



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO DE CIÊNCIAS FÍSICAS E MATEMÁTICAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

Júlia Silva Hinz

Explorando o uso de barras de cortiça em BAμE: determinação de agrotóxicos organoclorados em amostras de água por GC/ECD

Florianópolis
2021

Júlia Silva Hinz

Explorando o uso de barras de cortiça em BAμE: determinação de agrotóxicos organoclorados em amostras de água por GC/ECD

Dissertação submetida ao Programa de Pós Graduação em Química da Universidade Federal de Santa Catarina para a obtenção do título de mestre em Química Analítica
Orientador: Prof. Dr. Eduardo Carasek da Rocha.

Florianópolis

2021

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

Hinz, Júlia S.

Explorando o uso de barras de cortiça em EAuE:
determinação de agrotóxicos organoclorados em amostras de
água por GC/ECD / Júlia S. Hinz ; orientador, Eduardo
Carasek da Rocha , 2021.

75 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa
Catarina, Centro de Ciências Físicas e Matemáticas,
Programa de Pós-Graduação em Química, Florianópolis, 2021.

Inclui referências.

1. Química. 2. Técnicas de microextração. 3. Fase sólida.
4. Cortiça. 5. Amostras aquosas ambientais. I. , Eduardo
Carasek da Rocha. II. Universidade Federal de Santa
Catarina. Programa de Pós-Graduação em Química. III. Título.

Júlia Silva Hinz

Explorando o uso de barras de cortiça em BAμE: determinação de agrotóxicos organoclorados em amostras de água por GC/ECD

O presente trabalho em nível de mestrado foi avaliado e aprovado por banca examinadora composta pelos seguintes membros:

Prof. Eduardo Carasek da Rocha, Dr.

Orientador

Universidade Federal de Santa Catarina

Profa. Adriana Neves Dias, Dra.

Instituto Federal Catarinense

Prof. Luciano Vitali, Dr.

Universidade Federal de Santa Catarina

Profa. Tatiane Maranhão, Dra.

Universidade Federal de Santa Catarina

Certificamos que esta é a **versão original e final** do trabalho de conclusão que foi julgado adequado para obtenção do título de mestre em Química Analítica.

Prof. Dr. Marcus Cesar Mandolesi Sá
Coordenador do Programa

Prof. Dr. Eduardo Carasek da Rocha
Orientador

Florianópolis, abril de 2021.

Este trabalho é dedicado aos meus pais.

AGRADECIMENTOS

Mais um ciclo se encerra e obviamente não cheguei até aqui sozinha. Por isso só tenho a agradecer a Deus, por permitir todas as oportunidades na minha vida e me dar capacidade e persistência para alcançar cada objetivo da minha vida.

Aos meus pais, Mariluci e Luis que sempre me apoiaram, incentivaram e me deram todo o suporte essencial para que eu chegasse até aqui. Vocês sempre serão minha inspiração. Também a minha irmã, Paula, pela companhia e parceria, te amo sempre!

Ao meu namorado, Doda, por todo incentivo, paciência e aconselhamento nos dias que nada parecia dar certo e que me dava apoio para seguir e completar essa jornada. A tua presença na minha vida me faz mais feliz!

Aos meus amigos que sempre estiveram ao meu lado, nos momentos mais felizes e tristes. Não poderia ter pessoas mais especiais e presentes na minha vida. Vocês são a família que eu pude escolher!

Gostaria de agradecer também a todos do CROMAAS. Não poderia existir um laboratório que eu me sentisse tão bem quanto o nosso. Obrigada pelo apoio, pelas brincadeiras, pelos momentos de reflexão e por toda a ajuda que cada um de vocês me deu. Certamente eu não estaria aqui se não fosse por vocês que sempre estavam presentes em todos os momentos, de desespero e glória, auxiliando com conhecimento, experiência ou simplesmente torcendo e apoiando.

Agradeço ao meu orientador, Prof. Dr. Eduardo Carasek por ter me recebido tão bem no laboratório, por me incentivar, dar sugestões e orientar. Agradeço por todo o conhecimento e por toda a contribuição.

Agradeço a todos os professores que fizeram parte dessa caminhada, a Universidade Federal de Santa Catarina e ao programa de pós graduação em química pelo ensino gratuito e de qualidade, como por todo o enriquecimento profissional e pessoal que desenvolvi dentro dessa instituição. Por fim, agradeço ao CNPq pelo apoio financeiro e também aos professores que formam a banca de defesa por aceitarem o convite e contribuírem com este trabalho.

RESUMO

Este trabalho tem como objetivo utilizar a cortiça, um material biossorvente com características para adsorção de compostos orgânicos na técnica de microextração adsorptiva em barra (BA μ E do inglês, *bar adsorptive microextraction*), em uma configuração cilíndrica onde a fase extratora é o próprio dispositivo, denominada BA μ E/*cork pellet-based*, para a determinação dos compostos organoclorados aldrin, clordano, dieldrin, endrin, lindano, 4,4-DDD, 4,4-DDE, 4,4-DDT, α -endosulfan e β -endosulfan. Esses compostos fazem parte da classe de agrotóxicos utilizados durante anos na agricultura, porém proibidos atualmente. Devido a sua vasta utilização ainda podem ser encontrados em concentração a níveis traço em diversos corpos d'água em função de suas propriedades físico-químicas. Agências reguladoras estabelecem limites máximos permitidos para esses compostos devido às relações existentes com doenças como câncer e Parkinson. Em função da baixa concentração em que são encontrados, técnicas de preparo de amostra precisam ser utilizadas com o objetivo principal de pré-concentração desses analitos. Relacionando essa necessidade com as tendências da química analítica verde, foi desenvolvido um método que une a facilidade de aplicação da BA μ E com uma visão amigavelmente ecológica, utilizando cortiça reutilizadas de rolhas de vinho. Os parâmetros que afetam o preparo da amostra, como tempo de extração e dessorção, solvente de dessorção e força iônica, foram avaliados por otimizações univariada e multivariadas. As condições experimentais ótimas foram determinadas utilizando barras de cortiça (10 × Ø 3 mm) com massa de aproximadamente 16 mg. A etapa de extração foi realizada com 15 mL de amostra submetidas a 60 minutos sob agitação, enquanto a etapa de dessorção líquida foi realizada com 120 μ L de acetato de etila por 30 minutos em banho ultrassônico. A determinação dos analitos foi realizada por cromatografia gasosa e detecção por captura de elétrons (GC/ECD), com corrida cromatográfica de 24 minutos. O estudo de reprodutibilidade das barras realizado com cinco barras diferentes mostrou bons resultados com RSD \leq 15,6%, permitindo o uso de extrações simultâneas. Os valores de limite de detecção e quantificação variaram de 3,03 a 15,1 ng L⁻¹ e 10 a 50 ng L⁻¹, respectivamente, e os coeficientes de determinação foram maiores que 0,9869. A precisão intradia e interdia variou de 1 a 24% e 13 a 19%, respectivamente. A recuperação foi realizada pela fortificação em três amostras de água que variaram de 48 – 150% para água potável, 40 – 138% para água do córrego universitário da Universidade Federal de Santa Catarina e 58 – 140% para água do rio coletado no município de Rodeio - SC.

Palavras-chave: Fase sólida. Barras de cortiça. Técnicas de microextração. Amostras aquosas ambientais;

ABSTRACT

This work aims to use cork, a biodegradable material with characteristics for adsorption of organic compounds in bar adsorptive microextraction technique, in a cylindrical configuration where the extraction phase is the device itself, denominated BA μ E/cork pellets-based, for the determination of organochlorine compounds being aldrin, chlordane, dieldrin, endrin, lindane, 4,4-DDD, 4,4-DDE, 4,4-DDT, α -endosulfan and β -endosulfan. These compounds are part of the class of pesticides used for years in agriculture, but currently prohibited. Due to their wide use, they can still be present at trace levels in different bodies of water due to their physical-chemical properties. Regulatory agencies set limits for these compounds due to the relationship with diseases such as cancer and Parkinson's. Because of the low concentration in which they are found, a sample preparation technique is required with the main objective of pre-concentration of these analytes. Relating this need to trends in green analytical chemistry, a method was developed that combines the ease of application of BA μ E with a friendly ecological view, using reused cork from wine corks. The parameters that affect the sample preparation, such as extraction and desorption time, desorption solvent and ionic strength, were evaluated by univariate and multivariate optimizations. The optimal experimental conditions were determined using cork bars (10 \times \varnothing 3 mm) with a mass of approximately 16 mg. The extraction step was performed with 15 mL of sample submitted to 60 minutes under agitation and liquid desorption in an ultrasonic bath in ethyl acetate with a final volume of 120 μ L for 30 minutes. The determination of the analytes was performed by gas chromatography with electron capture detector (GC/ECD), with a chromatographic run of 24 minutes. The reproducibility study of the bars carried out with five different bars showed good results with RSD \leq 15.6%, allowing the use of simultaneous extractions. The limits of detection and quantification ranged from 3.03 to 15.1 ng L⁻¹ and 10 to 50 ng L⁻¹ respectively, and the determination coefficients were greater than 0.9869. Intraday and interday accuracy ranged from 1 to 24% and 13 to 19% respectively. The recovery was carried out in three fortified water samples ranging from 48 - 150% for drinking water, 40 - 138% for water from the university stream of the Federal University of Santa Catarina and 58 - 140% for water from the river collected in the city of Rodeio – SC.

Keywords: Solid phase. Microextraction techniques. Biosorbent. Environmental aqueous samples.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Esquema dos sistemas de SBSE.....	23
Figura 2 - Representação de um sistema BA μ E e a composição do dispositivo.....	25
Figura 3 - Representação do modelo estrutural da suberina.....	33
Figura 4 - Estrutura da lignina.	33
Figura 5 - Representação da disposição das células da cortiça.....	34
Figura 6 - Microscopia eletrônica de varredura da cortiça: (A) 600 μ m e (B) 100 μ m. ...	34
Figura 7 - Modelo do sistema BA μ E com barra de cortiça.	37
Figura 8 - Procedimento de preparo das barras de cortiça.....	40
Figura 9 - Planejamento Doehlert para a otimização do tempo de extração e adição de sal.....	42
Figura 10 - Procedimento geral do método para determinação de organoclorados.....	44
Figura 11 - Superfície triangular para determinação do solvente de dessorção.....	47
Figura 12 - Gráfico referente ao experimento de tempo de dessorção.	48
Figura 13 - Resposta de superfície obtida pelo planejamento Doehlert avaliando tempo de extração e porcentagem de cloreto de sódio.....	50
Figura 14 - Otimização univariada do tempo de extração.	51
Figura 15 - Variação de resposta por analito em extração simultânea utilizando cinco barras de cortiça diferentes para BA μ E.....	52
Figura 16 - Cromatograma das amostras de água potável fortificada a 400 ng L ⁻¹	57
Figura 17 - Cromatograma das amostras de água do córrego fortificada a 400 ng L ⁻¹	57
Figura 18 - Cromatograma das amostras de água do rio fortificada a 400 ng L ⁻¹	58

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Estrutura e logP de OCPs estudados nesse trabalho.	18
Tabela 2 - Aplicação da BAμE em diferentes matrizes e fases extratoras.	28
Tabela 3 - Composição química da cortiça em porcentagem em relação a cortiça seca.	32
Tabela 4 - Aplicação da cortiça como fase extratora em técnicas de preparo de amostra para diversos compostos.....	35
Tabela 5 - Variação de resposta por analito em extração simultânea utilizando cinco barras de cortiça diferentes para BAμE.....	41
Tabela 6 - Matriz de experimentos de Doehlert para otimização multivariada do tempo e efeito da adição de sal na etapa de extração.	43
Tabela 7 - Programa de temperatura otimizado para a separação dos compostos organoclorados.....	45
Tabela 8 - Parâmetros analítico de mérito para o método para determinação de pesticidas organoclorados.....	53
Tabela 9 - Valores máximos permitidos para os agrotóxicos organoclorados em água pelos órgãos de controle.	54
Tabela 10 - Precisão interdia e intradia para o método proposto para determinação de pesticidas organoclorados.....	55
Tabela 11 - Recuperação relativa para análise de agrotóxicos organoclorados a partir de amostras de água fortificadas.....	56
Tabela 12 - Comparação entre métodos para OCPs em amostras de água.....	60

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

- A μ E – Microextração Adsorptiva, *do inglês Adsorptive Microextraction*
- BA μ E – Microextração Adsorptiva em Barra, *do inglês Bar Adsorptive Microextraction*
- Cd – Cádmiio
- CE – Eletroforese Capilar, *do inglês Capillary Electrophoresis*
- DAD – Detector por Arranjo de Diodos, *do inglês Diode array detector*
- DES – Solventes eutéticos profundos, *do inglês Deep Eutectic Solvent*
- DLLME – Microextração Líquido-Líquido Dispersiva, *do inglês Dispersive Liquid-liquid Microextraction*
- DPX – Extração em Ponteiras Descartáveis, *do inglês Disposable Pipette Extraction*
- ECD – Detector de Captura de Elétrons, *do inglês Electron Capture Detection*
- FIOCRUZ – Fundação Oswaldo Cruz
- FTIR – Espectrometria de Infravermelho com Transformada de Fourier, *do inglês Fourier-transform Infrared Spectroscopy*
- GAC – Química Analítica Verde, *do inglês Green chemistry analytical*
- GC – Cromatografia Gasosa, *do inglês Gas Chromatography*
- GC/ECD – Cromatografia Gasosa com detector por captura de elétrons
- HPLC – Cromatografia Líquida de Alta Eficiência, *do inglês High Performance Liquid Chromatography*
- HPLC-DAD – Cromatografia Líquida de Alta Eficiência acoplada ao Detector por Arranjo de Diodos
- HR-CS FAAS – Espectrometria de Absorção Atômica em Chama com Fonte contínua, *do inglês High-resolution Continuum Source Flame Atomic Absorption Spectrometry*
- LLE – Extração Líquido-Líquido, *do inglês Liquid-Liquid Extraction*
- LOD – Limite de detecção, *do inglês Limit of detection*
- LOQ – Limite de quantificação, *do inglês Limit of quantification*
- LLME – Microextração Líquido-Líquido, *do inglês Liquid-Liquid Microextraction*
- LPME – Microextração em Fase Líquida, *do inglês Liquid Phase Microextraction*
- MEV – Microscópio Eletrônico de Varredura
- MIP – Polímeros Molecularmente Impressos, *do inglês Molecularly Imprinted Polymers*

MMSPE – Extração em Fase Sólida por Membrana Microporosa, *do inglês Microporous Membrane Solid-Phase Extraction*

MSA μ E – Microextração adsortiva em multiesferas, *do inglês Multi-Spheres Adsorptive Microextraction*

NAISDs – Antiinflamatórios Não Esterodais, *do inglês Non Steroidal Inflammatory Drugs*

NIP – Polímeros Não Impressos, *do inglês Non Imprinted Polymers*

OCPs – Pesticidas Organoclorados, *do inglês organochlorine pesticides*

OMS – Organização Mundial da Saúde

Pb – Chumbo

PDMS – Polidimetilsiloxano

PDMS/DVB – Podimetilsiloxano/Divinilbenzeno

POP – Poluentes Orgânicos Persistentes, *do inglês Persistent organic pollutants*

PP – Polipropileno

PS-DVB – Poliestireno-divinilbenzeno

R² – Coeficiente de determinação

RMN – Ressonância Magnética Nuclear, *do inglês Nuclear Magnetic Resonance*

RSD – Desvio Padrão Relativo, *do inglês relative standard deviation*

RDSE – Extração Sortiva em Disco Rotativo, *do inglês Rotating-disk sorptive extraction*

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

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

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

SPME – Microextração em Fase Sólida, *do inglês Solid-Phase Microextraction*

TF-SPME – Microextração em Filme fino, *do inglês Thin film Solid-Phase Microextraction*

USEPA – Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos, *do inglês United States Environmental Protection Agency*

4,4-DDD – Dicloro-difenil-dicloroetano

4,4-DDE – Dicloro-difenil-etileno

4,4-DDT – Dicloro-difenil-tricloroetano

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	14
2	REVISÃO DA LITERATURA	16
2.1	Agrotóxicos organoclorados em água	16
2.2	Preparo de amostra	20
2.2.1	Extração sortiva em barra de agitação (SBSE)	22
2.2.2	Microextração adsortiva em barra (BA μ E)	25
2.3	Biossorventes	30
2.3.1	Cortiça	31
3	OBJETIVOS	38
3.1	Objetivo Geral	38
3.2	Objetivos Específicos	38
4	METODOLOGIA	39
4.1	Materiais e reagentes	39
4.2	Instrumentação	40
4.3	Preparo das barras de cortiça	40
4.4	Otimização dos parâmetros para BAμE	41
4.4.1	Otimização do solvente de dessorção	41
4.4.2	Otimização do tempo de dessorção	42
4.4.3	Otimização da etapa de extração	42
4.5	Procedimento geral	43
4.6	Figuras analíticas de mérito e aplicação do método	44
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	45
5.1	Otimização cromatográfica	45

5.2	Otimização dos parâmetros da BAμE	45
5.2.1	Branco da cortiça e extração	45
5.2.2	Otimização do solvente de dessorção	46
5.2.3	Otimização do tempo de dessorção.....	48
5.2.4	Otimização da etapa de extração: tempo e adição de sal.....	49
5.3	Reprodutibilidade entre as barras	51
5.4	Parâmetros analíticos de mérito e aplicação do método	53
5.5	Comparação com outros métodos	58
6	CONCLUSÃO.....	62
	REFERÊNCIAS	63

1 INTRODUÇÃO

Até meados dos anos 80, os agrotóxicos organoclorados foram utilizados para o controle de pragas e vetores de doenças na agricultura, em larga escala mundial. Embora, nos dias de hoje muitos destes pesticidas, como o aldrin e o endrin, tenham sido banidos, ainda podem ser encontrados em diversas matrizes em concentração traço, principalmente em corpos d'água, por possuírem propriedades persistentes. Em função de suas características como a baixa solubilidade em água e alta solubilidade lipídica, também são capazes de se acumular nos tecidos de animais, e dessa forma acabam sendo incorporados na cadeia alimentar de seres humanos. Atualmente a presença desses compostos no organismo humano são associados a uma série de problemas de saúde incluindo câncer e doenças do sistema imunológico.

Devido aos malefícios causados por esses compostos, normas de vigilância foram introduzidas para controlar essas espécies de acordo com o ambiente em que se encontram. O Ministério da Saúde dentre diversos fatores, estabelece que a água é considerada potável quando as concentrações de aldrin e endrin não ultrapassam $0,03 \mu\text{g L}^{-1}$, por exemplo (BRASIL, 2017). Como as concentrações máximas permitidas são muito baixas, estratégias para determinação e quantificação desses analitos devem ser consideradas. O uso de técnicas de preparo de amostra que visa o isolamento do analito, além da pré-concentração e compatibilidade ao equipamento instrumental de análise, é uma etapa fundamental a ser inserida no procedimento analítico.

As técnicas de preparo de amostra foram desenvolvidas para auxiliar e fornecer melhoramentos nas análises. Apesar disso, muitos dos procedimentos estavam associados a diversas etapas além de utilizarem materiais e reagentes tóxicos. Dessa maneira contribuíam com a alta geração de resíduos, e conseqüentemente acarretando impactos negativos ao meio ambiente. Com o desenvolvimento da química analítica verde (GAC) as técnicas de preparo de amostra foram se adequando e avançando em vários segmentos.

