanto, quando analisado a porcentagem de sal na amostra, observa-se que uma porcentagem intermediária resultou em melhores respostas de extração e isto pode ser em decorrência do efeito *salting out*.

Um dos parâmetros a ser estudado quando se trabalha com matriz aquosa, é o efeito *salting out*, ou seja, o estudo do efeito da força iônica na eficiência de extração. Os íons do sal são solvatados pelas moléculas de água, e em consequência disso, os analitos ficam mais disponíveis para serem extraídos pela fase extratora, pois diminuem sua solubilidade na amostra (CARASEK et al., 2022). Logo, observando a superfície de resposta B, em uma porcentagem intermediária de sal, a solubilidade

dos analitos em fase aquosa diminuiu, auxiliando a migração destes para a fase extratora (GRECCO et al., 2018).

Pela superfície de resposta C, quando avaliado % NaCl (m/v) vs ciclo de extração, observa-se que maiores quantidades de ciclos com porcentagem intermediária de sal, demonstrou respostas mais satisfatórias, similar à vista nas superfícies A e B. Dessa forma, as melhores respostas foram obtidas com menor massa de cortiça, no maior número de ciclos de extração e em uma porcentagem intermediária de sal na amostra. Como conclusão, nos demais experimentos, foram utilizados 15 mg de cortiça na ponteira de DPX, 7,5% de NaCl na amostra e 7 ciclos de extração.

5.4 Parâmetros analíticos de mérito

Para a validação da metodologia analítica utilizada, os parâmetros analíticos de mérito foram determinados, tais como LOD, LOQ, faixa linear, coeficiente de determinação e a equação linear, com a construção de curvas de calibração realizadas com amostras de água ultra-pura fortificadas em diferentes concentrações, submetidas ao procedimento otimizado de Pa-DPX. Os resultados obtidos estão presentes na Tabela 6.

Tabela 6. Parâmetros analíticos de mérito do método proposto.

Analito	LOD ($\mu\text{g L}^{-1}$)	LOQ ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Faixa linear ($\mu\text{g L}^{-1}$)	R ²	Equação linear
Atrazina	7,5	25	25 – 400	0,990	$y = 365,13 x - 709,65$
Carbofurano	7,5	25	25 – 400	0,983	$y = 178,81 x - 140,61$
Diuron	7,5	25	25 - 400	0,984	$y = 1141,3 x + 7553,9$
Simazina	15,1	50	50 – 400	0,994	$y = 315,87 x + 7581$

Elaborado pelo autor, 2022.

Conforme apresentado na Tabela 6, os valores obtidos para o coeficiente de determinação estão aceitáveis, uma vez que todos estão próximos de 1, mostrando boa correlação linear dos dados. Os valores de LODs e LOQs para atrazina, carbofurano e diuron foram de 7,5 e 25 $\mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente. Para a simazina, o LOD e o LOQ foram de 15,1 e 50 $\mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente. Destaca-se que para o diuron, o valor do LOD foi abaixo do valor máximo permitido (VMP) segundo a Portaria

2.914/2011 do Ministério da Saúde, indicando que o método se mostrou adequado e ainda, que é possível determiná-lo pelo método analítico desenvolvido e, verificar se o valor está acima ou abaixo do permitido.

Para o carbofurano, atrazina e simazina, observa-se que o LOD obtido foi um pouco maior do que o VMP, mas ainda assim se encontram muito próximos a esse valor. Uma alternativa que poderia vir a melhorar essas respostas e possibilitar que o presente método fosse usado para monitoramento desses agrotóxicos, é o uso de uma instrumentação analítica mais sensível.

A exatidão do método foi verificada através de recuperações relativas de cada analito, em amostras de água provenientes de duas localidades diferentes, sendo a primeira do córrego próximo ao Departamento de Química da UFSC (Amostra A) e a segunda, do córrego próximo ao Shopping Vila Romana (Florianópolis, SC – Amostra B), as quais foram fortificadas em três níveis de concentração diferentes, presentes na faixa linear de trabalho, apresentados na Tabela 7. Por fim, a precisão do método foi avaliada em precisão interdia e em precisão intradia, em água ultra-pura. Os resultados estão presentes na Tabela 8.

Tabela 7. Recuperações relativas de duas localidades para diferentes concentrações dos analitos.

