



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

Rejane Antunes Pimentel

**Determinação de filtros solares orgânicos em amostras de águas superficiais
da Lagoa do Peri (Florianópolis/SC) via extração em ponteira dispersiva (DPX)
e análise por HPLC-DAD**

Florianópolis
2026

Rejane Antunes Pimentel

Determinação de filtros solares orgânicos em amostras de águas superficiais da Lagoa do Peri (Florianópolis/SC) via extração em ponteira dispersiva (DPX) e análise por HPLC-DAD

Trabalho de Conclusão de Curso submetido ao curso de Química Bacharelado do Centro de Ciências Físicas e Matemáticas da Universidade Federal de Santa Catarina como requisito para a obtenção do título de Bacharel em Química.

Orientador: Prof. Dr. Gustavo Amadeu Micke
Coorientadora: Dra. Camila Pesenato Magrin

Florianópolis
2026

Pimentel, Rejane Antunes

Determinação de filtros solares orgânicos em amostras de águas superficiais da Lagoa do Peri (Florianópolis/SC) via extração em ponteira dispersiva e análise por HPLC-DAD Rejane Antunes Pimentel ; orientador, Gustavo Amadeu Micke, coorientadora, Camila Pesenato Magrin, 2026.

64 p.

Trabalho de Conclusão de Curso (graduação) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro de Ciências Físicas e Matemáticas, Graduação em Química - Bacharelado, Florianópolis, 2026.

Inclui referências.

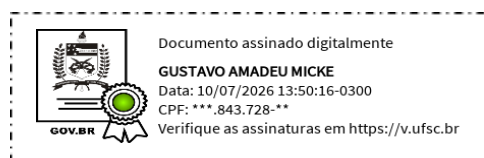
1. Química - Bacharelado. 2. Preparo de amostras. 3. Filtros UV orgânicos. 4. Contaminantes emergentes. I. Micke, Gustavo Amadeu. II. Magrin, Camila Pesenato. III. Universidade Federal de Santa Catarina. Graduação em Química - Bacharelado. IV. Título.

Rejane Antunes Pimentel

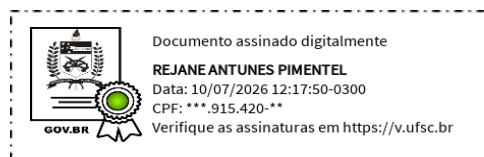
Determinação de filtros solares orgânicos em amostras de águas superficiais da lagoa do Peri (Florianópolis/SC) via extração em ponteira dispersiva (DPX) e análise por HPLC-DAD

Este Trabalho de Conclusão de Curso foi julgado adequado para obtenção do título de Bacharel em Química e aprovado em sua forma final pelo Curso de Graduação em Química.

Florianópolis, 02 de julho de 2026.



Prof. Gustavo Amadeu Micke, Dr.
Orientador



Rejane Antunes Pimentel
Aluna

Florianópolis, 2026.

Dedico esse trabalho a todas as sementes que um dia duvidaram que floresceriam, mas que resistiram ao tempo, criaram raízes e encontraram força para seguir em frente.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, por me conceder força, serenidade e persistência nos dias difíceis. Sua presença me guiou em cada passo dessa trajetória, me amparando e renovando minha fé ao longo do caminho.

A mim mesma, por ter escolhido continuar, mesmo quando foi difícil, e por ter chegado até aqui.

Aos meus pais, Marcia e João, pelo amor incondicional e por serem minha base em todos os momentos da vida, agradeço pelo apoio mesmo distantes, por acreditarem em mim e por tornarem possível a realização desse sonho.

Ao meu companheiro José, por caminhar ao meu lado durante essa jornada, por me ouvir nos momentos mais difíceis, me acolher, cuidar e me incentivar quando eu mais precisei. Por dividir as dores e as alegrias desse processo e por nunca me deixar desistir. Minha admiração e gratidão por você são imensas.

Ao meu cachorro Chico, que partiu esse ano, mas que deixou sua marca em cada memória e em cada momento compartilhado. Em 15 anos ao meu lado, me ensinou diariamente o significado de lealdade, de companheirismo e de amor genuíno. Sua presença durante quase metade da minha vida foi um dos maiores presentes que Deus me concedeu. Obrigada por cada olhar, cada lambida e pelo privilégio de ter compartilhado a vida com você. Te levarei para sempre no meu coração.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Gustavo Amadeu Mücke, pelos ensinamentos, pela confiança e por ter aberto as portas do laboratório para mim. Sou muito grata pela orientação e por todo o conhecimento compartilhado ao longo do caminho.

À minha coorientadora, Dra. Camila Pesenato Magrin, pela dedicação, paciência e disponibilidade durante o desenvolvimento deste trabalho. Agradeço por ter me introduzido à técnica de DPX e por compartilhar as pontes comigo, pelas correções cuidadosas, pelas dúvidas esclarecidas e por toda a ajuda ao longo desse processo.

À Maressa, pela generosidade e pela ajuda essencial durante a etapa de escrita do TCC 1. Agradeço pela forma acolhedora com que me recebeu no laboratório, por todo apoio e dedicação nas correções do trabalho.

Ao João e ao Vinícius, pelo conhecimento compartilhado e por sempre estarem dispostos a esclarecer minhas dúvidas.

À minha colega e amiga Maira, pela parceria ao longo desses anos, por dividir momentos de alegria, mas também as dificuldades da vida acadêmica. Entre muitas

apresentações de slides, relatórios longos e muitas risadas, sou imensamente grata por tornar esse caminho mais leve, acolhedor e menos solitário.

Ao Laboratório de Ecologia de Águas Continentais (Limnos - UFSC), em especial à Águeda, pela disponibilização das amostras.

Ao Laboratório de Eletroforese Capilar e Cromatografia (LabECC) e à Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), pela estrutura e pelo ambiente de aprendizado que tornaram este trabalho possível.

Aos professores que, ao longo dos anos, compartilharam o conhecimento necessário para a minha formação e pela dedicação ao ensino. Em especial à professora Dra. Cristiane Luisa Jost e ao professor Dr. Eduardo Sidinei Chaves por aceitarem compor a banca avaliadora e por disponibilizarem seu tempo para contribuir com este trabalho. Meu sincero agradecimento.

Ninguém constrói nada verdadeiramente sozinho, e cada uma dessas pessoas faz parte desta conquista. Sou profundamente grata a todos.

RESUMO

Filtros UV orgânicos têm sido detectados com frequência crescente em corpos hídricos de uso recreativo, onde são introduzidos principalmente pelo contato da pele humana com a água durante o banho. Esses compostos são classificados como contaminantes emergentes e têm sido associados a efeitos de disrupção endócrina, ecotoxicidade para organismos aquáticos e potencial de bioacumulação na biota, motivando preocupação quanto aos riscos ambientais e à saúde humana. Neste contexto, o presente trabalho, empregou uma técnica de preparo de amostras baseado na extração em ponteira dispersiva (DPX), combinado com cromatografia líquida de alta eficiência com detecção por arranjo de diodos (HPLC-DAD), para a determinação de onze filtros UV orgânicos: avobenzona, dietilamino hidroxibenzoil hexil benzoato, dioxibenzona, ensulizol, homosalato, octinoxato, octisalato, octocrileno, oxibenzona, padimato e sulisobenzona em amostras de água doce, com base em metodologia previamente reportada na literatura. A separação dos analitos por HPLC-DAD foi realizada em 20 minutos, com monitoramento nos comprimentos de onda 288, 310 e 360 nm, utilizando gradiente composto por 0,1% de ácido fórmico em água e metanol. O polímero estireno-divinilbenzeno foi utilizado na DPX como fase extratora, em procedimento de três ciclos de extração de 25 segundos e três ciclos de dessorção de 10 segundos em acetonitrila. Avaliou-se a influência do efeito *salting-out* na eficiência de extração, não sendo observada diferença estatisticamente significativa entre as concentrações de NaCl testadas, de modo que se adotou a condição sem adição de sal. Os parâmetros de desempenho analítico como linearidade, limites de detecção (LOD) e quantificação (LOQ), e precisão intra e interdia apresentaram resultados satisfatórios para os onze analitos, com coeficientes de determinação superiores a 0,99 e coeficientes de variação dentro do critério de aceitação adotado. O método foi aplicado em amostras coletadas em três pontos da Lagoa do Peri, Florianópolis, Brasil, durante o verão (fevereiro) e inverno (julho) de 2025. No verão, foram quantificados avobenzona, dioxibenzona, octinoxato, octocrileno e oxibenzona, enquanto no inverno apenas a avobenzona foi quantificada, sendo os demais analitos não detectados ou em concentrações abaixo do limite de quantificação. Os resultados evidenciam a presença de filtros UV orgânicos em um corpo hídrico de uso recreativo e manancial de abastecimento, reforçando a relevância do monitoramento contínuo desses contaminantes em ambientes de água doce.

Palavras-chave: Filtros UV orgânicos. Preparo de amostras. Contaminantes emergentes.

ABSTRACT

Organic UV filters have been detected with increasing frequency in recreational water bodies, where they are introduced mainly through direct skin contact with water during bathing. These compounds are classified as emerging contaminants and have been associated with endocrine disruption effects, ecotoxicity to aquatic organisms, and potential for bioaccumulation in biota, raising concern regarding environmental and human health risks. In this context, the present work employed a sample preparation method based on dispersive pipette extraction (DPX), combined with high-performance liquid chromatography with diode array detection (HPLC-DAD), for the determination of eleven organic UV filters: avobenzene, diethylamino hydroxybenzoyl hexyl benzoate, dioxybenzone, ensulizole, homosalate, octinoxate, octisalate, octocrylene, oxybenzone, padimate O, and sulisobenzene in freshwater samples, based on a methodology previously reported in the literature. Chromatographic separation was achieved in 20 minutes, with detection at 288, 310, and 360 nm, using a gradient of 0.1% formic acid in water and methanol. The styrene-divinylbenzene polymer was used as the DPX extracting phase, in a procedure of three extraction cycles of 25 seconds and three desorption cycles of 10 seconds in acetonitrile. The influence of the salting-out effect on extraction efficiency was evaluated, and no statistically significant difference was observed among the NaCl concentrations tested, leading to the adoption of the condition without salt addition. Analytical performance parameters, including linearity, limits of detection (LOD) and quantification (LOQ), and intra- and inter-day precision, showed satisfactory results for all eleven analytes, with coefficients of determination above 0.99 and coefficients of variation within the established acceptance criteria. The method was applied to samples collected at three points of Lagoa do Peri, Florianópolis, Brazil, during summer (february) and winter (july) of 2025. In summer, avobenzene, dioxybenzone, octinoxate, octocrylene, and oxybenzone were quantified, while in winter only avobenzene was detected, with the remaining analytes either not detected or present at concentrations below the limit of quantification. The results demonstrate the presence of organic UV filters in a water body used for recreation and public water supply, highlighting the importance of continuous monitoring of these contaminants in freshwater systems.

Keywords: Organic UV filters. Sample preparation. Emerging contaminants.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Representação esquemática do procedimento utilizando DPX.....	25
Figura 2 - Pontos da coleta de água realizados na Lagoa do Peri (Florianópolis/SC).....	31
Figura 3 - Estrutura química da fase extratora RP (polímero estireno divinilbenzeno).....	34
Figura 4 - Esquema do procedimento DPX para análise de filtros solares orgânicos em amostras de água.....	34
Figura 5 - Efeito da adição de NaCl sobre a extração das moléculas fotoprotetoras por DPX, expresso como média geométrica das áreas cromatográficas.....	37
Figura 6 - Cromatogramas dos analitos obtidos na etapa de construção da curva de calibração.....	40
Figura 7 - Curvas de calibração para o método DPX-HPLC-DAD.....	42

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Moléculas fotoprotetoras classificadas na Categoria III pela FDA.....	19
Tabela 2 - Moléculas orgânicas fotoprotetoras avaliadas neste trabalho, estrutura química, Nome INCI, faixas de absorção na região ultravioleta e LogP.....	30
Tabela 3 - Faixa linear de trabalho, tempo de retenção (t_R), equação linear e coeficiente de determinação (R^2) para os analitos no método DPX-HPLC-DAD.....	41
Tabela 4 - Limites de detecção (LOD) e quantificação (LOQ) obtidos para cada analito.....	43
Tabela 5 - Precisão intradia e interdia do método DPX-HPLC-DAD, expressa em termos de área e tempo de retenção (t_R) dos analitos.....	44
Tabela 6 - Concentrações em mg L ⁻¹ encontradas nas amostras analisadas.....	45

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ACN	Acetonitrila
ANOVA	Análise de variância
ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
AOAC	Associação Oficial de Químicos Analíticos, do inglês <i>Association of Official Analytical Chemists</i>
AVO	Avobenzona
CV	Coeficiente de Variação
CNX	Cinoxato
C ₁₈	Cadeias de 18 carbonos (octadecilsilano)
DAD	Detector de Arranjo de Diodos, do inglês <i>Diode Array Detector</i>
DHNB	Dietilamino hidroxibenzoil hexil benzoato
DLLME	Microextração Dispersiva Líquido-Líquido, do inglês <i>Dispersive Liquid-Liquid Microextraction</i>
DPX	Extração em ponteira dispersiva, do inglês <i>Dispersive Pipette Extraction</i>
DVB	Divinilbenzeno
DXB	Dioxibenzona
ETA	Estação de Tratamento de Água
ESZ	Ensulizol
FDA	Agência Americana de Administração de Alimentos e Medicamentos, do inglês <i>Food and Drug Administration</i>
GC	Química Verde, do inglês <i>Green Chemistry</i>
GC-MS	Cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas, do inglês <i>Gas Chromatography-Mass Spectrometry</i>
gl	Graus de liberdade
GRASE	Geralmente reconhecido como seguro e eficaz, do inglês <i>Generally Recognized as Safe and Effective</i>
H ₂ O	Água Ultrapura obtida de Sistema Milli-Q® com resistividade de 18,2 MΩ·cm a 25 °C

HCOOH	Ácido fórmico
HMS	Homosalato
HOMO	Orbital molecular ocupado de maior energia, do inglês <i>Highest Occupied Molecular Orbital</i>
HPLC	Cromatografia líquida de alta eficiência, do inglês <i>High Performance Liquid Chromatography</i>
INCI	Nomenclatura Internacional de Ingredientes Cosméticos, do inglês <i>International Nomenclature of Cosmetic Ingredients</i>
LC-MS	Espectrometria de massas acoplada à cromatografia líquida, do inglês <i>Liquid Chromatography-Mass Spectrometry</i>
LLE	Extração líquido-líquido, do inglês <i>Liquid-Liquid Extraction</i>
LOD	Limite de Detecção
LogP	Logaritmo do coeficiente de partição octanol/água
LOQ	Limite de Quantificação
LUMO	Orbital molecular desocupado de menor energia, do inglês <i>Lowest Unoccupied Molecular Orbital</i>
MeOH	Metanol
NaCl	Cloreto de Sódio
OCN	Octinoxato
OCR	Octocrileno
OCS	Octisalato
OMS	Organização Mundial da Saúde
OXY	Oxibenzona
PDO	Padimato
QuEChERS	Método de preparo de amostra baseado na extração em fase sólida dispersiva, significa: rápido, fácil, barato, eficaz, robusto e seguro, do inglês <i>Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged and Safe</i>
R ²	Coeficiente de determinação
RDC	Resolução de Diretoria Colegiada
SALLE	Extração Líquido-Líquido Assistida por <i>Salting-Out</i> , do inglês <i>Salting-Out Assisted Liquid-Liquid Extraction</i>

SLE	Extração sólido-líquido, do inglês <i>Solid-Liquid Extraction</i>
SLS	Sulisobenzona
SPE	Extração em Fase Sólida, do inglês <i>Solid Phase Extraction</i>
TiO ₂	Dióxido de Titânio
t _R	Tempo de retenção
UC	Unidade de Conservação
UHPLC-MS /MS	Cromatografia líquida de ultra alta eficiência acoplada à espectrometria de massas em tandem, do inglês, <i>Ultra High Performance Liquid Chromatography coupled to Tandem Mass Spectrometry</i>
UV	Ultravioleta, do inglês <i>Ultraviolet</i>
UVA	Região do Ultravioleta A, (320-400 nm)
UVB	Região do Ultravioleta B, (290-320 nm)
UVC	Região do Ultravioleta C, (100-290 nm)
WAX	Troca Aniônica Fraca, do inglês <i>Weak Anion Exchange</i>
ZnO	Óxido de zinco
λ	<i>Lambda</i> - comprimento de onda
4-MBC	cânfora 4-metilbenzilideno

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	16
2 REVISÃO DA LITERATURA.....	17
2.1 Lagoa do Peri.....	17
2.2 Protetores solares.....	18
2.3 Contaminantes emergentes.....	20
2.4 Métodos cromatográficos para determinação de filtros solares orgânicos em amostras ambientais.....	22
2.5 Preparo de amostras e DPX.....	23
2.6 Efeito <i>Salting-out</i>	26
3 OBJETIVOS.....	28
3.1 Objetivo geral.....	28
3.2 Objetivos específicos.....	28
4 MATERIAIS E MÉTODOS.....	29
4.1 Área de estudo.....	31
4.2 Coleta de amostras.....	31
4.3 Materiais e reagentes químicos.....	32
4.4 Instrumentação e método cromatográfico.....	33
4.5 Preparo de amostras.....	33
4.6 Análise e tratamento de dados.....	35
4.7 Segurança no laboratório e destinação de resíduos.....	35
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	37
5.1 Avaliação da adição de sal no procedimento de extração.....	37
5.2 Obtenção dos parâmetros de desempenho analítico.....	39
5.3 Determinação de fotoprotetores em amostras de água da Lagoa do Peri.....	45
6 CONCLUSÃO.....	50
7 REFERÊNCIAS.....	51
APÊNDICES.....	57

1 INTRODUÇÃO

Os protetores solares são muito utilizados para prevenir os efeitos nocivos da radiação ultravioleta (UV) na pele, reduzindo riscos associados à exposição solar excessiva, como queimaduras, envelhecimento precoce e câncer de pele. Seu uso é intensificado em regiões litorâneas e durante períodos de maior incidência solar, como o verão. Muitos dos compostos presentes nos protetores solares são liberados, direta ou indiretamente, nos ambientes aquáticos, podendo se acumular e afetar organismos expostos. Devido à ausência de legislação para o monitoramento e controle dessas substâncias em ambientes aquáticos, sua recorrente detecção em corpos hídricos e potencial de bioacumulação, são consideradas contaminantes emergentes. Além disso, apresentam características de desreguladores endócrinos, ou seja, são capazes de causar alterações hormonais em diferentes espécies, incluindo o ser humano. Algumas dessas substâncias estão associadas ainda ao branqueamento e morte de corais, impactando a biodiversidade oceânica.