A implementação de processos miniaturizados com as técnicas de microextração e posteriores modificações e aperfeiçoamentos, foram importantes para reduzir a quantidade de etapas e materiais utilizados. Assim também, a busca na substituição de reagentes tóxicos por solventes considerados mais verdes como

os solventes eutéticos profundos (DES) e as fases biossorventes. Dentre as tendências para tornar as técnicas mais verdes, o desenvolvimento de fases de extração com baixo custo e que possuam eficiência e seletividade são de grande interesse.

Dentre esses materiais pode-se destacar a cortiça, um biossorvente que em função das diversas ligações e interações físicas promovidas, possuem boa capacidade sortiva, sendo uma ótima alternativa como fase extratora. Além disso, possuem alta estabilidade química e física, são de fácil acesso, baixo custo e recicláveis. Pelo fato de a mesma possuir baixa densidade e por isso flutuar no meio aquoso é possível incorporá-la na técnica de microextração adsortiva em barra (BA μ E), utilizando a cortiça na configuração em barra (*cork/pellet-based*).

A BA μ E foi desenvolvida como uma alternativa a técnica de extração sortiva por barra de agitação (SBSE). É uma técnica onde a fase extratora é fixada por uma fita adesiva em um suporte de polipropileno (PP) que flutua abaixo do vórtex formado por agitação. Diversas fases podem ser acopladas ao dispositivo para aumentar a eficiência de extração e seletividade frente aos analitos. Outra maneira para a utilização dessa técnica é na configuração onde são produzidas barras maciças de cortiça em dimensões semelhantes as de uma barra empregada na BA μ E tradicional, eliminando a necessidade do dispositivo de PP

Partindo-se dos princípios apresentados, uma nova abordagem para a determinação dos agrotóxicos organoclorados, proibidos e ainda regulados no meio ambiente, que compreendem o aldrin, clordano, dieldrin, endrin, lindano, 4,4-DDD, 4,4-DDE, 4,4-DDT, α -endosulfan e β -endosulfan, em amostras de água potável, de córrego e rio foi desenvolvida utilizando BA μ E com cortiça na forma de barra como fase extratora. A separação/detecção foi realizada utilizando um sistema de cromatografia gasosa e um detector por captura de elétrons (GC/ECD). Essa alternativa apresenta vantagens na utilização da técnica, com a simplificação na etapa do preparo do dispositivo BA μ E e redução dos resíduos gerados, com o uso de materiais recicláveis e menor quantidade de solventes, incorporando aspectos ambientalmente amigáveis ao método.

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Agrotóxicos organoclorados em água

A água é um bem essencial para que exista vida. Mais de 60% do corpo humano é composto por água. Além disso, seu consumo é importante para hidratação e também para atuação como veículo, fornecendo um meio adequado para ocorrência de reações químicas para manutenção da vida celular e de diversas outras funções. Dessa maneira, a qualidade com que a água é tratada e disponibilizada para a população é de extrema importância para a saúde humana. Com isso é esperado que a água chegue as torneiras, com parâmetros aceitáveis para consumo. No entanto, muitas pessoas acabam expostas a níveis inseguros de contaminantes químicos, através da contaminação proveniente de ações antropogênicas, como atividades industriais e agrícolas, com destaque para os compostos orgânicos voláteis, metais e agrotóxicos (EDITION, 2011; FERNANDES NETO e SARCINELLI, 2009; SERAFIM, VIEIRA e LINDEMANN, 2015).

Os primeiros registros do uso de agrotóxicos provêm antes da primeira guerra mundial no combate a insetos e pragas em alimentos armazenados. Durante a segunda Guerra Mundial, já se encontravam disponíveis outros agrotóxicos, dentre eles o DDT, amplamente utilizado para controle de tifo e malária. Utilizado diretamente nas vestes dos soldados, tinha como objetivo evitar as doenças transmitidas por esses vetores. Contudo, desde a década de 40, com os notáveis avanços na agricultura, diversos agrotóxicos foram adotados para o controle de pragas e vetores de doenças, assim como no melhoramento das produções agrícolas, possibilitando atender as grandes demandas necessárias para alimentação da população mundial (YOUSEFI, SHEMIRANI e GHORBANIAN, 2017; EL-SHAHAWI et al., 2010; MULLIKEN, ZAMBONE e ROLPH, 2004).

No Brasil, o uso foi amplamente difundido, com a revolução verde, que promoveu a modernização e aumento da produção agrícola. A Lei Federal nº 7802 de 1989 no artigo 2º parágrafo I, define agrotóxicos como agentes destinados ao beneficiamento agrícola, seja na produção ou armazenamento, e permitiu que os mesmos fossem registrados quando órgãos internacionais aos quais o Brasil

integrasse não sinalizassem riscos ou desaconselhassem seu uso (BRASIL, 1989; DE ANDRADES e GANIMI, 2007).

O uso global desenfreado desses compostos, também conhecidos como “defensores agrícolas”, despertou interesse no estudo de possíveis malefícios relacionados a sua utilização. Durante a convenção de Estocolmo, em 2001, alguns agrotóxicos foram classificados como altamente perigosos, constituindo a “dúzia suja”. Nessa convenção, 90 países, incluindo o Brasil assinaram um tratado para banir seu uso e comercialização (NIGUSE BEKELE DIRBABA et al., 2018). No geral, a preocupação e estudos quanto a real necessidade e os problemas que podem estar relacionados quando empregados aumentaram consideravelmente (OLISAH, OKOH O. e OKOH A., 2019).

Os agrotóxicos são classificados e avaliados conforme a sua forma de ação que pode ser inseticidas, herbicidas e fungicidas, como também em função do grupo químico em que estão incluídos como os organoclorados, organofosforados, captan e glifosato (ORGANIZAÇÃO PAN-AMERICANA DA SAÚDE, 1996; EL-SHAHAWI et al., 2010).

Dentre as classificações estão os agrotóxicos organoclorados (OCP) que são compostos sintéticos, constituídos basicamente por carbono, hidrogênio e cloro, que pertencem a classe de inseticidas, desenvolvidos para inibir e interferir em vias fisiológicas nos organismos de interesse (ORGANIZAÇÃO PAN-AMERICANA DA SAÚDE, 1996). Estes compostos apresentam características como a baixa solubilidade em água e alta solubilidade lipídica, tornando-os capazes de aderirem facilmente em tecidos adiposos de organismos vivos, como peixes, por exemplo, sofrendo bioconcentração e biomagnificação. Através do consumo de alimentos contaminados, podem acabar inseridos na cadeia alimentar humana, sendo uma das formas de exposição. Além disso, sua alta estabilidade dificulta a degradação desses compostos na natureza, sendo considerados poluentes orgânicos persistentes (POP). A Tabela 1 apresenta a estrutura e log P dos agrotóxicos organoclorados que serão determinados no presente trabalho (MARTYNIUK, MEHINTO e DENSLOW, 2020; TAIWO, 2019).

Tabela 1 – Estrutura e logP de OCPs estudados nesse trabalho.
 Continua.

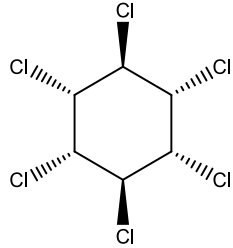
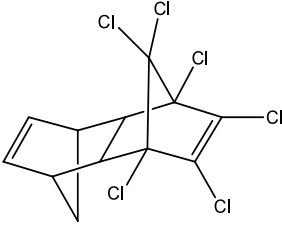
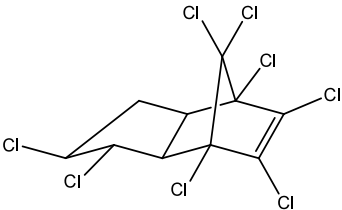
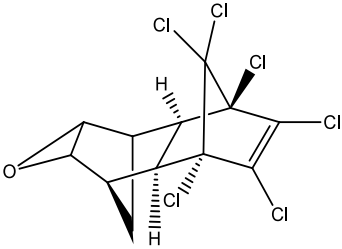
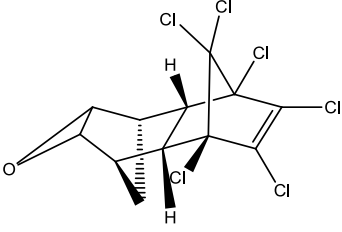
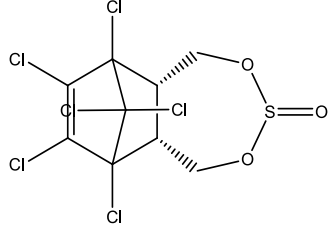
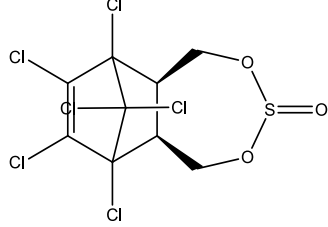
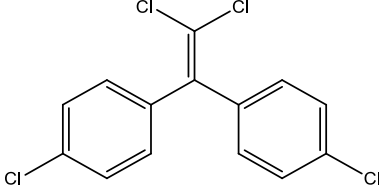
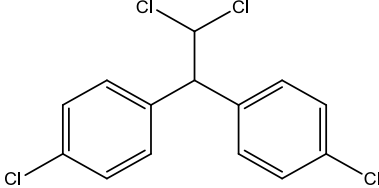
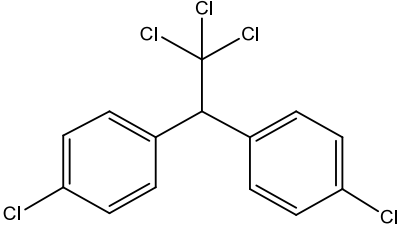
OCP	Estrutura	LogP
Lindano		3,72
Aldrin		6,50
Clordano		6,00
Dieldrin		5,40
Endrin		5,20

Tabela 1 – Estrutura e logP de OCPs estudados nesse trabalho.
Conclusão.

OCP	Estrutura	LogP
α-endosulfan		3,83
β-endosulfan		3,83
4,4-diclorodifenildicloroetileno 4,4-DDE		6,51
4,4-diclorodifenildicloroetano (4,4-DDD)		6,02
4,4-diclorodifeniltricloroetano 4,4-DDT		6,91

Fonte: Dados obtidos de HOWARD, 1996.

Quando em contato com o organismo, os OCPs podem causar diversos problemas à saúde. Diversos estudos incluindo os realizados pela Fundação Oswaldo Cruz (FIOCRUZ) apontam que a presença desses compostos podem estar associados a problemas neurológicos, problemas quanto a produção de hormônios sexuais, má formação fetal, aborto ou infertilidade, anemia aplástica, doença de

Parkinson e diversos tipos de câncer (EDITION, 2011; PICCOLI et al, 2019; TAIWO, 2019).

A forma de exposição pode ocorrer por via oral, dérmica ou inalação. Atualmente esses agrotóxicos são proibidos, porém em função da sua alta estabilidade que dificultam sua decomposição, e devido a sua persistência e capacidade de bioacumulação, mesmo o lançamento e assimilação desses compostos a anos atrás podem ainda permear e expor a níveis traços as pessoas, que podem entrar em contato pela ingestão de água contaminada por exemplo, sendo uma forma comum de exposição (OLISAH, OKOH O. e OKOH A., 2019). Desta maneira, órgãos reguladores como o Ministério da Saúde pela Portaria de Consolidação nº 5/2017 estabelecem os níveis máximos de concentração dessas espécies para que a água atenda aos padrões de potabilidade, que representa a concentração cujos contaminantes não oferecem risco significativo para a saúde humana (BRASIL, 2017; EDITION, 2011).

De acordo com a legislação vigente, as concentrações máximas para os agrotóxicos organoclorados encontram-se a nível traço (ng L^{-1}). Portanto, técnicas de preparo de amostra se tornam necessárias para auxiliar nas análises, principalmente com o objetivo de pré-concentrar os analitos. Além disso, o uso auxilia na eliminação de possíveis interferentes da matriz, adaptando a amostra ao equipamento e aumentando sua vida útil (BRASIL, 2017; CHEN, 2019; SOUZA-SILVA et al., 2015).

2.2 Preparo de amostra

Quando há necessidade de obter informação de alguma substância, analito ou misturas, um procedimento analítico é aplicado com etapas bem definidas e planejadas para alcançar esse objetivo. Essas etapas incluem a amostragem, armazenamento e transporte, preparo de amostra, separação, identificação e quantificação, validação analítica, avaliação estatística e tomada de decisões. Dentre essas etapas, o preparo de amostra é incorporado para contornar dificuldades quando amostras biológicas, ambientais ou de alimentos, necessitam de análise. Em função da presença de contaminantes, a injeção direta nos instrumentos de análise, se torna um desafio, pois podem afetar no desempenho de identificação e quantificação dos analitos além de comprometer os sistemas analíticos de forma irreversível. O uso de

preparo de amostra, tem dentre as finalidades tornar a amostra compatível com esses equipamentos (BORGES, FIGUEIREDO e QUEIROZ, 2015; CARASEK et al., 2018; SOUZA-SILVA et al., 2015).

O preparo de amostra envolve o uso de extrações que promovem o isolamento do analito e seu enriquecimento, simplificam ou substituem a matriz e realizam a limpeza da amostra com a remoção de interferentes, conferindo sensibilidade adequada ao método. É considerada a etapa mais demorada do procedimento e aquela que pode contribuir com maiores erros associados. Isso porque a incerteza de um método está relacionada com a quantidade de etapas, podendo acarretar na perda de analitos e erros ao final da análise. Portanto, é esperado que as técnicas sejam simples, de fácil manuseio, realizadas com rapidez para não comprometer a frequência analítica, que tenham boa relação custo-benefício e boa seletividade. Além disso, é relevante a escolha por técnicas miniaturizadas com o objetivo de diminuir a quantidade no uso de solventes e conseqüentemente a geração de resíduos, ou até mesmo técnicas que permitam possíveis automatizações que minimizam a interferência humana e os erros associados a isso (ARMENTA et al., 2019; CARASEK e MERIB, 2015; BORGES, FIGUEIREDO e QUEIROZ, 2015; SOUZA-SILVA et al., 2015).

A escolha da técnica a ser utilizada é um fator determinante para os resultados esperados. Dentre os parâmetros devem ser considerados a complexidade da matriz, as propriedades dos analitos (pK_a , $\log P$, estabilidade) e a concentração em que se encontram. Esse conjunto de parâmetros bem estabelecidos é essencial para obter boa eficiência de extração e seletividade, conferindo melhores resultados (BOYACI et al., 2015).

Dentre as diversas técnicas existentes e consolidadas estão as técnicas tradicionais, empregadas em diversos métodos oficiais como nas análises de água. A extração líquido-líquido (LLE) é uma dessas técnicas. Apesar de dispor aparelhagem bastante simples que facilita o manuseio, é uma técnica bastante laboriosa e que consome quantidades elevadas de solvente orgânico, muitos desses tóxicos. Além disso, envolve diversas etapas que aumentam a probabilidade de erros, a pré-concentração promovida é limitada e ainda há possibilidade da formação de emulsões, fatores que afetam diretamente a eficiência de extração. A extração em fase sólida (SPE), também bastante utilizada, emprega menores quantidades de

solvente quando comparado a LLE, apresenta maior seletividade e também a possibilidade de automação. Apesar disso, as desvantagens incluem pré-tratamento da amostra para evitar entupimento do cartucho, utilização de grande quantidade de fase extratora, alto custo associado ao seu uso e a alta geração de resíduos devido a impossibilidade de reuso dos cartuchos, que são descartados após um único uso (CARASEK, MORÉS e MERIB, 2018; SOUZA-SILVA et al., 2015).

A fim de superar as desvantagens associadas em relação as técnicas clássicas e com a preocupação mundial devido às ações humanas e as consequências causadas ao meio ambiente, as técnicas de preparo de amostra foram sendo aprimoradas, se adaptando aos princípios da química analítica verde (GAC). Dentre elas destaca-se a miniaturização, com o desenvolvimento das técnicas de microextração. Com isso o uso de materiais e reagentes utilizados são reduzidos consideravelmente ou ainda substituídos por outros que apresentam menores impactos para o meio ambiente e ao analista, com a aplicação de materiais renováveis na busca por seletividade e menor geração de resíduos (CARASEK, MORÉS e MERIB, 2018; SILVA et al., 2020; GAŁUSZKA, MIGASZEWSKI e NAMIEŚNIK, 2013).

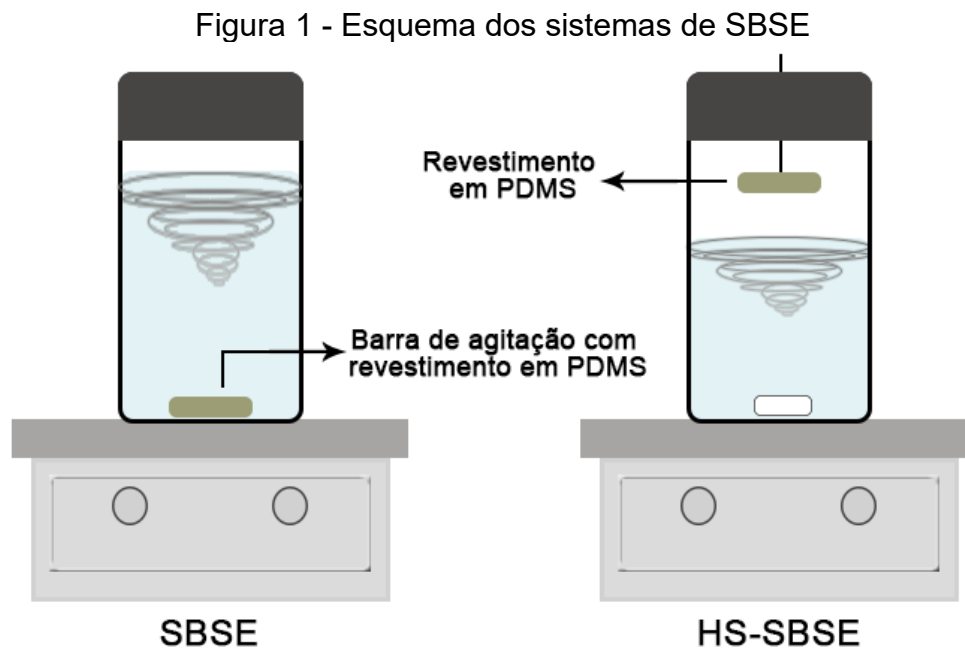
A microextração em fase sólida (SPME), proposta em 1990 por Janusz Pawliszyn, contorna os problemas enfrentados pela SPE, sendo considerada a precursora dos métodos de microextração (CARASEK, MORÉS e MERIB, 2018; CHEN et al., 2019). A eficiência de extração na SPME depende da partição do analito entre a matriz e a fase extratora, sendo considerada uma técnica de equilíbrio de partição. Diversas técnicas alternativas baseadas em extrações em fase sólida foram propostas a partir do desenvolvimento da SPME, além de novas configurações com o objetivo de contornar alguma dificuldade encontrada, dentre elas a extração sortiva em barra de agitação (SBSE) (PICÓ et al., 2007; RIDGWAY, LALLJIE e SMITH, 2007).

2.2.1 Extração sortiva em barra de agitação (SBSE)

A extração sortiva em barra de agitação, foi desenvolvida em 1999 por Baltussen *et al.*, ao observar que durante a extração por sorção em SPME com a fibra revestida por PDMS, ocorria uma adsorção considerável na barra de agitação de teflon utilizada (BALTUSSEN et al., 1999). Esta observação levou ao desenvolvimento da técnica que ficou conhecida comercialmente como Twister (Gerstel GmbH, Mulheim /

Ruhr, Alemanha), sendo composta por uma barra de agitação magnética revestida por PDMS em diferentes dimensões. (CAMINO-SANCHEZ et al., 2014; DAVID, OCHIAI e SANDRA, 2019)

Existem duas maneiras de disponibilização do dispositivo nessa técnica. A imersão direta, denominada SBSE, onde a barra magnética revestida pelo polímero é introduzida no fundo de um frasco contendo a amostra, mantida sob agitação por condições físicas e químicas controladas. E no modo *headspace* para análise de compostos mais voláteis, onde a barra é suspensa no frasco, conforme apresentado na Figura 1. O mecanismo de retenção ocorre através de interações, principalmente forças de van der Waals. Por fim, a dessorção dos analitos é realizada de forma líquida ou térmica (NOGUEIRA, 2012).