Analito	Concentração ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Recuperação relativa (RR% $\pm$ Desvio Padrão)	
		Amostra A	Amostra B
Atrazina	50	76,9 $\pm$ 11,7	70,1 $\pm$ 19,9
	200	81,1 $\pm$ 9,3	81,6 $\pm$ 21,3
	400	81,2 $\pm$ 20,8	81,7 $\pm$ 18,9
Carbofurano	50	71,6 $\pm$ 16,4	119,9 $\pm$ 30,9
	200	89,4 $\pm$ 11,7	107,2 $\pm$ 31,0
	400	86,0 $\pm$ 19,6	118,1 $\pm$ 26,2
Diuron	50	63,4 $\pm$ 10,8	76,6 $\pm$ 15,8
	200	82,0 $\pm$ 8,2	86,3 $\pm$ 12,1
	400	79,0 $\pm$ 22,9	98,3 $\pm$ 10,5
Simazina	50	105,1 $\pm$ 23,3	114,5 $\pm$ 19,5
	200	83,3 $\pm$ 9,3	85,1 $\pm$ 14,4
	400	80,7 $\pm$ 22,7	104,3 $\pm$ 6,6

Elaborado pelo autor, 2022.

Tabela 8. Precisão interdia e intradia para diferentes concentrações dos analitos.

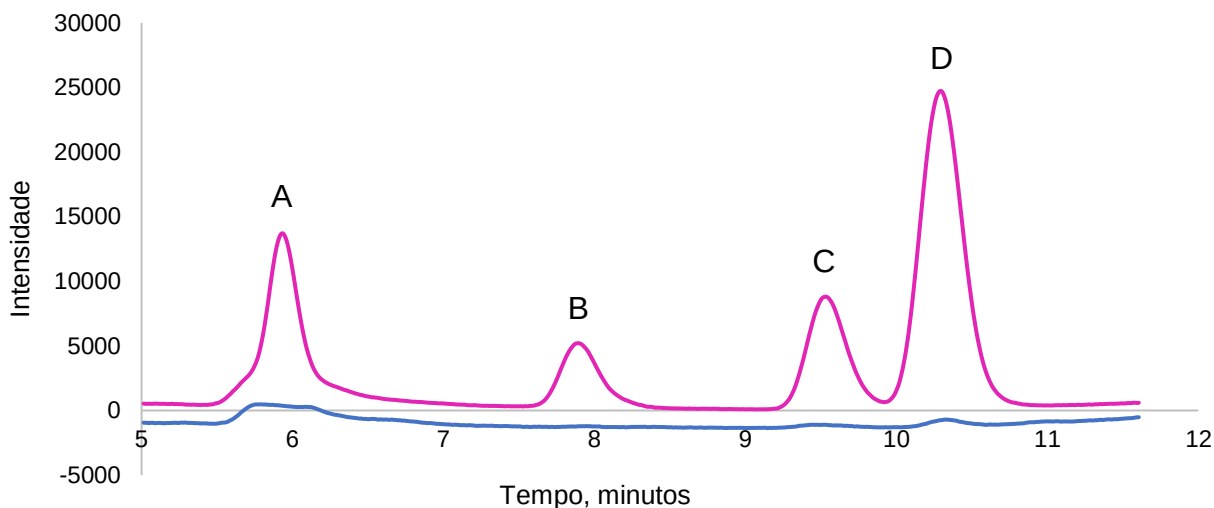
Analito	Concentração ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Precisão interdia (%) (n = 9)	Precisão intradia (%) (n = 3)
Atrazina	50	24,0	9,70
	200	25,6	11,7
	400	27,9	10,0
Carbofurano	50	30,1	18,1
	200	32,2	14,0
	400	21,3	4,90
Diuron	50	31,1	13,3
	200	31,9	12,8
	400	25,3	8,40
Simazina	50	28,9	12,4
	200	32,2	11,0
	400	23,3	8,10

Elaborado pelo autor, 2022.

Conforme apresentado nas Tabelas 7 e 8, as recuperações relativas para os níveis de concentração 50, 200 e 400 $\mu\text{g L}^{-1}$, assim como as precisões interdia e intradia, variaram dentro da faixa aceitável (70-120%) para a maioria dos analitos, segundo a AOAC (Associação Oficial de Químicos Analíticos, do inglês *Association of Official Analytical Chemists*). Dessa forma, o método desenvolvido foi considerado exato e preciso.

