



UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
CAMPUS PAMPULHA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

LUCAS ALMIR CAVALCANTE MINHO

**DESENVOLVIMENTO DE DISPOSITIVO MINIATURIZADO BASEADO EM
MICROEXTRAÇÃO EM FASE LÍQUIDA PARA AMOSTRAGEM PASSIVA DE
ÉSTERES DO ÁCIDO FTÁLICO (PAEs) EM LAGOAS MARGINAIS DO RIO SÃO
FRANCISCO**

BELO HORIZONTE

2021

UFMG/ICEX/DQ. 1.466

D. 798

LUCAS ALMIR CAVALCANTE MINHO

DESENVOLVIMENTO DE DISPOSITIVO MINIATURIZADO BASEADO EM
MICROEXTRAÇÃO EM FASE LÍQUIDA PARA AMOSTRAGEM PASSIVA DE
ÉSTERES DO ÁCIDO FTÁLICO (PAEs) EM LAGOAS MARGINAIS DO RIO SÃO
FRANCISCO

Dissertação apresentada ao Departamento de Química
do Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal
de Minas Gerais como requisito parcial para a obtenção
do grau de Mestre em Química.

Orientador: Prof. Helvécio Costa Menezes

Coorientadora: Profa. Zenilda de Lourdes Cardeal

BELO HORIZONTE

2021

Ficha Catalográfica

M663d Minho, Lucas Almir Cavalcante
2021 Desenvolvimento de dispositivo miniaturizado
D baseado em microextração em fase líquida para
amostragem passiva de ésteres do ácido ftálico (PAEs)
em lagoas marginais do Rio São Francisco [manuscrito]
/ Lucas Almir Cavalcante Minho. 2021.
128 f. : il.

Orientador: Helvécio Costa Menezes.
Coorientadora: Zenilda de Lourdes Cardeal.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de
Minas Gerais - Departamento de Química.
Inclui bibliografia.

1. Química analítica - Teses. 2. Fibras - Teses. 3.
Celulose - Teses. 4. Nanotecnologia - Teses. 5.
Ésteres - Teses. 6. Extração (Química) - Teses. 7.
Águas residuais - Aspectos ambientais - São Francisco,
Rio - Teses. 8. Preparação de amostra (Química) -
Teses. 9. Raios X - Difração - Teses. 10. Fourier,
Espectroscopia por transformada de - Teses. 11.
Cromatografia de gás - Espectrometria de massa -
Teses. I. Menezes, Helvécio Costa, Orientador. II.
Cardeal, Zenilda de Lourdes, Coorientadora. III.
Título.

CDU 043



UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS



"Desenvolvimento de Dispositivo Miniaturizado Baseado Em Microextração Em Fase Líquida Para Amostragem Passiva de Ésteres do Ácido Ftálico (paes) Em Lagoas Marginais do Rio São Francisco"

Lucas Almir Cavalcante Minho

Dissertação aprovada pela banca examinadora constituída pelos Professores:

Prof. Helvécio Costa Menezes - Orientador
UFMG

Profa. Zenilda de Lourdes Cardeal - Coorientadora
UFMG

Profa. Mariana Ramos de Almeida
UFMG

Profa. Zenilde das Graças Guimarães Viola
CIT-SENAI-FIEMG

Belo Horizonte, 24 de setembro de 2021.

Documento assinado eletronicamente por **Mariana Ramos de Almeida, Professora do Magistério Superior**, em 24/09/2021, às 15:32, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º



do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Zenilda de Lourdes Cardeal, Professora do Magistério Superior**, em 24/09/2021, às 15:32, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Zenilde das Graças Guimarães Viola, Usuário Externo**, em 27/09/2021, às 09:47, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Helvecio Costa Menezes, Professor do Magistério Superior**, em 27/09/2021, às 11:06, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://sei.ufmg.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **0970603** e o código CRC **9F65C9A5**.

AGRADECIMENTOS

Eu tomo duas declarações de Jean Piaget para caracterizar esse momento. A primeira diz respeito ao objetivo final da educação, se tratando da formação de pessoas capazes de fazer coisas novas e não simplesmente repetir o que outras gerações fizeram. A segunda é que quando se interessa pelo que faz, as pessoas são capazes de empreender esforços até o limite da resistência física. Embora possuir “nervos de aço” seja uma característica marcante da minha personalidade, eu não teria chegado tão longe sem a ajuda de pessoas queridas.

Em primeira instância, tenho de agradecer a minha família, em especial, minha noiva Jaque por trazer a aurora aos meus dias e à minha mãe Renizia cujo afeto e os decorrentes esforços homéricos para com o bem dos filhos sempre estarão gravados em minh'alma.

À todos os professores e professoras, estudantes, licenciados, bacharéis, mestres e doutores a quem tive a honra de partilhar conhecimento, o fazer coletivo da ciência. Em especial aos meus orientadores, professor Helvécio e a professora Zenilda, por caminharem lado a lado, com muito respeito e dedicação nessa intrincada jornada.

Agradeço aos meus colegas do grupo de pesquisa Rede Mineira de Cromatografia Avançada pelo acolhimento, em especial aos meus colegas Eduard Valenzuela pelas trocas intelectuais e por apontar as características limitantes da amostragem passiva, compartilhando o seu conhecimento sobre o *status quo* da técnica e ao José Messias pela sua eterna solicitude para com as demandas do laboratório e, em especial, do sistema GC-IT/MS que nos rendeu um belo trabalho de manutenção.

Ademais, agradeço a Companhia Elétrica de Minas Gerais (CEMIG) por ter financiado o nosso projeto, aos pares pela disponibilidade em avaliar e validar esse trabalho e a *você* que me honra com sua leitura.

“O homem é a espécie mais insana. Ele venera um deus invisível e destrói uma natureza visível, sem saber que essa natureza que ele está destruindo é o deus que está adorando. “

– Anônimo, ano desconhecido.

RESUMO

Os ésteres do ácido ftálico (PAEs), são poluentes orgânicos emergentes, usados em larga escala sobretudo como plastificantes. Os PAEs são reconhecidos como desreguladores do sistema endócrino e potenciais agentes carcinogênicos. Estão relacionados também ao declínio de populações de espécies aquáticas e ao surgimento de disfunções em indivíduos e em sua hereditariedade genética, ameaçando a existência de seres endêmicos ou em risco iminente de extinção. O emprego de técnicas miniaturizadas de amostragem passiva é conveniente para o monitoramento ambiental dos PAEs, pois além de serem mais sensíveis às variações temporais dos níveis dos poluentes-alvo quando comparados com a modalidade tradicional de amostragem, requerem pequenas quantidades de material para gerar informações ambientais estatisticamente significativas. Dessa forma, nesse trabalho foi desenvolvido um dispositivo de amostragem passiva miniaturizado baseado na técnica de microextração em fase líquida (LPME) com membrana de polipropileno fibra oca reforçada com nanocelulose. A elucidação morfológica por difratometria de raios X (DRX) da nanocelulose empregada no reforço indicou a celulose II como forma alomórfica predominante. Com a técnica de Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) foi possível verificar a formação de um composto (PP-CEL), cuja presença foi confirmada pelas técnicas de análise térmica. Os dispositivos munidos com membranas PP-CEL foram calibrados no modo dinâmico através de um sistema automatizado de calibração desenhado para emular a hidrodinâmica das águas superficiais. As faixas de captação de primeira ordem foram estabelecidas entre 30 min e 24 h com taxas de amostragem, R_s , de 0,009; 0,021; 0,033; 0,085 e 0,003 mL h⁻¹ para o DEP, DiBP, DBP, BBP e DEHP respectivamente (R^2 entre 0,88 e 0,99). Os dispositivos calibrados foram aplicados em campo no modo de equilíbrio em doze lagoas marginais do rio São Francisco no trecho situado no estado de Minas Gerais, abrangendo uma distância de aproximadamente 330 km ao longo do leito do rio. Os extratos recuperados dos dispositivos foram analisados por cromatografia gasosa, obtendo as seguintes faixas de concentração combinadas: 0,697 – 13,67 ng L⁻¹ de DEP; 0,100 – 4,43 ng L⁻¹ referentes ao DiBP e 0,014 – 1,21 ng L⁻¹ para o isômero DBP; 0,218 – 5,67 ng L⁻¹ de BBP e 0,002 – 2,24 ng L⁻¹ para o DEHP. Apesar de ser encontrado com frequência (carregado em >92% dos amostradores), o DEHP foi determinado em níveis muito abaixo dos limites máximos estabelecidos por órgão de controle, revelando a não contaminação das lagoas marginais pelos PAEs objetos desse estudo. Por outro lado, uma varredura dos extratos por GCxGC revelou a presença de outras 209 substâncias, das quais, 150 identificadas, incluindo poluentes tais como agrotóxicos, fármacos e seus metabólitos. O dispositivo proposto se mostrou eficaz e confiável ao fornecer a concentração dos PAEs na água em períodos curtos de exposição, auxiliando operações emergenciais como potenciais despejos acidentais de efluentes industriais em águas naturais, água canalizada ou de consumo, portanto como uma ferramenta rápida para avaliação da qualidade da água, e principalmente, uma alternativa viável e econômica à amostragem convencional para os fins do monitoramento ambiental.

Palavras-chave: Miniaturização. Nanofibras de celulose. GC/MS. Qualidade da água. Desreguladores endócrinos.

ABSTRACT

Phthalic acid esters (PAEs), are emerging organic pollutants, widely used as plasticizers. PAEs are recognized as endocrine disruptors and potential carcinogens. They are also related to the decline of aquatic species populations and the emergence of dysfunctions in individuals and their genetic heredity, threatening the existence of endemic species or species in imminent risk of extinction. The use of miniaturized passive sampling techniques is convenient for the environmental monitoring of the PAEs, as, in addition to being more sensitive to temporal variations in the levels of the target pollutants when compared to the grab sampling modality, they require small amounts of material to generate statistically significant environmental information. Thus, in this work a miniaturized passive sampling device was developed based on liquid phase microextraction (LPME) technique with hollow fiber polypropylene membrane reinforced with nanocellulose. Morphological elucidation by X-Ray Diffraction (XRD) of the nanoparticles used in the reinforcement indicated cellulose II as the predominant allomorphic form. With the Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) technique, it was possible to verify the formation of a composite (PP-CEL), whose presence was confirmed by thermal analysis techniques. Devices equipped with PP-CEL membranes were calibrated in dynamic mode through an automated calibration system designed to emulate the hydrodynamics of surface waters. First-order capture ranges were established between 30 minutes and 24 hours with sampling rates, R_s , equivalent to 0.009; 0.021; 0.033; 0.085 and 0.003 mL h⁻¹ for DEP, DiBP, DBP, BBP and DEHP respectively (R^2 between 0.88 and 0.99). The calibrated devices were applied in the field in the equilibrium mode in twelve marginal lakes of the São Francisco River in the stretch located in the state of Minas Gerais, covering a distance of approximately 330 km along the river. The extracts recovered from the devices were analyzed by gas chromatography, obtaining the following combined concentration ranges: 0.697 – 13.67 ng L⁻¹ DEP; 0.100 – 4.43 ng L⁻¹ for DiBP and 0.014 – 1.21 ng L⁻¹ for DBP isomer; 0.218 – 5.67 ng L⁻¹ for BBP and 0.002 – 2.24 ng L⁻¹ for DEHP. Despite being frequently found (loaded in >92% of samplers), DEHP was determined at levels well below the maximum limits established by control agencies, revealing a good water quality in the marginal lakes in relation to the target PAEs. On the other hand, a screening of extracts by GCxGC revealed the presence of another 209 substances, of which 150 were identified, including pollutants such as pesticides, drugs and their metabolites. The proposed device proved to be effective and reliable in providing the concentration of PAEs in water in short periods of exposure, suitable for emergency operations such as potential accidental discharges of industrial effluents into natural waters, piped or drinking water, therefore as a quick tool for evaluation of water quality, and mainly, a viable and economical alternative to grab sampling for the purposes of environmental monitoring.

Key-words: Miniaturization. Cellulose nanofibers. GC/MS. Water quality. Endocrine disruptors

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.2.1-1 - perfil de uma curva de aquisição na amostragem passiva.....	33
Figura 2.2.2-2: Diagrama esquemático do amostrador Chemcatcher®.....	35
Figura 2.2.2-3: Diagrama esquemático de um amostrador do tipo POCIS.....	36
Figura 2.3-1: Configurações da HF-LPME: (A,B) Forma de “U” selado com agulhas ou termicamente, (C) uma extremidade selada com agulha de microseringa, (D) fibra de agitação com ambas extremidades seladas, (E) fibra selada formando circuito com uma fonte DC.....	41
Figura 3.1.3-1: Esquerda: fotos do dispositivo aberto e fechado. Direita:Esquema do amostrador passivo. Centro: visão frontal do corpo metálico de alumínio. Direita: Seção transversal do corpo de alumínio. Esquerda: sistema de extração baseado em HF-LPME – fibras ocas de polipropileno modificadas com nanofibras de celulose fixas com agulhas hipodérmicas a uma rolha de cortiça.....	45
Figura 3.3-1 - etapas de funcionalização e modificação das fibras ocas de LPME. A) Etapa de funcionalização; B) Síntese das nanofibras e C) Recobrimento das PPHF com as nanofibras de celulose	47
Figura 3.7.4-1: Configuração eletrônica e mecânica do sistema de bombeamento automatizado.....	55
Figura 3.8-1: Área de amostragem. Mapa desenvolvido com <i>database</i> do pacote <i>ggsatial</i> . (A) Visão ampla. (B) Ampliação de ~10 vezes.....	57
Figura 4.1.1-1 - Difratogramas das nanofibras utilizadas no recobrimento das fibras ocas. A) Fibra de bambu (BF), B) Fibra de algodão (CF), C) Fibra de sisal (SF) e D) A composição ótima das três fontes de celulose que foi obtida durante a etapa de otimização.....	58
Figura 4.1.1-2 - A e B: Ligações de hidrogênio nos alomorfos da celulose I e II respectivamente. C) Complexo ternário poliolato amin-cúprico.....	60
Figura 4.1.2-1 - Espectro ATR-FTIR de a) Fibra oca branca de PP; e das fibras em contato com a solução oxidante durante um período de imersão de: b) 20 min; c) 45 min; d) 60 min; e) 90 min e f) 120 min.....	63
Figura 4.1.2-2 - Espectro de absorção da mistura ótima de nanofibras.....	65
Figura 4.1.2-3 - Mudança conformacional no resíduo CH ₂ OH na glicose de trans-gauche (TG) para gauche-trans (GT).....	66
Figura 4.1.2-4 - Espectro IV das nanofibras provenientes das folhas de bambu.....	66