Fonte: Autoria própria, 2020.

O princípio básico da SBSE é o mesmo que na SPME, sendo uma técnica de equilíbrio. O processo de extração por sorção é iniciado por uma etapa cinética até que um estado estacionário seja atingido. A partir desse momento a eficiência de extração é definida de acordo com as constantes de distribuição do analito entre as fases aquosa e extratora (PDMS). Considerando que o volume de fase extratora em SBSE é muito maior do que em SPME, a eficiência de extração utilizando PDMS para

SBSE é relativamente maior, sendo uma das principais vantagens associadas a essa técnica, principalmente para compostos parcialmente solúveis em água onde a eficiência de extração é menor. (CAMINO-SANCHEZ et al., 2014; KAWAGUCHI et al., 2006). Contudo, o tempo de extração em SBSE tende a ser maior do que em SPME devido ao maior volume de fase extratora. Isso porque a difusão dos analitos é mais lenta com o aumento do revestimento (JELEŃ, MAJCHER, DZIADAS, 2012).

Nogueira (2015) destaca a alta seletividade e sensibilidade como uma metodologia multirresíduo para matrizes complexas em função da facilidade do manuseio, e por ser uma abordagem livre de solventes quando a dessorção térmica é aplicada (NOGUEIRA, 2015). Em função das características da SBSE como a eficiência de extração e enriquecimento dos analitos, sua aplicação é bastante ampla com estudos em diversas áreas, como em matrizes ambientais, alimentos e amostras biológicas (DAVID, OCHIAI e SANDRA, 2019; GILART et al., 2014).

Apesar das vantagens apresentadas e da grande aplicabilidade da SBSE para compostos apolares ou não polares, algumas limitações relevantes são encontradas. O contato direto da barra de agitação com o fundo do frasco de amostragem pode diminuir a vida útil da barra, através da perda de fase extratora por atrito. Além disso, a disponibilidade do revestimento apenas em PDMS, limitava a técnica, impossibilitando a aplicação para compostos com maior polaridade. Para superar essas desvantagens, melhorias como a introdução de novas fases foram sendo desenvolvidas e incorporadas na SBSE para aumentar a seletividade e o campo de aplicação. Assim como novas estratégias incluindo procedimentos de derivatização e abordagens alternativas, como as microextrações adsortivas ($A_{\mu}E$) (KAWAGUCHI et al., 2013; NOGUEIRA, 2012; NOGUEIRA, 2015).

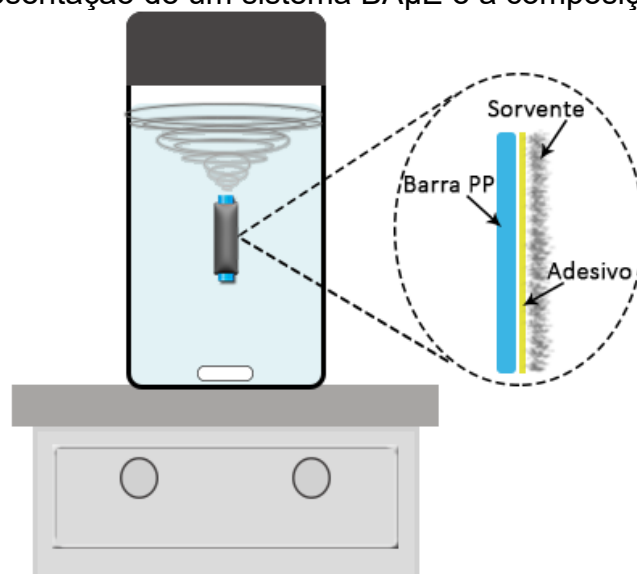
As microextrações adsortivas, empregam materiais sólidos como sorventes, aumentando a aplicação para compostos com maior polaridade, sendo empregadas diferentes fases como carvão ativado, alumina e divinilbenzeno misturado com poliestireno (PS-DVB). Essas técnicas foram propostas em duas configurações geométricas: multiesferas ($MSA_{\mu}E$ – microextração adsortiva em multiesferas) e em barras cilíndricas ($BA_{\mu}E$ – microextração adsortiva em barra), sendo a $BA_{\mu}E$, o formato que apresentou maior versatilidade para aplicação prática, além de melhores resultados em relação a recuperações quando comparado a SBSE (NOGUEIRA, 2012; PŁOTKA-WASYLKA et al., 2015).

2.2.2 Microextração adsortiva em barra (BA μ E)

Apesar das vantagens relacionadas ao uso da SBSE, algumas limitações apresentadas pela técnica foram determinantes para a busca por novas estratégias e configurações. Dentre elas, a perda de material e consequente diminuição da vida útil da barra ocasionada em razão do contato direto com a superfície do frasco de vidro. O grupo de pesquisa de Nogueira (NENG, SILVA e NOGUEIRA, 2010), desenvolveu uma abordagem conhecida como microextração adsortiva em barra (BA μ E) buscando solucionar esse problema. Além disso, foi possível contornar a limitação para compostos polares, com a introdução de novas fases que demonstraram seu grande potencial analítico (GILART et al., 2014; NOGUEIRA, 2014).

Na configuração BA μ E um dispositivo cilíndrico é confeccionado através da fixação de um sorvente constituído por um pó (finamente dividido) em um suporte de polipropileno (PP), com o auxílio de uma fita adesiva apropriada. O dispositivo é inserido em um frasco, mantido flutuando abaixo de um vórtex formado por agitação, conforme apresentado na Figura 2. Por empregar um dispositivo com densidade menor que a água, essa abordagem opera sob amostragem por flutuação, sendo facilmente confeccionados em laboratório, conferindo estabilidade e reprodutibilidade, evitando o contato das partículas de fase extratora com as paredes do frasco (IDE e NOGUEIRA, 2018; NENG, SILVA e NOGUEIRA, 2010; CARASEK et al., 2018).

Figura 2 - Representação de um sistema BA μ E e a composição do dispositivo.



Fonte: Autoria própria, 2020.

O princípio de extração é baseado nas técnicas de SBSE e SPME. No processo estático os analitos migram para a fase extratora por difusão promovida pela agitação. Em função da facilidade de composição do dispositivo, uma série de materiais sorventes alternativos podem ser utilizados, permitindo adaptação da distribuição e tamanho dos poros para definir os requisitos ideais. Portanto, materiais poliméricos, de troca-iônica, com diferentes interações e características físico-químicas são selecionados de acordo com as características dos analitos (CARASEK et al., 2018; NOGUEIRA, 2014).

No geral o procedimento utilizando BA μ E é composto por duas etapas, a extração dos analitos contidos na amostra para o sorvente seguido da retroextração para um solvente adequado na etapa de dessorção. Além da escolha do material sorvente, que confere seletividade, outros parâmetros importantes devem ser considerados para que o método alcance resultados confiáveis com boa eficiência de extração. A otimização das etapas, que podem ser realizadas de forma univariada ou multivariada, é realizada para obter o conjunto de parâmetros ideais (IDE e NOGUEIRA, 2018; NOGUEIRA, 2012; CARASEK et al., 2018).

Nas condições de equilíbrio, a extração dos analitos é a primeira etapa do processo. Algumas variáveis que influenciam a cinética de extração (tempo de extração e velocidade de agitação) são otimizadas. O tempo de extração depende da velocidade de interação entre o analito e sorvente, e a velocidade de agitação auxilia no processo de difusão através da redução da camada limite, além de promover a estabilidade de flutuação da barra. A influência termodinâmica entre a interação analito/sorvente também é relevante, destacando os parâmetros de pH e força iônica que também devem ser otimizados (NOGUEIRA, 2014). A temperatura, que geralmente auxilia nos processos de extração, é mantida abaixo de 40 °C para evitar desagregação do filme adesivo fixado no suporte de PP (NENG, SILVA e NOGUEIRA, 2010).

Alguns analitos possuem características ácido e base, podendo sofrer dissociação dependendo do pH em que a matriz se encontra. Em geral, melhores eficiências de extração são obtidas quando os analitos estão na sua forma neutra, isso porque a solubilidade em água é maior quando em sua forma iônica. Portanto, para analitos com esses grupos, o pH deve ser 1,5 unidades abaixo do pka quando o analito é ácido e acima quando com características básicas. Dessa forma, para alguns

analitos o controle desse parâmetro influência diretamente na quantidade que irá migrar para a fase extratora (KOKOSA, PRZYJAZNY e JEANNOT, 2009; NOGUEIRA, 2014).

De maneira equivalente, a força iônica do meio também deve ser considerada. Essa avaliação é realizada com eletrólitos fortes como cloreto de sódio (NaCl) para avaliar o comportamento de compostos orgânicos com maior polaridade ao efeito *salting out*. No caso, a adição de sal pode promover diminuição da solubilidade dos analitos na amostra, considerando uma matriz aquosa, auxiliando na quantidade de analito extraído (KOKOSA, PRZYJAZNY e JEANNOT, 2009; NOGUEIRA, 2014; PAWLISZYN, 2011).

Ao final da etapa de extração, o dispositivo BA μ E é retirado do frasco de amostragem com uma pinça adequada e inserido em um *vial* ou *insert* contendo o solvente de dessorção que deve garantir a imersão completa da barra. Como o dispositivo pode conter dimensões mínimas de 7,5 mm a quantidade de solvente utilizado é de apenas alguns microlitros (em torno de 100 μ L), o que minimiza a geração de resíduos, tornando o método mais verde. Nessa etapa, a escolha adequada do solvente com melhor interação com o analito deve ser avaliado e otimizado assim como o tempo necessário para que esse processo ocorra, sendo realizado em banho ultrassônico para auxiliar na eficiência de dessorção (IDE e NOGUEIRA, 2018; NOGUEIRA, 2014).

Para garantir os melhores resultados, evitando problemas como efeito de memória na barra, que permite sua reutilização, dependendo do material adsorvente e analitos utilizados, a ordem de otimização deve ser iniciada pela etapa de dessorção seguida dos parâmetros que afetam a etapa de extração. A técnica BA μ E é de fácil execução e ainda permite o acoplamento com diversas técnicas como cromatografia gasosa (GC), cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) e eletroforese capilar (CE) (NOGUEIRA, 2014).

Neng, Silva e Nogueira (2010) utilizaram carvão ativado e PS-DVB como sorvente para a BA μ E para determinação de drogas de abuso e subprodutos de desinfecção em água e separação por HPLC-DAD. No estudo, ele destaca alguns fatores em relação ao uso dessa técnica como o baixo custo, a facilidade de manipulação e a alta estabilidade do sorvente, além de alta sensibilidade e seletividade do método. (NENG, SILVA e NOGUEIRA, 2010). Abujaber *et al.* (2019)

determinou fármacos em amostras de água também por HPLC-DAD, utilizando nanotubos de carbono suportado no dispositivo BAμE. Nesse trabalho é enfatizado o baixo volume de solvente utilizado e a eficiência de extração quando comparado a outras microextrações para aplicações semelhantes, obtendo resultados próximos ou superiores às técnicas de SPME e SBSE (ABUJABER et al., 2019).

Além de matrizes ambientais, a técnica também foi empregada para matrizes mais complexas como alimentos e amostras biológicas. A Tabela 2 apresenta algumas aplicações da BAμE em diversas matrizes, destacando a variedade de fases extratoras aplicadas.

Tabela 2 - Aplicação da BAμE em diferentes matrizes e fases extratoras.

Continua.

Analito	Amostra	Fase extratora	Referência
Agrotóxicos, produtos de desinfecção, drogas de abuso e fármacos	Água e urina	Carvão ativado e PS-DVB	NENG, SILVA e NOGUEIRA, 2010.
Ácido clofíbrico e ibuprofeno	Água e urina	Carvão ativado (pó cortiça)	NENG et al., 2011.
Morfina e codeína	Urina	Carvão ativado	GONÇALVES et al., 2012.
Fármacos e produtos de cuidado pessoal	Água	PS-DVB	NENG e NOGUEIRA, 2012.
Filtro UV benzofenonas	Água do mar, residual, urina e produtos cosméticos comerciais	estireno-divinilbenzeno, pirrolidona modificada, ciano e carvão ativado	ALMEIDA et al., 2013.

Tabela 2 - Aplicação da BAµE em diferentes matrizes e fases extratoras.
Conclusão.

Analito	Amostra	Fase extratora	Referência
Inseticidas	Água	Carvão ativado	ALMEIDA STRZELCZYK, e NOGUEIRA 2014.
Benzofenona, triclorocarban e parabenos	Água	Cortiça	DIAS et al., 2015.b
NAISDs	Água do mar, residual e urina	n-vinilpirrolidona- divinilbenzeno	AHMAD et al., 2016.
Triazinas	Milho	MIP e NIP	ANDRADE et al., 2016
Hexanal e heptanal	Urina	Cortiça	OENNING et al., 2017.
Parabenos, benzofenona e triclorocarban	Água	Terra diatomácea	MAFRA et al., 2018.
Antidepressivos	Plasma e urina	N-vinilpirrolidona- divinilbenzeono	IDE e NOGUEIRA, 2018.
Fármacos diazepínicos	Urina, plasma e soro	Strata® SDB-L	AHMAD e NOGUEIRA, 2019.
Fármacos	Água	Nanotubos de carbono	ABUJABER et al., 2019.
Parabenos	Condimentos	Polimida porosa	YAN et al., 2019.
Nicotina e cotinina	Urina	Fases poliméricas e carvão ativado	AHMAD e NOGUEIRA, 2019.
Agrotóxicos, cafeína e benzofenona	Água do cultivo de arroz	WAX	CANCILLIER et al., 2020.

Fonte: Autoria própria, 2020.

NAISDs: Antiinflamatórios Não Esterodais

De acordo com os estudos relatados pela literatura apresentados na Tabela 2, é possível observar a variedade de materiais como fase extratora que foram usadas em BAμE de acordo com o tipo de aplicação. Uma das preocupações existentes quanto a fase extratora, é a toxicidade do material ou de solventes utilizados durante a rota sintética para sua produção. Com isso a busca por alternativas ecológicas incorporando materiais eficazes e eficientes, são tendências para substituição e com isso diminuição da periculosidade, além de atingir requisitos da GAC (CARASEK et al., 2018; CHEN et al., 2019; VIEIRA et al., 2018).

Dentre os sorventes apresentados, a cortiça se destaca, por ser um material bioissorvente, que já vem sendo aplicado em diversas técnicas como fase extratora, uma vez que apresenta características apropriadas que permitem diferentes interações químicas e físicas. Além disso, incorpora benefícios que se adequam aos princípios da química analítica verde com a redução de custos e por proporcionar baixa geração de resíduo, isso porque reutiliza rolhas descartadas de garrafas de vinhos (CADORIN et al., 2019; DIAS et al., 2015a).

2.3 Bioissorventes

Os bioissorventes são materiais naturais, que provém da biomassa através de ações naturais ou artificiais com origem animal, vegetal ou microbiana. São formados por macromoléculas que contém grupos funcionais capazes de interagir com compostos através de diferentes interações como troca-iônica, complexação e sorção. A classificação desses materiais ocorre em diversas categorias dependendo do material que o constitui em que estão incluídos a lignocelulose – polímero natural mais abundante proveniente de plantas – e os biopolímeros, quitina e quitosana, sendo respectivamente o constituinte do exoesqueleto de artrópodes e a forma desacetilada da quitina (DIAS et al., 2013; OLIVELLÁ, 2013; PATIL e NANDURI, 2017; HUANG et al., 2017).

Dentre as classes citadas, a lignocelulose se destaca devido sua característica de interagir com poluentes orgânicos. Isso ocorre devido a composição química e física de sua estrutura que apresenta a lignina como principal constituinte. Os materiais lignocelulósicos incluem a casca da banana, cortiça, bagaço da cana,

casca de arroz, bambu e casca de coco. Dentre os bioSORVENTES citados, se destaca a cortiça que é composta em maior parte por lignina e suberina (NGO et al., 2015).

A cortiça vem se tornando relevante na aplicação como remediadora de poluentes, isto porque apresenta características como grande capacidade sorbiva, alta estabilidade química e física e baixo custo. Outro fator relevante é o aspecto ambientalmente amigável que confere aos métodos em que é incorporada por se tratar de um material reciclável e renovável. O conjunto dessas propriedades desperta interesse em sua aplicação como alternativa a sorventes disponíveis comercialmente para técnicas de preparo de amostra (NGO et al., 2015; RAMRAKHIAN et al., 2017).

2.3.1 Cortiça

A cortiça é um bioSORVENTE natural e biodegradável, obtido da casca do Sobreiro (*Quercus Suber L.*). A casca cresce como uma camada circular espessa colhida a cada 9 e 12 anos, que se regenera após a colheita eliminando a necessidade de corte da árvore. Em razão disso, os impactos que estão associados à sua manufatura são baixos, tornando um material ecologicamente amigável por ser um recurso renovável (OLIVELLA et al., 2013; PINTOR et al., 2012). Além disso, possui alta permeabilidade, baixa condutividade e densidade, alto coeficiente de atrito e propriedades de isolamento (FERREIRA et al., 2012). Dessa forma a cortiça é disponibilizada de diferentes formas como em revestimentos, isolamentos, objetos de design ecológico, processos de geração de energia e principalmente como rolha de garrafas de vinho (DIAS et al., 2013; FERREIRA et al., 2012; MAFRA et al., 2020).

Durante os ciclos do sobreiro, três diferentes qualidades de cortiça são produzidas: a virgem, que consiste na primeira extração, de segunda reprodução e a reprodução de tiras subsequentes. Dentre elas apenas a de segunda reprodução tem propriedades que permitem a confecção de rolhas de vinho com qualidade suficiente e estrutura celular regular (PINTOR et al., 2012).

A composição da cortiça é majoritariamente de suberina e lignina além de polissacarídeos (celulose e hemicelulose), ceras e extrativos que oferecem inúmeras formas e ligações para diferentes classes de poluentes. A porcentagem de cada composto em sua estrutura varia de acordo com a região em que é obtida (DIAS et al., 2013; OLIVELLÁ et al., 2013). Um estudo reportado na literatura apresenta dados

da composição química da cortiça coletadas em regiões diferentes, além disso, compara a constituição entre as partes externas e internas, conforme mostradas na Tabela 3.

Tabela 3 - Composição química da cortiça em porcentagem em relação a cortiça seca.

Amostra	Parte	Suberina	Lignina total	Polissacarídeos	Extrativos
1	Ex	40,7	23,9	8,6	11,8
	In	41,3	13,4	7,4	19,7
2	Ex	21,1	27,9	10,1	12,0
	In	33,5	31,0	2,5	12,6
3	Ex	33,8	25,1	12,6	13,0
	In	48,7	22,7	10,3	11,7

Fonte: Adaptado de Olivellá et al., 2013.