O município de Florianópolis/SC, localizado em uma ilha com grande atividade turística, possui praias e também corpos d'água doce, como a Lagoa do Peri. Considerado o maior manancial de água potável do município, a lagoa é utilizada tanto para atividades de recreação, como banho e atividades de pesca, quanto para o abastecimento da maioria dos bairros do sul e leste da cidade. Em outubro de 2025, a Lagoa do Peri recebeu pela décima vez o selo de Bandeira Azul, um reconhecimento internacional concedido a locais que garantem qualidade da água, conservação ambiental e infraestrutura sustentável. No entanto, em fevereiro do mesmo ano, o local apresentou elevados índices de bactérias *Escherichia coli*, resultando na classificação da água como imprópria para banho e evidenciando a necessidade de monitoramento da qualidade da água.

Considerando seu uso múltiplo e sua relevância, o monitoramento da qualidade da água nesse ambiente é fundamental para garantir a biodiversidade e segurança da população. Neste sentido, não há relatos da investigação acerca da presença de substâncias utilizadas como protetor solar nas águas da Lagoa do Peri. Assim, a proposta deste trabalho é a determinação de onze moléculas de protetor solar em amostras de água da lagoa. Para isso, será utilizada a técnica de preparo de amostras baseada na extração em ponteira dispersiva (DPX), seguida pela determinação e quantificação dos analitos por cromatografia líquida de alta eficiência acoplada ao detector de arranjo de diodos (HPLC-DAD).

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Lagoa do Peri

A Lagoa do Peri está localizada na região sul do município de Florianópolis, Santa Catarina, e é considerada a maior lagoa de água doce da ilha. De acordo com o Plano de Manejo da Lagoa do Peri, o corpo hídrico possui área aproximada de 5,2 km² e integra uma Unidade de Conservação (UC) de Proteção Integral, criada com o objetivo de preservar os recursos hídricos, a biodiversidade local e os ecossistemas associados. Sua bacia hidrográfica abrange cerca de 20,1 km² e apresenta vazão média de 433,78 L/s.^{1,2}

Os principais afluentes da lagoa são o Ribeirão Grande e o Rio Cachoeira Grande, formados por pequenas nascentes diretamente relacionadas à precipitação pluviométrica.⁴⁹ O Rio Sangradouro constitui a principal conexão entre a Lagoa do Peri e o mar, conduzindo suas águas até a região costeira, enquanto os cursos hídricos localizados na vertente oeste drenam em direção à Baía Sul.³

Além de sua relevância ecológica, a Lagoa do Peri é um recurso hídrico estratégico para Florianópolis, sendo responsável pelo abastecimento de água de mais de 100 mil habitantes do leste e sul da ilha e utilizada para atividades recreativas. Suas águas e arredores abrigam fauna e flora representativas dos ecossistemas costeiros da Mata Atlântica, reforçando a importância de sua conservação.²

Apesar da relevância ambiental da Lagoa do Peri, a urbanização nas localidades do entorno da UC tem contribuído para o comprometimento de corpos hídricos da região, principalmente devido à ausência de saneamento adequado. Dentro da própria UC, há presença de populações residentes na região do Sertão do Ribeirão, onde se localizam as nascentes dos cursos d'água. Além disso, o manancial subterrâneo situado na planície costeira apresenta alta vulnerabilidade à contaminação. De todo modo, o Plano de Manejo estabelece restrições quanto ao lançamento de efluentes líquidos e resíduos sólidos nos corpos hídricos da região. Permitindo apenas o descarte de efluente tratado proveniente da Estação de Tratamento de Água (ETA) localizada nos limites da Unidade.²

Nesse contexto, a intensa utilização da lagoa para recreação, representa uma via direta de introdução de contaminantes emergentes no ambiente aquático. Entre eles, os filtros solares orgânicos, que são liberados na água pelo contato direto com banhistas e possivelmente pela contribuição de efluentes domésticos do entorno. Até

o momento, não há registros na literatura sobre a investigação da presença dessas substâncias nas águas da Lagoa do Peri, o que evidencia uma lacuna relevante no monitoramento ambiental desse manancial.

2.2 Protetores solares

Protetores solares são produtos formulados para aplicação tópica, cuja função principal é proteger a pele contra os efeitos nocivos da radiação ultravioleta (UV).^{4,5} A radiação solar constitui a principal fonte de exposição natural do ser humano à radiação UV, situada na faixa do espectro eletromagnético entre 100 e 400 nm de comprimento de onda. Dentro desse intervalo, a radiação UV é classificada em três tipos distintos: UVC (100 – 290 nm), UVB (290 – 320 nm) e UVA (320 – 400 nm).⁶

Embora a radiação UV desempenhe papéis fisiológicos importantes, como a indução da síntese de vitamina D e a modulação de certas funções imunológicas, ela também está associada a diversos efeitos nocivos à saúde humana. A fração UVC, apesar de extremamente energética e biologicamente ativa, é quase completamente bloqueada pela atmosfera terrestre e, por isso, não representa um risco direto em condições naturais. Já a radiação UVB, parcialmente filtrada na atmosfera, ainda consegue atingir a superfície em pequenas proporções (aproximadamente 5 – 10%) e apresenta energia suficiente para provocar danos fotoquímicos ao DNA, estando relacionada ao surgimento de eritemas, catarata e diversos tipos de câncer de pele.¹⁴ A radiação UVA, por sua vez, representa a maior parte da radiação UV que alcança a superfície terrestre, correspondendo a cerca de 95% da radiação UV incidente. Devido ao seu comprimento de onda maior, ela penetra profundamente nas camadas dérmicas, contribuindo para o bronzeamento cutâneo, mas também para o envelhecimento precoce da pele, alterações celulares e processos carcinogênicos.⁷

Diante dos riscos associados à exposição prolongada e não protegida à radiação UV, organizações internacionais de saúde, como a Organização Mundial da Saúde (OMS), recomendam o uso contínuo de filtros solares como prevenção de doenças relacionadas à exposição solar.^{8,9} Com base nas moléculas presentes nas formulações desses produtos, eles podem ser divididos, de forma geral, em filtros inorgânicos (ou físicos) e filtros orgânicos (ou químicos). Os filtros solares orgânicos são moléculas aromáticas conjugadas com grupos doadores de elétrons, que atuam principalmente por absorção da radiação UV, em faixas específicas de comprimento de onda. Ao absorver a radiação UV, essas moléculas sofrem uma transição

eletrônica, promovendo a excitação de elétrons do orbital molecular ocupado de maior energia π (HOMO do inglês, *Highest Occupied Molecular Orbital*) para o orbital molecular desocupado de menor energia π^* (LUMO, do inglês *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*). No retorno ao estado fundamental, liberam o excesso de energia principalmente sob a forma de calor, ou por processos radiativos como fluorescência ou fosforescência, evitando que essa energia alcance as camadas mais profundas da pele.^{10,11}

Os filtros inorgânicos, por sua vez, apresentam moléculas como o óxido de zinco (ZnO) e o dióxido de titânio (TiO₂). Essas substâncias são partículas inertes, insolúveis em água e quimicamente estáveis, que formam uma camada protetora sobre a pele, atuando predominantemente por meio da reflexão e dispersão da radiação UV.^{10,11,12}

A Agência Americana de Administração de Alimentos e Medicamentos (FDA, do inglês *Food and Drug Administration*) em sua proposta de regulação para fotoprotetores publicada em 2019, classificou os ingredientes em três categorias: I: substâncias geralmente reconhecidas como seguras e eficazes, como os filtros físicos ZnO e TiO₂; II: substâncias que não podem ser comercializadas, como o ácido aminobenzoico e o salicilato de trolamina, pois os riscos associados ao seu uso superam os possíveis benefícios; e III: moléculas com dados insuficientes para avaliar sua segurança, ou seja, que requerem estudos adicionais para uma avaliação definitiva.⁴ As moléculas classificadas na Categoria III estão listadas na Tabela 1.

Tabela 1 - Moléculas fotoprotetoras classificadas na Categoria III pela FDA.

Sigla	FDA Name
AVO	Avobenzona
CNX	Cinoxato
DXB	Dioxibenzona
ESZ	ensulizol
HMS	Homosalato
MRD	Meradimato
OCN	Octinoxato
OCS	Octisalato
OCR	Octocrileno
OXY	Oxibenzona
PDO	Padimato
SLS	Sulisobenzona

Fonte: Elaborado pela autora.

Dentre esses compostos, alguns têm recebido atenção especial da comunidade científica e dos órgãos regulatórios em razão de preocupações relacionadas à absorção cutânea, à fotoestabilidade e aos impactos ambientais. Como por exemplo, a avobenzona que sofre fotoisomerização quando exposta a radiação UV. Enquanto a forma enol é responsável pela desejada absorção na faixa UVA, a forma ceto é mais reativa e suscetível à fotodegradação, podendo levar à formação de radicais livres e à perda significativa da eficiência de absorção.^{4,13} A OXY, por sua vez, é muito utilizada devido à sua elevada capacidade de absorção da radiação UVB e parte da UVA. Entretanto, diversos estudos têm demonstrado preocupações relacionadas à sua segurança toxicológica. A OXY é considerada um dos filtros UV mais frequentemente associados à dermatite de contato alérgica e fotoalérgica, podendo induzir reações cutâneas após exposição à radiação solar. Além disso, a possível absorção cutânea da OXY levanta preocupações relacionadas à toxicidade e à atividade de desregulação endócrina, uma vez que alguns estudos sugerem sua capacidade de interferir em processos hormonais e reprodutivos. Dessa forma, apesar de sua eficácia fotoprotetora, a segurança do uso contínuo da oxibenzona permanece com a necessidade de estudos complementares.⁴

Além disso, estudos recentes têm destacado preocupações sobre o impacto ambiental decorrente da liberação desses compostos em ambientes aquáticos.¹⁴ A principal via direta de entrada de protetores solares nesses ambientes é através de atividades recreativas. De maneira indireta, via eliminação por esgotos sanitários que não passam por tratamento avançados.⁹ A bioacumulação de muitos desses compostos, aliada à falta de regulamentação e atividade tóxica relatada em organismos aquáticos, tem motivado sua classificação como contaminantes emergentes.¹⁵

2.3 Contaminantes emergentes

Contaminantes emergentes são substâncias de origem natural ou sintética, que apesar de estarem presentes no ambiente, ainda não são regularmente monitorados pelas normas ambientais. Nos últimos anos, no entanto, esses compostos têm chamado a atenção da comunidade científica devido aos possíveis efeitos à saúde humana e aos ecossistemas aquáticos.¹⁶ Entre eles estão fármacos, hormônios, cosméticos, pesticidas e diversos produtos de uso pessoal, que são

introduzidos continuamente no ambiente, geralmente em concentrações muito baixas, principalmente por meio de efluentes domésticos e industriais.¹⁷

Embora frequentemente detectados em baixas concentrações, os contaminantes emergentes podem provocar diversos impactos ambientais, como efeitos tóxicos em organismos vivos, a bioacumulação e a dificuldade de serem degradados no ambiente. Esses compostos têm demonstrado causar alterações fisiológicas e comportamentais em organismos aquáticos, afetando a reprodução, o crescimento e a sobrevivência, o que pode comprometer o equilíbrio dos ecossistemas.¹⁸ Além disso, a capacidade de bioacumulação desses contaminantes ao longo da cadeia alimentar aumenta o risco de efeitos tóxicos em organismos de níveis tróficos mais altos, com possíveis consequências à saúde humana.¹⁹

A persistência que muitos desses compostos apresentam aos métodos convencionais de tratamento de água contribui para sua permanência em ambientes aquáticos, tanto superficiais quanto subterrâneos.²⁰ Entre os contaminantes emergentes detectados em estações de tratamento de água, encontra-se a classe dos filtros solares orgânicos.²¹ A presença desses compostos já foi reportada em estações de tratamento de água destinadas ao abastecimento público. Silva *et al.*²² investigaram seis estações de tratamento de água localizadas no estado de São Paulo e detectaram compostos como oxibenzona e octocrileno ao longo do período de monitoramento, com concentrações de oxibenzona semelhantes na água bruta, tratada e clorada, o que evidencia a eficiência limitada dos processos convencionais de tratamento na remoção desse composto. De maneira semelhante, Ramos *et al.*¹⁵ avaliaram diferentes estações de tratamento de esgoto localizadas na Europa, Ásia e América do Norte, observando que compostos como oxibenzona e octocrileno são frequentemente encontrados no efluente tratado, o que reforça a baixa remoção desses compostos pelos tratamentos convencionais. Como consequência, esses compostos podem alcançar rios, lagos e ambientes costeiros, contribuindo para sua dispersão no ambiente aquático.

A ocorrência de filtros solares orgânicos em ambientes de água doce também tem sido relatada. Em estudo conduzido em um lago na Hungria, um dos maiores lagos recreacionais da Europa Central, cinco filtros UV orgânicos foram detectados: AVO, OCR, OCN, iscotrizinol (DBT), e etilhexil triazona (EHT). A determinação foi realizada por extração em fase sólida (SPE, do inglês *Solid Phase Extraction*), seguido de análise por cromatografia líquida de ultra alta eficiência acoplada à espectrometria de massas em tandem (UHPLC-MS/MS, do inglês, *Ultra-High*

Performance Liquid Chromatography coupled to Tandem Mass Spectrometry), em quatro matrizes ambientais: água superficial, sedimento, perifíton (micro-organismos aderidos a superfícies submersas) e biota. Os autores observaram variações espaciais e sazonais nas concentrações desses compostos, associadas principalmente à atividade de recreação.²³

A presença desses compostos no ambiente tem despertado preocupação devido aos seus potenciais efeitos ecotoxicológicos. A oxibenzona, por exemplo, apresenta potencial de bioacumulação em organismos aquáticos e pode atuar como desregulador endócrino. Além disso, efeitos tóxicos deste composto já foram observados em algas, peixes, moluscos e corais, afetando processos fisiológicos e reprodutivos de diferentes espécies.^{24,25,26} Há evidências de que a oxibenzona está diretamente associada ao branqueamento e morte dos corais, o que afeta diretamente a biodiversidade associada a esses ecossistemas. Em função dos potenciais impactos desses compostos sobre os recifes de corais, em 2018, o estado do Hawaii aprovou uma legislação que restringe o uso de protetores solares contendo oxibenzona e octinoxato (OCN).²⁷

Em seres humanos, diversos filtros solares orgânicos têm sido classificados como potenciais disruptores endócrinos, uma vez que podem interferir no metabolismo, na regulação hormonal e em processos relacionados ao desenvolvimento e à reprodução.²⁸ Diante disso, os filtros solares orgânicos constituem uma importante classe de contaminantes emergentes, demandando atenção quanto à avaliação de riscos ambientais e à saúde humana, bem como ao desenvolvimento de estratégias analíticas e tecnologias capazes de monitorar e mitigar sua presença no ambiente.

2.4 Métodos cromatográficos para determinação de filtros solares orgânicos em amostras ambientais

Entre as técnicas relatadas para análise destes compostos, destacam-se a cromatografia líquida acoplada à espectrometria de massas (LC-MS, do inglês *Liquid Chromatography-Mass Spectrometry*), muito empregada na determinação de filtros UV em matrizes ambientais. A técnica oferece boa sensibilidade, com detecções alcançando a faixa de nanogramas por litro ($\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$). Contudo, possui custo de aquisição e manutenção instrumental elevados, maior demanda energética, além de apresentar-se mais sensível a interferentes de matriz, demandando limpeza rigorosa das amostras.²⁹ Também podemos citar a cromatografia gasosa acoplada a

espectroscopia de massas (GC-MS, do inglês *Gas Chromatography-Mass Spectrometry*) que, embora menos comum, é uma técnica seletiva e robusta utilizada para determinar filtros UV. Porém, exige um preparo de amostras mais complexo, devido a necessidade de volatizar os analitos.³⁰

Dessa forma, a análise de filtros solares em amostras ambientais tem como principal técnica a cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC), devido a sua alta resolução, reprodutibilidade e capacidade de separação.²⁹ Dentre as técnicas disponíveis, a HPLC acoplada com detectores de arranjos de diodos (DAD) tem sido empregada na quantificação de filtros UV, em diversas amostras ambientais, em virtude da elevada capacidade de absorção na faixa UV dos compostos alvo, entre 280 e 400 nm. A técnica apresenta boa seletividade e limites de detecção na faixa de microgramas por litro ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$).^{29,31} Um estudo feito por Lima *et al.*³² desenvolveram um método utilizando um dispositivo de membrana semipermeável, para amostragem passiva de filtros solares em águas de piscinas, seguido de análise por HPLC-DAD. O método permitiu a determinação de compostos como oxibenzona, 4-metilbenzilideno cânfora (4-MBC), octinoxato, salicilato de etil-hexila e homometil salicilato, apresentando limites de detecção entre 0,2 e 1,0 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, além de alta seletividade e precisão. Os resultados demonstraram o potencial da técnica para o monitoramento ambiental de filtros solares orgânicos em matrizes aquáticas.