Figura 4.1.2-5 - Espectro na região entre 1900 e 1600 cm ⁻¹ das fibras de PP recobertas com celulose em função do tempo de imersão. A frequência de vibração do éster (1748 cm ⁻¹) está assinalada com uma seta preta.....	67
Figura 4.1.3-1 - A) Perfis termogravimétricos das amostras estudadas. B) TG, DTG (em função do tempo) e DTA da amostra PP-CEL.....	68
Figura 4.2-1 - Capacidade de sorção dinâmica de decanoato de etila. B) Mudança temporal do percentual de absorção de água.....	72
Figura 4.3.1-1 - Diagrama do delineamento de misturas do tipo simplex-centroide. Componentes: BF – fibra de bambu, CF – fibra de algodão e SF – fibra de sisal.....	74
Figura 4.3.1-2 - Superfície de contornos (esquerda) e superfície de resposta (direita) do modelo quadrático simplex {3,2}.....	77
Figura 4.3.2-1 - Perfis das curvas de extração dos 5 ftalatos no no decanoato de etila. método de extração e pré-concentração HF-LPME.....	78
Figura 4.3.3-3: Perfis das curvas de aquisição.....	82
Figura 4.3.4-3 - Diagrama de cores de uma série homóloga de alcanos. NC: número de carbonos, TRI: tempo de retenção na primeira coluna, TRII: tempo de retenção na segunda coluna.....	87
Figura 4.4-1 - Perfis das curvas de Degradação de 4 ftalatos no período de 19 dias.....	90
Figura 4.5.1-1 - Cromatograma do íon extraído 149 m/z (GC).....	92
Figura 4.5.1-2 - Diagrama de cores (GCxGC).....	93
Figura 4.5.1-3 - Perspectiva tridimensional em GCxGC. (A) visão lateral (latitude 8,6; longitude 327,9; distância 4,1), (B) visão traseira (latitude 21,4; longitude 215,1; distância 4,1).....	93
Figura 4.6.1 - Concentrações (ng L ⁻¹) dos PAES nas 12 lagoas marginais do rio São Francisco	96

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.5-1 - Tempos de retenção cromatográficos e íons selecionados no extracted ion chromatogram (XIC). Negrito: íon de quantificação.....	50
Tabela 4.1-1 - Tamanho médio (D), distância interplanar (d) e índice de cristalinidade (CI) dos nanomateriais investigados.....	61
Tabela 4.1-2 - Parâmetros dos eventos termogravimétricos das amostras sob estudo.....	70
Tabela 4.3-1 - Matriz experimental do delineamento de misturas {3,2} simplex-centroide. BF – fibra de bambu, CF – fibra de algodão e SF – fibra de sisal.....	75
Tabela 4.3-2 - Análise de variância do modelo quadrático simplex {3,2}.....	76
Tabela 4.3-3: Logaritmos decimais dos coeficientes de partição decanoato/água ($\log K_{da}$), membrana/água ($\log K_{ma}$), amostrador/água ($\log K_{sa}$), além do número de carbonos das cadeias laterais (NC) dos PAEs.....	79
Tabela 4.5-1 - Tempos de retenção (TR), larguras da base (Wb), relações sinal/ruído (S/R) e resoluções (Rs), números de pratos teóricos (N) e alturas de prato (H) em 1DGC.....	92
Tabela 4.5-2 - Tempos de retenção (TR), larguras da base (Wb), relações sinal/ruído (S/R), resoluções (Rs), números de pratos teóricos da primeira dimensão (N1) e alturas de prato da primeira dimensão (H1) em 2DGC.....	94
Tabela 4.5-3 - Parâmetros de qualidade dos modelos de regressão e limites de detecção (LD) e quantificação (LQ).....	94
Tabela 4.5-4 - Resultados dos ensaios de recuperação, repetibilidade e precisão intermediária.....	96
Tabela 4.6-1: Faixas de concentração dos PAEs nas 12 lagoas marginais do rio São Francisco. Após 8 dias de exposição. Onde C1 e C2 correspondem às campanhas de amostragem 1 e 2 respectivamente. Total de dispositivos ancorados na região de amostragem: 108.....	96

LISTA DE QUADROS

Quadro 2.1 1 - Dez principais ftalatos e suas aplicações.....	24
Quadro 4.1.1 1 - Formas alotrópicas conhecidas da celulose. Adaptado de Hindi (2016).....	59

LISTA DE ABREVIATURAS

1DGC – Cromatografia gasosa unidimensional

2DGC – Cromatografia gasosa bidimensional

ANOVA – Acrônimo em inglês para Análise de variância (*Analysis of variance*)

ANVISA – Agência nacional de vigilância sanitária

ATR-FTIR – Acrônimo em inglês para Espectroscopia de reflexão total atenuada no infravermelho com transformada de Fourier (*attenuated total reflectance Fourier transform infrared*)

BBP – Acrônimo em inglês para Benzil butil ftalato (*Benzyl buthyl phthalate*)

BF – Fibras de bambu

BSTFA – N, O-bistrifluoroacetamida

CAR – Acrônimo em inglês para Receptor constitutivo de androstano (*Constitutive androstane receptor*)

CF – Fibras de algodão

CGL – Cromatografia gás-líquido.

COVs – Compostos orgânicos voláteis

Cyp4A1 – Acrônimo em inglês para citocromo p450, família 4, subfamília a, peptídeo 1 (*Cytochrome P450, family 4, subfamily a, polypeptide 1*)

DC – Acrônimo em inglês para Corrente contínua (*Direct current*)

DCHP – Acrônimo em inglês para Dicicloexil ftalato (*Dicyclohexyl phthalate*)

DBP – Acrônimo em inglês para Dibutil ftalato (*Dibuthyl Phthalate*)

DE – Desreguladores endócrinos

DEP – Acrônimo em inglês para Dietil ftalato (*Diethyl Phthalate*)

DEHP – Acrônimo em inglês para Bis(2-etilexil) ftalato (*Diethylhexyl Phthalate*)

DGT – Acrônimo em inglês para Gradientes difusivos em filmes delgados (*Diffusive gradients in thin films*).

DHP – Acrônimo em inglês para Diexil ftalato (*Dihexyl Phthalate*)

DiBP – Acrônimo em inglês para Diisobutil ftalato (*Diisobuthyl Phthalate*)

DLLME – Acrônimo em inglês para Microextração líquido-líquido dispersiva (*Dispersive liquid liquid microextraction*)

DMP – Acrônimo em inglês para Dimetil ftalato (*Dimethyl Phthalate*)

DOP – Acrônimo em inglês para Dioctil ftalato (*Dioctyl Phthalate*)

DPR – Desvio-padrão relativo

DRX – Difração de Raios-X

DTA – Acrônimo em inglês para Análise térmica diferencial (*Differential thermal analysis*)

DTG – Derivada primeira da curva gravimétrica

EI-MS – Acrônimo em inglês para Espectrometria de massas por impacto de elétrons (*Electron ionization mass spectrometry*)

EME – Acrônimo em inglês para Extração em eletromembrana (*Electromembrane extraction*)

ER α – Acrônimo em inglês para Receptor de estógeno alfa (*Estrogen receptor alpha*)

ER β – Acrônimo em inglês para receptor de estrógeno beta (*Estrogen receptor beta*)

FTIR – Acrônimo em inglês para Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (*Fourier Transform Infrared*)

FWHM – Acrônimo em inglês para Largura máxima à meia-altura (*Full width at half maximum*)

GH – Acrônimo em inglês para Hormônio do crescimento (*Growth hormone*)

GPIO – Acrônimo em inglês para entrada/saída multipropósito (*General-purpose input/output*)

HF – Acrônimo em inglês para Fibra oca (*Hollow Fiber*)

HF(2)-LPME – Acrônimo em inglês para Microextração em fase líquida com fibra oca em duas fases (*Two phase hollow fiber liquid phase microextraction*)

HF(3)-LPME – Acrônimo em inglês para Microextração em fase líquida com fibra oca em três fases (*Three phase hollow fiber liquid phase microextraction*)

HF-LPME – Acrônimo em inglês para Microextração em fase líquida com fibra oca (*Hollow fiber liquid phase microextraction*)

IUPAC - Acrônimo em inglês para União internacional de química pura e aplicada (*International union of pure and applied chemistry*)

IV – Infravermelho

LD – Limite de detecção

LLE – Acrônimo em inglês para extração líquido-líquido (*Liquid-liquid extraction*)

LLLME – Acrônimo em inglês para Microextração líquido-líquido-líquido (*Liquid liquid liquid microextraction*)

LQ – Limite de quantificação

LPME – Acrônimo em inglês para microextração em fase líquida (*Liquid phase microextraction*)

MAPK/AP-1 – Acrônimo em inglês para Proteína-quinases ativadas por mitógenos pelo fator de transcrição AP-1 (*Mitogen-activated protein kinases by the factor AP-1*)

MBP – Acrônimo em inglês para Monobutil ftalato (*Monobuthyl phthalate*)

MESCO – Acrônimo em inglês para Revestimento sortivo fechado por membrana (*Membrane enclosed sorptive coating*).

MEHHP – Acrônimo em inglês para mono(2-etil-5-hidróxiexil) ftalato (*mono(2-ethyl-5-hydroxihexyl) phthalate*)

MEHP – Acrônimo em inglês para mono(2-etilexil) ftalato (*Mono(2-ethylhexyl) phthalate*)

MEP – Acrônimo em inglês para monoetil ftalato (*Monoethyl phthalate*)

MiBP – Acrônimo em inglês para monoisobutil ftalato (*Monoisobutyl phthalate*)

MMP – Acrônimo em inglês para monometil ftalato (*Monomethyl phthalate*)

MPSDs – Acrônimo em inglês para Amostradores passivos miniaturizados (*Miniaturized passive sampling devices*)

NfκB – Acrônimo em inglês para fator nuclear kappa B (*Nuclear factor kappa B*)

NPC(s) – Nanopartícula(s) de celulose

PAE(s) – Acrônimo em inglês para ésteres do ácido ftálico (*Phthalic Acid Esters*)

PDB – Acrônimo em inglês para sacos de difusão passiva (*Passive diffusion bags*)

PL – Projeto de lei

POA(s) – Processos oxidativos avançados

POCIS – Acrônimo em inglês para Amostrador integrativo de compostos orgânicos polares (*Polar organic chemical integrative sampler*)

PP – Polipropileno

PP-CEL – Copolímero polipropileno-celulose

PP-g-MA – Polipropileno modificado com partículas de grafite e polipropileno maleatado

PPHF – Acrônimo em inglês para Fibra oca de polipropileno (*Polypropylene hollow fiber*)

PPARα – Acrônimo em inglês para Receptores ativados pelo proliferador de peroxissoma alfa (*Peroxisome proliferator-activated receptor*)

PRC(s) – Acrônimo em inglês para Composto de referência de alta performance (*Performance reference compound*)

PSD(s) – Acrônimo em inglês para dispositivo de amostragem passiva (*Passive sampling device*)

PVC – Policloreto de vinila

PWM – Acrônimo em inglês para Modulação por largura de pulso (*Pulse width modulation*)

SBC – Acrônimo em inglês para Computador de placa única (*Single-board computer*)

SDME – Acrônimo em inglês para Microextração em gota única (*Single drop microextraction*)

SF – Fibras de sisal

SFDB – Acrônimo em inglês para Sacos de diálise preenchidos com solvente (*solvent-filled dialysis bag*)

SLM – Acrônimo em inglês para membrana líquida suportada (*Supported liquid membrane*)

SPE – Acrônimo em inglês para extração em fase sólida (*Solid phase extraction*)

SPME – Acrônimo em inglês para microextração em fase sólida (*Solid phase microextraction*)

SWNTs – Acrônimo em inglês para Nanotubos de carbono unicamada (*Single-walled carbon nanotubes*)

TFME – Acrônimo em inglês para Microextração em filme delgado (*Thin film microextraction*)

TGA – Acrônimo em inglês para Análise Termogravimétrica (*Termogravimetric Analysis*)

TH – Acrônimo em inglês para Hormônios da tireóide (*Thyroid hormones*)

TMS – Trimetilsilil

XIC: Acrônimo em inglês para cromatograma do íon extraído (*Extracted ion chromatogram*)

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	20
1.1	OBJETIVOS GERAIS.....	21
1.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	22
1.3	ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO.....	22
2	CONCEITOS GERAIS E REVISÃO DA LITERATURA	24
2.1	A EMERGÊNCIA DOS FTALATOS.....	24
2.1.1	Toxicologia dos ftalatos	28
2.2	A AMOSTRAGEM PASSIVA.....	31
2.2.1	Princípios da amostragem passiva	31
2.2.2	Tendências em amostragem passiva	36
2.3	MICROEXTRAÇÃO EM FASE LÍQUIDA.....	39
3	MATERIAIS E MÉTODOS	44
3.1	REAGENTES E SOLUÇÕES.....	44
3.1.1	Descontaminação de vidrarias	44
3.1.2	Pré-tratamento das fontes de celulose	45
3.1.3	Dispositivo de amostragem passiva	45
3.2	FUNCIONALIZAÇÃO DAS FIBRAS OCAS.....	46
3.3	SÍNTESE DA NANOCELULOSE E MODIFICAÇÃO SUPERFICIAL DAS PPHF	47
3.3.1	Massa de enxerto	48
3.4	INSTRUMENTAÇÃO: TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO.....	49
3.4.1	Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)	49
3.4.2	Difração de raios-X (DRX)	49
3.4.3	Análise termogravimétrica (TGA) e térmica diferencial (DTA)	49
3.5	INSTRUMENTAÇÃO: TÉCNICAS DE SEPARAÇÃO.....	50
3.5.1	Cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas com analisador Ion Trap (GC-IT/MS)	50
3.5.2	Cromatografia Gasosa Bidimensional Abragente	51
3.6	PROCEDIMENTO DE MICROEXTRAÇÃO EM FASE LÍQUIDA COM FIBRA OCA (HF-LPME).....	52
3.6.1	Cálculo dos coeficientes de partição	52