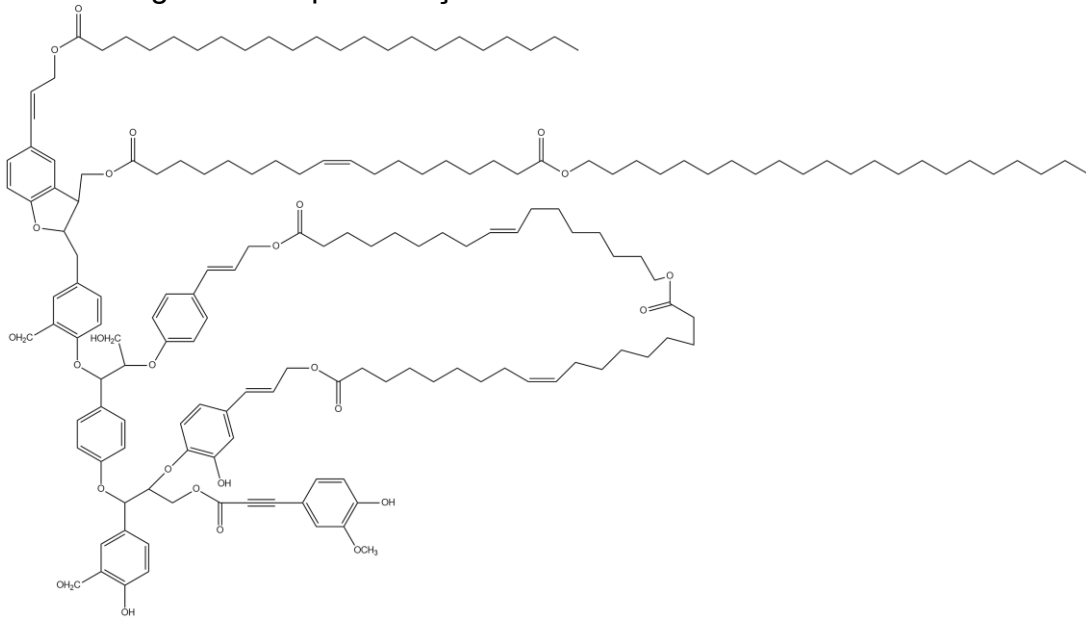
Ex – parte externa da casca da cortiça
In – parte do meio da cortiça

De acordo com a Tabela 3, a cortiça é composta principalmente por suberina, que constitui cerca de 40% da composição, em seguida a lignina em uma faixa de 13 a 27%, polissacarídeos em torno de 15% e extrativos em 13% (CARASEK et al., 2019; DIAS et al., 2013; PINTOR et al., 2012). A cortiça apresenta composição heterogênea com a presença de grupos -CO, -OH e -CH em sua estrutura, confirmados por espectros de infravermelho (FTIR) e ressonância magnética nuclear (RMN) (NETO et al., 1995).

A hidrofobicidade da cortiça é decorrente da suberina e lignina, sendo estas as principais fontes de sorção para compostos orgânicos. A suberina é constituída por monômeros em uma rede de poliéster alifático ligado a uma matriz fenólica, como mostra a Figura 3. A lignina é formada majoritariamente por anéis aromáticos, grupos éter, cetonas e aldeídos que permitem interações do tipo π - π entre a fase sorvente e analitos apolares e ligações de hidrogênio contidos principalmente, nos grupos hidroxilas para compostos mais polares, como apresentado na Figura 4. A celulose e hemicelulose presentes com grupamentos -OH favorecem ligações de hidrogênio e dipolo-dipolo para compostos com maior polaridade. Em razão dos diferentes tipos de

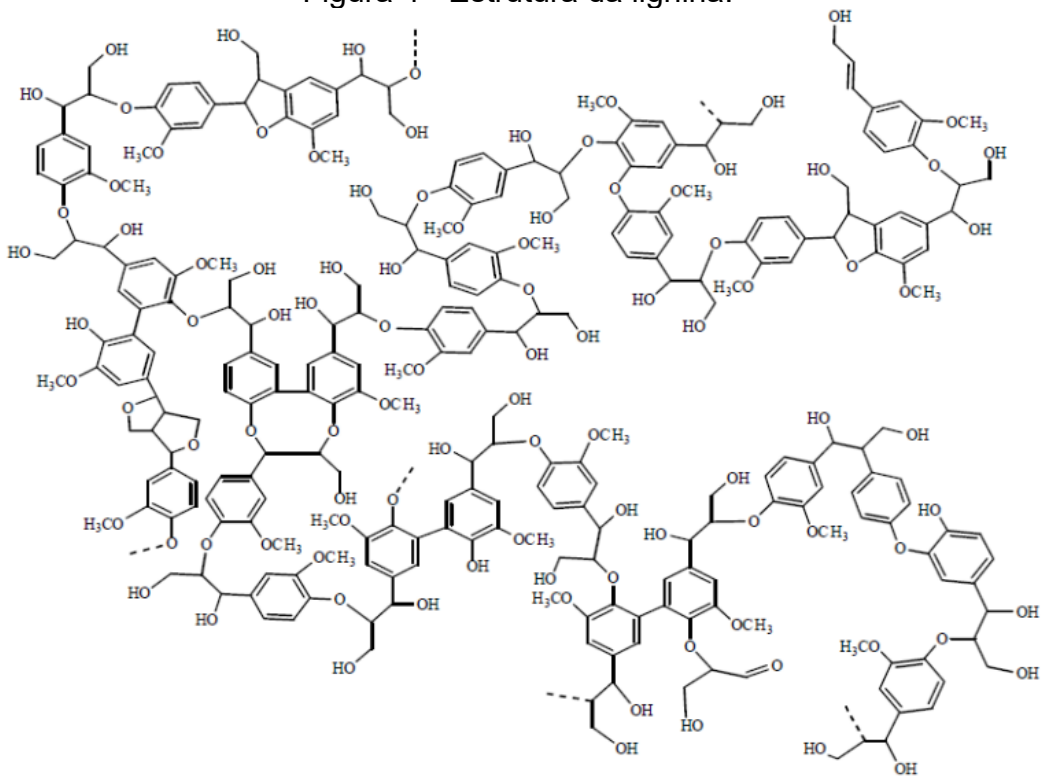
interações que promove a cortiça é um material bastante versátil (CARASEK et al., 2019; OLIVELLÁ et al., 2011; OLIVELLÁ et al., 2015).

Figura 3 - Representação do modelo estrutural da suberina.



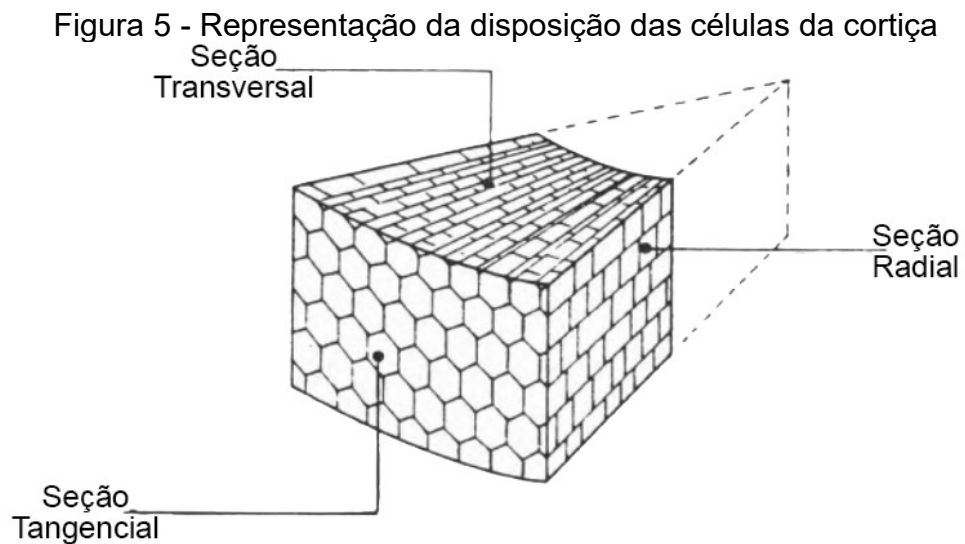
Fonte: Adaptado de Gil, 1993.

Figura 4 - Estrutura da lignina.



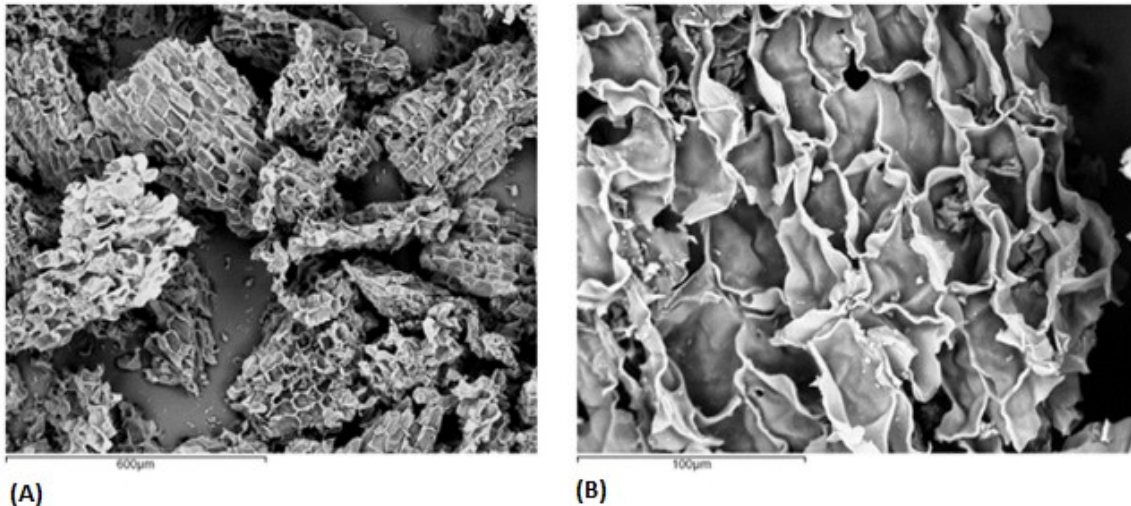
Fonte: Adaptado de Souto, Calado e Pereira Junior, 2015.

Além da composição heterogênea, a cortiça possui características microscópicas únicas quando comparado a outros materiais da mesma classe. A elevada porosidade permite interações físicas adsorventes em função de suas células prismáticas, que apresentam formato de favo de mel (seção tangencial) ou tijolos (seção radial), com partículas com tamanho médio de 125 a 250 μm (BARBOSA et al., 2017; PINTOR et al., 2012). A Figura 5 mostra a representação da disposição das células da cortiça em três seções: radial, transversal e tangencial e uma microscopia de varredura eletrônica (MEV) na Figura 6 que mostra a superfície de partículas de cortiça.



Fonte: Adaptado de Gil et al., 1993.

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



Fonte: Adaptado de Barbosa et al., 2017.

Devido a composição da cortiça que possibilita diferentes interações tanto químicas como físicas através da adsorção promovida por sua estrutura porosa, agregado ao fato de ser uma matéria-prima natural, renovável, com baixo custo e biodegradável, a cortiça vem sendo aplicada como fase extratora em diferentes métodos de preparo de amostra para compostos orgânicos e inorgânicos (MAFRA et al., 2018a).

A Tabela 4 apresenta algumas dessas aplicações, mostrando a versatilidade e potencial desse material. Na forma de pó, a cortiça foi aplicada como fibra em SPME, DPX, e fixada por adesivo quando fase sorvente em BA μ E. Na técnica TF-SPME acoplada ao sistema de 96 poços de amostragem (96 *well plate*), o aumento da frequência analítica com a análise simultânea de 96 amostras, mostra a reprodutibilidade da cortiça. Em função do seu potencial, ainda há muito a ser explorado em relação ao uso de cortiça em métodos de preparo de amostra.

Tabela 4 - Aplicação da cortiça como fase extratora em técnicas de preparo de amostra para diversos compostos.

Continua.

Analitos	Matriz	Preparo de amostra	Instrumentação	Referência
HPA	Água de rio	SPME	GC-MS	DIAS et al., 2013.
Agrotóxicos organoclorados	Água	SPME	GC/ECD	DIAS et al., 2015a.
Benzofenona, triclorocarban e parabenos	Água de lagoa	BA μ E	HPLC-DAD	DIAS et al., 2015b.
Biomarcadores de câncer	Urina	BA μ E	HPLC-DAD	OENNING et al., 2017.
Filtro UV	Água de rio	SPME	GC-MS	SILVA, DIAS e CARASEK, 2017.

Tabela 4 - Aplicação da cortiça como fase extratora em técnicas de preparo de amostra para diversos compostos.

Conclusão.

Analitos	Matriz	Preparo de amostra	Instrumentação	Referência
Fármacos	Urina	DPX	HPLC-DAD	MAFRA et al., 2018.
Desreguladores endócrinos	Água de rio	TF-SPME	HPLC-DAD	MORÉS, DIAS e CARASEK, 2018.
Pb e Cd	Água	DPX	HR-CS FAAS	CADORIN et al., 2019.
Agrotóxicos	Água	SPE	GC-MS	DE AGUIAR et al., 2019.
Hormônios	Água	RDSE	GC-MS	MANZO et al., 2019.
Agrotóxicos, HPAs e Filtro UV	Água	RSDE	GC-MS	VIEIRA et al., 2020.
Parabenos	Água	BA μ E/cork-pellet based	HPLC-DAD	MORELLI et al., 2020.

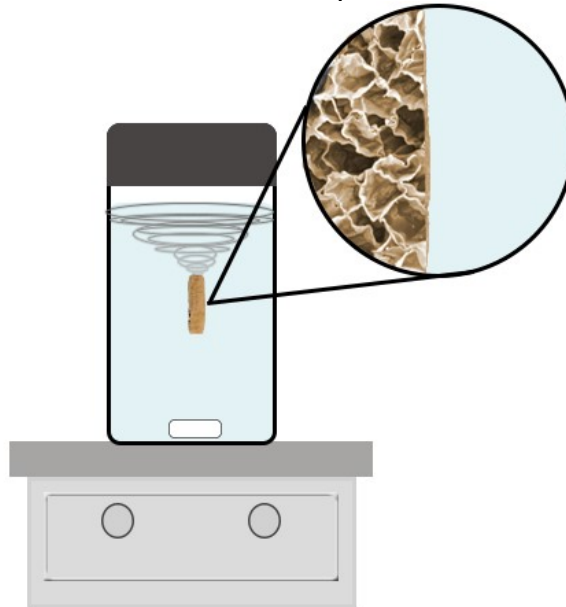
Fonte: Autoria própria, 2020.

Como exibido na Tabela 4, a cortiça foi empregada com sucesso, em diferentes técnicas para a análise de diferentes classes de poluentes. Agregando as características já mencionadas, a cortiça pode ser incorporada na BA μ E diferente do formato clássico onde o pó do sorvente é fixado em um suporte de polipropileno.

Morelli et al. (2020), utilizou uma nova configuração para a BA μ E, denominada BA μ E/*cork-pellet based* utilizando parabenos, como analitos modelos, em água com separação e determinação por HPLC-DAD. Morelli *et al.* obteve resultados satisfatórios, destacando a facilidade de confecção do dispositivo e manuseio da técnica que emprega a cortiça maciça moldada com formato e dimensão semelhante ao dispositivo de PP e submetida a amostragem por flutuação devido à sua baixa

densidade (MORELLI et al., 2020). A Figura 7 apresenta essa nova abordagem para aplicação da BAμE.

Figura 7 - Modelo do sistema BAμE com barra de cortiça.



Fonte: Autoria própria, 2020.

As vantagens agregadas ao uso da cortiça em barra são observadas em todas as etapas. Durante o preparo do dispositivo, ocorre a simplificação na produção da barra, sendo de fácil manuseio além de eliminar o uso de fitas adesivas. O uso dessas fitas pode apresentar problemas quanto a fixação e durante o processo de extração e dessorção com a perda de fase extratora (MORELLI et al., 2020).

Outro fator relevante ao utilizar a cortiça em barra é a redução da geração de resíduo, conferindo ao método baixo impacto ambiental por se tratar de uma fase extratora de origem natural, renovável, reciclável e de baixo custo. De forma geral, essa proposta de cortiça em barra para BAμE aumenta os aspectos ecológicos do método, de acordo com os conceitos da GAC. Como forma de explorar a versatilidade da técnica para outros compostos, a mesma foi aplicada para sorção de agrotóxicos organoclorados, sendo os compostos de interesse nesse estudo, com o objetivo de desenvolver um método alternativo para a determinação desses analitos de forma rápida, eficiente e mais verde.

3 OBJETIVOS

3.1 Objetivo Geral

Uso de cortiça como fase extratora na forma de barra cilíndrica (BA μ E/cork pellet-based) para determinação de agrotóxicos organoclorados em água potável e determinação por cromatografia gasosa com detecção por captura de elétrons

3.2 Objetivos Específicos

- Otimizar os parâmetros de separação e detecção por GC/ECD para a determinação de aldrin, clordano, dieldrin, endrin, lindano, 4,4-DDD, 4,4-DDE, 4,4-DDT, α -endosulfan e β -endosulfan;
- Preparar a cortiça no formato de barra cilíndrica;
- Otimizar os parâmetros que afetam a extração e dessorção na microextração em barra adsortiva através de estratégias univariadas e multivariadas, como solvente de dessorção, tempo de dessorção, tempo de extração e efeito do sal;
- Estudar a reprodutibilidade entre barras;
- Determinar os parâmetros analíticos de mérito – limite de detecção (LOD), limite de quantificação (LOQ), faixa linear de trabalho, coeficientes angular e linear e coeficiente de determinação (R^2);
- Avaliar a precisão (intradia e interdia) e exatidão do método, através dos desvios padrões relativos e recuperação relativa, respectivamente;
- Aplicar a metodologia em amostras de água potável, córrego e rio;

4 METODOLOGIA

4.1 Materiais e reagentes

Todas as análises foram realizadas a partir de reagentes com alto grau analítico de pureza. Uma solução padrão da mistura dos agrotóxicos organoclorados contendo lindano, aldrin, clordano, dieldrin, endrin, α -endosulfan, β -endosulfan, 4,4-DDE e 4,4-DDD em metanol e uma solução contendo 4,4-DDT em metanol obtida da Supelco (Bellefonte, PA, USA) foi utilizada para preparar uma solução com concentração de $10 \mu\text{g L}^{-1}$ em metanol. A partir deste padrão, uma solução estoque foi preparada também em metanol (MeOH) obtido da Sigma Aldrich (Saint Louis, USA) na concentração de $10 \mu\text{g mL}^{-1}$ e mantida a $-4 \text{ }^\circ\text{C}$. A partir desta solução, padrões de $500 \mu\text{g mL}^{-1}$ e $1 \mu\text{g mL}^{-1}$ foram preparadas para as análises. Hexano (Hex) (Vetec, Rio de Janeiro, Brasil), acetona (Ace) (Neon, São Paulo, Brasil) e acetato de etila (AcEt) (Sigma Aldrich, Saint Louis, EUA) foram usados para determinação do solvente de dessorção. A influência da adição de sal foi realizada com cloreto de sódio (NaCl) adquirido da Synth (São Paulo, Brasil). Após as otimizações, as figuras analíticas de mérito foram determinadas, sendo a curva de calibração, faixas de trabalho linear, limites de detecção (LOD) e quantificação (LOQ), coeficientes de determinação (R^2), exatidão e precisão nas amostras por adição da solução estoque à água ultrapura com resistividade maior que $18\text{M}\Omega$ obtida de um sistema de purificação Mega Purity (Billerica, MA, EUA). Cortiças obtidas de rolhas de vinho, distribuídas pela Trianon (Rio Grande do Sul, Brasil) foram utilizadas para confecção das barras. Para a extração, foram utilizados seis agitadores magnéticos, conectados a um regulador de tensão variável TDGC2-1 1KVA / 4 AMP (EXA Instruments, SP, Brasil) por um filtro de linha (NBR20605, Power Line). A voltagem dos agitadores magnéticos foi controlada usando um multímetro digital ET-1002 (Minipa, SP, Brasil). Frascos de 22 mL foram utilizados para a etapa de extração. O método foi aplicado a três amostras de água: água potável, de córrego e de rio. As amostras reais foram previamente filtradas empregando filtros de papel.