A Figura 13 mostra os cromatogramas obtidos para os 4 agrotóxicos estudados. No cromatograma em azul, temos um extrato proveniente de uma extração realizada sem a adição dos analitos (branco da amostra), indicando que não havia interferentes na amostra, sendo possível aplicar a metodologia analítica desenvolvida; e em rosa, cromatograma obtido de uma injeção de um extrato proveniente de uma extração em 400 $\mu\text{g L}^{-1}$ de cada um dos analitos, com seus respectivos tempos de retenção. Os analitos saem com ordem de eluição de: Diuron (A), Carbofurano (B), Simazina (C) e Atrazina (D).

Figura 13. Cromatogramas obtidos para os 4 agrotóxicos estudados. Em azul, branco da amostra; Em rosa, extrato da extração em $400 \mu\text{g L}^{-1}$.



Elaborado pelo autor, 2022.

5.5 Comparação da metodologia desenvolvida

Na Tabela 9, temos a comparação desta metodologia desenvolvida com outras descritas na literatura utilizando os mesmos analitos e amostra. Para a determinação destes analitos, a maioria dos trabalhos encontrados foi utilizando a técnica de SPE e como instrumento de análise, o HPLC-DAD.

Conforme trabalhos relatados na literatura, observa-se que valores de LODs e LOQs para os 4 analitos estudados podem ser encontrados em concentrações menores, no entanto, valores muito grandes de amostra e solvente de dessorção, foram utilizados, uma vez em que ao todo 14 mL de amostra e 300 μL de solvente de dessorção foram utilizados neste trabalho, evidenciando outra característica marcante do método.

Ainda, poucos estudos com técnicas de microextração na etapa de preparo de amostras na análise destes agrotóxicos foram reportados, mostrando a eficiência da DPX e ressaltando ainda, a frequência analítica do método, uma vez que é possível extrair até 5 amostras simultaneamente e apenas 1 minuto aproximadamente são requeridos por amostra desde o condicionamento até a dessorção dos mesmos.

Ademais, em virtude de suas diversas características, como sua estrutura porosa, ser uma matéria-prima natural, de baixo custo, fácil acesso, renovável, de baixa densidade e com propriedades de biodegradabilidade, a cortiça vem demonstrando grande eficácia como fase extratora alternativa quando comparada as

demais fases sintetizadas e comerciais, promovendo uma boa eficiência de extração e dessorção, com resultados satisfatórios dos parâmetros analíticos de mérito.

Tabela 9. Comparação do método desenvolvido com outros propostos na literatura.

Analitos	Amostra	Técnica	Instrumento	Fase extratora	Volume de amostra	Volume de solvente de dessorção	LOD	LOQ	Referência
Diuron	Água de rio	SPE	HPLC-DAD	Oasis HLB, LiChrolut e C ₁₈	500 mL	3 mL ACN	15 – 30 ng L ⁻¹	-	Martínez et al., 2004
Atrazina e Simazina	Água de rio, efluente, torneira e reservatório	SPE	HPLC-DAD	MWCNTs	500 mL	4 mL	9 - 33 ng L ⁻¹	-	Zhou et al., 2006
Atrazina	Água de lago	SPE	HPLC-DAD	C ₁₈ e SDB-1	1 L	5 mL MeOH + 5 mL CH ₂ Cl ₂ 2 x 2,5 mL MeOH +	0,13 – 0,17 µg mL ⁻¹	0,39 – 0,63 µg mL ⁻¹	Tuzimski, 2008
Atrazina	Água superficial	SPE	GC-MS	Strata X e C ₁₈	500 mL	2 x 2,5 ACN + 500 µL MeOH	6,10 ng L ⁻¹	20,20 ng L ⁻¹	Mansilha et al., 2010
Carbofurano	Água de rio	SPE	HPLC-DAD	C ₁₈	250 mL	1 mL MeOH	-	0,1 µg L ⁻¹	Marchesan et al., 2010

Continuação Tabela 9. Comparação do método desenvolvido com outros propostos na literatura.

Diuron	Água de rio	DLLME	HPLC-DAD	150 µL clorofórmio + 2 mL ACN	8 mL	-	0,06 mg L ⁻¹	0,22 mg L ⁻¹	Stüker, 2017
Carbofurano	Água de mananciais	BAµE	HPLC-DAD	WAX	15 mL	250 µL AcEt:MeOH 60:40 (v/v)	1,51 µg L ⁻¹	5,0 µg L ⁻¹	Cancillier, 2018
Diuron	Água superficial	SPE	HPLC-UV	Si(PDAS)	50 mL	5 mL Hexano	0,05 µg L ⁻¹	0,10 µg L ⁻¹	Júnior et al., 2018
Atrazina, Diuron, Carbofurano e Simazina	Água de córrego	Pa-DPX	HPLC-DAD	Cortiça em pó	14 mL	300 µL ACN	7,5-15,1 µg L ⁻¹	25-50 µg L ⁻¹	Este trabalho

Elaborado pelo autor, 2022.