3.6.2	Derivatização.....	53
3.7	DESENHOS EXPERIMENTAIS E ESTRATÉGIAS DE OTIMIZAÇÃO.....	53
3.7.1	Sorção de água e Fase orgânica.....	53
3.7.2	Delineamento de misturas.....	54
3.7.3	Estudo da cinética de degradação dos PAEs.....	55
3.7.4	Configurações do sistema de calibração automatizado do PSD.....	56
3.8	CAMPANHAS DE AMOSTRAGEM.....	58
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	60
4.1	CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DOS MATERIAIS.....	60
4.1.1	Caracterização morfológica das nanofibras de celulose por DRX.....	60
4.1.2	Elucidação estrutural por FTIR.....	65
4.1.3	Análise composicional.....	69
4.2	CAPACIDADE DE SORÇÃO DAS MEMBRANAS MODIFICADAS.....	73
4.3	ESTRATÉGIAS DE OTIMIZAÇÃO, CONTROLE DE QUALIDADE E AVALIAÇÃO ESTATÍSTICA.....	75
4.3.1	Otimização da composição de nanopartículas na modificação superficial das membranas.....	75
4.3.2	Estudo univariado do tempo de extração do método HF-LPME e determinação dos coeficientes de partição.....	79
4.3.3	Calibração do PSD.....	81
4.3.4	Índices lineares de retenção.....	84
4.4	CINÉTICA DE DEGRADAÇÃO DOS FTALATOS.....	86
4.5	PERFORMANCE ANALÍTICA.....	89
4.6	APLICAÇÃO.....	93
4.6.1	Varredura dos extratos por GCxGC.....	96
5	CONCLUSÃO.....	99

1 INTRODUÇÃO

As lagoas marginais são pequenos corpos d'água de formação lacustre que compõem o relevo das planícies de inundação. Surgem como resultado da erosão e da deposição de sedimentos e nutrientes do córrego do rio principal durante o período sazonal de cheia. Na bacia do São Francisco, as lagoas marginais são formações hidrogeomorfológicas abundantes. Para Trindade (2016, p. 23), a manutenção e conservação desses ambientes são de extrema importância do ponto de vista ecológico, pois além de serem o *habitat* de centenas de espécies nativas, são também sítios de reprodução e desova de espécies migratórias. Segundo Welcomme (1985), a maior parte das áreas de inundação do planeta já sofreu alguma alteração relacionada à pressões antrópicas, das quais se destaca a poluição extensiva.

Os ésteres do ácido ftálico (PAEs), ou simplesmente *ftalatos*, são poluentes orgânicos emergentes, usados em larga escala sobretudo como plastificantes de polímeros como o PVC e de resinas, além de serem empregados para outros fins industriais como solventes e aditivos. Os ftalatos podem ser introduzidos no meio ambiente através de perdas nos processos industriais, como pela evaporação e carreamento pelas chuvas (FROMME et al., 2002), criminosamente, através do lançamento direto de efluentes industriais não-tratados nos leitos dos rios, ou pela percolação nos produtos finais, uma vez que não são associados covalentemente a estrutura dos polímeros. Os PAEs são reconhecidos na literatura como desreguladores do sistema endócrino (BILA; DEZOTTI, 2007; YUAN et al., 2017) e potenciais agentes carcinogênicos (CHANG et al., 2017; LIU et al., 2020). No ambiente, os PAEs são retratados como poluentes onipresentes (MANKIDY et al., 2013) e o seu contínuo monitoramento do ponto de vista social e ecológico é essencial. Os PAEs estão também relacionados ao declínio de populações de espécies aquáticas e ao surgimento de disfunções em indivíduos e em sua hereditariedade (BILA; DEZOTTI, 2007).

No contexto brasileiro, projetos de lei como 6.388/09, 1.197/11, 3.221/12 e 3.222/12 visavam decretar o banimento de PAEs na produção de produtos estratégicos. O PL nº 1.197/11 tratava da proibição dos ftalatos em embalagens de alimentos sólidos, bebidas e medicamentos, PL nº 6.388/09, de copos e garrafas descartáveis, PL nº 3.221/12, de utensílios

médicos e PL nº 3.221/12, em brinquedos. Após tramitação, os projetos de lei antepostos foram indeferidos e arquivados (BRASIL, 2016), em retrocesso a países como Estados Unidos da América, Canadá, Japão e os países que constituem o bloco da União Europeia, que possuem leis mais restritivas ou que baniram o uso dos ftalatos e de outros plastificantes como o bisfenol A (BPA) da produção de muitos insumos. A falta de legislação específica não omite a problemática ambiental que se estabelece e que se torna cada vez mais evidente. Os PAEs em ambientes de reprodução de espécies aquáticas ameaça a existência e a preservação genética de seres endêmicos ou com risco iminente de extinção como àqueles que habitam de forma fixa ou temporária as lagoas marginais do rio São Francisco.

Nesse sentido, esse trabalho propõe o desenvolvimento e a aplicação de um método confiável e de baixo custo de amostragem passiva, visando o monitoramento ambiental de cinco ésteres do ácido ftálico em águas superficiais de 12 lagoas marginais do rio São Francisco estudadas no âmbito do projeto de monitoramento da integridade ecológica de lagoas marginais para conservação da biodiversidade do Rio São Francisco, firmado através do convênio entre a Rede Mineira de Cromatografia Avançada (RMCA) e a Companhia Elétrica de Minas Gerais (CEMIG).

1.1 OBJETIVOS GERAIS

- Desenvolver dispositivos de amostragem passiva baseados na técnica de microextração em fase líquida.

- Aplicar os dispositivos desenvolvidos em lagoas marginais a fim de possibilitar o monitoramento ambiental de cinco ésteres do ácido ftálico presentes na lista de poluentes prioritários da agência norte-americana de proteção ambiental (EPA, 2014).

1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Modificar as membranas porosas comerciais de polipropileno, adequando-as para os fins da amostragem passiva.
- Caracterizar as membranas modificadas, descrevendo as suas principais características físico-químicas.
- Otimizar um método de microextração em fase líquida com fibra oca, auxiliando a calibração dos dispositivos e a avaliação de dados ambientais.
- Calibrar os dispositivos de amostragem passiva, estabelecendo os parâmetros de qualidade da calibração.
- Desenvolver métodos cromatográficos, priorizando a seletividade analítica.
- Explorar os dados ambientais através de varreduras, avaliando a qualidade das águas.

1.3 ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO

Essa dissertação está subdividida em quatro segmentos principais. O primeiro diz respeito aos conceitos gerais dos PAEs como plastificantes industrialmente viáveis para a produção do PVC flexível e de outros insumos poliméricos; a toxicologia desses compostos orgânicos, generalidades sobre a amostragem passiva e a apresentação dos potenciais da técnica de microextração em fase líquida com fibra oca para o desenvolvimento de amostradores passivos miniaturizados.

O segundo seguimento é focado no desenvolvimento e descrição dos materiais envolvidos na amostragem. Uma metodologia para a funcionalização e modificação superficial de membranas microporosas de polipropileno com nanocelulose é apresentada, assim como os resultados referentes à caracterização físico-química dos novos materiais.

O terceiro segmento é um grande eixo quimiométrico. Contempla investigações sobre a composição das membranas e estudos sortivos; otimização de parâmetros operacionais; estudos cinéticos de degradação e de captação dos analitos .

O quarto e último segmento concerne à descrição experimental e resultados da aplicação dos dispositivos engendrados em lagoas marginais nas regiões do alto e médio São Francisco.

2 CONCEITOS GERAIS E REVISÃO DA LITERATURA

2.1 A EMERGÊNCIA DOS FTALATOS

Na década de 1980, o biólogo Eugene Stoemer foi o primeiro a sugerir que vivemos em uma era pós-holoceno, o que mais tarde ficou formalizado pelo vencedor do nobel Paul Crutzer como a era do *Antropoceno* (PORTA, 2021; SILVA; ARBILLA, 2018), na qual figuraria a espécie humana como principal atriz promotora de mudanças: dominaria soberana e moldaria o relevo e os ecossistemas como nunca antes. Diversos marcos são propostos para cercar o início do antropoceno, desde a revolução agrícola à explosão da primeira bomba nuclear em Hiroshima (PORTA, 2021), no entanto, é indiscutível que a troposfera tem sido consideravelmente modificada desde meados do século XX pelos plásticos. Porta (2021) vai além e considera que assim como o bronze e o ferro foram indicadores da presença dos seres humanos em outras épocas, os plásticos fossilizados serão marcadores da existência humana em nossa época, o nosso legado.

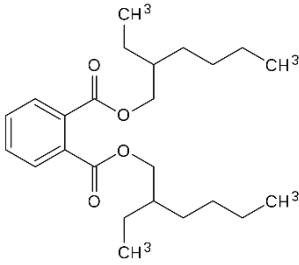
A razão de ser dos plásticos é de tal modo dependente de agentes coadjuvantes, os aditivos plastificantes. Segundo a União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC) (1951 apud GODWIN, 2000), os plastificantes são “substâncias ou materiais incorporados em um material (usualmente plástico ou elastômero) para aumentar a sua flexibilidade, trabalhabilidade e distendibilidade.” Os plastificantes foram usados desde cedo. Pouco após o desenvolvimento do nitrato de celulose como polímero termoplástico em 1846, o óleo de rícino (proveniente das mamonas, *R. communis*) foi usado como o primeiro plastificante comercialmente atrativo, sendo patenteado para essa finalidade na década seguinte (WORDEN, 1911 p. 782). Em 1870, a cânfora (1,7,7-trimetilbicyclo[2,2,1]eptan-2-ona) se tornou o plastificante preferencial para os polímeros celulósicos, que se mantiveram hegemônicos no mercado de plásticos até o início da segunda guerra mundial (GRAHAM, 1973, p. 3)

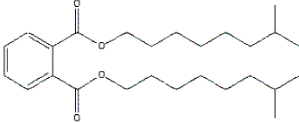
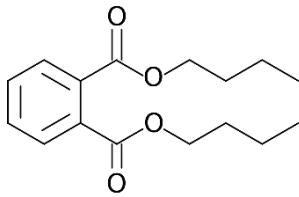
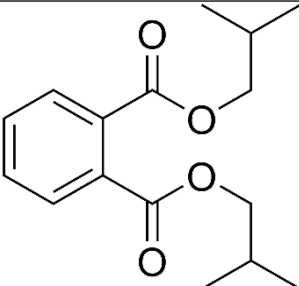
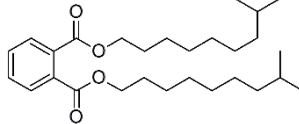
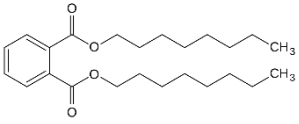
Em contrapartida, o primeiro polímero plenamente sintético, o *Baquelite*, foi desenvolvido em 1907 e patenteado por Leo Baekeland (1909). Enquanto os produtos de baquelite ganhavam espaço no mercado como reproduções de artigos suntuosos, o termoplástico nitrato de celulose e seu principal plastificante, a cânfora continuavam bem estabelecidos.

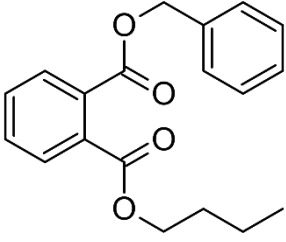
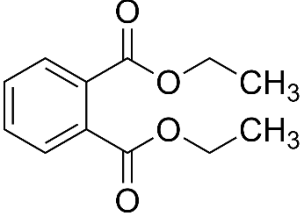
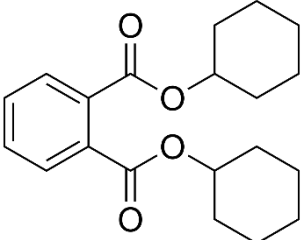
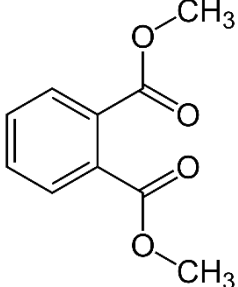
Até a introdução dos ésteres do ácido 1,2-benzenodicarboxílico, os ftalatos, na década de 1920, que tinham como propósito a substituição da cânfora como plastificante, uma vez que essa possuía propriedades pouco atrativas, como a alta volatilidade e subsequente odor característico (GRAHAM, 1973, *ibdem*). Os ftalatos despontaram na década seguinte com a introdução do policloreto de vinila, o PVC, acompanhado pelo desenvolvimento de rotas sintéticas com alto rendimento do bis (2-etilexil) ftalato (DEHP) (BRAUN, 2001, p. 168-169; GRAHAM, 1973, *ibdem*). Juntos, plástico e plastificante, revolucionaram o mercado e mudaram a percepção do público consumidor, desbaratando a produção quase artesanal do baquelite e substituindo outros polímeros sintéticos da época em favor das propriedades mecânicas superiores do PVC. Somado a isso, a incorporação dos ftalatos na matriz polimérica promove flexibilidade, maciez e durabilidade nos insumos baseados em PVC, com potencial para produção de filmes delgados e flexíveis.

Em tempos atuais, a produção global de ftalatos gira entre 6 e 8 milhões de toneladas ao ano (SEYOUM; PRADHAN, 2019, p. 970). Desses, aproximadamente 470 mil toneladas são produzidas e exportadas pelos Estados Unidos da América (EPA, 2006, 2012, 2017) e mais de um milhão de toneladas somente pela China (WANG et al., 2018, p. 772). São disponíveis comercialmente cerca de 25 tipos de ftalatos, dos quais dez (descritos no quadro 2.1 1) são os mais empregados em escala industrial (WANG; ZHU; KANNAN, 2019), indo muito além da aplicação como plastificantes do PVC. Os ftalatos são frequentemente realocados aos mais diversos fins, com três principais atribuições industriais: plastificantes, aditivos (como conservantes e fixadores) e solventes.

Quadro 2.1 1 - Dez principais ftalatos e suas aplicações.