Em resumo, a HPLC-DAD, permanece como a técnica mais acessível e eficaz para a determinação de filtros solares orgânicos em diversas matrizes. Permite selecionar comprimentos de onda específicos para diferentes analitos, otimizando a identificação e quantificação das diferentes moléculas de filtros solares. Além disso, devido ao menor custo, menor demanda energética, dentre outras especificidades, a técnica de HPLC-DAD apresenta vantagens sobre as demais citadas no que diz respeito à sustentabilidade e aos princípios da Química Verde (GC, do inglês *Green Chemistry*).³¹ Contudo, a qualidade dos resultados cromatográficos depende diretamente de uma etapa prévia eficiente de preparo de amostras, fundamental para a pré-concentração dos analitos antes da análise.³³

2.5 Preparo de amostras e DPX

O preparo de amostras é uma etapa importante no desenvolvimento de métodos analíticos, principalmente para detecção de contaminantes em baixas concentrações.³³ Essa etapa permite a pré-concentração dos analitos e a diminuição de interferentes da matriz, tornando a amostra mais adequada para a análise

instrumental. Dessa forma, evita-se que interferentes prejudiquem na identificação e na separação dos analitos desejados. As técnicas clássicas de preparo de amostras, como a extração líquido-líquido (LLE, do inglês *Liquid-Liquid Extraction*), extração em fase sólida (SPE, do inglês *Solid Phase Extraction*) e extração sólido-líquido (SLE, do inglês *Solid-Liquid Extraction*), apesar de muito utilizadas, requerem solventes orgânicos, geralmente tóxicos e de custos elevados, além de gerar quantidade considerável de resíduos.³⁴

Em resposta as limitações citadas, surgiram as técnicas miniaturizadas. Sendo a primeira em 1990, proposta por Janusz Pawliszyn, de microextração em fase sólida (SPME, do inglês *Solid-Phase Microextraction*). O surgimento desta técnica foi importante para o desenvolvimento das posteriores, também miniaturizadas, tendo em vista as vantagens ligadas ao custo, tempo de extração, geração de resíduos e impacto ambiental.^{34,35}

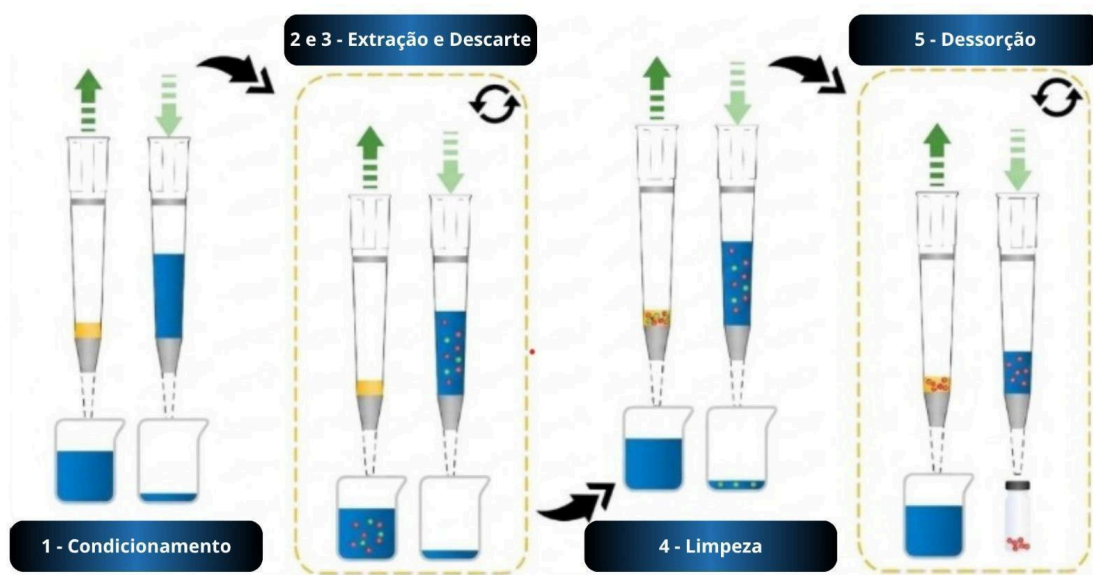
Um exemplo é a Extração em Ponteira Dispersiva (DPX), desenvolvida em 2003 por William Brewer, surgiu como uma modificação da técnica clássica de SPE, com o objetivo de simplificar o preparo de amostras em laboratórios forenses. O dispositivo de DPX consiste em uma ponteira de micropipeta, de 1 ou 5 mL, que contém uma fase extratora posicionada entre dois filtros porosos. Diferentes fases sorventes podem ser utilizadas nesse procedimento, incluindo fases comerciais, como RP (Fase Reversa, do inglês *Reverse Phase*), C₁₈ (octadecilsilano), WAX (Troca Aniônica Fraca, do inglês *Weak Anion Exchange*) e DVB (Divinilbenzeno), bem como outros materiais. O filtro inferior é fixo e tem a função de reter o sorvente, permitindo simultaneamente a passagem de líquidos e ar. Já o filtro superior atua como barreira contra contaminações.³⁶

O princípio da técnica fundamenta-se na mistura dinâmica entre os analitos presentes na amostra e os sítios ativos do sorvente dentro da ponteira. Durante a etapa de dessorção, essas interações são rompidas, permitindo que os analitos de interesse sejam liberados da fase extratora, interagindo com o solvente orgânico.³³ O procedimento de extração por DPX inicia-se com o condicionamento da fase sorvente utilizando um solvente adequado. Em seguida, realiza-se o carregamento da amostra por meio da aspiração sequencial de amostra e ar, promovendo a interação entre os analitos e o material sorvente. Após o carregamento, a amostra é descartada, sendo que o ciclo de aspiração e descarte pode ser repetido mais vezes para melhorar a eficiência de extração. Na sequência ocorre à etapa de limpeza, que consiste na aspiração e descarte de um solvente apropriado para a remoção de

possíveis interferentes. Por fim, realiza-se a dessorção dos analitos pela aspiração do solvente de eluição juntamente com ar, favorecendo sua transferência para a fase líquida. O extrato obtido é então coletado para posterior análise.^{36,37}

As etapas do procedimento utilizando DPX estão ilustradas na Figura 1 abaixo.

Figura 1 - Representação esquemática do procedimento utilizando DPX.



Fonte: Adaptado de Carasek; Morés; Huelsmann, 2022.

Desde o surgimento da técnica, esta tem sido utilizada no preparo de amostras para diversos analitos, principalmente, pesticidas em alimentos, poluentes orgânicos e compostos farmacêuticos.^{38,39,40} Além disso, estudos apontam o potencial da DPX como técnica alinhada aos princípios da Química Verde. Já foi demonstrado que sua aplicação permite a automatização do preparo de amostras, com alta eficiência, redução do tempo de análise e eliminação de etapas adicionais como evaporação e centrifugação.⁴⁰ Além disso, destaca-se pelo fácil manuseio e pelo consumo reduzido de solventes orgânicos.⁴¹ A sustentabilidade da técnica pode ser ampliada com o uso de fases extratoras renováveis e de baixo custo, como bioextratores naturais à base de fibra de coco, casca de banana ou carvão ativado obtido de resíduos vegetais. Esses materiais, além de ambientalmente mais sustentáveis, mantêm desempenho analítico satisfatório, contribuindo para a redução do impacto ambiental no preparo de amostras.⁴²

Diversos parâmetros influenciam a eficiência de extração em métodos DPX e podem ser otimizados de forma univariada ou multivariada, incluindo o tipo de fase

sorvente, o pH, o volume de amostra, o solvente de dessorção, o número de ciclos de extração e dessorção, e a adição de sal à amostra, estratégia conhecida como efeito *salting-out*.³⁶

2.6 Efeito *Salting-out*

Para aumentar a eficiência da extração por DPX de moléculas presentes em água, pode-se recorrer ao efeito *salting-out*, que consiste na adição de um sal em alta concentração para reduzir a solubilidade dos analitos na fase aquosa. Esse efeito ocorre devido ao aumento da força iônica da solução, o que promove a diminuição da interação entre os analitos e as moléculas de água. Como consequência, os analitos tendem a migrar para uma fase orgânica, facilitando sua extração.⁴³

O efeito *salting-out* é também aplicado em diferentes técnicas de preparo de amostras, como o SALLE (Extração Líquido-Líquido Assistida por *Salting-Out*, do inglês *Salting-Out Assisted Liquid-Liquid Extraction*); o QuEChERS, um método de preparo de amostra baseado na extração em fase sólida dispersiva, significa: rápido, fácil, barato, eficaz, robusto e seguro (do inglês *Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged and Safe*); a DLLME (Microextração Dispersiva Líquido-Líquido, do inglês *Dispersive Liquid-Liquid Microextraction*) e a própria DPX. Nesses métodos, a adição de sal visa favorecer a separação de fases e aumentar a eficiência na recuperação dos analitos.⁴⁴

No entanto, o efeito *salting-out* não é sempre benéfico e sua influência depende da natureza dos analitos e da fase extratora utilizada. Turazzi *et al.*⁴⁵ desenvolveram um método DPX com polipirrol como fase extratora para determinação de hormônios e hidrocarbonetos policíclicos aromáticos em amostras de água de rio. A avaliação do efeito *salting-out* ocorreu por meio de um planejamento multivariado, testando concentrações de NaCl entre 0 e 30% m/v. Os resultados indicaram que a adição de NaCl não promoveu melhora significativa na eficiência de extração, de modo que o método foi otimizado sem a adição de sal. Resultado semelhante foi reportado por Garcia *et al.*⁴⁶, que utilizaram a técnica DPX com sílica gel modificada com 8-hidroxiquinolina (8-HQ) e complexada com paládio (II) como fase extratora, para determinação de heterocíclicos aromáticos sulfurados policíclicos em amostras de água de lagoa. Nesse estudo, a influência do sal foi investigada com concentrações de NaCl entre 0 e 25% m/v, sendo observado um efeito negativo da adição de sal sobre a eficiência de extração.

Por outro lado, Morés *et al.*⁴² utilizaram pó de cortiça como fase extratora em DPX, para determinar cinco contaminantes emergentes em amostras de água de lagoa: metilparabeno, etilparabeno, propilparabeno, oxibenzona e cânfora 3-4-metilbenzilideno (4-MBC). Nesse estudo, o efeito *salting-out* foi avaliado com concentrações de NaCl variando de 0 a 30% m/v, sendo observada maior eficiência de extração com a adição de 30% m/v de sal. De maneira semelhante, Corazza *et al.*⁴⁷, investigou a influência da adição de NaCl, também em concentrações entre 0 e 30% m/v, durante o desenvolvimento de um método DPX-WAX para a determinação de doze pesticidas em amostras de água potável. Os resultados mostraram que a adição de 15% m/v de sal proporcionou melhora satisfatória na eficiência de extração para todos os analitos estudados. Esses estudos evidenciam que a necessidade do efeito *salting-out* deve ser avaliada caso a caso, em função da combinação entre a fase extratora, os analitos e a matriz da amostra.

A técnica DPX foi utilizada por Magrin *et al.*⁴⁸ para determinação de filtros solares orgânicos em amostras de água do mar coletadas em oito praias de Florianópolis. Para otimização do preparo das amostras, foram avaliados diferentes parâmetros, incluindo material sorvente, pH, volume da amostra, tempo e número de ciclos de extração, tempo e número de ciclos de dessorção e solvente de dessorção, utilizando delineamentos univariados e multivariados. No entanto, o efeito *salting-out* não foi avaliado pelos autores que consideraram se tratar de uma amostra que já continha sais dissolvidos. As análises foram realizadas em HPLC-DAD. Dos filtros investigados, apenas ensulizol e sulisobenzona não foram detectados em nenhuma das amostras. A avobenzona foi detectada e quantificada em todas as amostras analisadas, enquanto o octinoxato foi detectado e quantificado em seis. A oxibenzona, por sua vez, foi detectada em todas as amostras, sendo quantificada em duas. Os demais compostos, dioxibenzona, DHHB, octocrileno, padimato, octisalato e homosalato foram detectados em menor frequência.

Embora o estudo de Magrin *et al.*⁴⁸ tenha sido realizado com amostras de água do mar, a metodologia proposta é também adaptável à matriz de água doce. Portanto, o presente trabalho busca avaliar a influência do efeito *salting-out* como possível estratégia para favorecer a pré-concentração dos analitos em amostras de água doce. Assim, este estudo propõe a possibilidade de adaptação dessa metodologia para investigar a presença de filtros solares orgânicos na Lagoa do Peri. Os resultados obtidos visam contribuir para a geração de dados locais sobre a ocorrência desses contaminantes emergentes em ecossistemas de água doce.

3 OBJETIVOS

3.1 Objetivo geral

Determinar onze compostos utilizados como filtros solares em amostras de águas superficiais da Lagoa do Peri (Florianópolis/SC), utilizando método de extração em ponteira dispersiva (DPX) e Cromatografia Líquida de Alta Eficiência com Detector de Arranjo de Diodos (HPLC-DAD).

3.2 Objetivos específicos

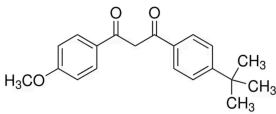
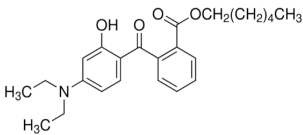
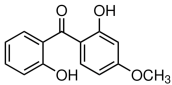
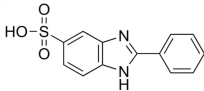
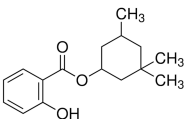
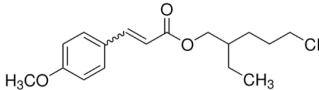
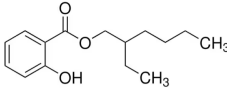
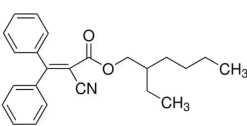
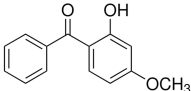
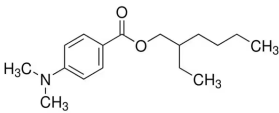
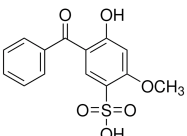
- Avaliar a viabilidade de aplicação do método DPX em amostras de água doce, especialmente quanto ao efeito *salting-out*;
- Determinar os parâmetros analíticos de mérito do método, tais como a linearidade, limites de detecção (LOD), limites de quantificação (LOQ) e precisão.
- Aplicar o método DPX em amostras de água doce coletadas na Lagoa do Peri;
- Realizar a separação dos onze compostos por HPLC-DAD;
- Identificar e quantificar onze compostos utilizados como filtros solares químicos que possivelmente serão encontrados nas amostras analisadas;

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Os analitos selecionados para este trabalho correspondem a filtros solares orgânicos frequentemente utilizados em produtos fotoprotetores. A escolha dessas moléculas considerou seu status regulatório e potenciais impactos associados. A maior parte dos compostos investigados encontra-se classificada pela FDA como Categoria III, indicando a necessidade de informações complementares relacionadas à segurança desses ingredientes em formulações cosméticas.⁴ Adicionalmente, foi incluído o dietilamino hidroxibenzoil hexil benzoato (DHHB), muito utilizado em formulações na Europa, Japão, Austrália e África do Sul.^{49,50} No Brasil, todos os filtros UV avaliados neste estudo são permitidos pela RDC nº 600/2022 da ANVISA (Agência Nacional de Vigilância Sanitária) para aplicação em produtos cosméticos e de higiene pessoal.⁵¹

A Tabela 2 apresenta as moléculas orgânicas utilizadas como fotoprotetores e alvo deste estudo, com sua respectiva estrutura química, Nomenclatura Internacional de Ingredientes Cosméticos (INCI, do inglês *International Nomenclature of Cosmetic Ingredients*), região de absorção UV e LogP (Coeficiente de partição octanol/água).

Tabela 2 - Moléculas orgânicas fotoprotetoras avaliadas neste trabalho, estrutura química, Nome INCI, faixas de absorção na região ultravioleta e LogP.

Molécula	Estrutura Química	Nome INCI	Faixa de Absorção	LogP
Avobenzona		<i>Butyl Methoxydibenzoylmethane</i>	UVA	4,8
DHBB		<i>Diethylamino Hydroxybenzoyl Hexyl Benzoate</i>	UVA	6,5
Dioxibenzona		<i>Dioxybenzone</i>	UVB/UVA	3,3
Ensulizol		<i>Ensulizole</i>	UVB	2,0
Homosalato		<i>Homosalate</i>	UVB/UVA	5,0
Octinoxato		<i>Ethylhexyl Methoxycinnamate</i>	UVB/UVA	5,3
Octisalato		<i>Ethylhexyl Salicylate</i>	UVB/UVA	5,7
Octocrileno		<i>Octocrylene</i>	UVB	7,1
Oxibenzona		<i>Benzophenone-3</i>	UVB/UVA	3,6
Padimato		<i>Ethylhexyl Dimethyl PABA</i>	UVB	5,0
Sulisobenzona		<i>Benzophenone-4</i>	UVB/UVA	2,2

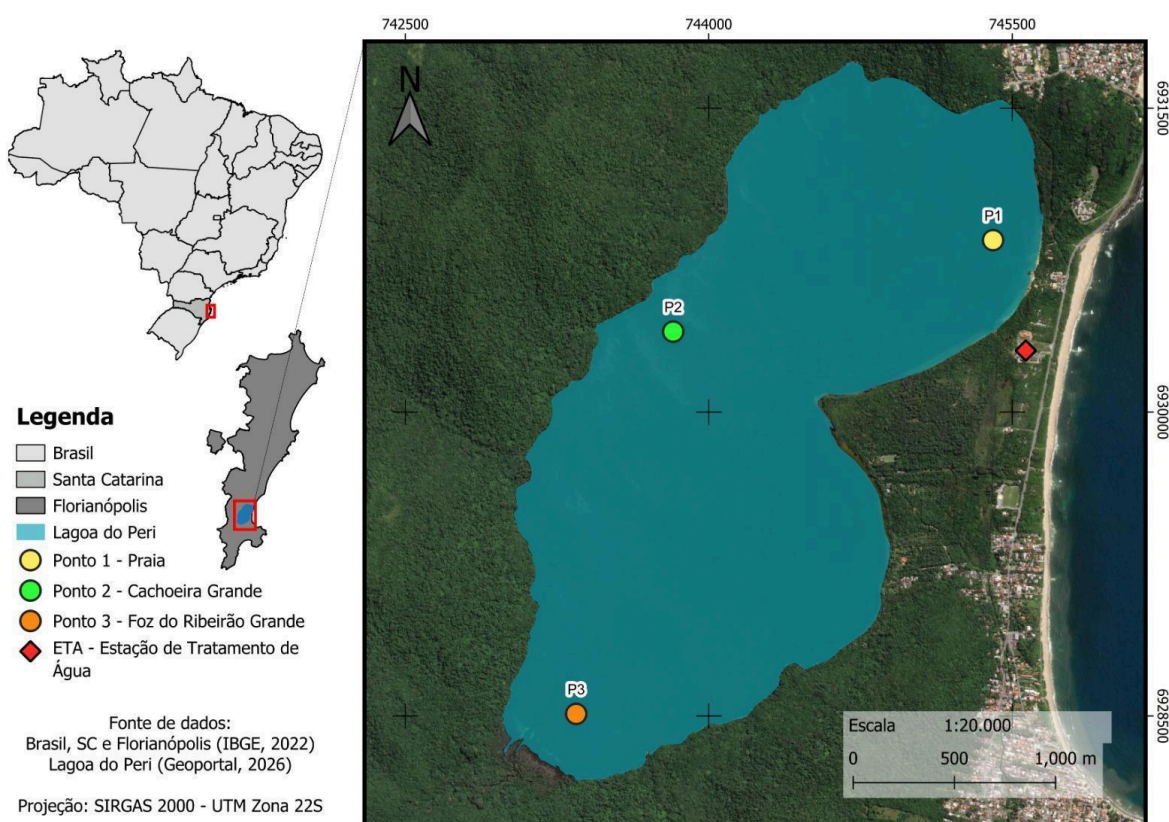
Fonte: Elaborado pela autora.

Como observado na Tabela 2, as moléculas selecionadas abrangem diferentes regiões do espectro UV, refletindo a necessidade de combinação entre filtros para garantir proteção de amplo espectro. Essa exigência é estabelecida por meio da RDC nº 629/2022, da ANVISA.⁵²

4.1 Área de estudo

As amostras de água superficial foram coletadas na Lagoa do Peri, localizada no município de Florianópolis, Santa Catarina. As coletas foram realizadas em três pontos distintos da lagoa: P1, situado na região da praia; P2, localizado próximo a região da Cachoeira Grande, em uma área afastada da presença de banhistas; e P3, localizado próximo a Foz Ribeirão Grande, local em processo de urbanização. A localização aproximada dos pontos de coleta está apresentada na Figura 2.

Figura 2 - Pontos da coleta de água realizados na Lagoa do Peri (Florianópolis/SC).



Fonte: Elaborado pela autora em QGIS.

4.2 Coleta de amostras

As amostras de água foram coletadas com o apoio do Laboratório de Ecologia de Águas Continentais (Limnos - UFSC), seguindo as orientações estabelecidas no Guia Nacional de Coleta e Preservação de Amostras.⁵³ A

amostragem foi conduzida em dois momentos distintos: em fevereiro e julho de 2025, correspondentes ao primeiro e ao segundo semestre do ano, abrangendo três diferentes pontos da lagoa, com o intuito de avaliar a variação temporal e espacial da presença dos contaminantes investigados. As coletas foram realizadas a aproximadamente 30 cm de profundidade da superfície da água em frascos de vidro âmbar de 1L (Pyrex®) com tampa e batoque. No laboratório, passaram por uma etapa inicial de filtração com papel filtro para remoção de partículas em suspensão. Em seguida, foram armazenadas sob refrigeração a 4 °C e protegidas da luz até a análise.