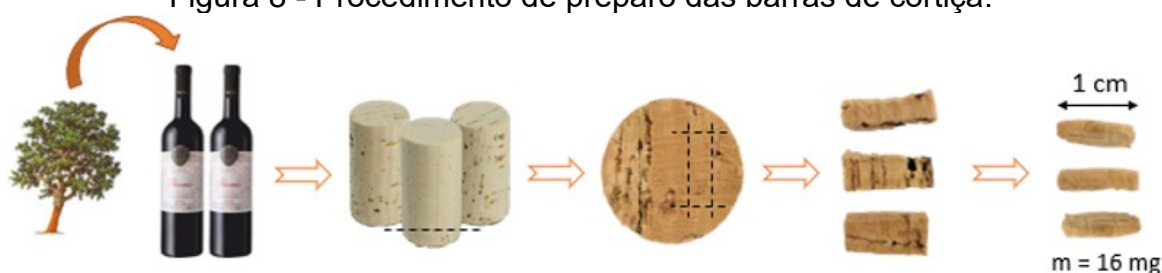
4.2 Instrumentação

A análise cromatográfica foi realizada em um cromatógrafo a gás (Shimadzu GC-14B) com um detector de captura de elétrons (ECD) equipado com injetor split/splitless operando no modo splitless. A separação cromatográfica foi realizada em uma coluna capilar Zebron ZB-5ms (30 m × 0,25 mm i.d. × 0,25 m) (Paraná, Brasil). Nitrogênio ultrapuro foi utilizado como gás de arraste a 1,0 mL min⁻¹. Foram injetados 1 µL de amostra com auxílio de uma microseringa de 10 µL. O programa de temperatura do forno foi fixado em 100 °C (mantido por 1 min), com rampa de 20 °C min⁻¹ até 190 °C, seguido por 3 °C min⁻¹ até 244 °C e por fim rampa de 20 °C min⁻¹ até 260 °C. A temperatura da injeção foi mantida em 260 °C e a temperatura do detector foi ajustada em 270 °C, sem que nenhum efeito de memória fosse observado nessas condições experimentais. Os dados cromatográficos foram analisados pelo software *GC solution*.

4.3 Preparo das barras de cortiça

As rolhas de vinho obtidas do descarte, passaram por um processo de corte e molde manual, utilizando estilete e lixas, até atingirem o formato cilíndrico com dimensões de 10 mm de comprimento, 3,0 mm de diâmetro e massa aproximada de 16 ± 1 mg, conforme o esquema apresentado na Figura 8. Em seguida as barras de cortiça passaram por um processo de limpeza conforme descrito por Dias *et al.* (DIAS *et al.*, 2015.a) onde foram submetidas ao banho ultrassônico em água ultrapura por duas horas, renovando a água até a ausência de impurezas (observada pela coloração amarelada da água). Por fim as barras foram secas na estufa em temperatura de 110 °C por 12 horas. O condicionamento foi realizado por 10 minutos em solvente de dessorção e 10 minutos em água ultrapura.

Figura 8 - Procedimento de preparo das barras de cortiça.



Fonte: Autoria própria, 2020.

4.4 Otimização dos parâmetros para BA μ E

Para a otimização dos parâmetros que afetam o desenvolvimento da técnica foi utilizado um frasco de amostra contendo 15 mL de água ultrapura fortificada a 200 ng L⁻¹ de cada analito. A solução foi submetida a agitação em temperatura ambiente e a barra de cortiça foi adicionada em seguida para a extração pelo tempo estipulado. Por fim, as barras foram removidas e inseridas em um *vial* para a dessorção, realizada em 120 μ L de solvente em banho ultrassônico pelo tempo determinado.

4.4.1 Otimização do solvente de dessorção

O solvente de dessorção foi definido através de um planejamento *Simplex Centroid*, contendo 9 experimentos (incluindo a triplicata no ponto central), onde a média geométrica da área dos picos foi utilizada como resposta para todos os analitos, com o auxílio do *software Statsoft Statistica*. A extração foi realizada sob agitação constante por 45 minutos e dessorção em banho ultrassônico por 30 minutos. Os solventes avaliados foram acetona, acetato de etila e hexano, nas proporções conforme apresentadas na Tabela 5.

Tabela 5 - Planejamento *Simplex Centroid* para escolha do solvente de dessorção.

Experimento	Acetona (v/v) %	Acetona (v/v) μ L	Acetato de etila (v/v) %	Acetato de etila (v/v) μ L	Hexano (v/v) %	Hexano (v/v) μ L
01	1,0000	120	0,0000	0	0,0000	0
02	0,0000	0	1,0000	120	0,0000	0
03	0,0000	0	0,0000	0	1,0000	120
04	0,5000	60	0,5000	60	0,0000	0
05	0,5000	60	0,0000	0	0,5000	60
06	0,0000	0	0,5000	60	0,5000	60
07	0,3333	40	0,3333	40	0,3333	40
08	0,3333	40	0,3333	40	0,3333	40
09	0,3333	40	0,3333	40	0,3333	40

Fonte: Autoria própria, 2020.

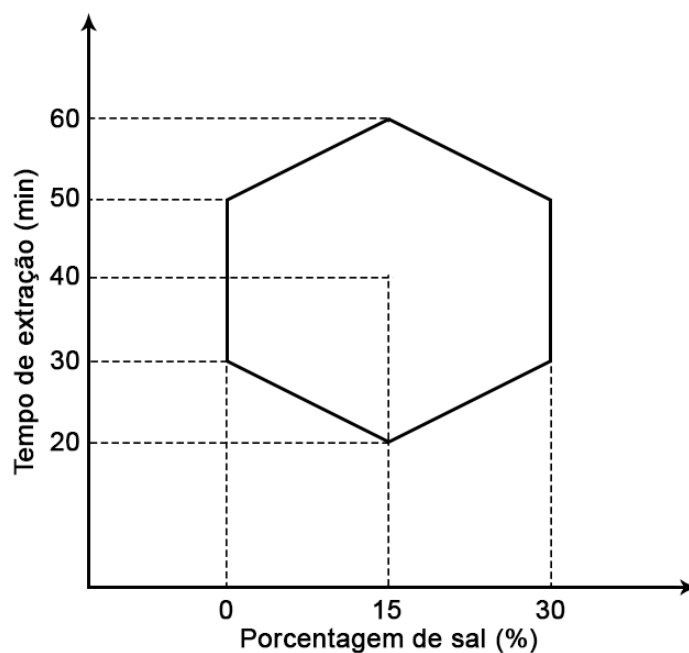
4.4.2 Otimização do tempo de dessorção

O tempo de dessorção foi avaliado de forma univariada em 15, 30 e 45 minutos realizados em triplicata. Os resultados foram avaliados pela construção de um gráfico de barras pelo *software Excel* através da área normalizada dos picos de cada analito. Para o procedimento, o tempo de extração foi de 45 minutos e a dessorção foi realizada com 120 μL de acetato de etila.

4.4.3 Otimização da etapa de extração

Na etapa de extração foram avaliados o tempo e o efeito de adição de sal através de um planejamento *Doehlert*, com nove experimentos incluindo a triplicata do ponto central, conforme apresentado na Figura 9. A média da área dos picos normalizada foi utilizada como resposta para todos os analitos. A avaliação dos resultados foi realizada através de uma superfície gerada com auxílio do *software Statsoft Statistica*. Esse procedimento foi realizado com acetato de etila como solvente de dessorção pelo tempo de 30 minutos. A Tabela 6 apresenta a relação utilizada entre tempo e proporção de sal para cada experimento.

Figura 9 - Planejamento Doehlert para a otimização do tempo de extração e adição de sal.



Fonte: Autoria própria, 2020.

Tabela 6 - Matriz de experimentos de Doehlert para otimização multivariada do tempo e efeito da adição de sal na etapa de extração.

Experimento	Tempo de extração (min)	Porcentagem de sal (m/v) (%)
01	20	15
02	30	0
03	30	30
04	50	0
05	50	30
06	60	15
07	40	15
08	40	15
09	40	15

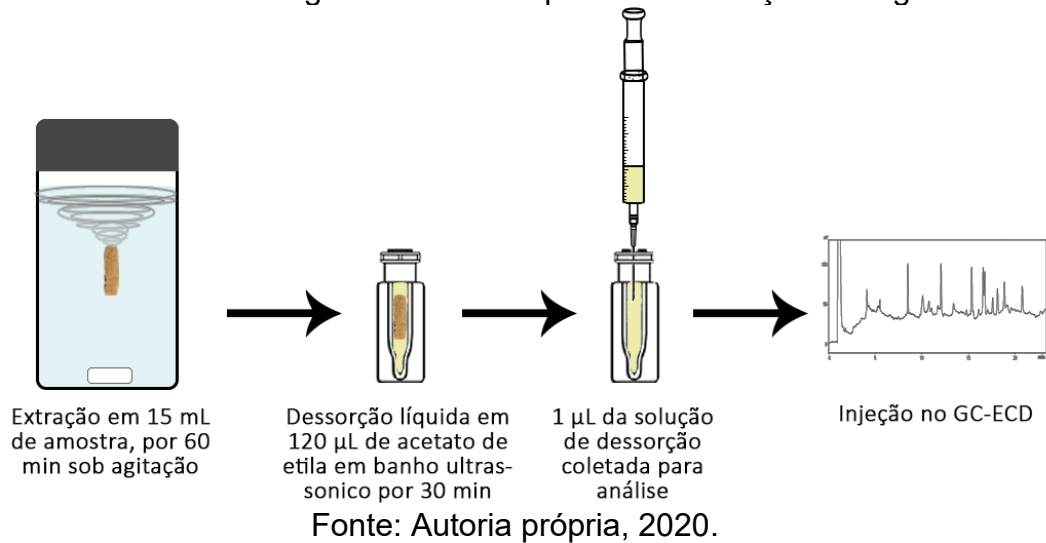
Fonte: Autoria própria, 2020.

Um estudo univariado avaliou maiores tempos de extração, com os tempos de 60, 75 e 90 minutos, realizados em triplicata sem adição de sal, com dessorção por 30 minutos em 120 μ L de AcEt.

4.5 Procedimento geral

A Figura 10 apresenta um resumo das etapas do procedimento de preparo de amostra proposto neste trabalho. Inicialmente 15 mL da amostra foram transferidos para um frasco de 22 mL, submetido a agitação magnética. Em seguida, a barra de cortiça foi inserida na amostra, mantida sob agitação por 60 min (A). Após a extração, a barra foi colocada em um *insert* de vidro contendo 120 μ L de acetato de etila, garantindo sua imersão total, por 30 minutos sob banho ultrassônico (B). A solução de dessorção foi coletada (C) e injetada no GC/ECD (D).

Figura 10 - Procedimento geral do método para determinação de organoclorados.



4.6 Figuras analíticas de mérito e aplicação do método

As curvas de calibração foram obtidas em seis níveis de concentração realizados em triplicata ($n=3$) (50, 200, 300, 400 e 1000 ng L⁻¹ para o clordano, e nas concentrações de 10, 50, 200, 300 e 400 ng L⁻¹ para os demais analitos), ambas realizadas em água ultrapura. Esses dados foram utilizados para determinar a faixa linear de trabalho, coeficiente de determinação (R^2), limite de quantificação (LOQ) e limite de detecção (LOD). Os LOQ e LOD foram calculados como o primeiro ponto da curva e LOQ/3,3, respectivamente.

A precisão do método foi realizada em água ultrapura, com base no desvio padrão relativo (RSD) das áreas dos analitos. A precisão intradia foi obtida em três níveis de concentração ($n=3$) (50, 200 e 1000 ng L⁻¹ para clordano e 10, 200 e 400 ng L⁻¹ para todos os outros analitos) e a precisão interdia no nível de concentração de 200 ng L⁻¹, com triplicatas realizadas em três dias diferentes ($n=9$). A reprodutibilidade das barras foi avaliada utilizando 5 barras de cortiça diferentes em água ultrapura fortificada a 200 ng L⁻¹ dos agrotóxicos organoclorados, e os resultados foram expressos como desvio padrão relativo (RSD) para cada analito. A recuperação relativa ($n=3$) do método foi realizada em amostras de água fortificadas em três níveis de concentração para cada analito (50, 200 e 1000 ng L⁻¹ para clordano e 10, 200 e 400 ng L⁻¹ para os demais analitos). As amostras de água foram coletadas da torneira (água potável), córrego universitário (Florianópolis, SC, Brasil) e rio (Rodeio, SC, Brasil), utilizando um coletor piezométrico e posteriormente analisadas.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Otimização cromatográfica

A primeira etapa das otimizações realizadas, definiu as melhores condições cromatográficas para a separação dos analitos. Para isso, o mix dos analitos em 500 $\mu\text{g L}^{-1}$ preparada em MeOH, foi injetada a fim de obter o melhor programa de temperatura, ou seja, a condição que resultasse na melhor separação dos analitos, evitando coeluição e efeito de memória no detector. A separação cromatográfica total foi de 24 minutos nas condições apresentadas na Tabela 7, com temperatura do injetor a 260 °C e temperatura do detector a 270 °C. O programa de temperatura garantiu boa resolução de separação dos analitos.

Tabela 7 - Programa de temperatura otimizado para a separação dos compostos organoclorados.

Taxa de aquecimento (°C min ⁻¹)	Temperatura °C	Tempo (min)
-	100	1
20	190	0
3	244	0
20	260	0

Fonte: Autoria própria, 2020.

5.2 Otimização dos parâmetros da BA μ E

5.2.1 Branco da cortiça e extração

Para que a fase extratora selecionada seja utilizada é interessante avaliar seu comportamento cromatográfico, para garantir eficiência na análise e determinação dos analitos. Isso pode ocorrer com a presença, por exemplo, de picos presentes no mesmo tempo de retenção dos analitos. Portanto, o branco da fase extratora foi realizado através do procedimento de preparo de amostra sem a fortificação dos analitos. A barra de cortiça foi adicionada em um frasco contendo 15 mL de água

ultrapura sob agitação por 60 min. Em seguida a dessorção foi realizada em 120 μL de hexano por 30 min sob agitação ultrassônica.

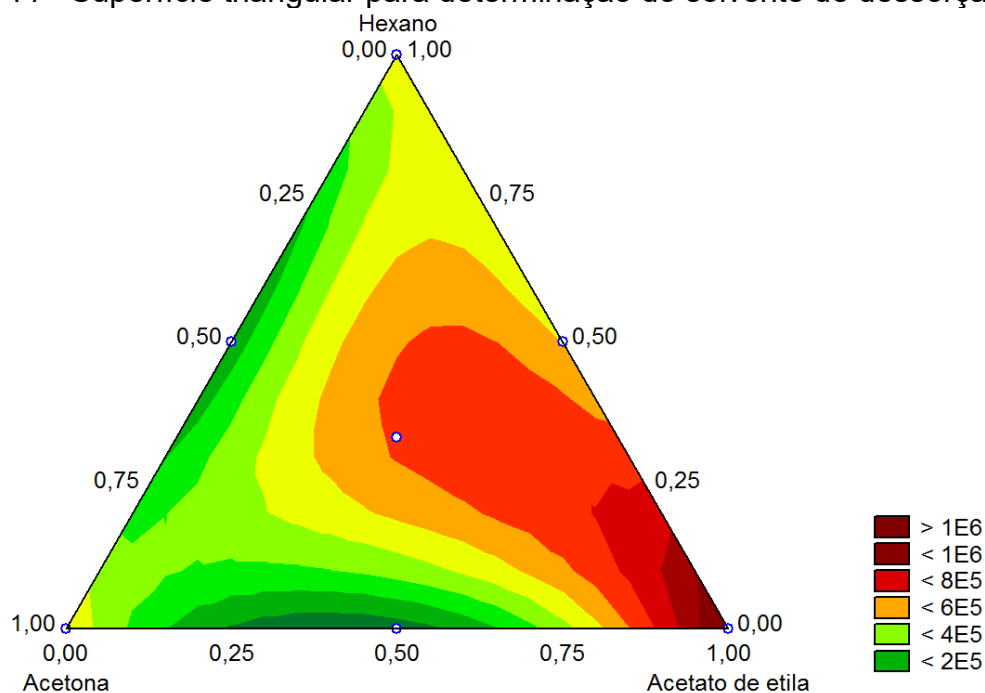
A fim de comparação, uma extração com a fortificação foi realizada para confirmar a extração dos agrotóxicos organoclorados selecionados para o trabalho. A extração de todos os analitos foi confirmada pela presença de todos os sinais correspondentes, e não houve existência de picos interferentes ou sobrepostos nos tempos de retenção dos analitos. Portanto, foi dada continuidade ao desenvolvimento do método com as etapas de otimizações do preparo de amostra.

5.2.2 Otimização do solvente de dessorção

A primeira condição avaliada no procedimento do preparo de amostra é o solvente de dessorção. Esse parâmetro é importante para garantir a dessorção eficiente do analito da fase extratora e obter bons resultados, além de evitar efeito de memória na barra, permitindo sua reutilização. Para isso hexano, acetona e acetato de etila foram avaliados a partir de um planejamento *Simplex Centroid* contendo nove experimentos.

A superfície triangular obtida como resposta, a partir dos resultados expressos como a média geométrica das áreas dos picos cromatográficos, com R^2 igual a 0,9999 utilizando um modelo matemático especial cúbico, é mostrada na Figura 11. A relevância da obtenção do R^2 se deve a forma que o modelo utilizado foi capaz de expressar os dados experimentais, garantindo a correlação entre os dados obtidos experimentalmente e as respostas previstas, e isso ocorre quanto mais o valor se aproximar de 1 (AZCARATE, PINTO e GOICOECHEA, 2020; STALIKAS et al., 2009). Portanto, o modelo escolhido representou de forma satisfatória os resultados experimentais e a variabilidade dos dados.

Figura 11 - Superfície triangular para determinação do solvente de dessorção.



Fonte: Autoria própria, 2020.

*Condições experimentais: Concentração de 200 ng L⁻¹ dos analitos em 15 mL, com tempo de extração de 45 minutos e tempo de dessorção de 30 minutos em 120 µL de solvente de dessorção.