Acrônimo	Nome	Fórmula estrutural	Principais aplicações em insumos
DEHP	Bis(2-etilexil) ftalato		Brinquedos[1,3], sapatos, capas de chuva, vestuário em geral, mobília, peças automotivas, ladrilhos[1], perfumes e produtos flexíveis do PVC (cortinas de chuveiro, mangueiras de jardim, fraldas, recipientes para alimentos, filme plástico para embalagens de alimentos, bolsas de

			sangue, cateteres, luvas e outros equipamentos médicos, como tubos para fluidos, etc.)[1,2,3,4].
DINP	Diisononil ftalato		Brinquedos (mordedores, chocalhos e bolas), garfos, luvas, canudos descartáveis, borracha, adesivos, tintas, selantes, lacas, aditivo em alimentos, vestuário, sapatos, interiores de carros e transportes coletivos[1].
DBP	Dibutil ftalato		Adesivos de látex[1,4], selantes, produtos para o cuidado e manutenção de veículos, cosméticos (perfumes, desodorantes, sprays para cabelo, esmalte de unhas)[1,2], tintas, pigmentos, inseticidas, filmes plásticos, vestuário e recobrimento de medicamentos[1], PVC[2], PVA[4].
DIBP	Diisobutil ftalato		Esmaltes de unha, materiais explosivos, lacas, tintas, pigmentos de impressão e adesivos[1].
DIDP	Diisodecil ftalato		Isolante de fios elétricos, couro para o interior de carros, pisos de PVC[1], coberturas de parede e chão de vinil, luvas, filmes plásticos para alimento[2].
DOP ou DnOP	Diocil ftalato		Pisos, lonas, forros de piscina, forro de tampas de garrafa, correias transportadoras e mangueiras de jardim[1], plásticos flexíveis[2], PVC[4].

BBP ou BzBP	Benzilbutil ftalato		Pisos de vinil, selantes, adesivos, produtos para cuidados e manutenção de veículos, correias transportadoras de alimentos, filmes plásticos para alimentos e couro artificial[1,2,3], Poliuretano, polissulfidas[4].
DEP	Diethyl ftalato		Perfumes, desodorantes, géis para o cabelo, mousses, shampoos, sabonetes, sprays para cabelo, esmaltes de unha, loções para o corpo [2,3].
DCHP	Dicicloexil ftalato		Artigos para pesquisa laboratorial[2].
DMP	Dimetil ftalato		Desodorantes[2].

Referências: [1] Lowell Center for Sustainable Production (2011); [2] Rhainds, St-Laurent (2004); [3] Miodovnik (2019); [4] Marturano, Cerruti, Ambrogi (2019)

A crescente produção, dispersão e persistência dessas substâncias no meio ambiente, rendeu aos ftalatos a alcunha de *substâncias onipresentes* (MANKIDY et al., 2013).

2.1.1 Toxicologia dos ftalatos

Em consequência do inevitável sucesso comercial dos produtos baseados em policloreto de vinila, uma grande preocupação surgia entre os especialistas da época a respeito dos novos plastificantes derivados do ácido ftálico. *Poderiam os ftalatos provocar efeitos adversos à saúde humana ou impactos ambientais negativos?* Essas hipóteses tinham fundamento, uma vez que esses plastificantes são abundantes na composição do PVC e não são associados de forma covalente com a matriz polimérica. Desse modo, eles podem ser arrastados, migrar para os alimentos ou evaporar para a atmosfera (dada a semi-volatilidade de muitos ftalatos). Em contrapartida, nas décadas de 40 a 60, os ftalatos foram avaliados por critérios toxicológicos clássicos que focavam em ensaios clínicos em altas doses com modelos animais e curvas lineares de resposta-dose (WARNER; FLAWS, 2018, p. 247). As evidências apontavam para o fato de que os ftalatos eram danosos apenas em altas concentrações (CARPENTER; WEIL; SMYTH, 1953) e seguindo essa linha, Merlevede e Elskens (1957) consideravam que a produção em larga escala de ftalatos não apresentam nenhum risco à saúde, exceto por ocasionalidades ocupacionais provocadas pela exposição aguda.

Esses fatos foram reconsiderados em estudos mais recentes, já que as propriedades dos ftalatos incluindo efeitos de baixas doses, a existência de curvas de resposta-dose não-monotônicas e metabolismo rápido, ferem os princípios da toxicologia tradicional (WARNER; FLAWS, 2018, p. 246). Apesar da toxicidade aguda dos ftalatos ser considerada baixa em adultos, com valores de LD₅₀ de 1 a 30 g kg⁻¹ (HEUDORF; MERSCH-SUNDERMANN; ANGERER, 2007, p. 624), há fortes evidências de efeitos hepatológicos, renais, ao tecido da tireoide e das gônadas, além de carcinogenicidade durante a exposição contínua. Em especial, a exposição ao DEHP levou à formação de carcinoma hepatocelular em roedores, além de outros efeitos adversos como o aumento da atividade do citocromo p450, família 4, subfamília A (Cyp4A1), além da supressão da apoptose (CERHR, 2006). A hepatocarcinogênese parece ser iniciada pela sinalização de receptores ativados pelo proliferador de peroxissoma alfa (PPAR α) (ITO; KAMIJIMA; NAKAJIMA, 2019). Outros estudos apontam para rotas não-PPAR α , como pela ativação do fator nuclear kappa B (Nf κ B)

e por outros receptores nucleares como o receptor constitutivo de androstano (CAR) (ITO; KAMIJIMA; NAKAJIMA, 2019).

De todo modo, é reconhecido que muitos ftalatos são capazes de se ligar a receptores de estrogênio (CHEN; CHIEN; CHERN, 2016; ZUCCARELLO et al., 2018), inclusive, evidências *in silico* apontam que os monoésteres possuem afinidade muito maior pelos sítios receptores do que os ligantes somáticos, formando ligações de hidrogênio (SARATH JOSH et al., 2014, p. 5). Em um estudo conduzido por Takeuchi et al (2005), observou que os ftalatos com cadeias laterais entre C3 e C6 possuem forte atividade agonista para com o receptor estrógeno α (Er α) e antagonista para Er β . Por essa capacidade de mimetizar hormônios estrogênicos, competindo com esses substratos, os ftalatos são caracterizados como *desreguladores endócrinos*.

Os desreguladores endócrinos (DE) são uma categoria de contaminantes, com capacidade de interferir ou modular o sistema hormonal. Um DE é formalmente definido como um “agente exógeno que interfere com síntese, secreção, transporte, ligação, ação ou eliminação de hormônios naturais no corpo que são responsáveis pela manutenção da homeostase, reprodução, desenvolvimento e/ou comportamento”¹ (EPA, 1997, p. 13) “e tem, conseqüentemente, efeitos adversos sobre a saúde num organismo intacto, sua descendência, ou (sub) populações”² (CEC, 1999, p. 6).

O grande uso de materiais plásticos nas últimas décadas tem levado a dispersão de ftalatos como DEs em águas naturais, impactando diretamente na vida animal aquática. Os ftalatos têm acarretado na diminuição na eclosão de ovos de aves, répteis, anfíbios e peixes, feminização de peixes machos e problemas em seu sistema reprodutivo e distúrbios no sistema imunológico de mamíferos marinhos (BILA; DEZOTTI, 2007, p. 652). Estudos clínicos com modelos animais aquáticos levaram a conclusão de que o DEHP e o BBP têm a capacidade de interferir no desenvolvimento desses organismos, muito provavelmente dada a semelhança entre os plastificantes, os hormônios da tireoide (TH) e os hormônios do crescimento (GH) (LIU et al., 2009; YUAN et al., 2017), além do ganho excessivo de peso, o que pode estar associado à lesões hepáticas e acúmulo de gordura (MO et al., 2019).

¹ Como uma tradução livre para “exogenous agent that interferes with the synthesis, secretion, transport, binding, action, or elimination of natural hormones in the body that are responsible for the maintenance of homeostasis, reproduction, development, and/or behavior”

² “and consequently causes adverse health effects in an intact organism, or its progeny, or (sub)populations”

Os ftalatos assim como outros DEs foram indicados como prováveis responsáveis pela redução da qualidade de esperma (WANG et al., 2016). Diversos ftalatos são tóxicos aos tecidos dos testículos e essa toxicidade leva à inativação de células germinais: MEP e MEHP são associados ao aumento de danos ao DNA de espermatozoides (HAUSER et al., 2006). Além disso, alguns ftalatos também foram reportados como fetotóxicos, causando má-formação e morte prematura. Em especial, a morte de fetos pelo BBP parece estar relacionada com a desregulação dos níveis naturais de progesterona (LOUREIRO, 2002, p. 48).

Desde 1977, a agência de proteção ambiental norte americana (Environmental Protection Agency - EPA) incluiu os ftalatos na lista de poluentes prioritários e atualmente conta com 6 PAEs listados (EPA, 2014): bis(2-etilexil) ftalato (DEHP), benzilbutil ftalato (BBP), dibutil ftalato (DBP), dioctil ftalato (DOP), dietil ftalato (DEP) e dimetil ftalato (DMP). Mas apesar de serem considerados por especialistas como um problema ambiental, não há legislação nacional ou estrangeira que proíba de forma contundente o uso de PAEs. Por outro lado, algumas agências reguladoras e de vigilância ambiental têm estabelecido limites máximos para esses poluentes em águas naturais a fim de certificar a qualidade de abastecimento e manutenção/remediação dos ecossistemas, embora sejam direcionadas a alguns ftalatos: a EPA (2009) e a organização mundial da saúde (2017) por exemplo, definem concentrações máximas de 6 e 8 $\mu\text{g L}^{-1}$ de DEHP em águas respectivamente, enquanto que a média anual de DEHP em águas superficiais não deve ultrapassar 1,3 $\mu\text{g L}^{-1}$ segundo a União Europeia (2006).

No Brasil, as legislações que regulam o uso de ftalatos ainda são pouco resolutos, muito devido a carência de estudos que apontem a presença desses poluentes no meio ambiente e de suas consequências nas populações. O Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), baseado em investigações preliminares, estipulou através da resolução 420 de dezembro de 2009 (BRASIL, 2009), um limite de 8 $\mu\text{g L}^{-1}$ para o DEHP e 14 $\mu\text{g L}^{-1}$ para o DMP em águas subterrâneas, o que levou ao estabelecimento de diretrizes estaduais como a deliberação normativa conjunta no. 2 de setembro de 2010 entre o Conselho Estadual de Política Ambiental (COPAM) e o Conselho Estadual de Recursos Hídricos do estado de Minas Gerais (CERH) com os mesmos limites (COPAM, CERH, 2010), também, a decisão de diretoria no. 45 de fevereiro de 2014 da Companhia Ambiental do Estado de São Paulo

(CETESB) que estabelece limites máximos de 8, 4,8, 14 e 600 $\mu\text{g L}^{-1}$ para os ftalatos DEHP, DEP, DMP e DBP respectivamente (CETESB, 2014). Além disso, a revisão mais recente da portaria no. 888 de maio de 2021 sobre a potabilidade das águas adicionou, em consonância com a resolução do CONAMA um limite de máximo permitido de 8 $\mu\text{g L}^{-1}$ em sua tabela de padrão de potabilidade para substâncias químicas que representam risco à saúde, embora se ignore os efeitos deletérios de outros PAEs.

Devido aos potenciais carcinogênicos, mutagênicos e a capacidade de desregulação do sistema endócrino, além das baixas concentrações que se apresentam no meio ambiente, técnicas de amostragem eficientes, sensíveis, seletivas e que compreendam períodos contínuos de aquisição devem ser implementadas para o monitoramento ambiental desses poluentes no ambiente aquático.

2.2 A AMOSTRAGEM PASSIVA

2.2.1 Princípios da amostragem passiva

As leis de difusão são o cerne da teoria da amostragem passiva. Considerando um fluxo de massas de um fluido carregado com o contaminante de interesse, j_i , através de uma membrana semipermeável até o meio interno, onde atinge a fase de captação (fase acceptora), a diferença de concentrações entre a parcela captada e a disponível é diretamente proporcional à diferença entre as concentrações (ΔC) do contaminante no meio interno da membrana limitante e no meio externo. Com efeito, a solução matemática dessa relação requer a presença de fatores de proporcionalidade, em particular, dos coeficientes de transferência de massa (D_i), como descrito pela primeira lei da difusão de Fick (TYRRELL, 1964):

$$j_i = -D_i\Delta C \quad (2.2.1-1)$$

Onde o transporte de massas expresso por D_i deve ser interpretado como uma dimensão de velocidade em superfície (ex. $\text{cm}^2 \text{h}^{-1}$). A eficiência dos dispositivos de amostragem passiva reside na afinidade dos contaminantes pela fase acceptora, de modo tal que a concentração na interface seja próxima a zero. Por outro lado, a permeação dos analitos

será afetada por diversas propriedades físico-químicas, como o tamanho e a esfera de hidratação do poluente, temperatura viscosidade do fluido e turbulência (KINGSTON et al., 2000)

Descrições mais factíveis dos fenômenos da amostragem passiva com a experimentação podem ser derivadas através do uso do coeficiente de partição amostrador-água (K_{sw}) no equilíbrio químico. O K_{sw} pode ser obtido da razão ponderada do coeficiente de partição da fase aceptora-água (K_{Lw}) e da membrana-água (K_{mw}) pelos volumes (ou massas) da fase orgânica e da membrana (V_L e V_m respectivamente) (eq. 2.2.1-2).

$$K_{sw} = \frac{V_m K_{mw} + V_L K_{Lw}}{V_m + V_L} \quad (2.2.1-2)$$

De outro modo, o K_{sw} pode ser obtido experimentalmente através da razão entre a concentração final do contaminante no amostrador (C_s) e na água (C_w) durante o equilíbrio químico (eq. 2.2.1-3).

$$K_{sw} = \left(\frac{C_s}{C_w} \right)_{eq} \quad (2.2.1-3)$$

O amostrador SPMD desenvolvido por Huckins e colaboradores (1990) abriu caminho para a sedimentação dos conceitos de amostragem passiva, relacionando-os com conhecimentos antepostos, principalmente no que concerne à cinética de captação de poluentes na matriz água. Nos SPMDs, a diferencial, isto é, os pequenos incrementos de concentração do contaminante no interior do dispositivo em função de intervalos infinitesimais de tempo, pode ser descrita na forma da segunda lei de Fick adaptada (TYRELL, 1964, p. 397):

$$\frac{dC_s}{dt} = \frac{A \lambda}{V_s} \left(C_w - \frac{C_s}{K_{sw}} \right) \quad (2.2.1-4)$$

Onde V_s e A são o volume e a área superficial do PSD respectivamente e λ é coeficiente de transferência de massas total, um termo mais abrangente do que o apresentado

na eq. 2.2.1-1 já que se trata da combinação das diversas contribuições à restrição do transporte de massas, e portanto, descreve o movimento dos contaminantes para fora da solução de partida através de múltiplas barreiras até a fase aceptora (ASSOUMANI et al., 2014, p. 2):

$$\lambda = D_w + D_b K_{bw} + D_m K_{mw} \quad (2.2.1-5)$$

Na equação 2.2.1-5, os índices w , b , m , bw e mw são referentes a camada limite de água (*water boundary layer*, WBL), biofilme, membrana e dos meios biofilme-água e membrana-água respectivamente. Os parâmetros D são os coeficientes de difusão e K , os coeficientes de partição entre essas fases. A resistência a difusão dos contaminantes através desses meios é denominada resistência total e, trata-se de um parâmetro mais controlável. A resistência total é diretamente proporcional a espessura (δ) de cada uma das barreiras mencionadas anteriormente (eq. 2.2.1-6).