6 CONCLUSÕES

A metodologia analítica desenvolvida para a determinação de agrotóxicos, tais como atrazina, carbofurano, diuron e simazina, em amostras de água, utilizando a técnica de extração em ponteira descartável paralela (Pa-DPX), com cortiça como fase extratora, seguida da análise por HPLC-DAD, foi otimizada, mostrando boa eficiência de extração e dessorção com resultados satisfatórios dos parâmetros analíticos de mérito.

A cortiça em pó utilizada neste trabalho oriunda do descarte de rolhas de garrafas de vinho, mostrou uma grande capacidade de atuação como fase extratora sólida na técnica de Pa-DPX. Além de ser um bioissorvente e consequentemente ser de fácil acesso e de baixo custo, a cortiça ainda possui propriedades de biodegradabilidade, alta porosidade e diversos grupos funcionais, o que lhe permite boa capacidade sortiva.

Juntamente com o uso de um bioissorvente como fase extratora, a utilização de menores quantidades de solventes na técnica, agregou um maior valor aos princípios da Química Analítica Verde e ao aspecto ecológico. Ainda, a utilização do aparato de DPX com cinco seringas unidas por um suporte de metal, aumentou a frequência analítica do método, uma vez que permitiu até cinco extrações simultâneas.

Os limites de detecção variaram de 7,5 a 15,1 $\mu\text{g L}^{-1}$ e os limites de quantificação de 25 a 50 $\mu\text{g L}^{-1}$. Além disso, os valores de coeficiente de determinação, R^2 , foram acima de 0,983 para todos os analitos. As precisões interdia e intradia e a recuperação relativa, apresentaram resultados dentro da faixa aceitável, segundo a AOAC, mostrando a eficácia do método utilizado.

Por fim, a metodologia proposta demonstra mais uma vez a capacidade da cortiça como alternativa verde de fase extratora para a técnica de DPX, sendo de fácil manuseio e reprodução e, além disso, o uso do aparato de Pa-DPX é um aliado no aumento da frequência analítica da técnica.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AOAC – Association of Official Analytical Chemists. **Official Methods of Analysis: Appendix F**, pág. 9. Maryland, 2016.

ASSAD, B. **Agrotóxicos e seus efeitos**. Agrha – Universidade Federal Fluminense, UFF, Niterói, 2021.

BARBOSA, A., SILVA, L., ABENOJAR, J., et al. Toughness of a brittle epoxy resin reinforced with micro cork particles: Effect of size, amount and surface treatment. **Composites Part B: Engineering**, vol. 114, 10.1016, 2017.

BORDIN, D., ALVES, M., DE CAMPOS, E. et al. Disposable pipette tips extraction: Fundamentals, applications and state of the art. **Journal of Separation Science**, 10.1002, 2016.

BORGES, K. B., DE FIGUEIREDO, E. C., & QUEIROZ, M. E. C. **Preparo de amostras para análise de compostos orgânicos**. 2015.

BRAIBANTE, M. & ZAPPE, J. **A química dos agrotóxicos**. Vol. 34, pág. 10-15, 2012.

CADORIM, H., SCHNEIDER, M., HINZ, J., et al. Effective and High-Throughput Analytical Methodology for the Determination of Lead and Cadmium in Water Samples by Disposable Pipette Extraction Coupled with High-Resolution Continuum Source Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry (HR-CS GF AAS). **Analytical Letters**, 10.1080, 2019.

CALDAS, S., GONÇALVES, F., PRIMEL, E., et al. Modern techniques of sample preparation for pesticide residues determination in water by liquid chromatography with detection by diode array and mass spectrometry. **Química Nova**, vol. 34, 2011.

CANCILLIER, M. **Uso de microextração adsortiva em barra (BA μ E) para a extração de agrotóxicos e contaminantes emergentes em amostras de mananciais e determinação por HPLC-DAD**. 2018. Dissertação (Mestrado em Química) – Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Catarina, SC.