4.3 Materiais e reagentes químicos

Os padrões dos filtros solares avobenzona (AVO), homosalato (HMS), octinoxato (OCN), octisalato (OCS) e ensulizol (ESZ), todos de grau farmacêutico secundário, foram utilizados neste estudo. Além deles, foram empregados padrões analíticos de dioxibenzona (DXB), sulisobenzona (SLS), oxibenzona (OXY) e dietilamino hidroxibenzoil hexil benzoato (DHHB), bem como compostos com grau de pureza superior a 97%, como o octocrileno (OCR) e o padimato (PDO). Os padrões foram adquiridos das empresas Merck (Burlington, EUA) e Sigma-Aldrich (St. Louis, EUA).

Os solventes empregados incluíram acetonitrila (ACN), metanol (MeOH) e dimetilsulfóxido (DMSO), todos com grau analítico ($\geq 98\%$) e fornecidos pela Merck. O ácido fórmico (HCOOH) foi obtido da NEON (São Paulo, Brasil).

As soluções-estoque dos analitos foram preparadas em MeOH sob proteção contra a luz, exceto para o octisalato, dissolvido em DMSO devido à sua baixa solubilidade em álcool. O cloreto de sódio (NaCl) (grau ACS) foi adquirido da Vetec (Rio de Janeiro, RJ, Brasil).

As soluções com a mistura de padrões também foram preparadas em metanol e armazenadas à temperatura de -22°C , protegidas da luz. A pesagem dos padrões foi realizada em balança analítica Shimadzu (modelo AUW220D), e a água utilizada nas análises foi ultra-pura (resistividade de $18,2 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$ a 25°C), obtida por sistema Milli-Q® Tipo 1 (Burlington, EUA).

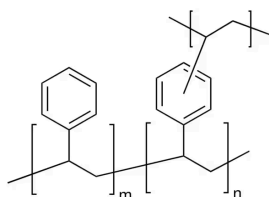
As extrações foram realizadas utilizando ponteiras DPX com capacidade de 1,0 mL, contendo a fase RP (*Reverse Phase*) à base do polímero estireno-divinilbenzeno (20 mg; $75 \mu\text{m}$), adquirida da *DPX Technologies* (Columbia, EUA).

4.4 Instrumentação e método cromatográfico

As análises cromatográficas foram realizadas em um sistema de Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (HPLC) da *Agilent Technologies* (Waldbronn, Germany), modelo 1260 *Infinity*, acoplado a um detector de arranjo de diodos (DAD). A separação dos compostos foi feita em uma coluna Eclipse Plus C₁₈ (100 × 4,6 mm; 3,5 µm de diâmetro de partícula), mantida a 25 °C. A fase móvel foi composta por dois solventes: (A) solução de ácido fórmico a 0,1% em água e (B) metanol (MeOH), utilizando um gradiente que iniciou com 25% de B, elevando-se para 95% entre 0 e 4 minutos. Essa condição foi mantida até o 14º minuto, seguida por uma retomada gradual da condição inicial (25% de B) entre 14 e 16 minutos, permanecendo assim até o final da análise, em 20 minutos. A vazão foi ajustada para 0,5 mL/min, e o volume de injeção foi de 10 µL, por meio de amostrador manual. Os comprimentos de onda utilizados para detecção foram selecionados conforme a máxima absorção de cada filtro solar: 288 nm (sulisobenzona, dioxibenzona e oxibenzona), 310 nm (ensulizol, octocrileno, padimato, octinoxato, octisalato e homosalato) e 360 nm (avobenzona e DHHB).

4.5 Preparo de amostras

O método de preparo das amostras foi baseado no procedimento descrito por Magrin *et al.*⁴⁸, originalmente desenvolvido para amostras de água do mar. Como a água doce não apresenta força iônica elevada naturalmente, a adição de NaCl foi investigada como possível estratégia para favorecer a pré-concentração dos analitos durante a extração por DPX. Foram preparadas soluções de água ultrapura nas concentrações de 0, 7,5 e 15% (m/v) de cloreto de sódio, em triplicata. Em seguida, foram enriquecidas com uma solução contendo a mistura dos padrões analíticos dos filtros solares orgânicos em concentrações entre 2,5 e 17,5 mg L⁻¹. A condição que proporcionou melhor eficiência de extração foi então adotada nas etapas subsequentes do método. O processo de extração foi realizado utilizando ponteiras de pipeta de polipropileno com capacidade de 1 mL contendo a fase extratora RP, constituída pelo polímero estireno divinilbenzeno (Figura 3). A fase extratora de estireno-divinilbenzeno foi escolhida por Magrin *et al.*⁴⁸ por apresentar o melhor desempenho entre as fases testadas. Além disso, é indicada para a extração de compostos apolares e levemente polares com logP superior a 1,8.⁵⁴ Os filtros UV orgânicos investigados neste trabalho enquadram-se nessa faixa, com valores de logP entre 2,0 e 7,1, o que justifica sua compatibilidade com essa fase.⁵⁴

Figura 3 - Estrutura química da fase extratora RP (polímero estireno divinilbenzeno).

Fonte: Sigma Aldrich

Inicialmente, as ponteiras foram condicionadas com 500 μL de metanol, por meio de aspiração e dispensação lentas, repetidas três vezes consecutivas. Para a etapa de extração, as amostras foram divididas em três alíquotas de 800 μL , totalizando 2400 μL por amostra. Cada alíquota foi submetida a três ciclos de aspiração e dispensação com duração de 25 segundos por ciclo. Dessa forma, cada amostra foi submetida a um total de nove ciclos de extração. Para favorecer uma interação eficaz, a amostra é agitada com as partículas do sorvente, no momento da aspiração.

Após a extração, foi realizada a etapa de dessorção dos analitos com 200 μL de acetonitrila, utilizando três ciclos de aspiração e descarte do solvente, com duração de 10 segundos por ciclo. Foi estabelecido o volume mínimo de 200 μL por ser suficiente para recobrir toda a massa da fase extratora, permitindo a dessorção dos analitos. Ao final, o extrato foi transferido para frascos apropriados para posterior análise cromatográfica. O processo de pré-concentração das amostras com DPX é ilustrado na Figura 4.

Figura 4 - Esquema do procedimento DPX para análise de filtros solares orgânicos em amostras de água.

Fonte: Elaborado pela autora em *biorender.com*

No processo, a presença de ar é necessária para favorecer o contato entre a fase extratora e os analitos da matriz. Dessa forma, o volume utilizado nos ciclos de extração e dessorção deve ser compatível com a capacidade da ponteira, evitando seu preenchimento completo.

4.6 Análise e tratamento de dados

O software *Chemstation*[®], versão Rev. B.04.03 foi utilizado para aquisição dos dados cromatográficos. O tratamento estatístico dos dados foi realizado utilizando programas adequados, dentre os quais Microsoft Excel[®].

Para quantificação dos analitos, preparou-se curvas de calibração com cinco pontos, em triplicata, utilizando soluções-padrão com concentrações entre 0,03 e 7,5 mg L⁻¹, submetidas ao procedimento de extração por DPX. Parâmetros de mérito do método como linearidade, limites de detecção (LOD) e quantificação (LOQ) foram determinados de acordo com as diretrizes da *AOAC International*.⁵⁵ A linearidade foi obtida a partir do coeficiente de determinação (R^2), e os LOD e LOQ foram obtidos a partir dos parâmetros das curvas de calibração, sendo $LOD = 3,3 \times (s/S)$ e $LOQ = 10 \times (s/S)$, onde s é o desvio padrão do coeficiente linear e S é o coeficiente angular.

A avaliação da repetibilidade, ou precisão intradia, foi realizada através da injeção de uma mistura das soluções padrão em três concentrações diferentes, com três repetições independentes. Já a precisão interdia foi determinada de forma similar, porém as injeções foram feitas em três dias distintos, utilizando os mesmos três níveis de concentração em triplicata. Para expressar os resultados, calculou-se o coeficiente de variação (CV, %) com base nas áreas e tempos de retenção dos analitos.

Os resultados obtidos para as amostras analisadas foram expressos em mg L⁻¹, calculados a partir das curvas de calibração de cada analito. Os valores foram apresentados como média $\pm$ (SD) de análises realizadas em triplicata ($n = 3$).

4.7 Segurança no laboratório e destinação de resíduos

Para garantir a segurança durante a realização dos experimentos, o laboratório está equipado com capelas de exaustão, luvas, máscaras, óculos de proteção, além de exigir o uso obrigatório de jaleco, calçado fechado e calças compridas. Em relação à geração de resíduos, a técnica DPX contribui para a redução do impacto ambiental, uma vez que as ponteiras utilizadas na extração podem ser reutilizadas, minimizando o descarte de materiais sólidos, e o volume de

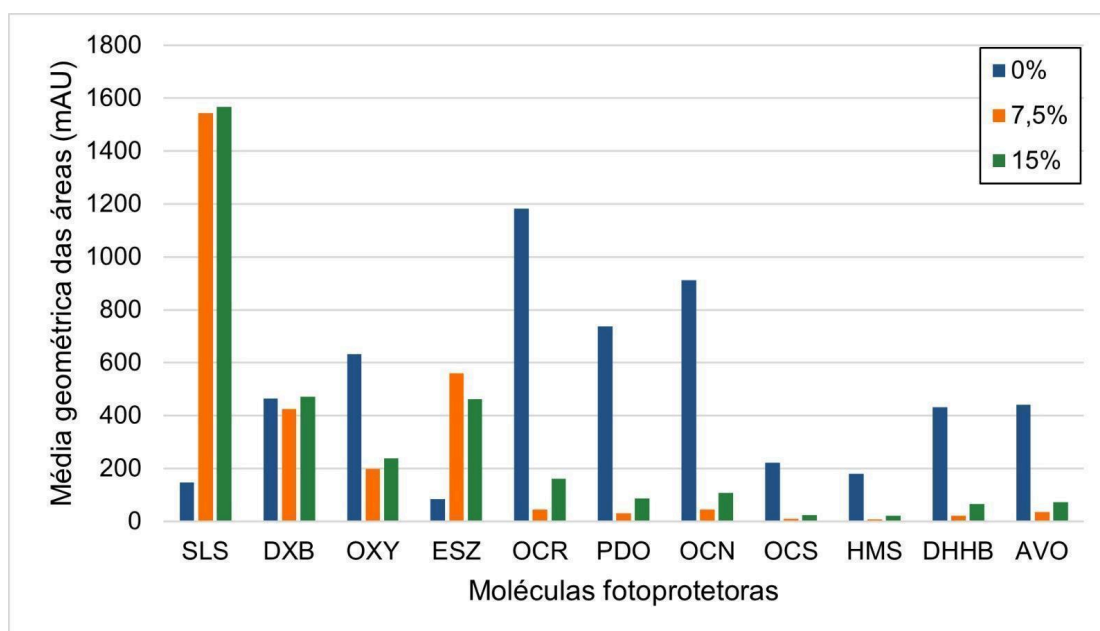
resíduos líquidos gerados é consideravelmente pequeno. Os resíduos restantes, sempre que possível, foram tratados no próprio laboratório. Posteriormente foram devidamente acondicionados e coletados por empresa especializada contratada pela Universidade, responsável pela destinação final adequada em conformidade com as normas ambientais vigentes.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Avaliação da adição de sal no procedimento de extração

Para avaliar o efeito *salting-out*, foram preparadas soluções de água ultrapura com 0, 7,5 e 15% (m/v) de cloreto de sódio, em triplicata, fortificadas com solução contendo a mistura dos padrões das moléculas fotoprotetoras em concentrações entre 2,5 e 17,5 mg L⁻¹. Ao final, foram submetidas ao procedimento de extração por DPX e, em seguida, analisadas por HPLC-DAD. Os resultados obtidos, expressos como média geométrica das áreas cromatográficas para cada condição avaliada, estão apresentados na Figura 5.

Figura 5 - Efeito da adição de NaCl sobre a extração das moléculas fotoprotetoras por DPX, expresso como média geométrica das áreas cromatográficas.



Fonte: Elaborado pela autora.

As concentrações de NaCl avaliadas foram selecionadas com base nas faixas reportadas na literatura para avaliação do efeito *salting-out* em métodos DPX. Vale destacar que a concentração de 7,5% m/v já representa um valor inferior ao comumente utilizado nesses estudos, de modo que, caso houvesse resposta positiva à adição de sal nessa faixa, concentrações intermediárias entre 0 e 7,5% m/v seriam investigadas para otimização. Como os resultados não indicaram benefício significativo com a adição de sal, essa etapa adicional não se mostrou necessária, o que também contribuiu para a minimização da geração de resíduos durante a avaliação.

De maneira geral, a adição de NaCl não promoveu melhora na eficiência de extração para a maioria dos analitos. Pelo contrário, compostos como OCR, PDO, OCN, OCS, HMS, OXY, DHHB e AVO apresentaram redução expressiva das áreas com o aumento da concentração de sal, indicando que a adição de NaCl interferiu negativamente na extração desses compostos pela fase sorvente. Esse comportamento pode estar relacionado à natureza apolar da fase extratora, baseada no polímero estireno-divinilbenzeno, uma vez que esses compostos, por apresentarem elevados valores de logP já são eficientemente retidos pela fase sorvente por meio de interações hidrofóbicas, sem a necessidade de adição de sal. A introdução de altas concentrações de NaCl pode ter perturbado o equilíbrio de partição entre a fase aquosa e a fase sorvente, introduzindo interferências iônicas que competiram entre os íons do sal e os analitos pelos sítios ativos da fase extratora. Por consequência, resultando em menor eficiência de extração.⁴⁶ Além disso, a adição de sal pode estar associada ao aumento da viscosidade da solução, o que restringiu a migração da fase orgânica para a fase extratora.⁵⁶

Os únicos compostos que apresentaram aumento das áreas com a adição de sal foram o ensulizol (ESZ) e a sulisobenzona (SLS), nas concentrações de 7,5 e 15% (m/v). Esse comportamento pode ser explicado pelas características físico-químicas desses analitos: tanto o ESZ quanto o SLS possuem grupo sulfônico em sua estrutura, o que confere um caráter hidrofílico e elevada solubilidade em água. Por serem os compostos mais polares do grupo estudado, apresentam maior afinidade pela fase aquosa e, conseqüentemente, menor tendência de migração para a fase sorvente. A adição de sal, ao aumentar a força iônica da solução, reduz a solubilidade desses compostos na fase aquosa, favorecendo sua transferência para a fase extratora, mais pronunciado justamente para compostos de maior polaridade.⁵⁸

Para a dioxibenzona (DXB), as áreas permaneceram praticamente constantes nas três condições avaliadas, sugerindo que a adição de sal não exerceu influência relevante sobre sua extração. Esse comportamento pode refletir um equilíbrio entre os efeitos favoráveis do *salting-out*, que tendem a aumentar a transferência do analito para a fase extratora, e os efeitos desfavoráveis, associados às interferências iônicas. Esse resultado é coerente com a polaridade intermediária da dioxibenzona, cujo logP é superior (3,3) ao de compostos mais hidrofílicos, como ensulizol (2,0) e sulisobenzona (2,2), mas inferior ao dos demais filtros UV avaliados, que apresentaram redução da resposta analítica na presença de NaCl.^{46,57}

A análise de variância (ANOVA), apresentada no Apêndice A, considerando a média geométrica das áreas dos analitos, indicou que não houve diferença estatisticamente significativa entre as três condições avaliadas, pois $F_{\text{calculado}}$ foi de 0,94 enquanto $F_{\text{crítico}}$ foi de 3,31 e p-valor 0,40. Assim, embora o comportamento observado para ESZ e SLS esteja de acordo com o esperado teoricamente, não foi suficiente para justificar a adição de sal ao método.

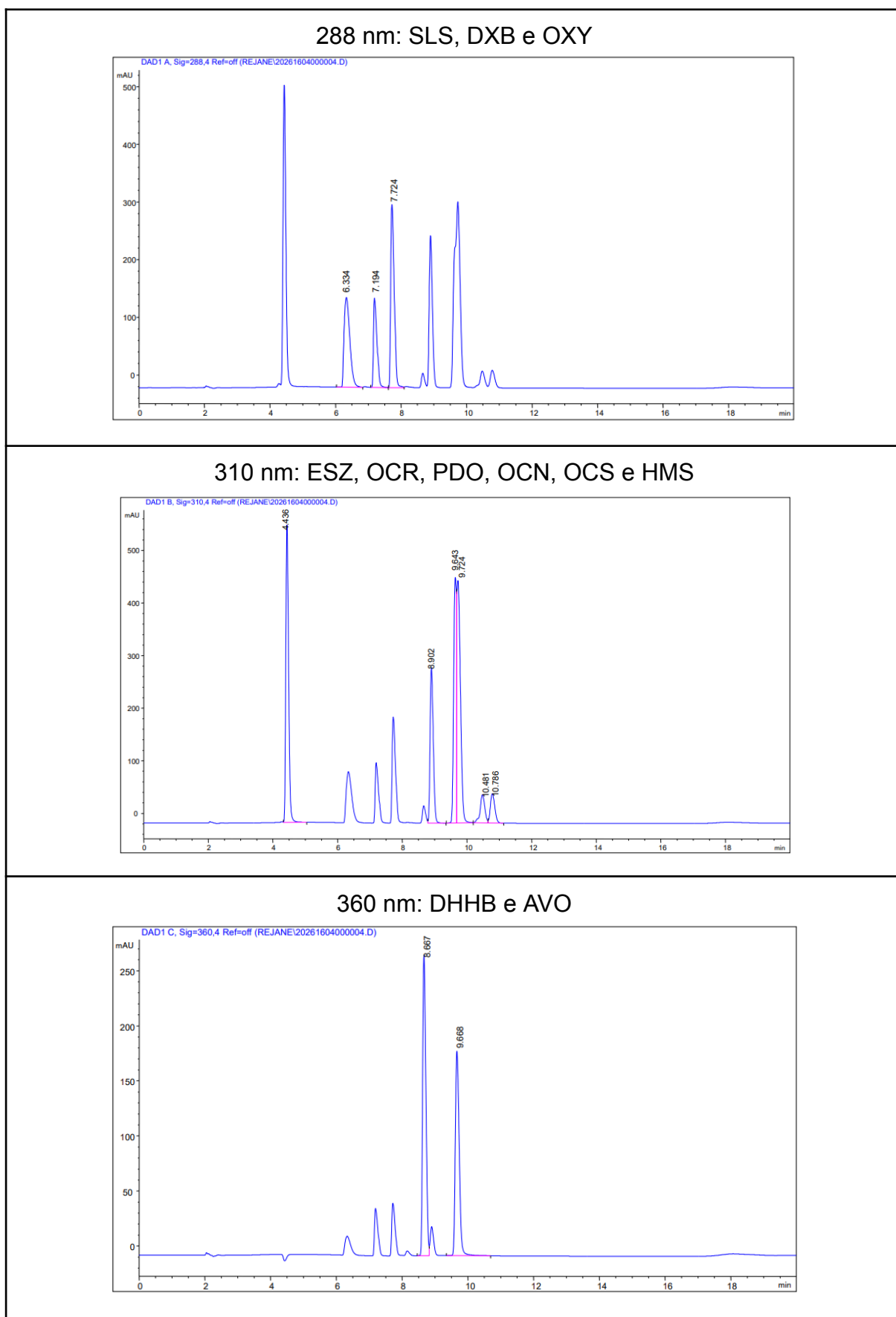
Por outro lado, as ANOVAs individuais por analito, apresentadas no Apêndice B, indicaram diferença estatisticamente significativa para a maioria dos compostos ($F_{\text{calculado}} > F_{\text{crítico}}$), à exceção da dioxibenzona, cujas áreas permaneceram praticamente constantes entre as condições avaliadas. Dessa forma, embora a ANOVA baseada na média geométrica das áreas não tenha indicado diferenças estatisticamente significativas entre as condições avaliadas, as ANOVAs individuais demonstraram que a adição de sal influenciou significativamente a resposta da maioria dos analitos. Entretanto, esse efeito foi predominantemente desfavorável, resultando na redução das áreas cromatográficas para a maior parte dos compostos. Assim, optou-se por realizar as extrações sem adição de sal, condição que proporcionou a melhor resposta analítica global para o conjunto de compostos estudados.