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{\delta_w}{D_w} + \frac{\delta_b}{D_b K_{bw}} + \frac{\delta_m}{D_m K_{mw}} \quad (2.2.1-6)$$

Partindo do conhecimento das atribuições físicas desses parâmetros, resolve-se a equação diferencial 2.2.1-4 em função do tempo assumindo C_w constante, isto é, considerando que a concentração do poluente na água não varie em função do tempo:

$$C_s = K_{sw} C_w \left(1 - e^{-\frac{\lambda A}{K_{sw} V_s} t} \right) + C_0 e^{-\frac{\lambda A}{K_{sw} V_s} t} \quad (2.2.1-7)$$

Onde C_0 é a concentração do contaminante no tempo $t = 0$. O termo exponencial na equação 2.2.1-7 corresponde a fração do contaminante que migra do interior do amostrador ao meio externo, o denominado fator de eliminação, K_e , no qual:

$$K_e = \frac{\lambda A}{K_{sw} V_s} = \frac{R_s}{K_{sw} V_s} \quad (2.2.1-8)$$

O numerador R_s pode ser interpretado como um elo entre a amostragem passiva e a amostragem tradicional (BOOIJ; VRANA; HUCKINS, 2007, p. 144). R_s é o fator de amostragem e representa matematicamente o volume de água extraído em função do tempo (ex. $L h^{-1}$), e como descrito na eq. 2.2.1-8, R_s é diretamente proporcional à área superficial do amostrador. O perfil gráfico da função de C_s por t , na equação 2.2.1-7 pode ser observado na figura 2.2.1-1.

O perfil de uma curva de amostragem passiva está representado na figura 2.2.1-1 e pode ser dividido em três partes: linear (região em vermelho), curvilínea (verde) e constante (azul). Para curtos períodos de tempo, $\lim t \rightarrow 0$, a concentração do contaminante no interior do amostrador é bem pequena quando comparada à concentração no equilíbrio químico ($C_s \ll K_w C_w$) e portanto, a equação 4 pode ser reduzida a seguinte diferencial (eq. 2.2.1-9):

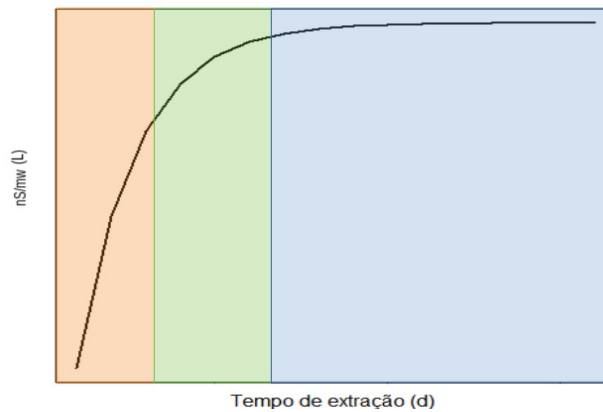


Figura 2.2.1-1 - perfil de uma curva de aquisição na amostragem passiva.

$$dC_s \approx \frac{R_s}{V_s} C_w dt \quad (2.2.1-9)$$

A solução integral da equação 2.2.1-9 sugere a descrição de um fenômeno com cinética de primeira ordem e captação integrativa (eq. 2.2.1-10). Como a taxa de captação é linearmente proporcional à concentração do analito na água, uma amostragem realizada nesse estágio é chamada de amostragem cinética ou aditiva (BOOIJ; VRANA; HUCKINS, 2007, p. 144).

$$C_s = \frac{R_s}{V_s} C_w t \quad (2.2.1-10)$$

Já a etapa curvilínea é a transição entre o estágio linear de captação e o equilíbrio. O tempo necessário para alcançar a metade da concentração no equilíbrio, $t_{1/2}$, corresponde ao limiar entre o regime cinético de captação e o curvilíneo, podendo ser estimado a partir dos dados de calibração, ou matematicamente extrapolado através da equação 2.2.1-11, onde K_e é a taxa de eliminação (MORIN et al., 2018, p. 200).

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{K_e} \quad (2.2.1-11)$$

Em longos períodos de exposição, com C_w constante, a concentração do poluente no PSD não varia conforme o tempo e a equação 2.2.1-4 se reduz a:

$$C_w - \frac{C_s}{K_{sw}} = 0 \quad (2.2.1-12)$$

E portanto, $C_s = C_w K_{sw}$, correspondendo ao último terço da curva de amostragem – o regime de equilíbrio. As amostragens tomadas nesse período, como é o caso desse trabalho, são denominadas de amostragens de equilíbrio (BOOIJ; VRANA; HUCKINS, 2007, p. 145).

O objetivo de uma amostragem passiva é o monitoramento contínuo das concentrações de um ou mais contaminantes no meio, ou categoricamente, da avaliação das médias ponderadas pelo tempo dessas concentrações (*time weighted average*, TWA), ou estimando C_w , diretamente no equilíbrio. A escolha da modalidade de amostragem depende da natureza dos contaminantes, das limitações da amostragem, das limitações de captação e sobretudo, do objetivo final dos analistas. Os parâmetros descritos através de todo tratamento matemático descrito devem ser elucidados experimentalmente. Portanto, a etapa crítica da amostragem passiva é a calibração dos dispositivos de captação.

2.2.2 Tendências em amostragem passiva

O primeiro dispositivo de amostragem passiva documentado, o detector de monóxido de carbono (1927), foi desenvolvido por Gordon e Lowe como um dosímetro para o monitoramento da saúde ocupacional.

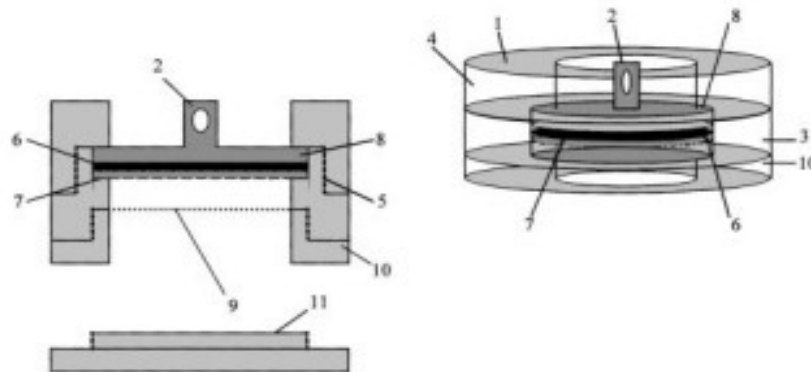
Cinco décadas mais tarde, de forma independente, Palmes e Gunnison (1973) e Reiszner e West (1973) desenvolveram seus dispositivos para a avaliação quantitativa de SO₂. Tempos depois, a modalidade passiva de amostragem deixou de ser uma novidade para cair no esquecimento, sendo encontrada de forma esparsa em buscas pela literatura da época.

Todavia, foi após 1990 que a amostragem passiva ganhou destaque, muito devido aos marcos cerceados pelo desenvolvimento dos sacos de diálise preenchidos com solvente (SFDB) (SODERGREN, 1987) e do subsequente dispositivo de membrana semipermeável preenchido por trioleína por Huckins e colaboradores (1990) (cuja cinética de captação foi explorada na seção anterior). Outras inovações que contribuíram para a popularidade da técnica foram os amostradores Chemcatcher® e o POCIS, levando a uma crescente de publicações sobre o tema cujas principais áreas aplicantes são as ciências ambientais, engenharia elétrica/eletrônica, saúde ocupacional e ambiental, ciência dos materiais e química analítica

O dispositivo Chemcatcher®, cujo o nome foi formalizado apenas em 2007 após o depósito da patente, foi desenvolvido por Kingston e colegas (2000) no intuito de estimar a concentração ponderada pelo tempo de contaminantes orgânicos na água, estendendo sua aplicação a substâncias inorgânicas no ano seguinte (PERSSON et al., 2001). O corpo do amostrador Chemcatcher® (fig. 2.2.2-2, comp.1) se constitui de três partes principais (fig. 2.2.2-2): uma parte frontal (comp. 3) e uma parte traseira (comp. 4) unidos por uma rosca (comp. 5) que permite o acesso ao interior e à remoção ou inserção da fase aceptora (comp. 6), protegida por membranas limitantes (comp. 7), ambas dispostas sobre um disco de PTFE (comp. 8). Uma proteção adicional é fornecida por malhas de cobre ou aço inoxidável (comp. 9 e 10) para evitar danos à membrana. Os componentes são selados por uma tampa de rosca (comp. 11) e suspensos por uma linha de nylon (comp. 2).

Fonte: Kingston e colaboradores (2000). Sem conflitos de interesse com a editora.

Figura 2.2.2-2: Diagrama esquemático do amostrador Chemcatcher®.



Com o tempo, os criadores do Chemcatcher® foram adicionando ao dispositivo discos sorventes e membranas customizáveis, priorizando certos tipos de poluentes-alvo (CHARRIAU et al., 2016). O Chemcatcher® se tornou um sucesso comercial, encontrando diversas aplicações como a amostragem de agrotóxicos (GRODTKE et al., 2020), desreguladores endócrinos (CHEN et al., 2020), parafinas cloradas de cadeia curta (GODERE et al., 2021), resíduos de explosivos (ESTOPPEY et al., 2019), dentre outras.

O amostrador integrativo de compostos orgânicos polares (POCIS) foi desenvolvido por Alvarez e colaboradores (2004) se constitui por um sorvente que atua como fase acceptora prensado por duas membranas delgadas de polietersulfona (porosidade de 0,1 μm) e dois discos de material rígido para evitar perdas de material (fig. 2.2.2-3).

Fonte: Adaptado de Godlewska (2020) com autorização da Taylor & Francis.

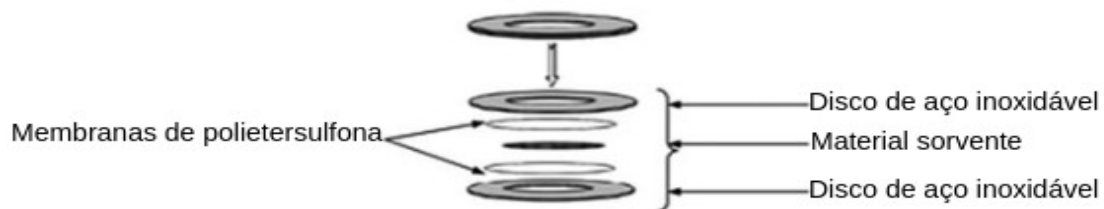


Figura 2.2.2-3: Diagrama esquemático de um amostrador do tipo POCIS.

Duas opções comerciais de sorventes são atualmente disponíveis para amostragem com POCIS: o POCIS-pesticida contendo uma mistura ternária de resina de poliestireno-divinilbenzeno hidroxilada (isolute ENV+) e um sorvente carbonáceo (Ambersorb 1500) disperso em um copolímero de estireno divinilbenzeno (S-X3 BioBeads), e o POCIS-farmacológico, que se compõe pelo copolímero poli(divinilbenzeno)-co-N-vinilpirrolidona (GODLEWSKA; STEPNOWSKI; PASZKIEWICZ, 2020). Dada a natureza das fasesceptoras, a acumulação de substâncias com hidrofobicidade intermediária, com $\log K_{ow} < 4$ é favorecida (ALVAREZ et al., 2004).

Entretanto, um fator limitante dos dispositivos do tipo POCIS é a baixa eficiência em captar substâncias muito polares ou iônicas ($\log K_{ow} \leq 0$). Nesse sentido, muitos estudos têm sugerido modificações à técnica, tais como a substituição da fase acceptora por materiais mais inovadores e de baixo custo (GODLEWSKA; STEPNOWSKI; PASZKIEWICZ, 2021) como carbono grafitizado não-poroso ENVI-Carb (NORO et al., 2020), resinas de troca iônica Oasis Max e Strata XAW (CHEN et al., 2013), nanotubos de carbono (JAKUBUS et al., 2017), dentre outros.

Muito embora possua uma faixa de aplicações mais limitada que o Chemcatcher®, o POCIS e derivados são considerados os dispositivos mais empregados para amostragem passiva em águas naturais (GODLEWSKA; STEPNOWSKI; PASZKIEWICZ, 2020, p. 2), devido a sua simplicidade, servindo bem ao propósito do monitoramento de longos períodos de diversos poluentes prioritários e de interesse.

Além do chemcatcher® e do POCIS, muitos outros dispositivos foram essenciais para o desenvolvimento da técnica de amostragem passiva, dentre esses se destacam o dispositivo de membrana líquida suportada (SLM) (JÖNSSON; MATHIASSEN, 1992, 1999), que também impulsionou o desenvolvimento da técnica de microextração em fase líquida com fibra oca, o dispositivo de película fina de gradiente difuso (DGT) (DAVISON; ZHANG, 1994), os sacos de difusão de polietileno (PDB) (VROBLESKY; THOMAS HYDE, 1997) para amostragem de compostos orgânicos voláteis (COVs), o dosímetro cerâmico (MARTIN; PIEPENBRINK; GRATHWOHL, 2000), dentre outros.

Nos últimos anos, é perceptível embora ainda que de forma muito incipiente, o aumento do interesse por amostradores passivos miniaturizados (MPSDs). O aumento do interesse por MPSDs pode estar relacionado com o desenvolvimento do dispositivo de

revestimento sortivo envolto em membrana (MESCO) (VRANA et al., 2001), que é baseado na técnica de extração com barra magnética sortiva.