CARASEK, E., MORÉS, L., & HUELSMANN, R. Disposable pipette extraction: A critical review of concepts, applications, and directions. **Analytica Chimica Acta**, 339383, 2022.

CARASEK, E., MORÉS, L., & MERIB, J. Basic principles, recent trends and future directions of microextraction techniques for the analysis of aqueous environmental samples. **Trends in Environmental Analytical Chemistry**, 19 (e00060), 2018.

CORDEIRO, N. M. A. **Fracionamento da Cortiça e Caracterização dos seus componentes. Estudo de Possibilidades de Valorização da Suberina**. 1998. Tese (Doutorado em Química) – Universidade de Aveiro, Portugal.

CORAZZA, G. **Explorando o uso de fases extratoras alternativas em técnicas de microextração para a determinação de poluentes em amostras ambientais , contaminantes em amostras alimentícias e biomonitoramento de compostos** 21

orgânicos em amostras biológicas. 2020. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal de Santa Catarina.

DE MELO, N., MACHADO, A., RODRIGUES, G. **Química Verde – Uma proposta de aplicação do método da Estrela Verde.** 2019. Mestrado – Universidade Federal de Minas Gerais, MG.

DO CARMO, S. N. **Explorando a bráctea da Araucária Angustifolia em procedimentos de microextração em fase sólida.** 2019. Tese (Doutorado em Química) - Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Catarina, SC.

FERNANDES, V., DOMINGUES, V., MATEUS, N. et al. Multiresidue pesticides analysis in soils using modified QuEChERS with disposable pipette extraction and dispersive solid-phase extraction. **Journal of Separation Science**, 10.1002, 2012.

GALUSZKA, A., MIGASZEWSKI, Z., & NAMIESNIK, J. The 12 principles of green analytical chemistry and the significance mnemonic of green analytical practices. **Trends in Analytical Chemistry**, vol. 50, pág. 78-84, 2013.

GRECCO, C., MIRANDA, L., CRUZ, J., et al. Extração líquido-líquido assistida pelo efeito salting out para análise de amostras biológicas. **Scientia Chromatographica**, 10(2):99-110, 2018.

HINZ, J. **Explorando o uso de barras de cortiça em BAμE: determinação de agrotóxicos organoclorados em amostras de água por GC/ECD.** 2021. Dissertação (Mestrado em Química) – Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Catarina, SC.

HINZ, J., MORÉS, L., & CARASEK, E. Exploring the use of cork pellets in bar adsorptive microextraction for the determination of organochloride pesticides in water samples with gas chromatography/electron capture detection quantification. **Journal of Chromatography A**, 1645 (462099), 2021.

HUELSMANN, R. D, WILL, C., & CARASEK, E. Novel strategy for disposable extraction (DPX): Low-cost Parallel-DPX for determination of phthalate migration from common plastic materials to saliva simulant with GC-MS. **Talanta**, 221 (121443), 2021.

JÚNIOR, C., SILVA, N., SOARES, D., et al. Extração em fase sólida de resíduos de agrotóxicos de água superficial, empregando um sorvente de menor retenção. **Química Nova**, 10.21577, vol. 41, 2018.

MAFRA, G. et al. Low-cost approach to increase the analysis throughput of bar adsorptive microextraction (BAμE) combined with environmentally-friendly renewable sorbent phase of recycled diatomaceous earth. **Talanta**, v. 178, p. 886-893, 2018.

MAFRA, G., SPUDEIT, D., BROGNOLI, R., et al. Expanding the applicability of cork as extraction phase for disposable pipette extraction in multiresidue analysis of pharmaceuticals in urine samples. **Journal of Chromatography B**, 159-166, 2018.

MANSILHA, C., MELO, A., REBELO, H., et al. Quantification of endocrine disruptors and pesticides in water by gas chromatography-tandem mass spectrometry. Method validation using weighted linear regression schemes. **Journal of Chromatography A**, 10.1016, vol. 1217, 2010.

MARCHESAN, E., SARTORI, G., DE AVILA, L., et al. Resíduos de agrotóxicos na água de rios da Depressão Central do Estado do Rio Grande do Sul, Brasil. **Ciência Rural**, vol. 40, 2010.

MARTÍNEZ, R., GONZALO, E., HERNÁNDEZ, E., et al. Simultaneous determination of phenyl- and sulfonylurea herbicides in water by solid-phase extraction and liquid chromatography with UV diode array or mass spectrometric detection. **Analytica Chimica Acta**, 10.1016, vol. 517, 2004.