Como a investigação do efeito *salting-out* representou a única alteração proposta em relação ao método de *Magrin et al.*⁴⁸ e os resultados obtidos não justificaram sua incorporação, a metodologia permaneceu inalterada em relação à originalmente descrita pelos autores.

5.2 Obtenção dos parâmetros de desempenho analítico

Uma vez que a metodologia utilizada neste trabalho foi baseada no procedimento descrito por *Magrin et al.*⁴⁸, cujos parâmetros de exatidão e precisão já haviam sido validados, a avaliação do desempenho analítico neste trabalho incluiu a determinação da linearidade, do coeficiente de determinação (R^2), do limite de detecção (LOD), do limite de quantificação (LOQ) e da precisão intradia e interdia, sendo esta última reavaliada como confirmação da reprodutibilidade do método. Um cromatograma representativo obtido nas condições utilizadas está apresentado na Figura 6, ilustrando a separação dos 11 analitos estudados.

Figura 6 - Cromatogramas dos analitos obtidos na etapa de construção da curva de calibração.



Fonte: Elaborado pela autora.

O cromatograma obtido nas condições da metodologia adotada demonstrou a separação satisfatória dos 11 analitos estudados em menos de 20 minutos. A escolha do gradiente de eluição por Magrin *et al.*⁴⁸ foi baseada nos valores de logP dos analitos, estratégia que permitiu resolver coeluições iniciais, especialmente entre ESZ e SLS, compostos de menor logP e, portanto, de menor retenção na coluna de fase reversa. O metanol foi empregado como solvente orgânico por ser economicamente mais acessível e de descarte mais simples em comparação à acetonitrila, e a adição de 0,1% de ácido fórmico à fase aquosa foi mantida por contribuir para a melhora do perfil dos picos cromatográficos. Vale ressaltar que os analitos padimato, octinoxato e avobenzona, mesmo após os esforços de otimização, apresentaram tempos de retenção próximos, resultando em baixa resolução entre esses picos. No entanto, as diferenças espectrais entre esses compostos, evidenciadas pelo detector DAD, permitem sua distinção e quantificação individuais, tornando o método adequado para sua determinação.^{48,58}

As curvas de calibração foram construídas em triplicata, em cinco níveis de concentração e apresentaram boa linearidade na faixa avaliada. Os coeficientes de determinação (R^2) foram superiores a 0,99 para todos os analitos, indicando excelente ajuste ao modelo linear e conformidade com os critérios da AOAC.⁵⁵ Alguns parâmetros obtidos são apresentados na Tabela 3, enquanto os gráficos de regressão linear estão representados na Figura 7.

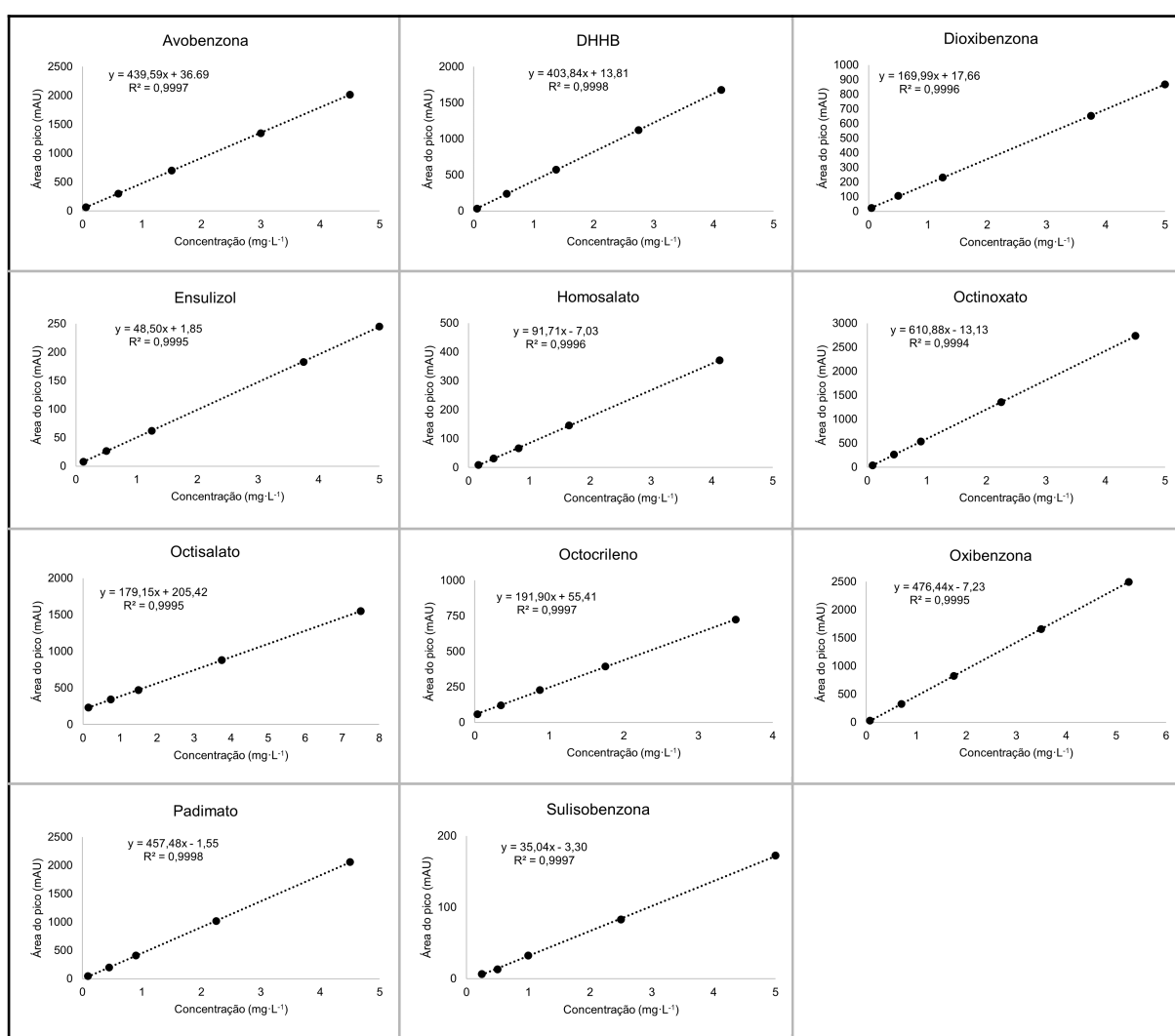
Tabela 3 - Faixa linear de trabalho, tempo de retenção (t_R), equação linear e coeficiente de determinação (R^2) para os analitos no método DPX-HPLC-DAD.

Analito	Faixa de trabalho (mg.L ⁻¹)	t_R (min)	Equação da Reta	R^2
AVO	0,06 - 4,50	9,66	$439,59 x + 36,59$	0,9997
DHNB	0,05 - 4,12	8,66	$403,84 x + 13,81$	0,9998
DXB	0,06 - 5,00	7,19	$169,99 x + 17,66$	0,9996
ESZ	0,10 - 5,00	4,43	$48,50 x + 1,85$	0,9995
HMS	0,12 - 4,12	10,78	$91,71 x - 7,03$	0,9996
OCN	0,07 - 4,50	9,84	$610,88 x - 13,13$	0,9994
OCS	0,10 - 7,50	10,48	$179,15 x + 205,42$	0,9995
OCR	0,06 - 3,50	8,90	$191,90 x + 55,41$	0,9997
OXY	0,06 - 5,25	7,72	$476,44 x - 7,23$	0,9995
PDO	0,09 - 4,50	9,74	$457,48 x - 1,55$	0,9998
SLS	0,10 - 5,00	6,33	$35,04 x - 3,30$	0,9997

Fonte: Elaborado pela autora.

Cabe destacar que os tempos de retenção obtidos apresentaram variações em relação aos obtidos por Magrin *et al.*⁴⁸ Essas diferenças são comuns em métodos cromatográficos com eluição em gradiente e podem ser atribuídas a variações no volume de atraso do gradiente (*dwel volume*) e às particularidades dos sistemas cromatográficos utilizados, uma vez que as análises foram realizadas em equipamentos distintos. A identidade de cada analito foi confirmada pelos seus respectivos espectros de absorção UV obtidos pelo detector DAD e pela ordem de eluição que permaneceu inalterada, garantindo a correta atribuição dos picos cromatográficos.⁵⁹

Figura 7 - Curvas de calibração para o método DPX-HPLC-DAD.



Fonte: Elaborado pela autora.

Os valores de LOD e LOQ obtidos para os analitos estudados, a partir dos parâmetros da curva, estão apresentados na Tabela 4.

Tabela 4 - Limites de detecção (LOD) e quantificação (LOQ) obtidos para cada analito.

Analito	LOD (mg·L⁻¹)	LOQ (mg·L⁻¹)
AVO	0,02	0,06
DHHB	0,01	0,03
DXB	0,02	0,06
ESZ	0,03	0,09
HMS	0,04	0,12
OCN	0,01	0,03
OCS	0,03	0,09
OCR	0,02	0,06
OXY	0,02	0,06
PDO	0,03	0,09
SLS	0,03	0,10

Os valores obtidos para esses analitos permaneceram dentro da faixa de trabalho estabelecida pela curva analítica, atendendo aos critérios recomendados pela AOAC.⁵⁵

A precisão do método foi avaliada por meio da determinação intradia e interdia, utilizando uma solução contendo a mistura dos onze analitos em três níveis de concentração: inferior, intermediário e superior. Para cada nível, as análises foram realizadas em triplicata, sendo a precisão intradia obtida a partir de replicatas analisadas em um mesmo dia e a precisão interdia avaliada ao longo de três dias distintos. Como o método utilizado já havia sido validado com os parâmetros de exatidão e precisão, a avaliação de exatidão não foi realizada neste trabalho, contribuindo também para a minimização da geração de resíduos. A avaliação de precisão teve por objetivo confirmar a reprodutibilidade do método, sendo a exatidão considerada válida com base nos resultados previamente estabelecidos por Magrin *et al.*⁴⁸ Os resultados obtidos para a precisão intradia e interdia dos onze analitos, nos três níveis de concentração avaliados, estão apresentados na Tabela 5.

Tabela 5 - Precisão intradia e interdia do método DPX-HPLC-DAD, expressa em termos de área e tempo de retenção (t_R) dos analitos.

Analito	Concentração mg L ⁻¹	Precisão interdia (%)		Precisão intradia (%)	
		Área	t_R	Área	t_R
AVO	0,6	3,8	0,08	4,5	0,1
	1,5	1,0	0,1	2,8	0,06
	3,0	1,8	0,06	3,2	0,09
DHBB	0,6	3,6	0,08	1,9	0,2
	1,4	1,6	0,2	2,4	0,02
	2,7	1,3	0,1	2,6	0,1
DXB	0,5	3,5	0,1	3,2	0,2
	2,5	3,6	0,07	4,5	0,09
	3,7	1,4	0,03	2,9	0,1
ESZ	0,5	2,0	0,1	5,1	0,2
	2,5	4,3	0,1	2,9	0,3
	3,7	5,7	0,04	4,2	0,08
HMS	0,4	5,0	0,2	5,7	0,06
	0,8	6,5	0,09	4,2	0,1
	4,1	6,7	0,1	4,6	0,08
OCN	0,4	6,6	0,4	5,1	0,2
	0,9	5,8	0,05	2,0	0,09
	2,2	4,5	0,01	3,3	0,07
OCS	1,5	6,1	0,1	6,5	0,2
	3,7	4,5	0,1	2,9	0,1
	7,5	4,6	0,09	3,7	0,3
OCR	0,8	5,9	0,2	4,1	0,1
	1,7	2,4	0,07	3,8	0,04
	3,5	3,0	0,1	4,9	0,2
OXY	0,7	4,6	0,3	7,3	0,09
	1,5	3,9	0,04	2,9	0,08
	3,5	1,5	0,09	4,2	0,1
PDO	0,4	4,4	0,2	5,4	0,2
	0,9	5,8	0,1	4,0	0,06
	2,2	4,8	0,07	3,2	0,1
SLS	0,5	6,5	0,2	5,5	0,2
	1,0	2,6	0,03	0,08	0,1
	2,5	4,9	0,08	2,3	0,06

Fonte: Elaborado pela autora.

Os coeficientes de variação obtidos para a precisão intradia variaram de 1,0% a 6,5% para as áreas dos picos e de 0,01% a 0,4% para os tempos de retenção.

Para a precisão interdia, os valores foram de 0,08% a 7,3% para as áreas e de 0,02% a 0,3% para os tempos de retenção, resultados coerentes com os reportados por Magrin *et al.*^{48,55}

Os parâmetros de desempenho analítico obtidos demonstram que o método apresenta linearidade satisfatória, com coeficientes de determinação superiores a 0,99 para todos os analitos, e limites de detecção e quantificação adequados para a determinação dos filtros solares orgânicos investigados. Em conjunto com os resultados de precisão, esses dados confirmam que a metodologia é adequada para a identificação e quantificação desses contaminantes emergentes em amostras de água da Lagoa do Peri.

5.3 Determinação de fotoprotetores em amostras de água da Lagoa do Peri

As amostras coletadas nos três pontos de amostragem, nas campanhas de verão (fevereiro de 2025) e inverno (julho de 2025), foram submetidas ao procedimento de extração por DPX e analisadas por HPLC-DAD. Os resultados obtidos, apresentados na Tabela 6, foram avaliados com o intuito de investigar a variação temporal e espacial da ocorrência dos filtros solares orgânicos na lagoa. Os cromatogramas obtidos para cada amostra encontram-se no Apêndice C.

Tabela 6 - Concentrações em mg L⁻¹ encontradas nas amostras analisadas.

Analitos	Verão			Inverno		
	P1	P2	P3	P1	P2	P3
Avobenzona	0,19 ± 0,08	0,14 ± 0,09	0,14 ± 0,05	0,15 ± 0,10	<LOQ	0,14 ± 0,06
DHNB	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
Dioxibenzona	0,40 ± 0,10	<LOQ	0,28 ± 0,12	<LOQ	<LOD	<LOQ
Ensulizol	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
Homosalato	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
Octinoxato	0,14 ± 0,06	<LOD	0,10 ± 0,05	<LOD	<LOD	<LOD
Octisalato	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
Octocrileno	0,32 ± 0,11	<LOQ	<LOQ	<LOD	<LOD	<LOD
Oxibenzona	0,37 ± 0,09	0,19 ± 0,10	0,20 ± 0,11	<LOD	<LOD	<LOD
Padimato	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
Sulisobenzona	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD

Fonte: Elaborado pela autora.

Os filtros UV orgânicos foram quantificados predominantemente nas amostras coletadas em fevereiro de 2025 (verão), com redução acentuada da ocorrência dos

analitos nas amostras de julho de 2025 (inverno), em que apenas a avobenzona foi quantificada e a dioxibenzona detectada no ponto 1 (P1) e no ponto 3 (P3). Esse padrão sazonal é consistente com o reportado na literatura, que indica concentrações mais elevadas de filtros UV em períodos de verão, associadas ao maior uso recreativo de corpos hídricos e à liberação direta dos compostos da pele humana em contato com a água.^{60,61} A Lagoa do Peri, por ser um corpo d'água de uso recreativo, está sujeita a esse mesmo padrão de contaminação, com o fluxo de banhistas representando a principal via de introdução desses compostos no ambiente aquático. De modo geral, observou-se um gradiente espacial na ocorrência dos filtros UV, com maior número de compostos detectados em P1, seguido por P3 e P2 (ponto 2). Esse comportamento sugere a influência combinada do uso recreativo da lagoa e de potenciais fontes difusas associadas aos afluentes, uma vez que os pontos localizados próximos às entradas dos cursos d'água também apresentaram ocorrência de filtros UV orgânicos.

No verão, o ponto 1 apresentou o maior número de analitos quantificados: avobenzona, dioxibenzona, octinoxato, octocrileno e oxibenzona. Por estar localizado na área com maior fluxo de banhistas, esse ponto concentrou as maiores quantificações, o que é consistente com a liberação direta dos filtros UV da pele humana em contato com a água.^{60,61}

No ponto 2, localizado próximo à Cachoeira Grande em área com menor fluxo de banhistas, foram quantificadas AVO e OXY, e detectadas DXB e OCR, com os demais analitos abaixo do LOD. A ocorrência desses compostos em um ponto com menor influência direta de atividades recreativas sugere que sua presença na lagoa não está restrita à área de banho, podendo estar relacionada à persistência desses filtros UV no ambiente aquático e à sua dispersão no corpo d'água.⁶² Adicionalmente, a proximidade de P2 com a foz da Cachoeira Grande representa uma possível via de introdução desses compostos, uma vez que as águas do afluente podem carrear filtros UV para a lagoa. A menor frequência de quantificações em relação a P1 é, ainda assim, coerente com o menor aporte direto observado nesse ponto.