Muito esforço tem sido aplicado em pesquisas recentes para o desenvolvimento de amostradores passivos mais sensíveis e de baixo custo, adaptados de técnicas miniaturizadas de preparo de amostras, principalmente a microextração em fase sólida (SPME), como por exemplo, os baseados em filmes delgados (AHMADI et al., 2017), borracha de silicone (ALLAN et al., 2021), amostragem por armadilha em agulha (CHENG; HUANG; CHUANG, 2020) e até mesmo o uso de drones combinados com SPME para o monitoramento de compostos orgânicos no ar (RUIZ-JIMENEZ et al., 2019). Ainda que a adaptação do SPME para os fins de amostragem passiva seja uma realidade, levantamentos nos principais repositórios apontam que ainda há um vácuo considerável em relação ao desenvolvimento de amostradores baseados na técnica de microextração em fase líquida (LPME).

Ainda assim, muito embora engenhosos e com vasto potencial de aplicação, como pontuado por Taylor e outros (2020, p. 22), os amostradores miniaturizados ainda não são capazes de sobrepujar o uso dos amostradores clássicos pois a validação de grande parte destes dispositivos foi realizado em condições restritas e em implementações com tempo de amostragem pouco amplo, podendo ser inadequados em exposições mais longas, ou pouco representativos para a descrição da poluição em estado não estacionário.

2.3 MICROEXTRAÇÃO EM FASE LÍQUIDA

Os procedimentos de preparo de amostras assumem papel de destaque nas análises químicas modernas, podendo corresponder junto à etapa de amostragem, até 90% do tempo total da análise (GÓRECKI; NAMIENIK, 2002, p. 276; PŁOTKA-WASYLKA et al., 2015, p. 20). Essa etapa é frequentemente introduzida a fim de superar dificuldades ou incompatibilidades com o sistema analítico de medição.

Até o final da década de 1980, pouco destaque era dado a etapa de preparo de amostras ainda que sua importância fosse notável. As técnicas clássicas de preparo de amostras como a extração líquido-líquido (LLE), sólido-líquido (SLE), de gases (GE) e em fase sólida (SPE)

eram praxe em laboratórios de referência e estavam associadas as dificuldades técnicas relacionadas sobretudo à complexidade da matriz. Em especial, a LLE produz naturalmente uma grande quantidade de resíduos pois demanda extensos volumes de solventes que são prejudiciais e/ou pouco amigáveis ao meio ambiente. Somado a isso, o assentamento e separação das fases é usualmente lenta devido a formação de emulsões. A LLE assim como as outras técnicas clássicas de extração, costumam ser pouco eficientes devido ao limitado fator de concentração, já que a razão entre a fase extratora e a amostra costuma ser próxima (CARASEK; MERIB, 2015, p. 11).

As técnicas miniaturizadas de preparo de amostras surgiram em meados da década de 1990 com a apresentação da técnica de microextração em fase sólida (SPME) (ARTHUR; PAWLISZYN, 1990) e da técnica de microextração em fase líquida (LPME) (LIU; DASGUPTA, 1996). A miniaturização desses processos teve como intuitos a superação das dificuldades usuais e o aumento da eficiência, suplantando gradativamente as técnicas clássicas. Como um atrativo, as técnicas miniaturizadas estavam alinhadas aos preceitos da até então recente política de boas práticas laboratoriais e nova abordagem para síntese, processamento e uso de substâncias: a *química verde* (TOBISZEWSKI et al., 2009, p. 943).

Apesar de serem mais eficientes do que a LLE, as técnicas primárias da LPME como a microextração líquido-líquido dispersiva (DLLME) e a microextração em gota única (SDME) possuem sérios problemas de estabilidade que comprometem a repetibilidade experimental. No caso da primeira, a recuperação da gota é essencial e é dependente da coalescência, sendo que as frações perdidas durante o processo de regeneração da micro gota afetam de forma contundente a eficiência da extração. Enquanto que na segunda, ocorre a falta de estabilidade mecânica, onde a microgota suspensa pela agulha da seringa é facilmente perdida pela agitação da amostra. Em ambos os casos, em certos meios, como nas amostras biológicas de plasma animal, tais solventes orgânicos usados como extratores são facilmente emulsificados (CARASEK; MERIB, 2015).

As técnicas de microextração em fase líquida com membrana surgiram na década de 1990 para corrigir os problemas de estabilidade da LPME, tendo como principal expoente, a microextração em fase líquida com fibra oca (HF-LPME), desenvolvida por Pedersen-Bjegaard (1999) baseado em um precursor menos conhecido: a extração com membrana líquida suportada (SLM) (JÖNSSON; MATHIASSEN, 1992). As técnicas de microextração em fase líquida com membrana, em especial, a HF-LPME, são mais robustas em comparação

às outras técnicas miniaturizadas de extração em fase líquida, por conta da proteção fornecida pela membrana à turbulência da amostra e ao impedir a mistura das fases (WU; HU; HOU, 2008; XIONG; HU, 2008; YU et al., 2008). Nesse sentido, permitem o uso de altas taxas de agitação ou vazão sem o risco de deslocamento ou dissolução da fase orgânica. A estrita vantagem da HF-LPME, diferentemente das outras técnicas de extração com membrana, é que ela é inerentemente mais simples e dispensa o uso de bombas no seu funcionamento. SPME e a HF-LPME mostram performance analítica comparável como repetibilidade, linearidade e recuperação (ARAMBARRI et al., 2004; SARAFRAZ-YAZDI; AMIRI; ES'HAGHI, 2008). Todavia, o baixo custo e a descartabilidade da membrana após o uso torna a HF-LPME mais aprazível, uma vez que a fibra de SPME além de possuir maior custo, é frágil e usada de forma sequencial pode apresentar efeito de memória (PROSEN; ZUPANČIČ-KRALJ, 1999).

Na HF-LPME, o lúmen de uma fibra oca microporosa é preenchida com uma fase extratora (fase acceptora). Enquanto que em um pré-tratamento, uma fina camada líquida suportada é formada pelo contato da fibra oca com um solvente orgânico adequado. O solvente penetra nos poros da fibra de modo a permanecer fracamente ligada a superfície por capilaridade. A grande área superficial da fibra oca permite que um volume relativamente grande de solvente fique imobilizada por sorção. Por sua vez, a fase acceptora é impedida de se solubilizar na amostra pela fase suportada na superfície da fibra. Assim, na HF-LPME, os componentes de interesse migram da amostra em direção à fase suportada, que atua como um mediador, e seguidamente, à fase acceptora no lúmen da fibra oca. A diferença de potencial químico é mecanismo que governa a partição do analito entre o meio externo (fase doadora – amostra) e interno (fase acceptora) (GJELSTAD; PEDERSEN-BJERGAARD, 2013; PEDERSEN-BJERGAARD; RASMUSSEN, 1999).

A HF-LPME é uma técnica bastante sedimentada na literatura, e desde a época de sua concepção, muitos grupos de pesquisa têm dedicado atenção e recursos em sua implementação (PEDERSEN-BJERGAARD; RASMUSSEN, 2008, p. 134). Nesse sentido, diversas configurações foram engendradas, e aprimoramentos têm sido documentados, como o desenvolvimento de técnicas análogas como a extração por eletromembrana (EME) (PEDERSEN-BJERGAARD; RASMUSSEN, 2006) e a microextração com filme delgado (TFME) (BRUHEIM; LIU; PAWLISZYN, 2003). Algumas configurações da HF-LPME são apresentadas na figura 2.3-1, com destaque para as configurações de “U” ou anzol (fig. 2.3-1

A,B) e gota suspensa suportada em fibra oca (fig. 2.3-1 C) que são as configurações convencionais (MADIKIZELA et al., 2020, p. 7).

Fonte: Adaptado de Madikizela e colaboradores (2020).

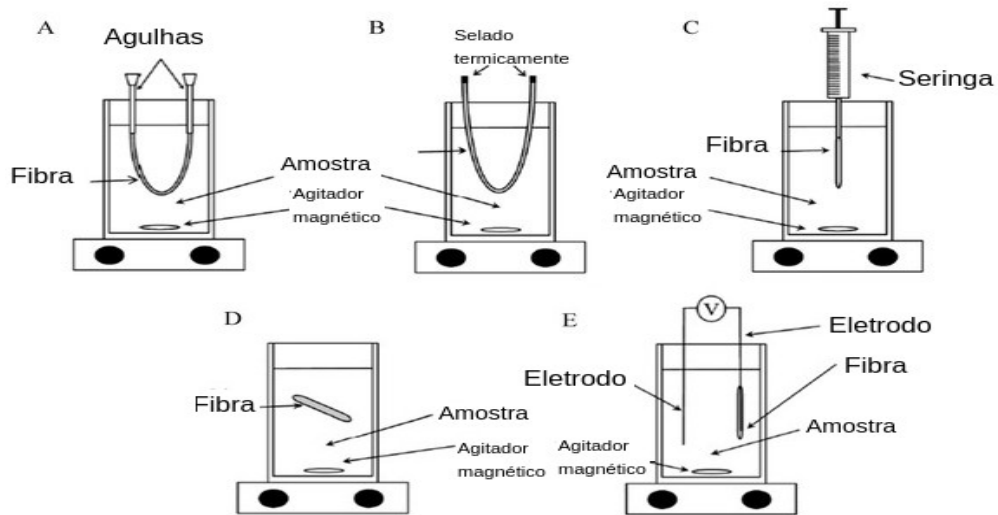


Figura 2.3-1: Configurações da HF-LPME: (A,B) Forma de “U” selado com agulhas ou termicamente, (C) uma extremidade selada com agulha de microsiringa, (D) fibra de agitação com ambas as extremidades seladas, (E) fibra selada formando circuito com uma fonte DC.

O primeiro estudo conduzido por Pederssen-Bjegaard e colaboradores, se baseava nos princípios da SLM e operava em três fases. Os autores sugeriram o nome de LLLME (microextração líquido-líquido-líquido), o que também ficou demarcado como HF(3)-LPME (CARASEK; MERIB, 2015). Nessa modalidade, a fase aceptora e a fase suportada diferem entre si, seguindo o equilíbrio:



Onde C_w , C_{org} e C_{rec} são as concentrações no equilíbrio químico do analito na amostra, na fase suportada e na fase aceptora respectivamente. Assim, o processo de extração envolvendo as três fases é afetado pelos coeficientes de partição entre a fase suportada e a amostra ($K_{org/w}$) e entre a fase suportada e a fase receptora ($K_{rec/org}$), os quais são definidos pelas equações 2.3-1 e 2.3-2.

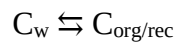
$$K_{org/w} = \left(\frac{C_{org}}{C_w} \right)_{eq} \quad (2.3-1)$$

$$K_{reclorg} = \left(\frac{C_{rec}}{C_{org}} \right)_{eq} \quad (2.3-2)$$

O resultante do processo de extração é apresentado pelo coeficiente de partição fase acceptora-amostra ($K_{rec/w}$):

$$K_{rec/w} = \left(\frac{C_{rec}}{C_w} \right)_{eq} = K_{org/w} K_{reclorg} \quad (2.3-3)$$

De modo similar, a microextração em fase líquida com fibra oca na modalidade duas fases, também conhecida como HF(2)-LPME (CARASEK; MERIB, 2015), contempla as equações 2.3-(1-3), com a diferença que a fase suportada e a fase acceptora possuem a mesma composição, fazendo valer o equilíbrio:



Os mecanismos de partição que governam a HF-LPME são similares aos do dispositivo de amostragem com membrana semipermeável preenchido com trioleína (SPMDs) proposto por Huckins e colaboradores (1990) (seção 2.2.1), demonstrando a sua compatibilidade com a amostragem passiva, com potencial para o desenvolvimento de amostradores passivos miniaturizados. Valenzuela, Menezes e Cardeal (2019) apresentaram um dispositivo de amostragem passiva baseado em HF-LPME para o monitoramento de agrotóxicos em águas superficiais. No entanto, o PSD desenvolvido apresentava características limitantes como a perda por difusão de fase orgânica e o subsequente curto tempo de amostragem. Uma das proposições desse trabalho se dá no aperfeiçoamento desse sistema através do reforço das membranas microporosas de polipropileno com nanofibras de celulose com intuito de aumentar o tempo de exposição aos corpos de amostragem.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 REAGENTES E SOLUÇÕES

As fibras ocas de membrana de polipropileno foram obtidas de Underlying Performance Co. (Wuppertal, Alemanha). Decanoato de etila de alta pureza foi adquirido de Merck (Darmstadt, Alemanha). O reagente de grau analítico clorato de potássio (KClO_3) foi obtido de Hoechst S.A. (São Paulo, Brasil), sulfato de cobre pentaidratado ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ PA) e hidróxido de sódio (NaOH) foram providos por Vetec (Rio de Janeiro, Brasil). Ácido sulfúrico (H_2SO_4) foi obtido de Synth (São Paulo, Brasil). Água ultrapura foi preparada a partir da deionização de água canalizada, previamente destilada, através de um sistema de purificação de água Milli-Q Millipore (Bedford, E.U.A.). Dietil ftalato, dibutil ftalato, diisobutil ftalato e benzilbutil ftalato foram adquiridos de Sigma-Aldrich (Missouri, E.U.A.). Bis(2-etilexil) ftalato e uma solução-padrão de alcanos parafínicos (C8-C22) em hexano (04070-1ML) foram adquiridos de Fluka analytical (Carolina do Norte, E.U.A.).

Para as análises cromatográficas, uma solução-estoque foi preparada avolumando 5,00 μL dos ftalatos a 100,00 mL com solvente acetonitrila Carlo Erba (Milão, Itália) em um balão volumétrico previamente calibrado. Foram realizadas diluições independentes da solução-estoque em água ultrapura para cada propósito descrito nesse texto. Para a determinação dos índices de retenção lineares em 2DGC, a solução-padrão de alcanos foi diluída em hexano (Sigma-Aldrich) a um fator de 40, atingindo uma concentração final de 1,000 mg L^{-1} .

3.1.1 Descontaminação de vidrarias

Para eliminar a contaminação laboratorial ou cruzada durante as análises, a descontaminação das vidrarias seguiu os métodos-padrão 606 (EPA, 1984) e 8061A (EPA, 1996). Brevemente, as vidrarias foram cuidadosamente lavadas em água corrente e detergente Extran® MA02 (Merck, Darmstadt, Alemanha) logo após o uso, seguido de ciclos de enxágue com água ultrapura aquecida. As vidrarias então foram secas e aquecidas em forno mufla a

300°C por 2h. As vidrarias de precisão por sua vez não passaram pelo aquecimento. Em vez disso, o enxágue foi sucedido por ciclos de lavagem com acetona grau HPLC (J.T. Baker, Pensilvânia, E.U.A) e por vezes, uma etapa adicional de descontaminação foi levada a cabo ao aplicar pequenas quantidades da solução oxidante produzida conforme a seção 3.2 nas vidrarias, seguida da lavagem copiosa com água ultrapura até obtenção de pH neutro.