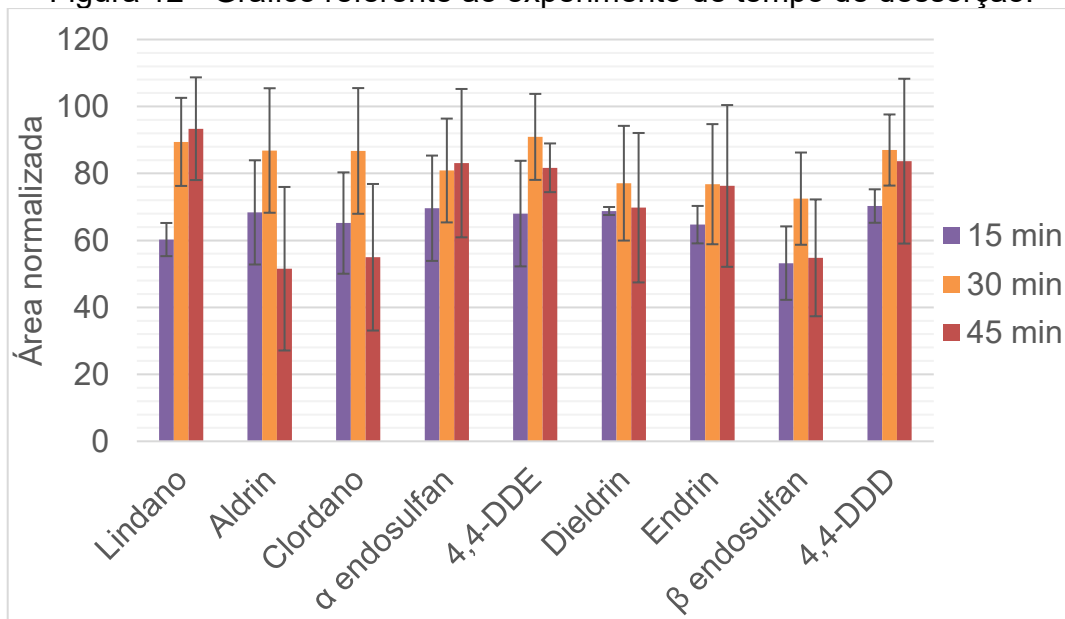
De acordo com as propriedades apresentadas pelo hexano, tal como a polaridade, era esperado que o mesmo fosse o melhor solvente de dessorção, isso porque possui log P de 3,9, muito próximo ao da maioria dos analitos quando comparado à mesma propriedade para a acetona e acetato de etila, que apresentam log P -0,24 e 0,83, respectivamente (LIU e MIN, 2012; SANGSTER, 1989). Entretanto, a superfície triangular apresentada mostra que a melhor eficiência de dessorção foi obtida quando acetato de etila foi utilizado em proporção única. Este resultado está de acordo com estudos reportados na literatura para a determinação de agrotóxicos organoclorados (RUSSO, 2000; RUSSO, GORETTI e NAVIGATO, 1999).

Em relação a estrutura dos solventes, o hexano possui apenas ligações simples, e as interações ocorrem principalmente por forças de van der Waals. O acetato de etila, entretanto, possui heteroátomos e ligações duplas, que favorecem interações mais fortes como dipolo-dipolo. A possibilidade desses tipos de interações, mais fortes, podem estar associadas ao melhor desempenho de dessorção quando acetato de etila é utilizado, por isso o mesmo foi estabelecido como solvente de dessorção, aplicado nas etapas subsequentes.

5.2.3 Otimização do tempo de dessorção

Após a definição do solvente de dessorção, o tempo necessário para essa etapa foi avaliado de forma univariada considerando tempos de 15, 30 e 45 minutos. A Figura 12 mostra os resultados obtidos expressos como área normalizada do pico cromatográfico para cada analito. Como é possível observar, neste experimento o 4,4-DDT não foi incluído. Entretanto, os analitos 4,4-DDE e 4,4-DDD que são produtos metabólicos da degradação do 4,4-DDT apresentam comportamento bastante similar (GÈRIC, 2012). Além disso, no desenvolvimento de métodos são escolhidas condições compromisso que buscam melhores respostas para a maioria dos analitos em estudo, dessa maneira a ausência desse analito não seria prejudicial para escolha dessa condição, que foi selecionada em função das respostas dos demais analitos.

Figura 12 - Gráfico referente ao experimento de tempo de dessorção.



Fonte: Autoria própria, 2020.

*Condições experimentais: Concentração de 200 ng L⁻¹ dos analitos em 15 mL, com tempo de extração de 45 minutos e dessorção em 120 µL de acetato de etila

De acordo com os resultados obtidos, as barras de erros mostram que os resultados são bastantes semelhantes para a maioria dos analitos. No tempo de 15 minutos, no entanto, menor sensibilidade é obtida para o lindano, além do 4,4-DDD que apresenta resultado inferior quando comparado ao tempo de 30 min. Portanto,

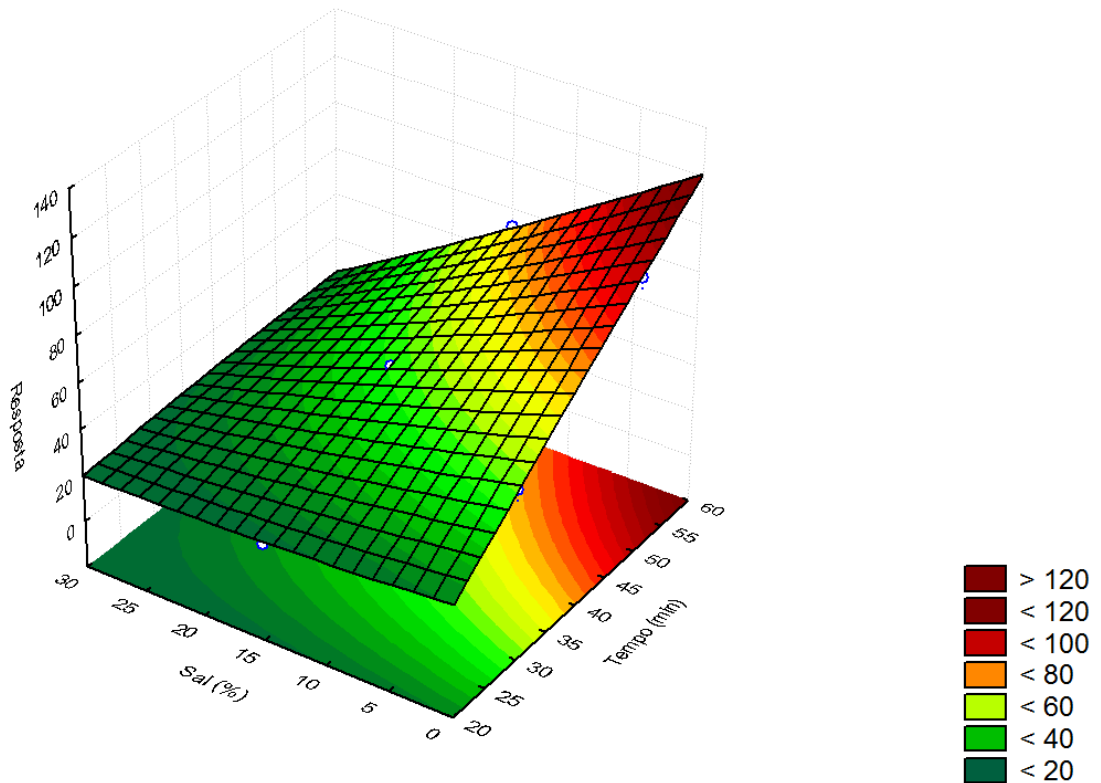
para determinar a melhor condição, foram consideradas as barras de erros entre os tempos de 30 e 45 min que se mostraram bastante semelhantes. Portanto, com o objetivo de aumentar a frequência analítica do método, manter boa reprodutibilidade e resposta do método, a etapa de dessorção foi definida pelo tempo de 30 min em acetato de etila.

5.2.4 Otimização da etapa de extração: tempo e adição de sal

As condições de extração foram definidas a partir de um planejamento *Doehlert* contendo nove experimentos, onde foram avaliados os parâmetros correspondentes a etapa de extração, incluindo o tempo e porcentagem de sal na amostra. Os resultados apresentados na Figura 13 mostram a superfície de resposta obtida como a área média do pico cromatográfico normalizado.

A utilização de sal nesta etapa pode auxiliar na transferência dos analitos para a fase extratora a partir do efeito *salting out*, que ocorre devido a diminuição da solubilidade desses analitos em água, em particular para compostos que sejam polares ou com polaridade intermediária (PAWLISZYN, 2011; KOKOSA, PRZYJAZNY e JEANNOT, 2009; ALMEIDA e NOGUEIRA, 2014; CERQUEIRA, CALDAS e PRIMEL, 2014). Uma vez que os analitos apresentam baixa polaridade, confirmado por seus valores de log P, era esperado que o efeito da adição de sal não fosse significativo ou muito pequeno. Isso foi observado experimentalmente, como pode ser visto na Figura 13, onde os melhores resultados foram obtidos quando não houve adição de sal e quando expostos a condições maiores de tempos de extração. Estes dados estão de acordo com outros estudos relatados na literatura. JUNIOR e RÉ-POPPI (2007) determinaram agrotóxicos organoclorados entre eles aldrin, α -endosulfan, 4,4-DDE, dieldrin, endrin, β -endosulfan, 4,4-DDD e 4,4-DDT, em água por SPME obtendo as melhores condições quando sal não foi utilizado na etapa de extração. CORTADA et al (2009) determinaram 18 agrotóxicos organoclorados dentre eles aldrin, α -endosulfan, 4,4-DDE, dieldrin, endrin, β -endosulfan, 4,4-DDD e 4,4-DDT em água, utilizando a técnica de SDME, e também não fizeram uso de sal.

Figura 13 - Resposta de superfície obtida pelo planejamento Doehlert avaliando tempo de extração e porcentagem de cloreto de sódio.

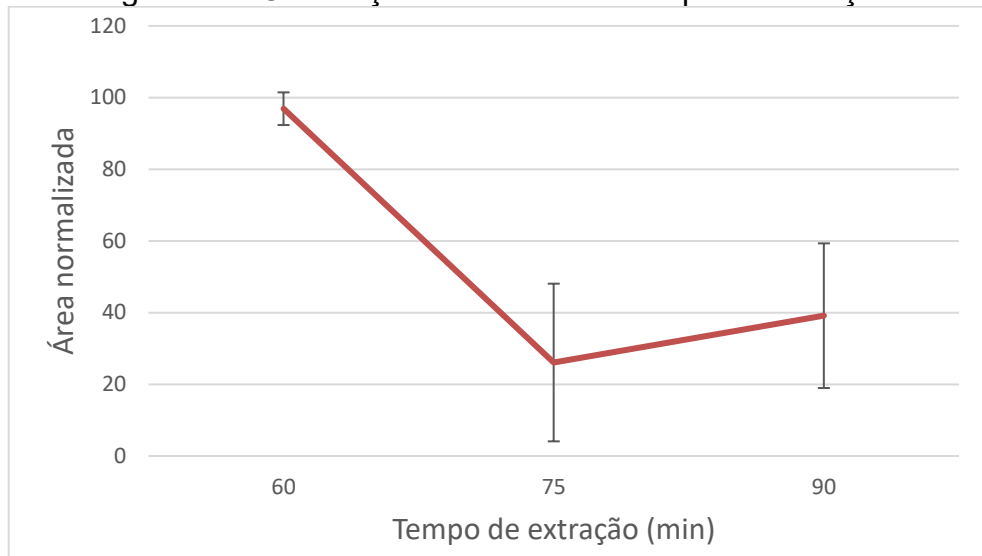


Fonte: Autoria própria, 2020.

*Condições experimentais: Concentração de 200 ng L⁻¹ dos analitos em 15 mL, e dessorção por 30 minutos em 120 µL de acetato de etila

Além disso, de acordo com a superfície da Figura 13, a faixa selecionada para tempos de extração indicam uma região de máximo para valores superiores aqueles estudados. Isso pode estar associado ao tempo para atingir o equilíbrio, que sugerem ser maiores para os analitos. Como forma de avaliar se acima de 60 minutos há diferença significativa nos resultados, que favoreçam maior transferência dos analitos para a fase extratora, foi realizada uma otimização univariada compreendendo os tempos de 60, 75 e 90 minutos. A Figura 14 mostra os resultados do estudo univariado de tempo de extração dos analitos realizado em triplicata, onde a média geométrica das áreas dos picos cromatográficos para os analitos foi utilizada como resposta.

Figura 14 - Otimização univariada do tempo de extração.



Fonte: Autoria própria, 2020.

Segundo a Figura 14, quando tempos maiores são empregados, a partir de 75 minutos ocorre um decréscimo nas respostas dos analitos, que pode estar associado ao retorno dos analitos para a barra, em um processo de reextração, assim como também maiores desvios das medidas, indicando menor reprodutibilidade dos resultados para os tempos de 75 e 90 minutos. Portanto, o tempo de extração foi definido como 60 minutos, sendo utilizado nos estudos subsequentes devido as melhores respostas obtidas e menores barras de erro.

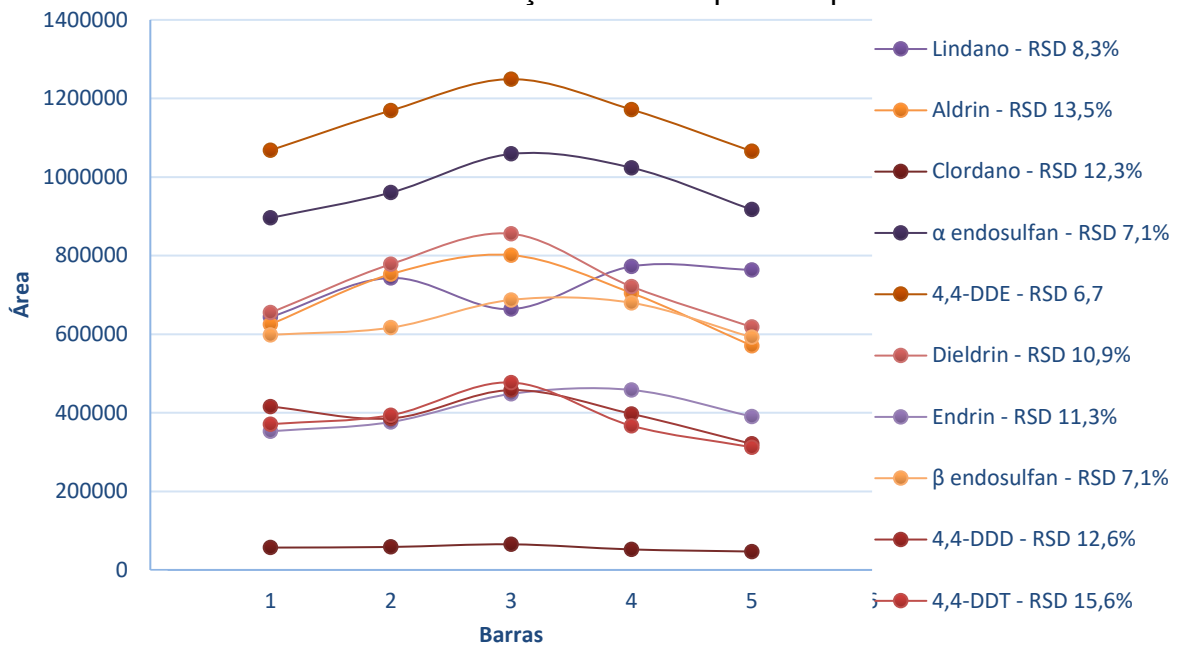
Ao final das otimizações, os parâmetros para o preparo de amostra foram definidos com extração realizada por 60 minutos sem adição de sal, e dessorção em acetato de etila por 30 minutos como descrito na seção 4.5.

5.3 Reprodutibilidade entre as barras

Para garantir que o método seja reprodutível, é de extrema importância que as barras sejam reprodutíveis. Isso porque, além de não ser possível utilizar apenas uma barra para realizar todas as extrações necessárias no desenvolvimento e aplicação do método, a confecção das mesmas ocorre de forma manual. Nesse processo, ainda que massas muito similares possam ser aferidas e cuidados quanto a origem e o formato das barras sejam tomados, é possível que apresentem variações, sendo imprescindível o estudo de reprodutibilidade entre as barras. Para isso, cinco

barras diferentes foram submetidas ao preparo de amostra previamente otimizado. Os resultados obtidos em função do comportamento expresso em área do pico cromatográfico para cada analito, por barra é mostrado na Figura 15, que também informa na legenda o valor calculado de RSD para as cinco medidas por analito.

Figura 15 - Variação de resposta por analito em extração simultânea utilizando cinco barras de cortiça diferentes para BAμE.



Fonte: Autoria própria, 2020.

*Condições experimentais: Concentração de 200 ng L⁻¹ dos analitos em 15 mL, extração por 60 minutos e dessorção por 30 minutos em 120 μL de acetato de etila

De acordo com os resultados apresentados na Figura 15, o RSD variou entre 6,7% para o 4,4-DDE e 15,6% para o 4,4-DDT. Esses valores indicam que pequenas variações ocasionadas no processo de confecção das barras não comprometem os resultados. Dessa forma é possível o uso seguro de diferentes barras sem diferenças significativas na eficiência de extração, e isso permite a realização de extrações simultâneas, que aumentam a frequência analítica. Quando o procedimento é realizado em uma única amostra, o tempo total do preparo de amostra é de 90 minutos. No entanto, quando diferentes barras são utilizadas, a frequência analítica do método é aumentada, obtendo-se tempos de 18 minutos por amostra, quando são realizadas cinco extrações simultâneas. Esse fator é bastante relevante por diminuir o tempo de operação e facilitar na incorporação em análises de rotina.

5.4 Parâmetros analíticos de mérito e aplicação do método

Após as condições otimizadas serem estabelecidas, os parâmetros analíticos de mérito para o método desenvolvido foram determinados. As curvas de calibração foram realizadas em água ultrapura com a fortificação dos analitos em concentração conhecida. A faixa linear de trabalho, assim como o coeficiente de determinação (R^2) foi determinada. Os limites de quantificação (LOQ) e detecção (LOD) foram obtidos conforme apresentado nas Equações 1 e 2. A Tabela 8 dispõe os parâmetros obtidos para cada analito.

Limite de Quantificação: $LOQ = 1^\circ$ ponto da curva (Equação 1)

Limite de Detecção: $LOD = \frac{LOQ}{3,3}$ (Equação 2)

Tabela 8 - Parâmetros analítico de mérito para o método para determinação de pesticidas organoclorados.

Analito	Equação da reta	Faixa linear de trabalho (ng L ⁻¹)	R ²	LOQ (ng L ⁻¹)	LOD (ng L ⁻¹)
Lindano	$y = 245284x + 2493$	10 – 400	0,9869	10	3,03
Aldrin	$y = 287570x + 6293,2$	10 – 400	0,9957	10	3,03
Clordano	$y = 55329x + 6327,9$	50 – 1000	0,9946	50	15,1
α endosulfan	$y = 376930x + 32753$	10 – 400	0,9827	10	3,03
4,4-DDE	$y = 313511x + 9010,4$	10 – 400	0,9994	10	3,03
Dieldrin	$y = 439523x + 33208$	10 – 400	0,9973	10	3,03
Endrin	$y = 140927x + 3208,4$	10 – 400	0,9935	10	3,03
β endosulfan	$y = 223512x + 3711,8$	10 – 400	0,9909	10	3,03
4,4-DDD	$y = 291130x + 8041,1$	10 – 400	0,9965	10	3,03
4,4-DDT	$y = 273297x + 11160$	10 – 400	0,9891	10	3,03

Fonte: Aatoria própria (2019).

Os dados obtidos forneceram R^2 , maiores que 0,9865, indicando boa linearidade entre a concentração dos analitos e a área fornecida pelos cromatogramas gerados por GC/ECD. A faixa linear variou de 50 a 1000 ng L⁻¹ para o clordano e 10 a 400 ng L⁻¹ para os demais analitos. O LOD e LOQ obtidos para o clordano foram 15,1 ng L⁻¹ e 50 ng L⁻¹, respectivamente, devido à sua baixa resposta instrumental, enquanto LOD de 3,03 ng L⁻¹ e LOQ de 10 ng L⁻¹ foram obtidos para os outros pesticidas organoclorados. Esses valores (LOD e LOQ) estão abaixo dos limites máximos permitidos para os organoclorados em água estabelecidos por guias de controle como o Ministério da Saúde e organizações internacionais como a Organização Mundial da Saúde (OMS) e Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA), que são apresentadas na Tabela 9 (BRASIL, 2017; WHO, 2006; UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, 2007).

Tabela 9 - Valores máximos permitidos para os agrotóxicos organoclorados em água pelos órgãos de controle.