No ponto 3, situado próximo à foz do Ribeirão Grande, em área em processo de urbanização, foram quantificadas AVO, DXB, OCN, OXY e detectado apenas OCR. A dioxibenzona apresenta meia-vida estimada em aproximadamente 140 h em água superficial, indicando maior persistência ambiental em comparação com compostos de degradação mais rápida o que pode favorecer sua ocorrência em diferentes regiões da lagoa e contribuir para sua detecção em pontos afastados da

área de banho.⁶³ A detecção e quantificação do octinoxato em P3 pode estar associada ao processo de urbanização em curso na região, uma vez que esse composto tem sido reportado em concentrações elevadas em áreas próximas a pontos de descarga de efluentes domésticos.⁶⁴

Dentre os compostos investigados, a oxibenzona destacou-se por ter sido quantificada nos três pontos de amostragem durante o verão. Essa elevada frequência de ocorrência é consistente com a literatura, que a descreve como um filtro UV muito utilizado em formulações de protetores solares e frequentemente detectados em ambientes aquáticos.⁶⁵ Da mesma forma, avobenzona, octocrileno e octinoxato também figuram entre os filtros UV orgânicos muito reportados em águas superficiais de diferentes regiões do mundo, reforçando a consistência dos resultados obtidos com o padrão de ocorrência descrito na literatura.^{64,66}

A avobenzona apresentou comportamento distinto dos demais analitos, sendo o único filtro UV quantificado durante o inverno, em P1 e P3. Além disso, a dioxibenzona foi detectada nesses mesmos pontos durante essa estação. A ocorrência desses compostos fora do período de maior uso recreativo indica que sua presença na Lagoa do Peri não está associada exclusivamente à atividade de banhistas. Embora a avobenzona seja fotoinstável sob exposição à radiação UV, sua detecção no inverno pode estar relacionada à redução dos processos de fotodegradação durante os meses de menor incidência solar, favorecendo sua permanência no ambiente aquático nesse período.^{4,67} A persistência da dioxibenzona pode ainda estar relacionada à sua meia-vida relativamente elevada em águas superficiais.⁶³

A ausência dos demais analitos durante o inverno pode ser atribuída, em primeiro lugar, à redução do aporte direto pelo menor afluxo de banhistas. No caso do octinoxato, essa ausência é adicionalmente coerente com sua classificação como filtro UV facilmente biodegradável, apresentando mais de 60% de degradação por via microbiana em até 28 dias.⁶⁵ Para a oxibenzona e o octocrileno, compostos com taxas de degradação mais lentas, a ausência no inverno sugere que, na ausência de aportes contínuos, suas concentrações diminuíram para níveis inferiores ao limite de detecção do método.⁶² Não se descarta também que, por se tratar de compostos predominantemente apolares a levemente polares, parte dos filtros UV introduzidos no sistema durante o verão tenha sofrido partição para o sedimento e/ou bioacumulação na biota aquática, contribuindo para a redução da concentração na fase aquosa dissolvida.⁶³ De forma complementar, variações na captação de água

da Lagoa do Peri entre as estações também podem influenciar as concentrações observadas. Segundo dados da CASAN (Companhia Catarinense de Águas e Saneamento), a vazão de captação aumenta de aproximadamente 185 L/s no inverno para 200 L/s na temporada de verão, período de maior demanda por abastecimento devido ao aumento populacional sazonal na região.⁶⁸ Essa maior captação de água no verão poderia contribuir para a redução do volume da lagoa e concentrar os contaminantes presentes, enquanto no inverno a menor captação favoreceria maior volume de água e efeito de diluição. Além disso, variações no regime hidrológico da lagoa entre as estações também podem influenciar as concentrações observadas.⁶³

Os demais analitos DHHB, ensulizol, homosalato, octisalato, padimato e sulisobenzona não foram detectados em nenhuma das amostras analisadas, apresentando concentrações inferiores aos limites de detecção do método. Embora esses compostos já tenham sido reportados em ambientes aquáticos de água doce, não foram detectados nas amostras analisadas, o que sugere concentrações inferiores à capacidade de detecção do método empregado.⁶³ Vale destacar que a sulisobenzona e o ensulizol apresentaram os maiores valores de LOD entre os analitos investigados, o que está associado à sua maior polaridade e à menor eficiência de extração pela fase de extratora estireno-divinilbenzeno na ausência de NaCl.⁵⁸ Assim, não se descarta que esses dois compostos estejam presentes nas amostras.

A detecção de filtros UV na Lagoa do Peri é consistente com o que tem sido descrito na literatura quanto a contaminação de corpos d'água recreativos por esses compostos e aos possíveis riscos associados à saúde humana e aos ecossistemas aquáticos.⁶⁹ O padrão sazonal observado é coerente com estudos que indicam variação significativa das concentrações ao longo do ano e intensificação da contaminação com o aumento do turismo.⁷⁰ Além disso, as concentrações observadas na Lagoa do Peri encontram-se na mesma ordem de grandeza de valores recentemente reportados para ambientes recreativos de água doce. Em um estudo realizado no Lago *Balaton*, um dos maiores lagos recreativos da Europa, foram registradas concentrações de filtros UV em torno de 0,153 mg L⁻¹ em águas superficiais durante períodos de intensa atividade recreativa, o que indica que esses compostos podem atingir níveis expressivos em sistemas sujeitos à pressão antrópica.²³

Estes resultados assumem uma relevância adicional ao se considerar a importância desse corpo hídrico. A bacia hidrográfica da Lagoa do Peri é simultaneamente um balneário e um manancial de abastecimento de cerca de 100 mil unidades consumidoras da Ilha de Santa Catarina, sendo o maior corpo de água doce da região. A lagoa está inserida no Monumento Natural Municipal da Lagoa do Peri, uma Unidade de Conservação que tem entre seus objetivos a proteção do manancial hídrico da bacia.¹ Conforme apontado pelo Plano de Manejo da UC, a presença de populações residentes na porção da bacia onde se localizam as nascentes dos cursos d'água, bem como o processo de urbanização sem infraestrutura sanitária adequada no entorno da UC, podem representar fontes potenciais de contaminação dos afluentes da lagoa. A presença de filtros UV orgânicos detectada neste estudo, somada às demais pressões antrópicas já reconhecidas sobre a bacia, evidencia um possível conflito direto com o objetivo de proteção do manancial estabelecido para a UC. Esses resultados reforçam a necessidade de estudos adicionais sobre a ocorrência, distribuição sazonal e impacto ambiental desses contaminantes, de modo a ampliar estratégias de monitoramento e gestão dos recursos hídricos da área.

6 CONCLUSÃO

O método de extração por DPX associado à HPLC-DAD mostrou-se viável para a determinação de onze filtros UV orgânicos em amostras de água doce, atendendo ao objetivo geral proposto para a Lagoa do Peri. O método se destaca pelo baixo consumo de amostra e solvente e pela possibilidade de reutilização da ponteira extratora, características alinhadas aos princípios da Química Verde. Além disso, o sistema HPLC-DAD permitiu a determinação multianalito dos onze compostos. Quanto à avaliação do efeito *salting-out*, os resultados de ANOVA, considerando a média geométrica, não indicaram diferença estatisticamente significativa entre as concentrações de NaCl testadas, de modo que a condição de 0% NaCl foi adotada, mantendo o preparo de amostra inalterado em relação à metodologia utilizada.

Os parâmetros de desempenho analítico avaliados: linearidade, LOD, LOQ e precisão intra e interdia demonstraram que o método apresenta desempenho satisfatório para os onze analitos, com coeficientes de determinação superiores a 0,99 e coeficientes de variação dentro do critério de aceitação adotado. A separação cromatográfica dos onze compostos por HPLC-DAD foi alcançada com resolução adequada, permitindo sua identificação e quantificação individual.

A aplicação do método nas amostras coletadas em três pontos da Lagoa do Peri, em duas campanhas sazonais, permitiu identificar e quantificar avobenzona, dioxibenzona, octinoxato, octocrileno e oxibenzona, principalmente durante o verão, enquanto os demais analitos não foram detectados ou apresentaram concentrações abaixo do limite de quantificação. O padrão espacial e sazonal observado sugere que a contaminação da lagoa por filtros UV está associada predominantemente ao uso recreativo do corpo hídrico, com possível contribuição dos afluentes, dada a presença de populações residentes na porção da bacia onde se localizam as nascentes de água.

De forma geral, este trabalho demonstrou que o método DPX-HPLC-DAD, pode ser aplicado em amostras de água doce, fornecendo uma ferramenta analítica adequada para o monitoramento de filtros UV orgânicos em mananciais de uso múltiplo. Os resultados obtidos reforçam a relevância ambiental desses contaminantes emergentes na Lagoa do Peri, evidenciando a importância de investigações futuras sobre o tema, incluindo sua presença em sedimento e biota.

7 REFERÊNCIAS

- ¹FLORIANÓPOLIS. **Plano de manejo da Lagoa do Peri**. 2023. Disponível em: https://strapi.redeplanejamento.pmf.sc.gov.br/uploads/PM_MONA_da_Lagoa_do_Peri_web_compressed_aeb8947edb.pdf.
- ²FLORIANÓPOLIS. **Plano Municipal de Saneamento Básico - 1ª Revisão**. Florianópolis, 2021. Disponível em: <https://www.pmf.sc.gov.br/>.
- ³MOCHIUTTI, N. F. B. **Cavidades naturais subterrâneas em granito: estudo de caso do Sistema de Cavernas da Água Corrente – Ilha de Santa Catarina, SC – Brasil**. Florianópolis, 2020. 284 p. Tese (Doutorado em Geografia) - UFSC. Disponível em: <https://repositorio.ufsc.br/handle/123456789/216186>
- ⁴FDA, Food and Drug Administration. **Sunscreen Drug Products for Over-the-Counter Human Use**. 26 fev. 2019, Sec. 38, p. 72.
- ⁵ANVISA, Agência Nacional de Vigilância Sanitária. **Resolução RDC nº 30, de 1º de junho de 2012**. Dispõe sobre o regulamento técnico de protetores solares em cosméticos.
- ⁶IARC, International Agency for Research on Cancer. **List of Classifications – IARC Monographs on the Identification of Carcinogenic Hazards to Humans**.
- ⁷BASTOS, E. L.; QUINA, F. H.; BAPTISTA, M. S. Endogenous Photosensitizers in Human Skin. **Chemical Reviews**, v. 123, n. 16, p. 9720–9785, 2023.
- ⁸PURRÀ, M. *et al.* Sunscreen use and prevention of skin aging: a randomized trial. **Clinical, Cosmetic and Investigational Dermatology**, v. 7, p. 281–287, 2014.
- ⁹WORLD HEALTH ORGANIZATION. Sun protection: a primary teaching resource. Geneva: WHO, 2019.
- ¹⁰FIVENSON, D. *et al.* Sunscreens: UV filters to protect us: Part 2-Increasing awareness of UV filters and their potential toxicities to us and our environment | Elsevier Enhanced Reader. **International Journal of Women's Dermatology**, v. 7, p. 45–69, 2021.
- ¹¹SANTOS, S. O.; SOBRINHO, R. R.; OLIVEIRA, T. A. de. Importância do uso de protetor solar na prevenção do câncer de pele e análise das informações desses produtos destinados a seus usuários. **Journal of Health & Biological Sciences**, v. 3, n. 6, p. 279–285, 2018.
- ¹²ABID, A. R. *et al.* Photo-stability and photo-sensitizing characterization of selected sunscreens' ingredients. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 332, p. 241–250, jan. 2017.
- ¹³BERENBEIM, J. A. *et al.* Unravelling the keto-enol tautomer dependent photochemistry and degradation pathways of the protonated UVA filter avobenzone. **The Journal of Physical Chemistry A**, v. 124, n. 14, p. 2919–2930, 2020.
- ¹⁴LEBARON, G. *et al.* UV filters and their impact on marine life: state of the science, data gaps, and next steps. **Journal of the European Academy of Dermatology and Venereology**, v. 36, n. 12, p. 1900–1910, 2022.

- ¹⁵RAMOS, S. *et al.* A review of organic UV-filters in wastewater treatment plants. **Environmental International**, v. 86, p. 24–44, 2016.
- ¹⁶TANG, Y. *et al.* Contaminants of emerging concern in aquatic environment: Occurrence, monitoring, fate, and risk assessment. **Water Environment Research**, v. 92, n. 10, p. 1811–1817, out. 2020.
- ¹⁷LI, Y. *et al.* Global Distribution, Ecotoxicity, and Treatment Technologies of Emerging Contaminants in Aquatic Environments: A Recent Five-Year Review. **Toxics**, v. 13, n. 8, art. 616, 2025.
- ¹⁸EBELE, A. J.; ABDALLAH, M. A.-E.; HARRAD, S. Pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in the freshwater aquatic environment. **Emerging Contaminants**, v. 3, n. 1, p. 1–16, 2017.
- ¹⁹AUS DER BEEK, T. *et al.* Pharmaceuticals in the environment—Global occurrences and perspectives. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v. 35, n. 4, p. 823–835, 2016.
- ²⁰RICHARDSON, S. D.; KIMURA, S. Y. Water analysis: Emerging contaminants and current issues. **Analytical Chemistry**, v. 89, n. 1, p. 398–428, 2017.
- ²¹MAGI, E. *et al.* Emerging pollutants in aquatic environments: monitoring of UV filters in urban wastewater treatment plants. **Analytical Methods**, v. 5, n. 2, p. 361–368, 2013.
- ²²SILVA, C. P.; EMÍDIO, E. S.; MARCHI, M. R. R. The occurrence of UV filters in natural and drinking water in São Paulo State (Brazil). **Environmental Science and Pollution Research**, v. 22, n. 24, p. 19706–19715, 2015.
- ²³NÉMETH, Z. *et al.* Multi-matrix assessment of organic UV-filters in a major freshwater recreational ecosystem in Central Europe: spatio-temporal distribution and environmental risk assessment. **Water Research**, v. 279, p. 123532, 2026.
- ²⁴SCHEELE, Alexis *et al.* Environmental impacts of the ultraviolet filter oxybenzone. **Science of the Total Environment**, v. 863, p. 160966, 2023.
- ²⁵SANTOS, W. R. de S.; SADAUSKAS-HENRIQUE, H. Efeitos e impactos dos protetores solares em recifes de corais: uma revisão bibliográfica. **Anais do Encontro Nacional de Pós-graduação**, v. 8, n. 1, 2024.
- ²⁶ALMEIDA, Sara dos Santos *et al.* Acute exposure to environmentally relevant concentrations of benzophenone-3 induced genotoxicity in *Poecilia reticulata*. **Aquatic Toxicology**, v. 216, p. 105293, nov. 2019.
- ²⁷MILLER, I. B. *et al.* Toxic effects of UV filters from sunscreens on coral reefs revisited: regulatory aspects for “reef safe” products. **Environmental Sciences Europe**, v. 33, n. 1, p. 74, 2021.
- ²⁸GARCIA, E. B. *et al.* Contaminação ambiental e da cadeia alimentar com filtros solares: um potencial risco à saúde humana. **Revista Analytica**, v. 13, n. 77, p. 45–54, 2015.
- ²⁹NIEDDU, M. *et al.* The application of liquid chromatography for the analysis of organic UV filters in environmental and marine biota matrices. **Separations**, v. 11, n. 1, p. 30, 2024.

- ³⁰BENEDÉ, J. L. *et al.* Determination of UV filters in both soluble and particulate fractions of seawaters by dispersive liquid-liquid microextraction followed by gas chromatography–mass spectrometry. **Analytica Chimica Acta**, v. 812, p. 50–58, 2014.
- ³¹NARLOCH, I.; WEJNEROWSKA, G. An overview of analytical methods for the determination of organic ultraviolet filters in cosmetic products and human samples. **Molecules**, v. 26, p. 4780, 2021.
- ³²LIMA, M. F.; PACHECO, W. F.; CASELLA, R. J. Evaluation of a semi-permeable membrane device (SPMD) for passive sampling of solar filters from swimming pool waters and determination by HPLC-DAD. **Journal of Chromatography A**, v. 1600, p. 23–32, 2019.
- ³³BOYACI E. *et al.* Sample preparation with solid phase microextraction and exhaustive extraction approaches: Comparison for challenging cases. **Analytica Chimica Acta**, v. 873, p. 14–30, 2015.
- ³⁴DA SILVA, A. C. *et al.* Magnetic ionic liquids as an efficient tool for the multiresidue screening of organic contaminants in river water samples. **Separation Science Plus**, v. 2, n. 2, p. 51–58, 2019.
- ³⁵BURATO, J. S. S. *et al.* Recent advances and trends in miniaturized sample preparation techniques. **Journal of Separation Science**, v. 43, n. 1, p. 202–225, 2020.
- ³⁶CARASEK, E.; MORÉS, L.; HUELSMANN, R. D. Disposable pipette extraction: a critical review of concepts, applications, and directions. **Analytica Chimica Acta**, v. 1192, p. 1–19, 2022.
- ³⁷CORAZZA, G. *et al.* Assessment of a Fully Optimized DPX-Based Procedure for the Multiclass Determination of Pesticides in Drinking Water Using High-Performance Liquid Chromatography with Diode Array Detection. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 30, n. 6, p. 1211–1221, 2019.
- ³⁸HUELSMANN, R. *et al.* Exploring Polypyrrole as Extraction Phase for Disposable Pipette Extraction Method for Multiclass Organic Micro-Pollutant Determination in River and Tap Water Using Gas Chromatography-Mass Spectrometry. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 31, n. 7, p. 1458–1468, 2020.
- ³⁹OENNING, A. L.; MERIB, J.; CARASEK, E. An effective and high-throughput analytical methodology for pesticide screening in human urine by disposable pipette extraction and gas chromatography – mass spectrometry. **Journal of Chromatography B**, v. 1092, p. 459–465, ago. 2018.
- ⁴⁰MASTRIANNI, K. R.; KEMNITZER, W. E.; MILLER, K. W. P. A Novel, Automated Dispersive Pipette Extraction Technology Greatly Simplifies Catecholamine Sample Preparation for Downstream LC-MS/MS Analysis. **SLAS Technology**, v. 23, n. 6, p. 605–611, 2018.
- ⁴¹PEREIRA-COELHO, M. A green analytical method for the determination of polyphenols in wine by dispersive pipette extraction and LC-MS/MS. **Food Chemistry**, v. 405, art. 134814, 2023.

- ⁴²MORÉS, L. *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**, v. 42, n. 17, p. 2764–2774, 2019.
- ⁴³RAYNIE, D. E. Enhancing Extractions by Salting Out. **LCGC North America**, v. 41, n. 7, p. 262–265, 2023.
- ⁴⁴YAO, J. S. T. *et al.* Salting-out assisted liquid–liquid extraction (SALLE): principle, optimization, and applications in blood sample analysis. **Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis**, v. 257, p. 116720, 2025.
- ⁴⁵TURAZZI, F. C. **Aplicação de fase extratora à base de polipirrol para a determinação de hormônios e hidrocarbonetos policíclicos aromáticos em amostras de água pela técnica de extração em ponteira descartável.** 2019. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2019. Disponível em: <https://repositorio.ufsc.br/handle/123456789/211632>
- ⁴⁶GARCIA, K. O. *et al.* A green procedure using disposable pipette extraction to determine polycyclic aromatic sulfur heterocycles in water samples and solid petrochemical residues. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, Rio de Janeiro, v. 32, n. 2, p. 277-286, 2021.
- ⁴⁷CORAZZA, G. *et al.* Assessment of a fully optimized DPX-based procedure for the multiclass determination of pesticides in drinking water using high-performance liquid chromatography with diode array detection. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, Rio de Janeiro, v. 30, n. 6, p. 1211–1221, 2019.
- ⁴⁸MAGRIN, C. P. *et al.* Development of a dispersive pipette extraction method for the determination of eleven sunscreen molecules in seawater samples. **Microchemical Journal**, v. 209, art. 112817, 2025.
- ⁴⁹KAO, M.-H. *et al.* Influence of the Solvent Environment on the Ultrafast Relaxation Pathways of a Sunscreen Molecule Diethylamino Hydroxybenzoyl Hexyl Benzoate. **The Journal of Physical Chemistry A**, v. 125, n. 2, p. 636–645, 2021.
- ⁵⁰KAWAKAMI, C. M. *et al.* Diethylamino hydroxybenzoyl hexyl benzoate (DHHB) as additive to the UV filter avobenzene in cosmetic sunscreen formulations - Evaluation of the photochemical behavior and photostabilizing effect. **European Journal of Pharmaceutical Sciences**, v. 99, p. 299–309, 2017.
- ⁵¹ANVISA, Agência Nacional de Vigilância Sanitária. **Resolução da Diretoria Colegiada - RDC no 600, de 09 de fevereiro de 2022.**
- ⁵²ANVISA, Agência Nacional de Vigilância Sanitária. **Resolução da Diretoria Colegiada - RDC No 629, de 10 de março de 2022.**
- ⁵³CETESB – Companhia Ambiental do Estado de São Paulo; ANA – Agência Nacional de Águas e Saneamento Básico. **Guia nacional de coleta e preservação de amostras: água, sedimento, comunidades aquáticas e efluentes líquidos.** 2. ed. São Paulo: CETESB; Brasília: ANA, 2023.