3.1.2 Pré-tratamento das fontes de celulose

As fibras de sisal e de algodão comerciais foram compradas no comércio local. Folhas de bambu foram colhidas *in situ* (19°52'12.7"S 43°58'03.5"W) e mantidas em dessecador em ambiente de laboratório até a secura. As fibras de algodão, sisal e folhas secas de bambu foram lavadas em água corrente e detergente Extran®, secas em condições laboratoriais, lavadas com acetona de alta pureza J.T. Baker (Pensilvânia, E.U.A) e secas novamente em estufa a 60 °C por 2 h, trituradas e mantidas em dessecador.

3.1.3 Dispositivo de amostragem passiva

Os dispositivos de amostragem passiva (PSDs) (Fig. 3.1.3-1) foram manufacturados com materiais acessíveis e de baixo custo. O corpo do amostrador consistiu de um cilindro de alumínio perfurado de 7 cm de comprimento, 2,4 cm de diâmetro externo e 0,2 cm de espessura. Quatro faces concorrentes nas laterais do cilindro foram vazadas com aberturas de 1,0 cm de diâmetro. O sistema HF-LPME de captação foi constituído por duas fibras ocas de membrana de polipropileno modificadas conforme a seção 3.3. As extremidades das fibras foram fixadas a uma rolha de cortiça por quatro agulhas hipodérmicas descartáveis de 30x0,8 mm dispostas em forma de cruz, assumindo a configuração de “U”. A rolha com o sistema HF-LPME foi encaixada no corpo metálico do amostrador.

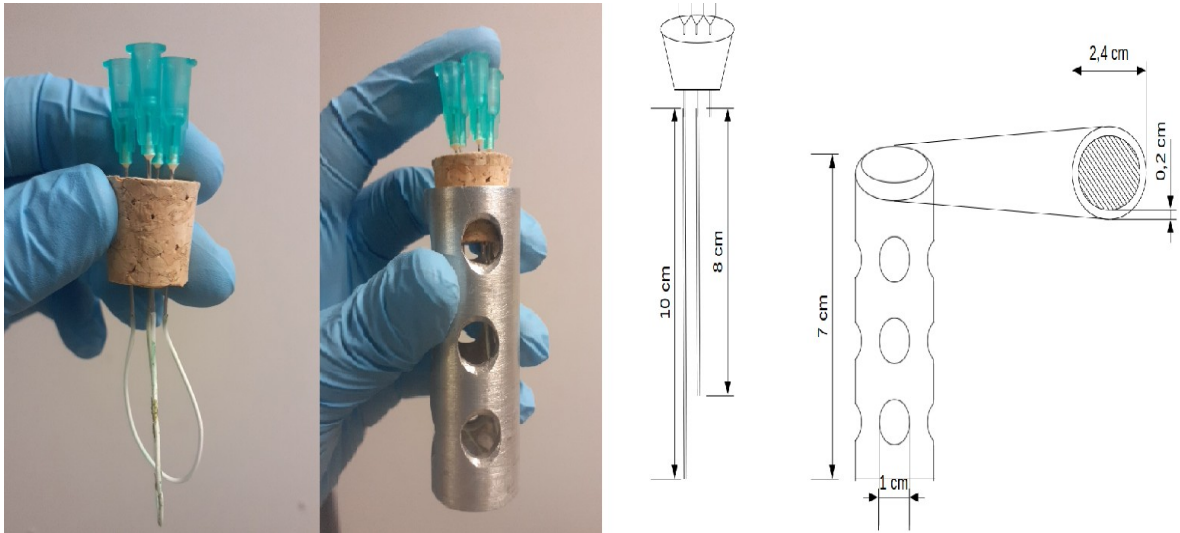


Figura 3.1.3-1: Esquerda: fotos do dispositivo aberto e fechado. Direita: Esquema do amostrador passivo. Centro: visão frontal do corpo metálico de alumínio. Direita: Seção transversal do corpo de alumínio. Esquerda: sistema de extração baseado em HF-LPME – fibras ocas de polipropileno modificadas com nanofibras de celulose fixas com agulhas hipodérmicas a uma rolha de cortiça.

3.2 FUNCIONALIZAÇÃO DAS FIBRAS OCAS

A funcionalização das superfícies microporosas das fibras ocas (HF) de polipropileno (PP) foi realizada conforme Fonouni e Yegani (2016). Uma solução oxidante foi preparada solubilizando KClO_3 em H_2SO_4 80% atingindo a concentração a final de 1% (m/v), propiciando a formação de ácido clórico (HClO_3) no meio reacional. A modificação das membranas foi levada a cabo submergindo as fibras na solução oxidante por uma hora em agitação magnética constante nas condições ambientes. Subsequentemente, as PPHF foram submersas em água ultrapura a fim de cessar o processo oxidativo. Por fim, as PPHF funcionalizadas foram secas em ambiente de laboratório e mantidas em dessecador até a etapa de recobrimento por nanofibras de celulose.

3.3 SÍNTESE DA NANOCELULOSE E MODIFICAÇÃO SUPERFICIAL DAS PPHF

Cinco gramas de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ PA foram dissolvidos em 50,00 mL de água ultrapura. Essa solução foi mantida em agitação constante até que todo o sólido fosse solubilizado completamente. Subsequentemente, solução 10 mol L^{-1} de NaOH foi adicionada em pequenos incrementos sob a solução aquosa de sulfato de cobre, o suficiente para precipitar o hidróxido de cobre. O precipitado foi filtrado, coletado e lavado com água ultrapura refrigerada. Em seguida, 1,0000 g do $\text{Cu}(\text{OH})_2$ recuperado, que deve ser mantido úmido durante o processo, foi solubilizado em 50,00 mL de hidróxido de amônio PA a fim de formar o complexo hidróxido de diaquotetra(amin)cobre II, que possui coloração azul índigo profundo (ANVISA, 2010). Então, 750,0 mg de mistura das matrizes celulósicas das fontes bambu e algodão e sisal comerciais em proporções definidas conforme a seção 4.3.1, foi gradualmente dissolvida na solução amoniacal contendo o complexo aminocúprico. A suspensão foi mantida sob agitação vigorosa por 24 h, em temperatura ambiente, a fim de formar as nanopartículas. As PPHF funcionalizadas conforme a seção 3.2 foram submersas na suspensão de celulose em meio amoniacal, e sonificadas em cuba ultrassônica durante 5 min. Subsequentemente foram imersas em H_2SO_4 20% (v/v) a 60°C a fim de destruir o complexo e regenerar as nanofibras. Esse processo foi repetido de 3 a 5 vezes, formando camadas de nanofibras sob a superfície da membrana. Por fim, as fibras modificadas foram lavadas com água ultrapura, secas em estufa a 60°C durante 4h e mantidas em dessecador em ambiente laboratorial até o uso. As etapas de funcionalização e modificação das PPHF são mostradas na Figura 3.3-1.

Adicionalmente, as nanofibras de celulose foram precipitadas similarmente em meio ácido a 60°C , centrifugadas a 10000 rpm, isoladas, lavadas com água ultrapura, secas à vácuo e caracterizadas pelas técnicas subsequentemente descritas.

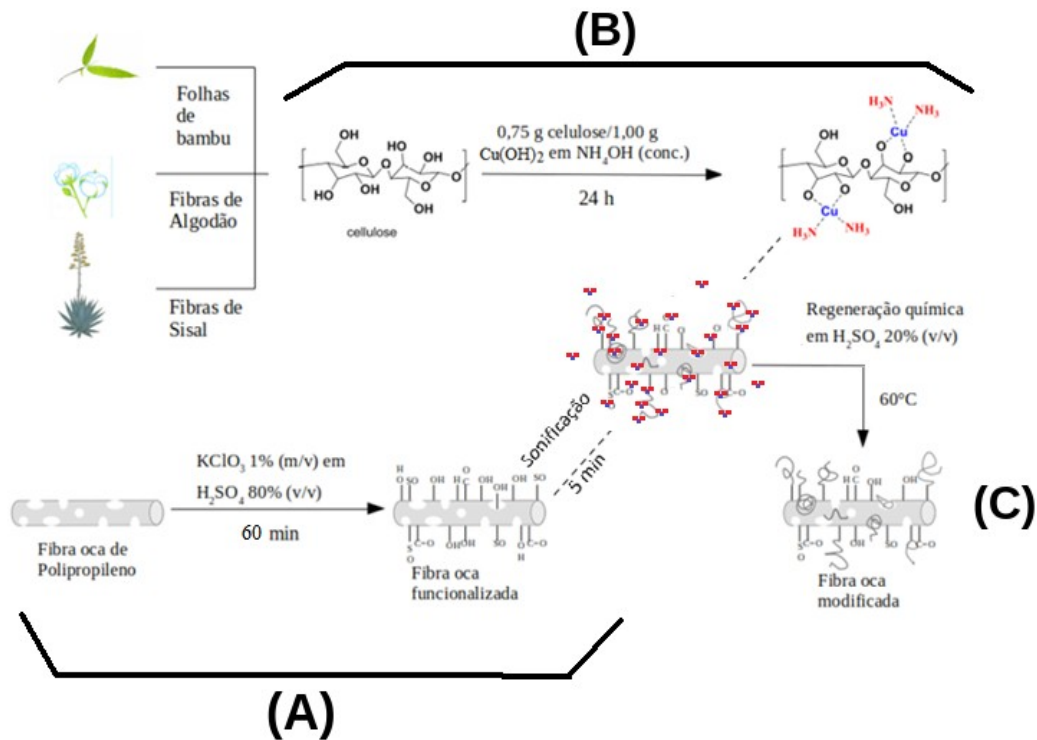


Figura 3.3-1 - etapas de funcionalização e modificação das fibras ocas de LPME. A) Etapa de funcionalização; B) Síntese das nanofibras e C) Recobrimento das PPHF com as nanofibras de celulose

3.3.1 Massa de enxerto

O percentual correspondente a massa adquirida após o processo de modificação das membranas de polipropileno funcionalizado pelas nanofibras de celulose em relação a PPHF comercial foi calculado através da equação 3.3.1-1:

$$\% = \frac{M_1 - M_0}{M_0} \quad (3.3.1-1)$$

Onde M_0 e M_1 referem-se a massa da fibra oca comercial e a massa da fibra oca modificada com celulose respectivamente.

3.4 INSTRUMENTAÇÃO: TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

3.4.1 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

As nanofibras foram analisadas em espectrofotômetro de infravermelho modelo BX Perkin Elmer (Waltham, MA, E.U.A). As análises foram feitas em pastilha com proporção 1:100 (amostra/KBr), sendo que a mistura dos materiais foi realizada em um almofariz e pistilo de ágata. Já as fibras ocas (funcionalizadas e recobertas) foram caracterizadas por FTIR-ATR no mesmo equipamento. A região do IR monitorada nas análises foi entre 4500 e 370 cm^{-1} , resolução de 4 cm^{-1} com 64 *scans* acumulados.

3.4.2 Difração de raios-X (DRX)

Os difratogramas das nanopartículas de celulose foram obtidos em um difratômetro de raios-X modelo XRD-7000 Shimadzu (Quioto, Japão) equipado com monocromador de grafite e óptica policapilar. O difratômetro operou em 30 kV de tensão, 30 mA de corrente e radiação $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda = 0,1542 \text{ nm}$), em uma faixa de 4,00 a 50,00° (2θ), no modo contínuo com velocidade de *scan* de 4,00 graus min^{-1} ao passo de 0,05°/ponto. Os seguintes parâmetros foram obedecidos: fenda de divergência = 1°, fenda de dispersão = 1° e fenda de recebimento = 0,300 mm.

3.4.3 Análise termogravimétrica (TGA) e térmica diferencial (DTA)

As curvas termogravimétricas e de análise térmica diferencial foram obtidas simultaneamente por um analisador térmico modelo DTG-60 Shimadzu (Quioto, Japão), analisando aproximadamente 2,00 mg de amostra sob atmosfera de nitrogênio com vazão constante de 10 mL min^{-1} , utilizando cadinho de alumina submetido a uma rampa de

aquecimento crescente a uma taxa de $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$. A temperatura final dos ensaios foi fixado em 600°C , com tempo aproximado de operação de 60 min.

Para a obtenção de resultados confiáveis e robustos na etapa de caracterização por TGA e DTA, as fibras ocas foram divididas em segmentos de 5 mm e imersas em líquido criogênico (nitrogênio líquido) até atingir o ponto vítreo. Em seguida, as fibras rígidas foram trituradas, homogeneizadas e secas em estufa a 60°C por 12h. Um pó finamente dividido foi obtido no final do processo e posteriormente analisado.

3.5 INSTRUMENTAÇÃO: TÉCNICAS DE SEPARAÇÃO

3.5.1 Cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas com analisador Ion Trap (GC-IT/MS)

Para a determinação das substâncias-alvo (DEP, DBP, DiBP, BBP e DEHP) foi empregado um cromatógrafo a gás acoplado a um espectrômetro de massas com analisador *Ion Trap* Finnigan Trace GC/PolarisQ, Thermo (Waltham, E.U.A). A injeção das amostras foi realizada no modo *Splitless*, a uma coluna capilar HP-5MS Agilent (Santa Clara, E.U.A) com dimensões de 30 m x 0,25 mm x 0,25 μm . O injetor foi configurado a uma temperatura de 265°C e um fluxo constante de gás de arraste (hélio de alta pureza) de $1,3 \text{ mL min}^{-1}$. A análise se deu no modo positivo, com ionização por impacto de elétrons (EI), a fonte de ionização foi configurada a 230°C e 70 eV de energia. A rampa de temperatura se constituiu por 5 etapas: temperatura inicial de 120°C , variando $5^{\circ}\text{C min}^{-1}$ até atingir a temperatura de 190°C , em seguida, varia-se $15^{\circ}\text{C min}^{-1}$ até atingir 210°C . 230°C é atingido após variar-se $5^{\circ}\text{C min}^{-1}$, devendo-se permanecer a esta temperatura por 2 min e por fim, variando-se $30^{\circ}\text{C min}^{-1}$ até atingir a temperatura final de 265°C , devendo-se permanecer por essa temperatura pelos últimos 5 minutos da corrida cromatográfica. O tempo total de corrida é de 27,5 min. O modo de aquisição de dados foi o *Segment scan* com os seguimentos (m/z): 50-100, 101-200, 201-380, 3 *Microscans* e *Max ion time* de 25 ms. Os tempos de retenção cromatográficas e os íons selecionados no cromatograma do íon extraído (XIC) são descritos na tabela 3.5-1.