MORELLI, D. C., MAFRA, G., SANTOS, A. V., MERIB, J., & CARASEK, E. Designing a green device to BAμE: Recycled cork pellet as extraction phase for the determination of parabens in river water samples. **Talanta**, 219 (121369), 2020.

MORELLO, C., & COLLET, S. **Os agrotóxicos e sua influência no meio ambiente e na saúde humana**, vol. 1, 2013.

MORÉS, L., BORGES, G., KITAMURA, R., et al. Assessment of a natural extraction phase in disposable pipette extraction coupled with the sub-minute determination of 11-nor- Δ^9 -tetrahydrocannabinol-9-carboxylic acid in human urine by fast-GC-FID. **Sustainable Chemistry and Pharmacy**, 10.0390, 2021.

MORÉS, L., DA SILVA, A., MERIB, J., et al. A natural and renewable biosorbent phase as a low-cost approach in disposable pipette extraction technique for the determination of emerging contaminants in lake water samples. **Journal of Separation Science**, 10.1002, 2019.

NETO, M & SARCINELLI, P. Pesticides in drinking water: a risk assessment approach and contribution to the Brazilian legislation updating process. **Eng Sanit Ambient**, vol. 14, pág. 69-78, 2009.

OENNING, A., MORÉS, L., DIAS, A., et al. A new configuration for bar adsorptive microextraction (BAμE) for the quantification of biomarkers (hexanal and heptanal) in human urine by HPLC providing an alternative for early lung cancer diagnosis. **Analytica Chimica Acta**, vol. 965, 10.1016, 2017.

PINTOR, A., FERREIRA, C., PEREIRA, J. C., et al. Utilização de pó e grânulos de cortiça para adsorção de poluentes: uma revisão. **Water Research**, vol. 46, ed. 10, 2012.

PLOTKA-WASYLKA, J., SZCZEPANSKA, N., DE LA GUARDIA, M. et al. Miniaturized solid-phase extraction techniques. **Trends in Analytical Chemistry**, vol. 73, pág. 19-38, 2015.

SANTOS, A. **Desenvolvimento de dispositivo verde para: barras de cortiça reciclada como fase extratora para determinação de parabenos em amostras de**

água de rio. 2021. Bacharelado em Química - Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Catarina, SC.

SERRA, L., MENDES, M., SOARES, M., et al. Revolução Verde: reflexões acerca da questão dos agrotóxicos. **Revista Científica do Centro de Estudos em Desenvolvimento Sustentável da UNDB**, vol. 1, 2016.

SOUTO, F., CALADO, V., & JR, N. P. Fibras de carbono a partir de lignina: uma revisão da literatura. **Matéria (Rio J.)**, 10.1590, 2015.

SPANNE, A. **Green Revolution: History, Technologies, and Impact**. Treehugger, Sustainability for all, 2021.

STÜKER, M. **Determinação de resíduos de agrotóxicos em água empregando microextração líquido-líquido dispersiva (DLLME) e cromatografia líquida de alta eficiência com detecção por arranjo de diodos (HPLC-DAD)**. 2017. Bacharelado em Química – Universidade Federal de Santa Maria.

TURAZZI, F., MORÉS, L., CARASEK, E. et al. A rapid and environmentally friendly analytical method based on conductive polyme as extraction phase for disposable pipette extraction for the determination of hormones and polycyclic aromatic hydrocarbons in river water samples using high-performance liquid chromatography/diode array detection. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, vol. 7, 103156, 2019.

TUZIMSKI, T. Determination of pesticides in water samples from the Wieprz-Krzna Canal in the Leczynsko-Wlodawskie Lake district os Southeastern Poland by high-performance column liquid chromatography with diode array detection. **Journal of AOAC International**, vol. 91, 2008.

VAGHETTI, J. C. P. **Utilização de Biossorventes para Remediação de Efluentes Aquosos Contaminados com Íons Metálicos**. 2009. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, RS.

VIEIRA, C. **Novas configurações para extração sortiva em disco rotativo (RDSE) utilizando cortiça como fase extratora**. 2019. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal de Santa Catarina.

ZHOU, Q., XIAO, J., WANG, W., et al. D Determination of atrazine and simazine in environmental water samples using multiwalled carbon nanotubes as the adsorbents for preconcentration prior to high performance liquid chromatography with diode array detector. **Talanta**, 10.1016, vol. 68, 2006.