- ⁵⁴DPX TECHNOLOGIES. **INTip Solid Phase Extraction**. DPX Technologies, 2020. Disponível em: https://dpxtechnologies.com/wp-content/uploads/2020/02/INTip-SPEGuide_web2.pdf
- ⁵⁵AOAC. **Guidelines for Standard Method Performance Requirements**. Association of Official Analytical Chemists, 2016.
- ⁵⁶NARLOCH, I.; WEJNEROWSKA, G.; KOSOBUEKI, P. Nutshell materials as a potential eco-friendly biosorbent for the effective extraction of UV filters and parabens from water samples. **Materials**, v. 17, n. 20, p. 5128, 2024.
- ⁵⁷MEHRINGER, J. *et al.* Salting-in and salting-out effects of short amphiphilic molecules: a balance between specific ion effects and hydrophobicity. *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 23, n. 2, p. 1381–1391, 2021.
- ⁵⁸ALCARAZ, M. R. *et al.* An optimized methodology for the determination of multiclass organic ultraviolet sunscreens and metabolites in human milk through chromatographic and chemometric resolution. **Talanta**, v. 270, p. 125560, abr. 2024.
- ⁵⁹DOLAN, J. W. The Gradient Delay Volume, Part I: Theory. **LCGC International**, 2025.
- ⁶⁰KLOBUČAR, G. *et al.* Seasonal variability and risk evaluation of emerging organic contaminants in European river: Linking in silico and in vitro approaches to prioritize hazardous EOCs. **Environmental Research**, v. 268, p. 120840, 1 mar. 2025.
- ⁶¹LI, J. *et al.* Spatial distribution and seasonal variations of typical UV filter and insect repellent personal care products in a coastal resort area in Qingdao, China. **Environmental Pollution**, v. 380, p. 126574, set. 2025.
- ⁶²HODGE, A. A. *et al.* Ecotoxicological effects of sunscreen derived organic and inorganic UV filters on marine organisms: A critical review. **Marine Pollution Bulletin**, v. 213, p. 117627, abr. 2025.
- ⁶³O'MALLEY, E. *et al.* The presence of selected UV filters in a freshwater recreational reservoir and fate in controlled experiments. **Science of The Total Environment**, Amsterdam, v. 754, art. 142373, 2021.
- ⁶⁴KWON, B.; CHOI, K. Occurrence of major organic UV filters in aquatic environment and their endocrine disruption potentials: A mini-review. **Integrated Environmental Assessment and Management**, v. 17, n. 2, p. 217–232, 2021.
- ⁶⁵GRANT, G. J.; LIM, H. W.; MOHAMMAD, T. F. A review of ultraviolet filters and their impact on aquatic environments. **Photochemical & Photobiological Sciences**, v. 24, n. 2, p. 343–356, 1 fev. 2025.
- ⁶⁶CADENA-AIZAGA, M. I. *et al.* Organic UV filters in marine environments: an update of analytical methodologies, occurrence and distribution. **Trends in Environmental Analytical Chemistry**, v. 25, e00079, 2020.
- ⁶⁷VIONE, D.; SCOZZARO, A. Photochemistry of surface fresh waters in the framework of climate change. **Environmental Science & Technology**, v. 53, n. 14, p. 7945–7963, 2019.

⁶⁸COMPANHIA CATARINENSE DE ÁGUAS E SANEAMENTO (CASAN). **Plano de Emergência e Contingência Operacional – Sistema de Abastecimento de Água (SAA) Florianópolis – Costa Sul/Leste**. Florianópolis: CASAN, 2024.

⁶⁹PUEBLA-DOMÍNGUEZ, B. *et al.* Determination of octocrylene, benzophenone-3 and its derivatives in Spanish surface waters by solid-phase extraction/gas chromatography–mass spectrometry. **Chemosphere**, v. 380, p. 144455, jun. 2025.

⁷⁰DOWNS, C. A.; CRUZ, O. T.; REMENGESAU JR., Tommy E. Sunscreen pollution and tourism governance: Science and innovation are necessary for biodiversity conservation and sustainable tourism. **Aquatic Conservation: Marine and Freshwater Ecosystems**, v. 32, n. 5, p. 896–906, 2022.

APÊNDICES

APÊNDICE A

Resultado da ANOVA ($\alpha = 0,05$) das médias geométricas obtidas para os analitos nas condições 0, 7,5 e 15,0% sal.

Anova: fator único								
RESUMO								
Grupo	Contagem	Soma	Média	Variância				
0%	11	5438,7	494,4273	119637,8				
7,5%	11	2922,6	265,6909	214519,2				
15,0%	11	3280	298,1818	202505,8				
ANOVA								
Fonte da varia	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico		
Entre grup	336923,6	2	168461,8	0,941719	0,401182	3,31583		
Dentro dos	5366628	30	178887,6					
Total	5703552	32						

Fonte: Elaborado pela autora.

APÊNDICE B

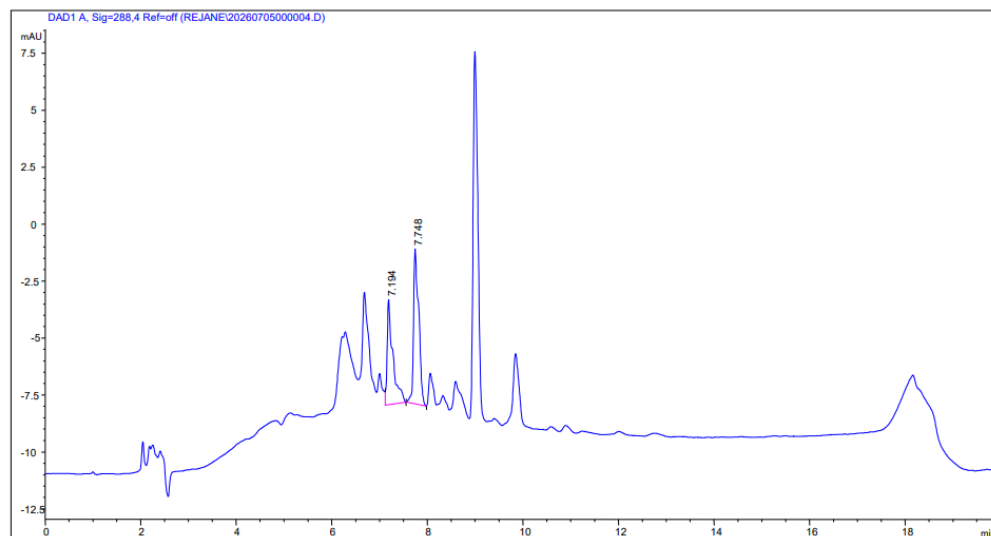
Resumo dos resultados das ANOVAs ($\alpha = 0,05$) individuais para avaliação do efeito *salting-out* sobre a eficiência de extração de cada analito. $F_{\text{crítico}} = 5,14$, com graus de liberdade entre grupos $gl = 2$; e dentro dos grupos $gl = 6$.

Analito	F_{calculado}	p-valor
AVO	27,73	0,0009
DHHB	23,64	0,0014
DXB	0,23	0,7985
ESZ	11,37	0,0901
HMS	26,45	0,0010
OCN	23,80	0,0014
OCS	28,72	0,0008
OCR	25,45	0,0011
OXY	11,42	0,0090
PDO	37,99	0,0003
SLS	40,40	0,0003

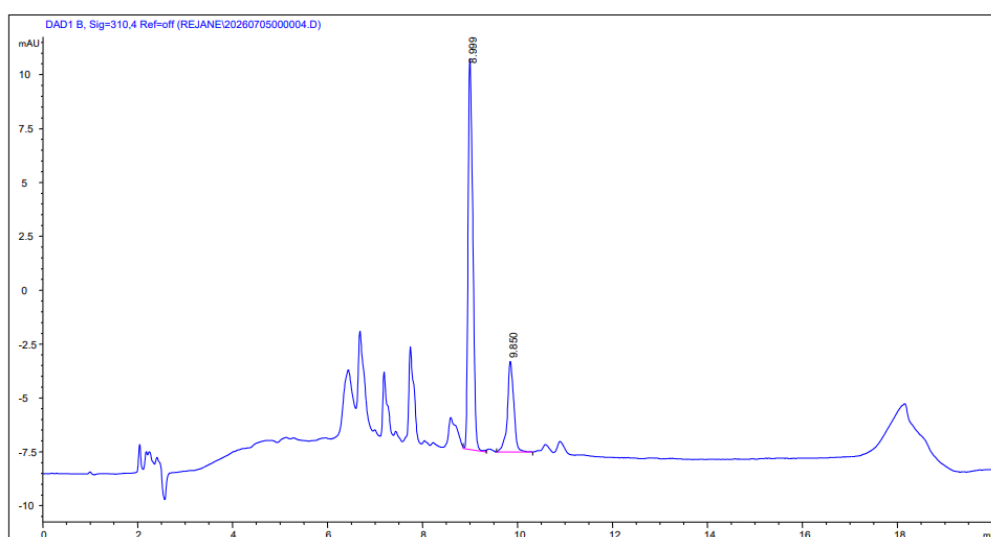
APÊNDICE C

Cromatograma obtido para a amostra coletada no ponto 1, durante o verão.

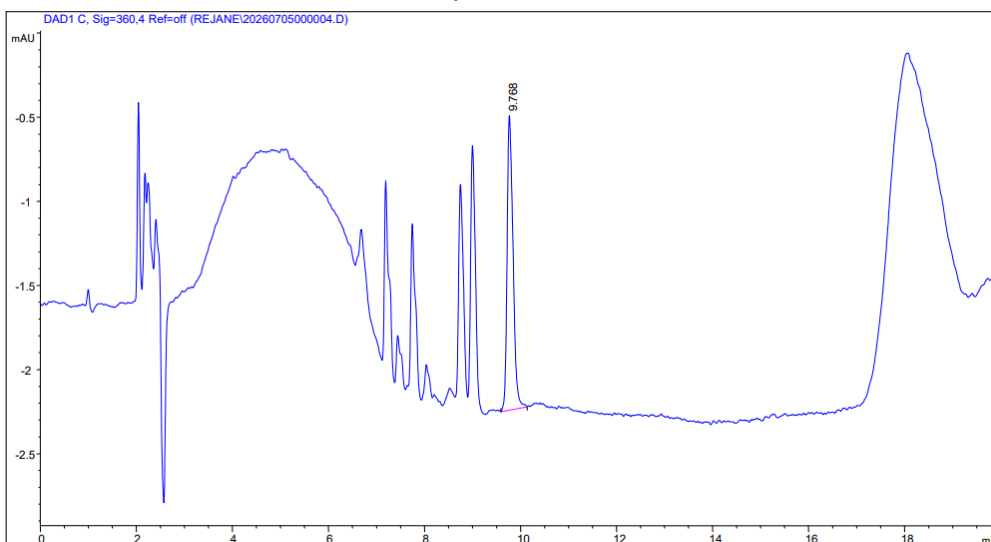
288 nm: quantificados DXB e OXY.



310 nm: quantificados OCR e OCN.



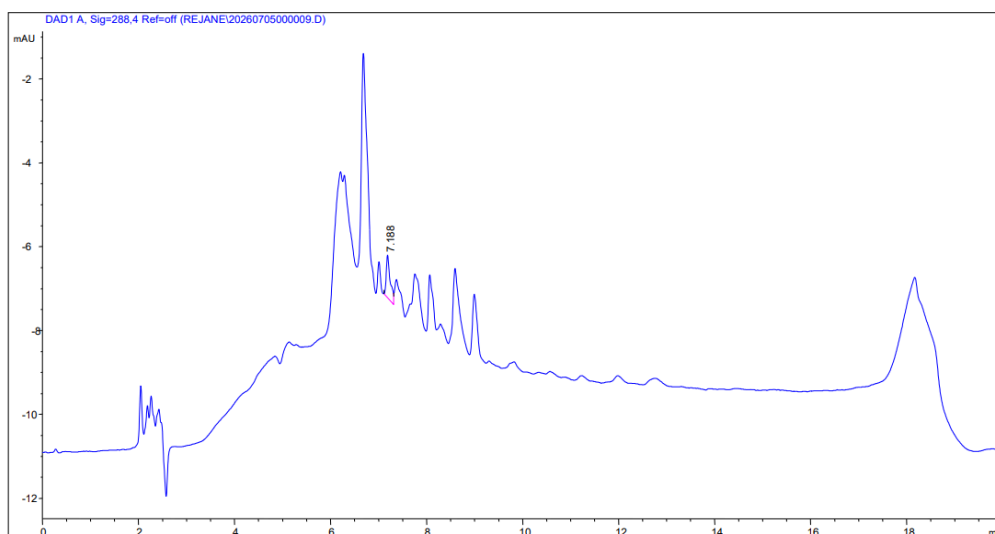
360 nm: quantificado AVO



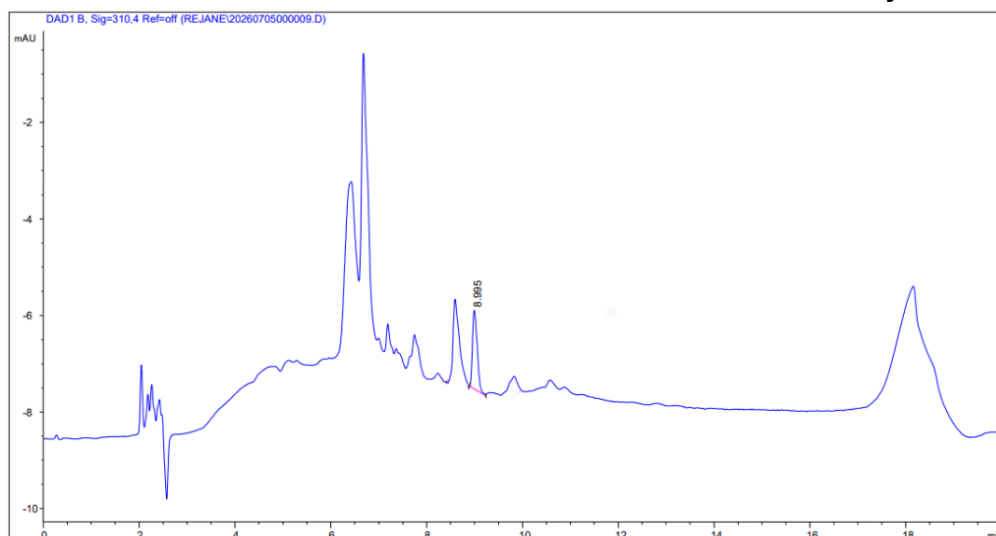
Fonte: Elaborado pela autora.

Cromatograma obtido para a amostra coletada no ponto 1, durante o inverno.

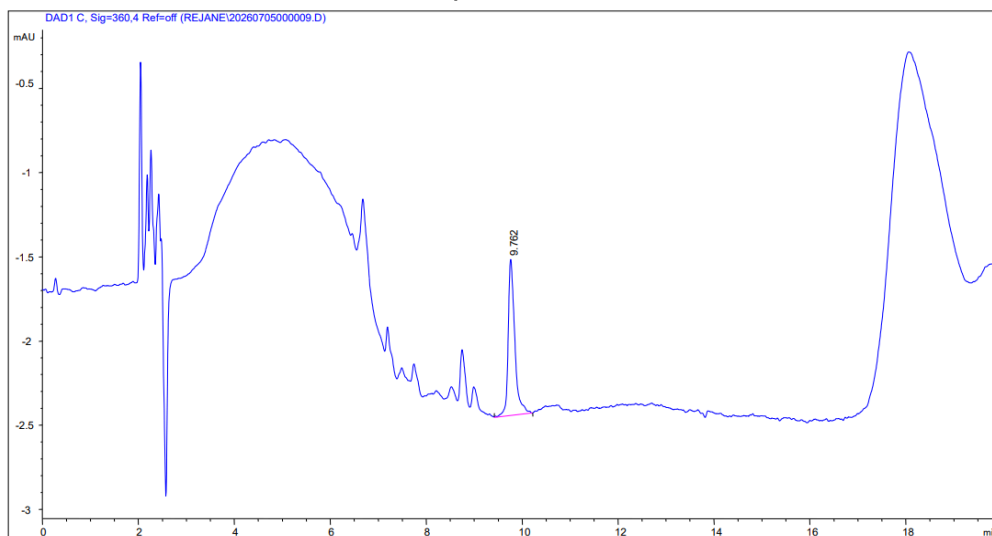
288 nm: detectado DXB



310 nm: Pico referente ao OCR abaixo do limite de detecção.