Agrotóxicos organoclorados	Portaria MS n° 5/2017 (µg L⁻¹)	Guia OMS (µg L⁻¹)	USEPA (µg L⁻¹)	LOQ deste trabalho (µg L⁻¹)
Aldrin e Dieldrin	0,03	0,03	-*	0,01
Clordano	0,2	0,2	2	0,05
DDT	2	1	-*	0,01
Endosulfan	20	-*	-*	0,01
Endrin	0,6	0,6	2	0,01
Lindano	2	2	0,2	0,01

Fonte: Autoria própria, 2020.

*Não há previsão de valor para os campos não preenchidos.

A precisão do método foi avaliada através de ensaios de precisão intradia e interdia e os resultados foram expressos como o RSD dessas medidas que são apresentadas na Tabela 10. A precisão intradia foi determinada em três níveis de concentração e a precisão interdia na concentração intermediária variando de 1 – 24% e interdia variou entre 13 – 19% respectivamente.

Tabela 10 - Precisão interdia e intradia para o método proposto para determinação de pesticidas organoclorados.

Analito	Concentração (ng L⁻¹)	Intradia (n = 3) (RSD) (%)	Interdia (n = 9) (RSD) (%)
Lindano	10	10	-
	200	10	19
	400	7	-
Aldrin	10	4	-
	200	13	19
	400	23	-
Clordano	50	13	-
	200	7	15
	1000	8	-
α endosulfan	10	1	-
	200	9	19
	400	10	-
4,4-DDE	10	19	-
	200	17	13
	400	17	-
Dieldrin	10	15	-
	200	6	16
	400	18	-
Endrin	10	11	-
	200	18	13
	400	16	-
β endosulfan	10	8	-
	200	14	19
	400	18	-
4,4-DDD	10	11	-
	200	17	13
	400	24	-
4,4-DDT	10	9	-
	200	14	15
	400	18	-

Fonte: Autoria própria, 2020.

O método proposto foi aplicado em amostras de água potável, córrego (Córrego Universitário, Florianópolis, SC) e rio (Rodeio, SC), não sendo detectados os analitos nessas amostras. A fim de verificar a exatidão do método, ensaios de recuperação relativa foram realizados pela extração das amostras fortificadas em três níveis de concentração. Os resultados são apresentados na Tabela 11 onde a água potável apresentou recuperações que variaram de 48,7 – 138,2%, enquanto variações de 40,2 – 128,2% foram obtidas para a água do córrego e 67,5 – 128,7% para a água

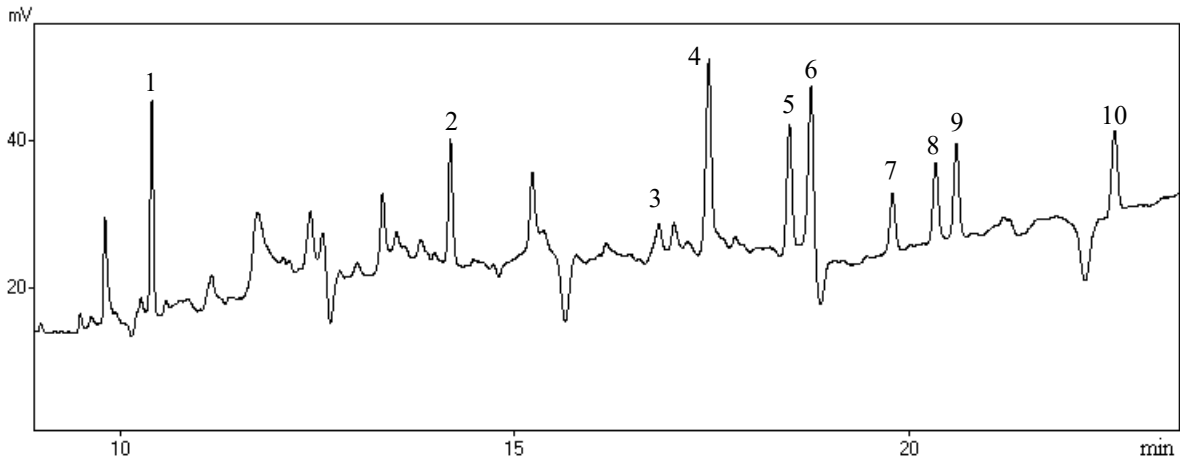
do rio. As Figuras 16, 17 e 18 mostram os cromatogramas dos analitos após a fortificação em 400 ng L⁻¹.

Tabela 2 - Recuperação relativa para análise de agrotóxicos organoclorados a partir de amostras de água fortificadas.

Analito	Concentração (ng L ⁻¹)	RR (%)		
		Água potável	Água córrego	Água rio
Lindano	10	103	94	82
	200	85	72	83
	400	80	73	122
Aldrin	10	88	88	95
	200	52	42	76
	400	51	40	121
Clordano	50	98	102	132
	400	71	114	110
	1000	58	57	71
α endosulfan	10	49	91	92
	200	90	72	80
	400	60	73	112
4,4-DDE	10	139	93	68
	200	65	41	90
	400	58	48	111
Dieldrin	10	150	138	140
	20	96	64	73
	400	48	69	101
Endrin	10	101	62	110
	200	59	59	76
	400	50	65	95
β endosulfan	10	130	90	82
	200	51	69	78
	400	56	68	103
4,4-DDD	10	108	84	58
	200	51	42	68
	400	42	49	101
4,4-DDT	10	95	60	86
	200	49	41	76
	400	48	40	106

Fonte: Autoria própria, 2020.

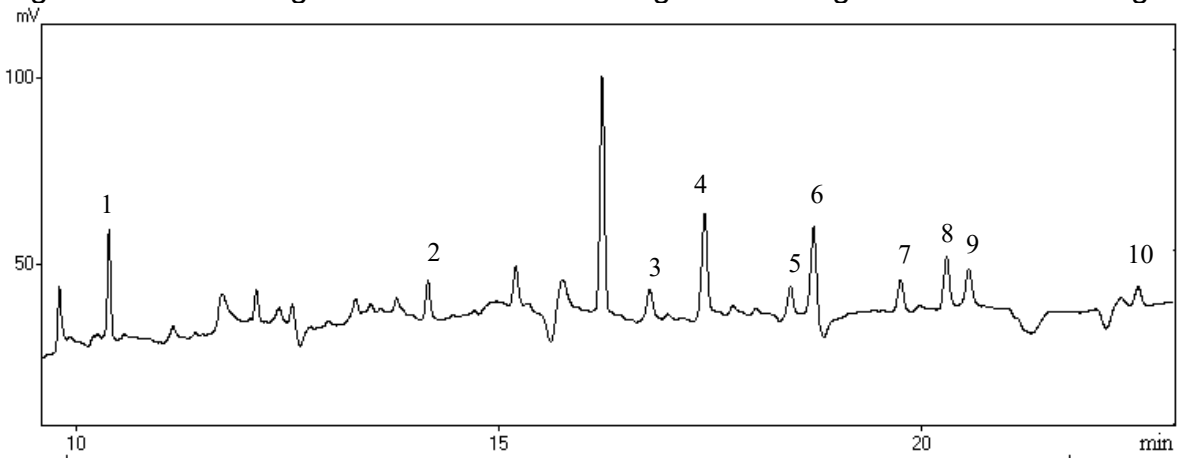
Figura 16 - Cromatograma das amostras de água potável fortificada a 400 ng L⁻¹.



Fonte: Autoria própria, 2020.

1- Lindano; 2- Aldrin; 3- Clordano; 4- α -endosulfan; 5- 4,4-DDE; 6- Dieldrin; 7- Endrin; 8- β -endosulfan; 9- 4,4-DDD; 10- 4,4-DDT;

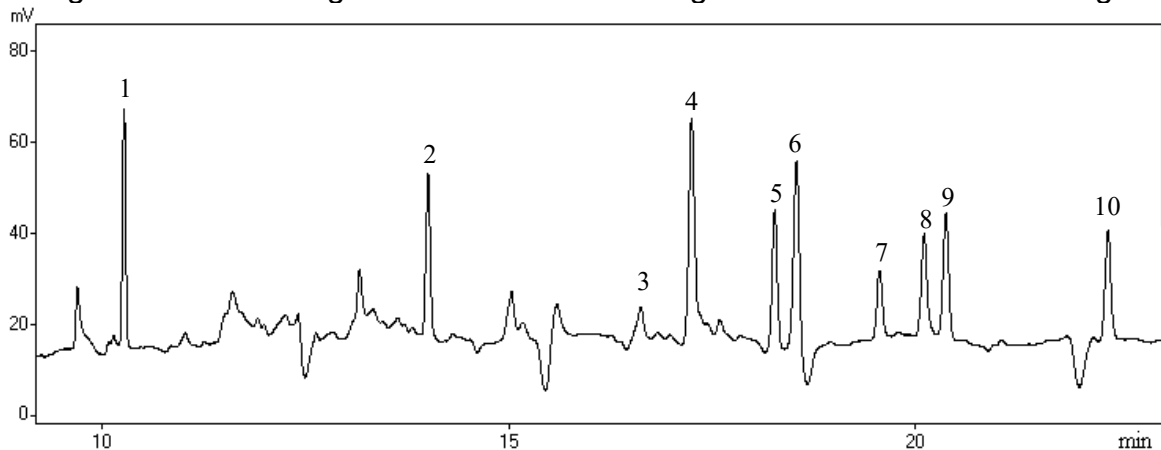
Figura 17 - Cromatograma das amostras de água do córrego fortificada a 400 ng L⁻¹.



Fonte: Autoria própria, 2020.

1- Lindano; 2- Aldrin; 3- Clordano; 4- α -endosulfan; 5- 4,4-DDE; 6- Dieldrin; 7- Endrin; 8- β -endosulfan; 9- 4,4-DDD; 10- 4,4-DDT;

Figura 18 - Cromatograma das amostras de água do rio fortificada a 400 ng L⁻¹.



Fonte: Autoria própria, 2020.

1- Lindano; 2- Aldrin; 3- Clordano; 4- α -endosulfan; 5- 4,4-DDE; 6- Dieldrin; 7- Endrin; 8- β -endosulfan; 9- 4,4-DDD; 10- 4,4-DDT;

De acordo com o guia da Associação Oficial dos Químicos Analíticos (AOAC), alguns parâmetros para avaliação do método são propostos. Conforme a concentração diminui, faixas de recuperação mais amplas e maiores RSD para precisão são permitidas. A menor faixa de concentração que possui intervalos sugeridos é de 1 $\mu\text{g L}^{-1}$, estabelecendo uma margem entre 40 – 120% para recuperações relativas e RSD de no máximo 30% (AOAC, 2012). O método desenvolvido possui concentrações ainda mais baixas (ng L^{-1}), entretanto os resultados de recuperação e precisão obtidos neste trabalho se enquadram nessa faixa, com algumas exceções que podem estar relacionados ao nível de concentração estudado.

5.5 Comparação com outros métodos

Uma comparação entre as principais características para o método proposto e outros estudos apresentados na literatura foi realizada, sendo apresentada na Tabela 12. O método proposto apresenta alto desempenho, com a possibilidade de extrações simultâneas onde o preparo de amostra é realizado no tempo de 18 minutos por amostra, enquanto outros métodos podem levar até 80 minutos, de acordo com a tabela de comparação.

A quantidade de solvente utilizada é bastante pequena, comparada a outros métodos que utilizam quantidades superiores, além de fazer uso de solventes com toxicidade bastante elevada como no caso do tolueno e tetracloreto de carbono. A faixa linear de trabalho e o limite de detecção são bastante próximos dos métodos listados, já reportados na literatura.

Além disso o método apresenta características relevantes como a utilização de rolhas de vinho que se tornam rejeitos após seu uso, não possuindo grande valor agregado. Dessa forma quando as rolhas são reutilizadas e por se tratar de um material biodegradável, é conferido ao método baixo custo além de proporcionar redução nos resíduos gerados.

A produção das barras é outro fator relevante. Para isso as rolhas são cortadas e moldadas nas dimensões desejadas, tornando-se uma etapa rápida, simples e fácil. Utilizando esse dispositivo, a necessidade de fitas para fixar o sorvente é eliminada, reduzindo problemas operacionais relacionados a dificuldade de fixação e perda da fase extratora, encontrados quando a técnica clássica de BAμE é operada. Essas vantagens vão de acordo com os princípios da química analítica verde com a redução de custos, uso de matérias-primas renováveis, reciclagem e processos miniaturizados (GAŁUSZKA et al., 2013; ARMENTA et al., 2019).

Tabela 3 - Comparação entre métodos para OCPs em amostras de água.

Continua

Método	Fase extratora	Faixa de trabalho linear (ng L ⁻¹)	LOD (ng L ⁻¹)	Tempo do preparo de amostra (min)	Volume de solvente	Ref.
BA μ E e GC-ECD	Cortiça	10-400 a,c,d,e,f,g,h,i,j 50-1000 ^b	3,03 ^{a,c,d,e,f,g,h,i,j} 15,1 ^b	18	120 μ L acetato de etila	Este trabalho.
μ -SPE-DLLME e GC-MS	MWCNT ¹ , LiChrolut® C18 ² , LiChrolut® EN ³	-	80 ^{1,2} , 110 ^{3a} / 220 ¹ , 5 ² , 10 ^{3c} 5 ^{1,2} , 10 ^{3d} / 5 ¹ , 10 ^{2,3f} 5 ¹ , 20 ² , 10 ^{3g} / 10 ¹ , 20 ² , 40 ^{3h} 5 ^{1,2} , 10 ³ⁱ / 220 ¹ , 5 ² , 10 ^{3c} 10 ^{1,2} , 120 ^{3j}	>35	1,5 mL acetona + 40 μ L de tetracloro de carbono	SALEMI et al., 2019.
SPME e GC-ECD	Bráctea	5-100	0,19 ^a ; 0,23 ^d ; 0,50 ^f ; 0,71 ^h	80	-	DO CARMO et al., 2017.

Compostos: ^aaldrin, ^bclordano, ^cdieldrin, ^dendrin, ^elindano, ^f α -endosulfan, ^g β -endosulfan, ^h4,4-DDD, ⁱ4,4-DDE, ^j4,4-DDT

Tabela 4 - Comparação entre métodos para OCPs em amostras de água.

Conclusão

Método	Fase extratora	Faixa de trabalho linear (ng L ⁻¹)	LOD (ng L ⁻¹)	Tempo do preparo de amostra (min)	Volume de solvente	Ref.
SPME e GC-ECD	Cortiça	2,5-50,0 ^{g, h} 1,0-50,0 ^{a, d}	0,3 ^{a, d} ; 0,8 ^{g, h}	60	-	DIAS et al., 2015.a
LLME-MMSPE e GC-ECD	1-octanol	20-600 ^{f, j} 30-600 ^{d, g} 35-600 ^a 40-600 ^{c, i} 55-600 ^h	7,9 ^j ; 8,6 ^f ; 10,0 ^g ; 11,0 ^a ; 12,0 ⁱ ; 13,3 ^d ; 13,7 ^c ; 18,0 ^j ;	70	20 µL 1-octanol + 30 µL tolueno:hexano	BEDENDO e CARASEK, 2010.
HF-LPME e GC-MS	Tolueno	5000-100000	13 ^e ; 59 ^a ; 47 ^c ; 33 ^d ; 28 ^h ; 17 ^j	30	5 µL tolueno	BASHEER et al., 2002
LPME e GC-ECD	n-hexano	50-100000 ^{a, c, e, h} 500-100000 ^j	5 ^c ; 20 ^{a, e} ; 50 ⁱ ; 200 ^j	25	3 µL n-hexano	ZHAO e LEE, 2001.

Fonte: Autoria própria, 2020.

Compostos: ^aaldrin, ^bclordano, ^cdieldrin, ^dendrin, ^elindano, ^fα-endosulfan, ^gβ-endosulfan, ^h4,4-DDD, ⁱ4,4-DDE, ^j4,4-DDT

6 CONCLUSÃO

O método desenvolvido utilizando barras de cortiça na técnica de microextração adsortiva em barra apresentou resultados satisfatórios para a determinação e quantificação de dez agrotóxicos organoclorados com separação por GC/ECD. A partir das otimizações realizadas, foi possível obter extrações eficientes utilizando cortiça como fase extratora resultando em limites de detecção e quantificação menores que os valores máximos em que são permitidos em águas pelos guias de validação como Ministério da Saúde.

A precisão e exatidão do método foram consideradas adequadas. A exatidão foi verificada em três amostras de água, obtendo resultados satisfatórios, em que foi possível eliminar de forma eficiente os possíveis interferentes da matriz, favorecendo a concentração dos analitos. Além disso, o estudo da reprodutibilidade realizado com cinco barras diferentes demonstrou eficácia e a possibilidade de extrações simultâneas, sem afetar o desempenho do método.

A abordagem utilizando a barra de cortiça é de fácil execução, baixo custo, além de apresentar boa frequência analítica e valores de LOD e faixa linear de trabalho similar aos métodos já reportados da literatura para agrotóxicos organoclorados. A pequena quantidade de solvente empregado e o fato de reutilizar um material como fase extratora diminui consideravelmente a geração de resíduo. Esses pontos relevantes aumentam o aspecto ecológico, importantes no desenvolvimento de um método que atenda aos princípios da Química Analítica Verde. Igualmente, o desenvolvimento das barras de cortiça agrega na valorização de um material natural, biodegradável, com propriedades adsorventes, resíduo do descarte de rolhas de vinho, tornando-se uma alternativa sustentável para a determinação de agrotóxicos organoclorados em água.

REFERÊNCIAS

ABUJABER, F. et al. Bar adsorptive microextraction coated with multi-walled carbon nanotube phases—Application for trace analysis of pharmaceuticals in environmental waters. **Journal of Chromatography A**, v. 1600, p. 17-22, 2019.

AHMAD, S. M. et al. Bar adsorptive microextraction (BA μ E) coated with mixed sorbent phases—enhanced selectivity for the determination of non-steroidal anti-inflammatory drugs in real matrices in combination with capillary electrophoresis. **Journal of Chromatography B**, v. 1008, p. 115-124, 2016.

AHMAD, S. M.; NOGUEIRA, J. M. F. High throughput bar adsorptive microextraction: A simple and effective analytical approach for the determination of nicotine and cotinine in urine samples. **Journal of Chromatography A**, p. 460750, 2019.

AHMAD, S. M.; NOGUEIRA, J. M. F. High throughput bar adsorptive microextraction: A novel cost-effective tool for monitoring benzodiazepines in large number of biological samples. **Talanta**, v. 199, p. 195-202, 2019.

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

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

ALMEIDA, C.; STRZELCZYK, Rafał; NOGUEIRA, J. M. F. Improvements on bar adsorptive microextraction (BA μ E) technique—Application for the determination of insecticide repellents in environmental water matrices. **Talanta**, v. 120, p. 126-134, 2014.

ANDRADE, Felipe Nascimento et al. Determination of trace levels of triazines in corn matrices by bar adsorptive microextraction with a molecularly imprinted polymer. **Journal of separation science**, v. 39, n. 4, p. 756-761, 2016.

AOAC OFFICIAL METHODS OF ANALYSIS. Appendix F: Guidelines for standard method performance requirements. 2012.

ARMENTA, Sergio et al. Green extraction techniques in green analytical chemistry. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 2019.

BALTUSSEN, Erik et al. Stir bar sorptive extraction (SBSE), a novel extraction technique for aqueous samples: theory and principles. **Journal of Microcolumn Separations**, v. 11, n. 10, p. 737-747, 1999.

BARBOSA, A. Q. et al. Toughness of a brittle epoxy resin reinforced with micro cork particles: Effect of size, amount and surface treatment. **Composites Part B: Engineering**, v. 114, p. 299-310, 2017.

BASHEER, Chanbasha; LEE, Hian Kee; OBBARD, Jeffrey Philip. Determination of organochlorine pesticides in seawater using liquid-phase hollow fibre membrane microextraction and gas chromatography–mass spectrometry. **Journal of Chromatography A**, v. 968, n. 1-2, p. 191-199, 2002.

BEDENDO, Gizelle Cristina; CARASEK, Eduardo. Simultaneous liquid–liquid microextraction and polypropylene microporous membrane solid-phase extraction of organochlorine pesticides in water, tomato and strawberry samples. **Journal of Chromatography A**, v. 1217, n. 1, p. 7-13, 2010.

BORGES, Keyller Bastos; FIGUEIREDO, Eduardo Costa de; QUEIROZ, Maria Eugênia Costa. Preparo de amostras para análise de compostos orgânicos. 2015.

BOYACI, Ezel 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.

BRASIL. Lei nº 7.802, de 11 de julho de 1989. Dispõe sobre a pesquisa, a experimentação, a produção, a embalagem e rotulagem, o transporte, o armazenamento, a comercialização, a propaganda comercial, a utilização, a importação, a exportação, o destino final dos resíduos e embalagens, o registro, a classificação, o controle, a inspeção ea fiscalização de agrotóxicos, seus componentes e afins, e dá outras providências. **Diário Oficial da União**, 1989.

BRASIL. Portaria de consolidação nº 5, de 28 de setembro de 2017. Consolidação das normas sobre as ações e os serviços de saúde do Sistema Único de Saúde. **Diário Oficial da União**, n. sSuplemento, 2017.

CADORIM, Heloisa R. et al. Effective and High-Throughput Analytical Methodology for the Determination of Lead and Cadmium in Water Samples by Disposable Pipette Extraction Coupled with High-Resolution Continuum Source Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry (HR-CS GF AAS). **Analytical Letters**, v. 52, n. 13, p. 2133-2149, 2019.

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

CANCILLIER, Michela et al. Application of bar adsorptive microextraction (BA μ E) for the determination of pesticides and emerging contaminants in water used for rice cultivation in southern Brazil. **SN Applied Sciences**, v. 2, p. 1-12, 2020.

CARASEK, Eduardo; MORÉS, Lucas; MERIB, Josias. Basic principles, recent trends and future directions of microextraction techniques for the analysis of aqueous environmental samples. **Trends in Environmental Analytical Chemistry**, v. 19, p. e00060, 2018.

CARASEK, Eduardo et al. A recent overview of the application of liquid-phase microextraction to the determination of organic micro-pollutants. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, v. 108, p. 203-209, 2018.

CARASEK, Eduardo; MERIB, Josias. Membrane-based microextraction techniques in analytical chemistry: a review. **Analytica chimica acta**, v. 880, p. 8-25, 2015.

CARASEK, Eduardo et al. Alternative Green Extraction Phases Applied to Microextraction Techniques for Organic Compound Determination. **Separations**, v. 6, n. 3, p. 35, 2019.

CERQUEIRA, Maristela BR; CALDAS, Sergiane S.; PRIMEL, Ednei G. New sorbent in the dispersive solid phase extraction step of quick, easy, cheap, effective, rugged, and safe for the extraction of organic contaminants in drinking water treatment sludge. **Journal of Chromatography A**, v. 1336, p. 10-22, 2014.

CHEN, Yanlong et al. Advanced materials for sample preparation in recent decade. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, p. 115652, 2019.

CORTADA, Carol et al. Determination of organochlorine pesticides in complex matrices by single-drop microextraction coupled to gas chromatography–mass spectrometry. **Analytica Chimica Acta**, v. 638, n. 1, p. 29-35, 2009.

DAVID, Frank; OCHIAI, Nobuo; SANDRA, Pat. Two decades of stir bar sorptive extraction: A retrospective and future outlook. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, v. 112, p. 102-111, 2019.

DE AGUIAR JR, Terencio R. et al. Study of two cork species as natural biosorbents for five selected pesticides in water. **Heliyon**, v. 5, n. 1, p. e01189, 2019.

DE ANDRADES, Thiago Oliveira; GANIMI, Rosângela Nasser. Revolução verde e a apropriação capitalista. 2007.

DIAS, Adriana Neves et al. Cork as a new (green) coating for solid-phase microextraction: Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in water samples by gas chromatography–mass spectrometry. **Analytica chimica acta**, v. 772, p. 33-39, 2013.

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

DIAS, Adriana Neves et al. A novel approach to bar adsorptive microextraction: Cork as extractor phase for determination of benzophenone, triclocarban and parabens in aqueous samples. **Analytica chimica acta**, v. 888, p. 59-66, 2015.b

EDITION, Fourth. Guidelines for drinking-water quality. **WHO chronicle**, v. 38, n. 4, p. 104-8, 2011.

EL-SHAHAWI, M. S. et al. An overview on the accumulation, distribution, transformations, toxicity and analytical methods for the monitoring of persistent organic pollutants. **Talanta**, v. 80, n. 5, p. 1587-1597, 2010.

FERNANDES NETO, Maria de Lourdes; SARCINELLI, Paula de Novaes. Agrotóxicos em água para consumo humano: uma abordagem de avaliação de risco e contribuição o processo de atualização da legislação brasileira. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 14, n. 1, p. 69-78, 2009.

FERREIRA, Rui et al. Suberin isolation from cork using ionic liquids: characterisation of ensuing products. **New Journal of Chemistry**, v. 36, n. 10, p. 2014-2024, 2012.

GAŁUSZKA, Agnieszka; MIGASZEWSKI, Zdzisław; NAMIEŚNIK, Jacek. The 12 principles of green analytical chemistry and the SIGNIFICANCE mnemonic of green analytical practices. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, v. 50, p. 78-84, 2013.

GERIĆ, Marko et al. Cytogenetic status of human lymphocytes after exposure to low concentrations of p, p'-DDT, and its metabolites (p, p'-DDE, and p, p'-DDD) in vitro. *Chemosphere*, v. 87, n. 11, p. 1288-1294, 2012.

GIL, Luis Manuel C. C. Química da Cortiça: ponto da situação. *Química, Boletim da Sociedade Portuguesa de Química*, 1993.

GILART, Núria et al. New coatings for stir-bar sorptive extraction of polar emerging organic contaminants. ***TrAC Trends in Analytical Chemistry***, v. 54, p. 11-23, 2014.

GONÇALVES, A. F. P. et al. Development of a powdered activated carbon in bar adsorptive micro-extraction for the analysis of morphine and codeine in human urine. ***Journal of chromatographic science***, v. 50, n. 7, p. 574-581, 2012.

HOWARD, Philip H. et al. ***Handbook of physical properties of organic chemicals***. CRC press, 1996.

HUANG, Jintian et al. Enhancement of lignocellulose-carbon nanotubes composites by lignocellulose grafting. ***Carbohydrate polymers***, v. 160, p. 115-122, 2017.

IDE, A. H.; NOGUEIRA, J. M. F. New-generation bar adsorptive microextraction (BA μ E) devices for a better eco-user-friendly analytical approach—Application for the determination of antidepressant pharmaceuticals in biological fluids. ***Journal of pharmaceutical and biomedical analysis***, v. 153, p. 126-134, 2018.

JELEŃ, Henryk H.; MAJCHER, Małgorzata; DZIADAS, Mariusz. Microextraction techniques in the analysis of food flavor compounds: A review. ***Analytica chimica acta***, v. 738, p. 13-26, 2012.

JÚNIOR, Jorge Luiz Raposo; RE-POPPI, Nilva. Determination of organochlorine pesticides in ground water samples using solid-phase microextraction by gas chromatography-electron capture detection. ***Talanta***, v. 72, n. 5, p. 1833-1841, 2007.

KAWAGUCHI, Migaku et al. Applications of stir-bar sorptive extraction to food analysis. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, v. 45, p. 280-293, 2013.

KAWAGUCHI, Migaku et al. Novel stir bar sorptive extraction methods for environmental and biomedical analysis. **Journal of pharmaceutical and biomedical analysis**, v. 40, n. 3, p. 500-508, 2006.

KOKOSA, John M.; PRZYJAZNY, Andrzej; JEANNOT, Michael. Solvent microextraction: theory and practice. John Wiley & Sons, 2009.

LIU, Dan; MIN, Shungeng. Rapid analysis of organochlorine and pyrethroid pesticides in tea samples by directly suspended droplet microextraction using a gas chromatography–electron capture detector. **Journal of Chromatography A**, v. 1235, p. 166-173, 2012.

OENNING, Anderson Luiz et al. A new configuration for bar adsorptive microextraction (BA μ E) for the quantification of biomarkers (hexanal and heptanal) in human urine by HPLC providing an alternative for early lung cancer diagnosis. *Analytica chimica acta*, v. 965, p. 54-62, 2017.

MAFRA, Gabriela et al. Expanding the applicability of cork as extraction phase for disposable pipette extraction in multiresidue analysis of pharmaceuticals in urine samples. **Journal of Chromatography B**, v. 1102, p. 159-166, 2018a.

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

MAFRA, Gabriela et al. Returning to Nature for the Design of Sorptive Phases in Solid-Phase Microextraction. **Separations**, v. 7, n. 1, p. 2, 2020.

MANZO, Valentina et al. Cork sheet as a sorptive phase to extract hormones from water by rotating-disk sorptive extraction (RDSE). **Analytica chimica acta**, v. 1087, p. 1-10, 2019.

MARTYNIUK, Christopher J.; MEHINTO, Alvine C.; DENSLOW, Nancy D. Organochlorine pesticides: Agrochemicals with potent endocrine-disrupting properties in fish. **Molecular and Cellular Endocrinology**, p. 110764, 2020.

MORELLI, Diogo C. et al. Designing a green device to BA μ E: Recycled cork pellet as extraction phase for the determination of parabens in river water samples. **Talanta**, v. 219, p. 121369, 2020.

MORÉS, Lucas; DIAS, Adriana Neves; CARASEK, Eduardo. Development of a high-throughput method based on thin-film microextraction using a 96-well plate system with a cork coating for the extraction of emerging contaminants in river water samples. **Journal of separation science**, v. 41, n. 3, p. 697-703, 2018.

MULLIKEN, David L.; ZAMBONE, Jennifer D.; ROLPH, Christine G. DDT: A Persistent Lifesaver. **Nat. Resources & Env't.**, v. 19, p. 3, 2004.

NENG, N. R.; SILVA, A. R. M.; NOGUEIRA, J. M. F. Adsorptive micro-extraction techniques—Novel analytical tools for trace levels of polar solutes in aqueous media. **Journal of Chromatography a**, v. 1217, n. 47, p. 7303-7310, 2010.

NENG, N. R. et al. Cork-based activated carbons as supported adsorbent materials for trace level analysis of ibuprofen and clofibric acid in environmental and biological matrices. **Journal of Chromatography A**, v. 1218, n. 37, p. 6263-6270, 2011.

NENG, N. R.; NOGUEIRA, J. M. F. Development of a bar adsorptive micro-extraction—large-volume injection—gas chromatography—mass spectrometric method for pharmaceuticals and personal care products in environmental water matrices. **Analytical and bioanalytical chemistry**, v. 402, n. 3, p. 1355-1364, 2012.

NETO, C. Pascoal et al. ^{13}C solid-state nuclear magnetic resonance and Fourier transform infrared studies of the thermal decomposition of cork. **Solid state nuclear magnetic resonance**, v. 4, n. 3, p. 143-151, 1995.

NGO, Huu Hao et al. Typical low cost biosorbents for adsorptive removal of specific organic pollutants from water. **Bioresource technology**, v. 182, p. 353-363, 2015.

NIGUSE BEKELE DIRBABA, Sen Li et al. Organochlorine pesticides, polybrominated diphenyl ethers and polychlorinated biphenyls in surficial sediments of the Awash River Basin, Ethiopia. **PloS one**, v. 13, n. 10, 2018.

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

NOGUEIRA, J. M. F. Microextração adsortiva em barra (BA μ E): Um conceito analítico inovador para microextração estática. **Scientia Chromatographic**, v. 5, p. 275-283, 2014.

NOGUEIRA, José Manuel Florêncio. Stir-bar sorptive extraction: 15 years making sample preparation more environment-friendly. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, v. 71, p. 214-223, 2015.

OENNING, Anderson Luiz et al. A new configuration for bar adsorptive microextraction (BA μ E) for the quantification of biomarkers (hexanal and heptanal) in human urine by HPLC providing an alternative for early lung cancer diagnosis. **Analytica chimica acta**, v. 965, p. 54-62, 2017.

OLISAH, Chijioko; OKOH, Omobola O.; OKOH, Anthony I. Global evolution of organochlorine pesticides research in biological and environmental matrices from 1992 to 2018: a bibliometric approach. **Emerging Contaminants**, v. 5, p. 157-167, 2019.

OLIVELLA, Maria À.; JOVÉ, Patrícia; OLIVERAS, Anna. The use of cork waste as a biosorbent for persistent organic pollutants—Study of adsorption/desorption of polycyclic aromatic hydrocarbons. **Journal of Environmental Science and Health, Part A**, v. 46, n. 8, p. 824-832, 2011.

OLIVELLA, M. À et al. Role of chemical components of cork on sorption of aqueous polycyclic aromatic hydrocarbons. 2013.

OLIVELLA, M. À. et al. New insights into the interactions between cork chemical components and pesticides. The contribution of π - π interactions, hydrogen bonding and hydrophobic effect. **Chemosphere**, v. 119, p. 863-870, 2015.

ORGANIZAÇÃO PAN-AMERICANA DA SAÚDE. Manual de vigilância da saúde de populações expostas a agrotóxicos. 1996.

PATIL, Sharvari Vijaykumar; NANDURI, Lalitha SY. Interaction of chitin/chitosan with salivary and other epithelial cells—An overview. **International journal of biological macromolecules**, v. 104, p. 1398-1406, 2017.

PAWLISZYN, Janusz (Ed.). Handbook of solid phase microextraction. Elsevier, 2011.

PICÓ, Yolanda et al. Current trends in solid-phase-based extraction techniques for the determination of pesticides in food and environment. **Journal of biochemical and biophysical methods**, v. 70, n. 2, p. 117-131, 2007.

PICCOLI, Camila et al. Occupational exposure to pesticides and hematological alterations: A survey of farm residents in the South of Brazil. **Ciencia & saude coletiva**, v. 24, p. 2325-2340, 2019.

PINTOR, Ariana MA et al. Use of cork powder and granules for the adsorption of pollutants: a review. **Water research**, v. 46, n. 10, p. 3152-3166, 2012.

PŁOTKA-WASYLKA, Justyna et al. Miniaturized solid-phase extraction techniques. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, v. 73, p. 19-38, 2015.

RAMRAKHIANI, Lata et al. Industrial waste derived biosorbent for toxic metal remediation: mechanism studies and spent biosorbent management. **Chemical Engineering Journal**, v. 308, p. 1048-1064, 2017.

RIDGWAY, Kathy; LALLJIE, Sam PD; SMITH, Roger M. Sample preparation techniques for the determination of trace residues and contaminants in foods. **Journal of Chromatography A**, v. 1153, n. 1-2, p. 36-53, 2007.

RUSSO, Mario Vincenzo. Diol sep-pak cartridges for enrichment of polychlorobiphenyls and chlorinated pesticides from water samples; determination by GC-ECD. **Chromatographia**, v. 52, n. 1, p. 93-98, 2000.

RUSSO, Mario Vincenzo; GORETTI, G.; NEVIGATO, T. Sequential solid-phase extraction with cyanopropyl bonded-phase cartridges for trace enrichment of PCBs and chlorinated pesticides from water samples. **Chromatographia**, v. 50, n. 7, p. 446-452, 1999.

SALEMI, Amir; KHALEGHIFAR, Nahid; MIRIKARAM, Neda. Optimization and comparison of membrane-protected micro-solid-phase extraction coupled with dispersive liquid-liquid microextraction for organochlorine pesticides using three different sorbents. **Microchemical Journal**, v. 144, p. 215-220, 2019.

SANGSTER, James. Octanol-water partition coefficients of simple organic compounds. **Journal of Physical and Chemical Reference Data**, v. 18, n. 3, p. 1111-1229, 1989.

SERAFIM, Ana Lúcia; VIEIRA, Eilamaria Libardoni; LINDEMANN, Ivana Loraine. Importância da água no organismo humano. **VIDYA**, v. 24, n. 41, p. 11, 2015.

SILVA, B., et al., Waste-based biosorbents as cost-effective alternatives to commercial adsorbents for the retention of fluoxetine from water. *Separation and Purification Technology*, 2020. 235: p. 116139.

SILVA, Ana C.; DIAS, Adriana N.; CARASEK, Eduardo. Exploiting cork as biosorbent extraction phase for Solid-Phase Microextraction to determine 3-(4-Methylbenzylidene) camphor and 2-Ethylhexyl 4-(Dimethylamino) benzoate in river water by Gas Chromatography-Mass Spectrometry. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 28, n. 12, p. 2341-2347, 2017.

SOUTO, Felipe; CALADO, Veronica; PEREIRA JUNIOR, Nei. Fibras de carbono a partir de lignina: uma revisão da literatura. **Matéria (Rio J.)**, p. 100-114, 2015.

SOUZA-SILVA, Érica A. et al. A critical review of the state of the art of solid-phase microextraction of complex matrices I. Environmental analysis. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, v. 71, p. 224-235, 2015.

STALIKAS, Constantine et al. Developments on chemometric approaches to optimize and evaluate microextraction. **Journal of Chromatography A**, v. 1216, n. 2, p. 175-189, 2009.

TAIWO, Adewale Matthew. A review of environmental and health effects of organochlorine pesticide residues in Africa. **Chemosphere**, v. 220, p. 1126-1140, 2019

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. *Pesticides: health and safety. Evaluating pesticides for carcinogenic potential.* 2007. Available at <http://www.epa.gov/pesticides/health/cancerfs.htm>, accessed in February 2020.

VIEIRA, Camila MS et al. A high throughput approach to rotating-disk sorptive extraction (RDSE) using laminar cork for the simultaneous determination of multiclass organic micro-pollutants in aqueous sample by GC-MS. **Talanta**, v. 208, p. 120459, 2020.

VIEIRA, Camila MS et al. Exploiting green sorbents in rotating-disk sorptive extraction for the determination of parabens by high-performance liquid chromatography with tandem electrospray ionization triple quadrupole mass spectrometry. **Journal of separation science**, v. 41, n. 21, p. 4047-4054, 2018.

WORLD HEALTH ORGANIZATION. *Guidelines for drinking - water quality*. Third Edition. 1st Addendum to vol. 1. Geneva: WHO, 2006. Available at http://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/gdwq0506.pdf, accessed in February 2020.

YAN, Xiaohui et al. Porous polyimide particle-coated adsorptive microextraction bar combined with thermal desorption-gas chromatography for rapid determination of parabens in condiments. **Journal of Chromatography A**, 2019.

YOUSEFI, Seyedeh Mahboobeh; SHEMIRANI, Farzaneh; GHORBANIAN, Sohrab Ali. Deep eutectic solvent magnetic bucky gels in developing dispersive solid phase extraction: application for ultra trace analysis of organochlorine pesticides by GC-micro ECD using a large-volume injection technique. **Talanta**, v. 168, p. 73-81, 2017.

ZHAO, Limian; LEE, Hian Kee. Application of static liquid-phase microextraction to the analysis of organochlorine pesticides in water. **Journal of Chromatography A**, v. 919, n. 2, p. 381-388, 2001.