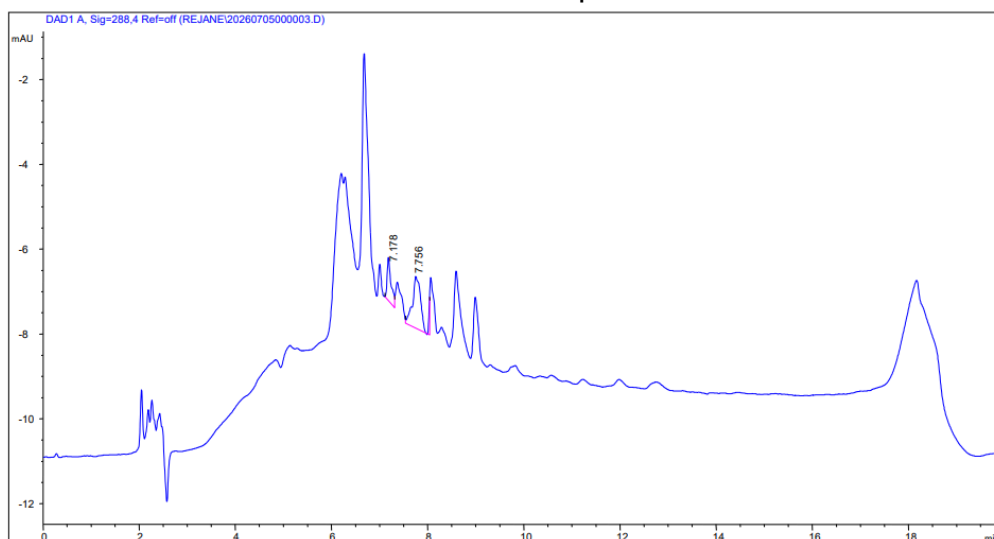
360 nm: quantificado AVO



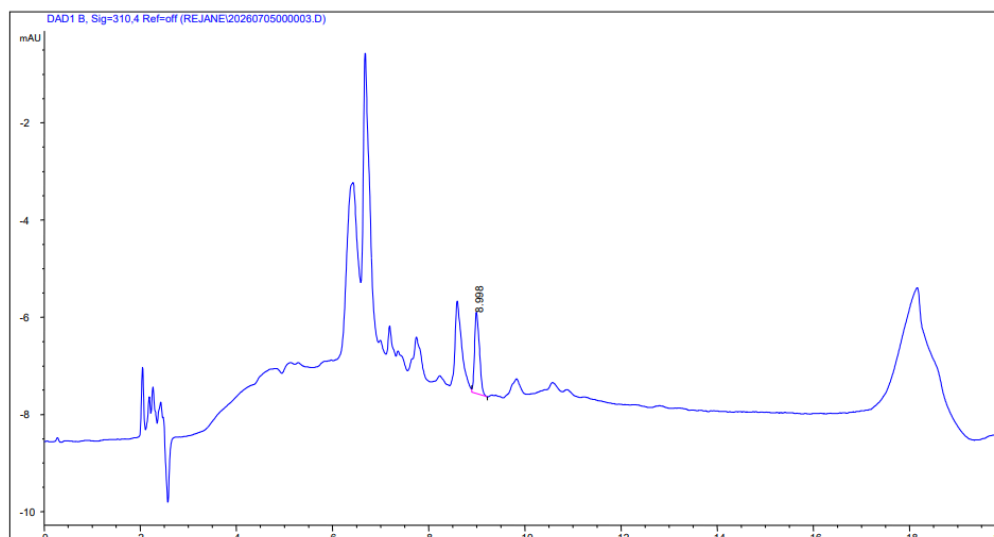
Fonte: Elaborado pela autora.

Cromatograma obtido para a amostra coletada no ponto 2, durante o verão.

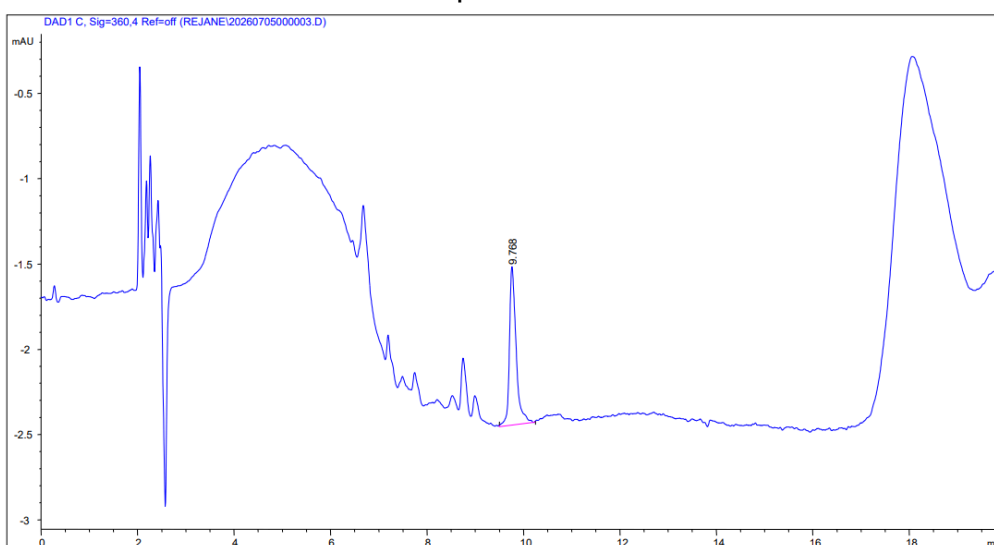
288 nm: detectado DXB e quantificado OXY.



310 nm: detectado OCR.



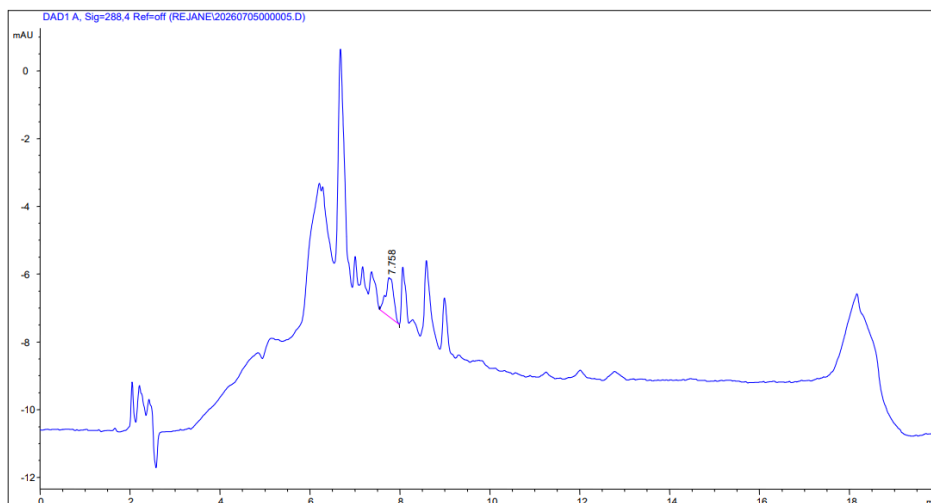
360 nm: quantificado AVO



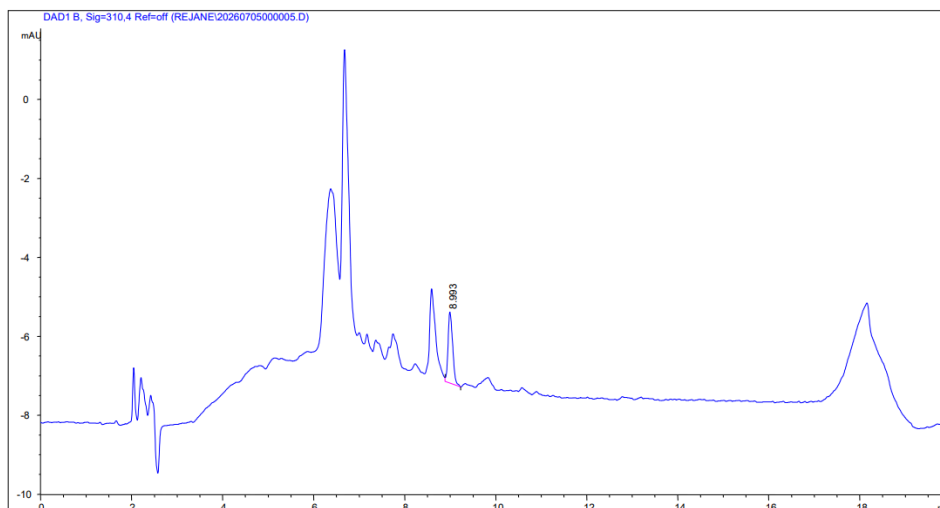
Fonte: Elaborado pela autora.

Cromatograma obtido para a amostra coletada no ponto 2, durante o inverno.

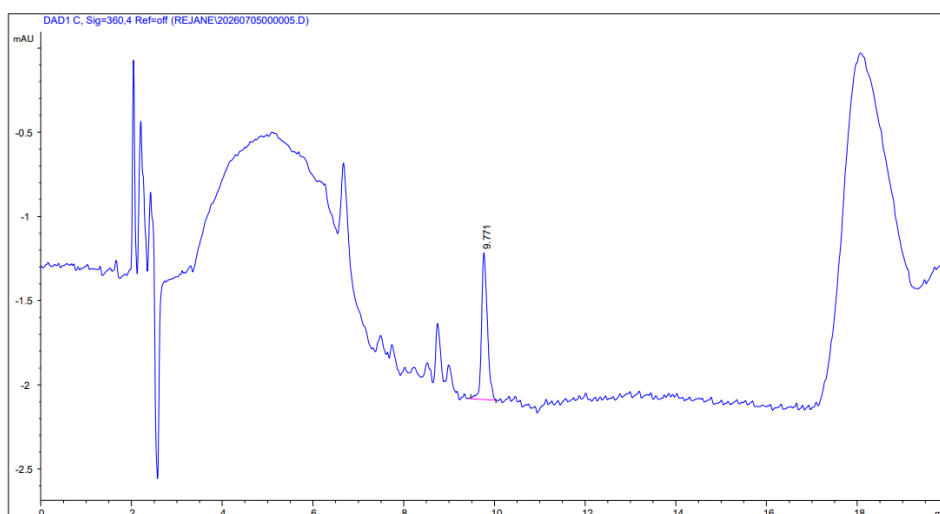
288 nm: Pico referente a OXY abaixo do limite de detecção.



310 nm: Pico referente ao OCR abaixo do limite de detecção.



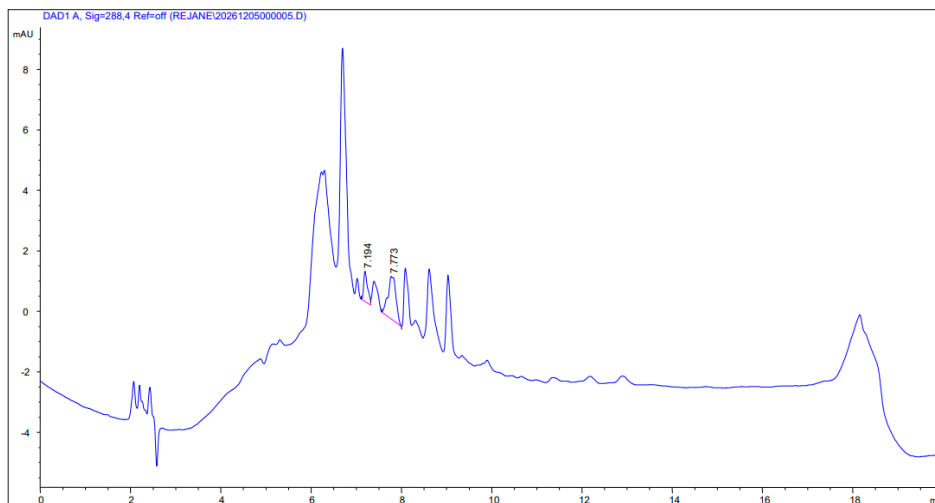
360 nm: detectado AVO



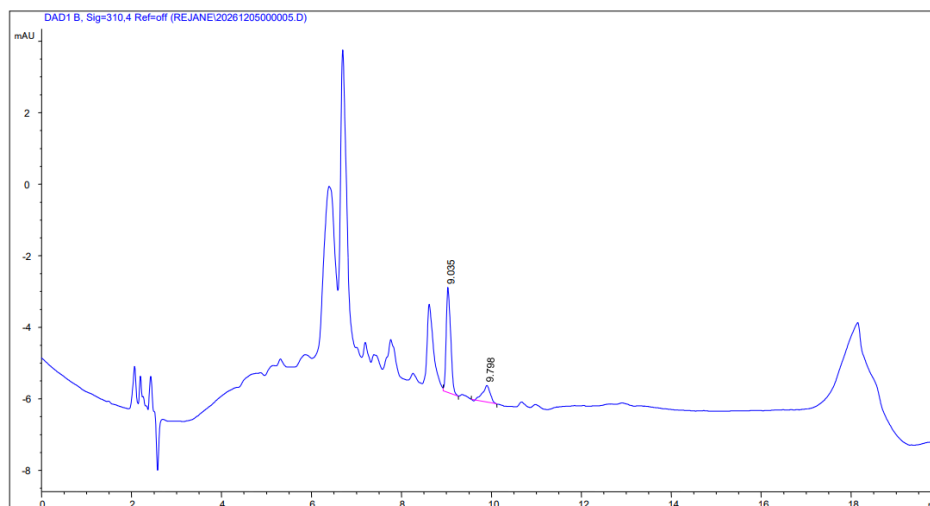
Fonte: Elaborado pela autora.

Cromatograma obtido para a amostra coletada no ponto 3, durante o verão.

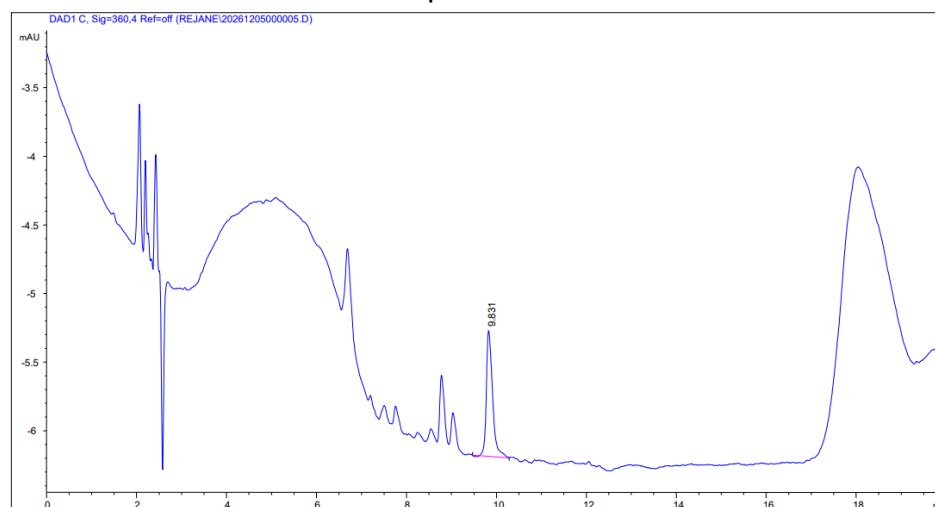
288 nm: quantificado DXB e OXY



310 nm: detectado OCR e quantificado OCN.



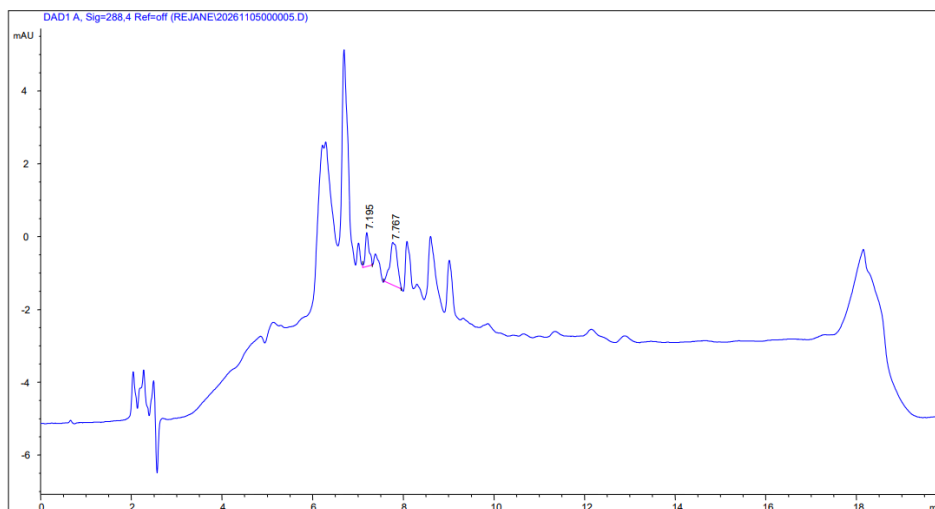
360 nm: quantificado AVO



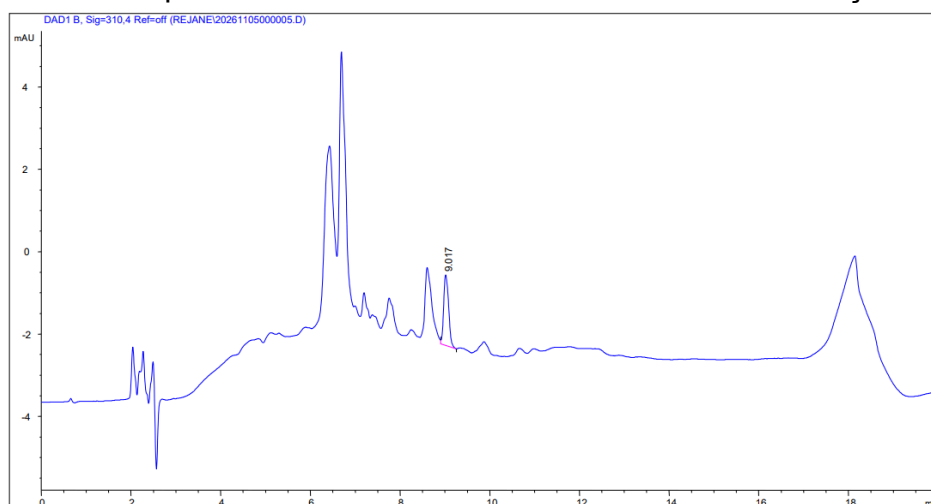
Fonte: Elaborado pela autora.

Cromatograma obtido para a amostra coletada no ponto 3, durante o inverno.

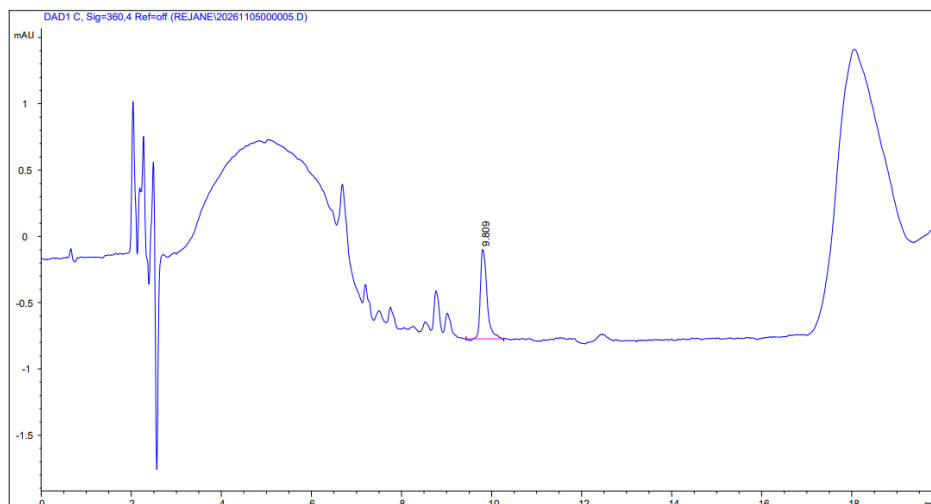
288 nm: detectado DXB. Observa-se também um pico referente a OXY abaixo do limite de detecção.



310 nm: pico referente ao OCR abaixo do limite de detecção.



360 nm: quantificado AVO



Fonte: Elaborado pela autora.