Tabela 3.5-1 - Tempos de retenção cromatográficos e íons selecionados no extracted ion chromatogram (XIC). Negrito: íon de quantificação.

Analito	Tempos de retenção (min)	Íons (m/z)
DEP	11,7	222, 177, 149
DiBP	15,6	223, 205, 149
DBP	16,8	223, 205, 149
BBP	22,4	206, 149 , 61
DEHP	24,4	167, 149 , 113

3.5.2 Cromatografia Gasosa Bidimensional Abragente

Os extratos (0,2 µL) foram analisados em um sistema de cromatografia Agilent 7890B Agilent technologies (CA, E.U.A) acoplado a um espectrômetro de massas do tipo quadrupolo-tempo de voo 7250 GC/Q-TOFMS/MS, Agilent technologies (CA, E.U.A), equipado com um amostrador automático Agilent GC sampler 80 e um modulador de jato frio IP-80 PolyScience (Niles, Illinois, E.U.A). O sistema cromatográfico é constituído por um injetor *split/splitless*, a primeira dimensão, por uma coluna pouco polar DB-5MS (5% fenil: 95% metilpolisiloxano, 30 m x 0,25 mm D.I. x 0,25 µm EF, (CA, E.U.A) unida a uma segunda dimensão polar Rtx-200 (50% trifluoropropilmetil: 50% polisiloxano, 2 m x 0,15 mm D.I. x 0,15 µm E.F., Restek Corporation (Bellefonte, E.U.A). As amostras foram injetadas no modo sem divisão, usando gás hélio de alta pureza como fase móvel a uma vazão de 1,3 mL min⁻¹. O modo de aquisição *full scan* foi ajustado a uma faixa de 50-550 m/z, com uma energia de ionização de 70 eV. A fonte de ionização e a linha de transferência foram mantidos a uma temperatura de 250 °C . O forno do GC operou com o seguinte programa de aquecimento: temperatura inicial de 80 °C, aquecido a 5°C min⁻¹ até 180 °C, 3 °C min⁻¹ até atingir 210 °C, 15 °C min⁻¹ até 230 °C, onde deve ser mantido constante por 2 min e por fim, aquecido a 30 °C min⁻¹ até 290 °C e mantido nessa temperatura pelos últimos 1,5 min de corrida, totalizando 36,8 min. Foi selecionado um período de modulação de 4,5 s, seguindo por um jato quente por 350 ms. O programa GC Image versão 2.9r2 GCxGC-HRMS foi usado na aquisição dos dados e obtenção dos diagramas de cores. A identificação das

diferentes substâncias na varredura das amostras foi feita comparando o espectro de massas de cada um dos compostos com a biblioteca NIST versão 2.3 (revisão de maio de 2017). Um fator de correspondência limiar de 70% (700/1000) foi estabelecido como critério de corte. Para suportar a identificação feita de forma automática, os índices de retenção lineares foram calculados conforme a equação de Van den Dool e Kratz (1963) (eq. 4.3.4.1-1, p. 88), a partir dos tempos de retenção de uma série homóloga de alcanos (C8-C20). Os índices experimentais foram então comparados com os reportados na literatura.

3.6 PROCEDIMENTO DE MICROEXTRAÇÃO EM FASE LÍQUIDA COM FIBRA OCA (HF-LPME)

O procedimento de extração foi realizado de acordo com Valenzuela, Menezes e Cardeal (2019). Fibras ocas de polipropileno (10 e 8 cm) recobertas com nanofibras de celulose foram imersas em uma proveta contendo decanoato de etila de alta pureza. Em seguida, as fibras foram lavadas em água ultrapura em ultra som durante 30 s para remover o excesso de solvente orgânico. Essas duas primeiras etapas são repetidas por mais duas vezes. As PPHF foram então dispostas em forma de “U” e fixadas em agulhas hipodérmicas (conforme descrito na seção 3.1.3). Por fim, as fibras ocas são preenchidas com 40,00 µL de decanoato de etila pelo lúmen e mantidas em contato com a matriz de interesse ou solução de calibração até que o equilíbrio químico seja alcançado.

3.6.1 Cálculo dos coeficientes de partição

Uma curva de calibração com padrão externo foi engendrada ao fortificar decanoato de etila com concentrações crescentes dos cinco PAEs (1000,0, 1250,0, 1500,0, 1750,0 e 2000,0 µg L⁻¹, $R^2 > 0,90$). O procedimento HF-LPME foi seguido, mantendo o decanoato de etila fortificado em contato com a água. Após atingir o equilíbrio químico, a fase orgânica foi

analisada por GC/MS, enquanto que as membranas usadas passaram por uma etapa de extração em 50,00 mL de hexano sob agitação vigorosa e refluxo por 4 horas, seguido por análise por GC/MS. A concentração de equilíbrio dos PAEs na água foi obtida indiretamente através da lei da conservação da matéria.

3.6.2 Derivatização

Para um acesso mais abrangente da análise composicional qualitativa por GCxGC-QTOFMS (seção 4.6.1), os extratos passaram por uma etapa adicional de derivatização, realizada conforme o método de preparo proposto por Gomes e colaboradores (2020). Brevemente, 8,00 µL de fase orgânica contendo os contaminantes extraídos das lagoas marginais do rio São Francisco foram transferidos para um microtubo em um frasco de 2 mL contendo 3,00 µL de acetonitrila e 15,40 µL de uma mistura de N, O-bistrifluoroacetamida (BSTFA) e trimetilsilil (TMS) na proporção de (99:1). Em seguida, o frasco foi agitado vigorosamente em um agitador de tubos do tipo vórtex por 30 s e deixado em repouso por 5 min antes da análise cromatográfica.

3.7 DESENHOS EXPERIMENTAIS E ESTRATÉGIAS DE OTIMIZAÇÃO

3.7.1 Sorção de água e Fase orgânica

As massas amostrais de fibras ocas de polipropileno e as modificadas com nanofibras de celulose foram medidas antes e após o estudo. As amostras foram cortadas em segmentos de aproximadamente 2,0 cm e, as extremidades das fibras foram termicamente seladas a fim de impedir a entrada de água, e então, secas em estufa a 60 °C durante 2 h. Os segmentos foram imersos em água ultrapura durante 3 semanas e as massas foram anotadas a cada 3 dias. O percentual de absorção de água foi determinado conforme:

$$\text{Absorção de água (\%)} = \frac{M_1 - M_0}{M_0} \times 100 \quad (3.7.1-1)$$

Onde M_0 (g) é a massa inicial das amostras secas e M_1 (g), a massa após a imersão.

A capacidade de sorção de decanoato de etila e seu percentual de retenção dinâmica foram obtidos conforme o método-padrão F726-99 (ASTM, 1998) com modificações. Mergulhou-se aproximadamente 0,001 g de amostra em 10 mL de decanoato de etila em uma proveta de mesma capacidade. O decanoato e a proveta foram previamente pesados. A amostra-teste foi retirada após 30 min e mantida no topo da proveta. O gotejamento do éster foi anotado e a capacidade de sorção de decanoato e o percentual de retenção dinâmica foram calculadas nas formas seguintes:

$$\text{Capacidade de sorção de decanoato de etila (g/g)} = \frac{SA-SF}{SD} \quad (3.7.1-2)$$

Onde SA é a massa de decanoato na proveta antes da sorção, SF é a massa desse éster após 1 minuto de gotejamento e SD é a massa da amostra seca.

$$\text{Retenção dinâmica de decanoato de etila (\%)} = \frac{W_t}{W_0} \times 100 \quad (3.7.1-3)$$

Onde W_0 é a massa inicial de decanoato na proveta e W_t é a massa do éster na proveta após períodos de gotejamento sucessivos medidos de 2 a 4 min, até completar um tempo total de 30 min.

3.7.2 Delineamento de misturas

Foi desenvolvido um delineamento de misturas com desenho experimental simplex-centroide {3,2} dotado de réplicas genuínas (24 experimentos), em que as composições das fontes de celulose (bambu, algodão e sisal) variavam interativamente, as variáveis foram codificadas e exploradas através de pseudocomponentes. A resposta quimiométrica foi o volume de fase orgânica presente no lúmen da fibra modificada após o período estipulado. Os

experimentos foram levados a cabo na forma estática, ou seja, sem turbulência e sem circulação da matriz. Brevemente, um tonel de vidro âmbar com capacidade de 5L foi preenchido com água de lagoa extraída de (19°51'17.9"S, 43°58'17.8"W). As fibras foram preparadas segundo procedimento HF-LPME (seção 3.6), dispostas em um dispositivo de amostragem passiva, e o interior das fibras foi preenchido com 40,00 µL de decanoato de etila. Os amostradores munidos com as membranas modificadas com variações na composição de celulose e preenchidas com a fase orgânica, foram posicionados no interior do tonel carregado com água por um período total de 12 dias. Após esse tempo, os amostradores foram desmontados, a fase orgânica foi recuperada em um frasco com microtubo e o seu volume foi medido com auxílio de uma microsseringa cromatográfica Agilent (Santa Clara, CA, E.U.A). A superfície de resposta e os parâmetros do modelo matemático foram obtidos com o software R versão 4.0.0 conjuntamente com o pacote qualityTools versão 1.5.5.

3.7.3 Estudo da cinética de degradação dos PAEs

As taxas de degradação dos ftalatos foram estimadas de forma univariada. Fibras ocas modificadas foram tratadas segundo o procedimento HF-LPME (seção 3.6), preenchidas com 40,00 µL de decanoato de etila e em seguida, afixadas em amostradores passivos. Os amostradores passivos foram imersos em um tonel de vidro âmbar com capacidade de 5 L carregado com água de lagoa extraída de (19°51'17.9"S e 43°58'17.8"W) fortificada com os cinco PAEs a uma concentração final de 50,00 µg L⁻¹. Os experimentos foram conduzidos na forma estática, ou seja, sem turbulência, sem circulação da amostra e sem novas fortificações. Os extratos foram recuperados nos períodos de 1, 2, 4, 6, 12 e 19 dias e analisados por cromatografia gasosa unidimensional.

3.7.4 Configurações do sistema de calibração automatizado do PSD

Um sistema de bombeamento automatizado foi desenvolvido para a realização da calibração do dispositivo de amostragem passiva proposto nesse trabalho (figura 3.7.4-1). O sistema se consiste por: (A) um SBC (*Single-board computer*) Raspberry Pi 3 modelo B (Raspberry Pi Foundation/Broadcom (Cambridge, Reino Unido) equipado com processador quadcore 64-bit Broadcom BCM2837 ARM Cortex-A53 rodando a 1.2 GHz, memória de 1 GB LPDDR2, periféricos digitais de saída e GPIO (*General-purpose input/output*) de 40 pinos/2.54 mm; (B) Um *motor drive* ponte H modelo L298N STM (Genebra, Suíça), acionado com nível lógico de ± 5 V, quatro entradas de controle e dois canais independentes, operando a uma faixa de trabalho entre 7 e 35 V / 2 A máximo por canal; (C) Duas bombas peristálticas modelo G328 (Grothen, China), alimentadas por uma fonte DC 12 V / 1A, associadas em paralelo e dispostas em oposição de polaridade num único canal do L298N. A água bombeada é conduzida por (D) vasos de silicone de 1 m de comprimento por 3 mm de diâmetro interno por 0,5 mm de espessura. Tanto o Raspiberry Pi, quanto os rotores das bombas peristálticas foram resfriados por ventiladores *Fan brushless*, alimentados diretamente pela fonte (não mostrado na figura 3.7.4-1).

Um algoritmo foi desenvolvido em Python 3 para o acionamento, controle de vazão e sentido de rotação das bombas peristálticas. As mudanças temporais em cada uma dessas variáveis de controle foram registradas em *log* automático. Para a calibração, (E) dois béqueres de 1 L foram avolumados a 800 mL com uma solução dos cinco ftalatos em água ultrapura a uma concentração de $25,00 \mu\text{g L}^{-1}$. Os amostradores foram imersos na solução a 10 cm de profundidade em relação ao menisco da água, e os extratos foram recuperados após findado o tempo de exposição. A faixa de trabalho da calibração foi situada entre os limites de 30 min e 10 dias, com pontos de avaliação igualmente espaçados.

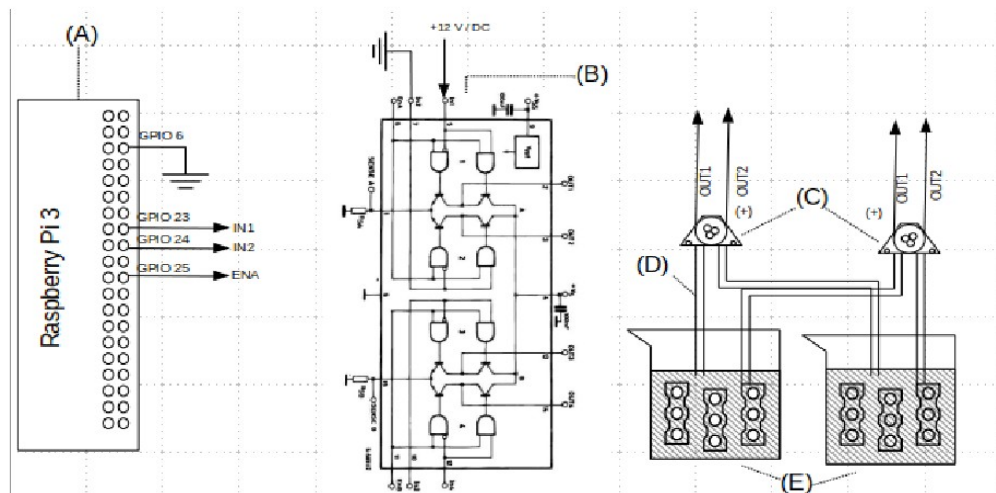


Figura 3.7.4-1: Configuração eletrônica e mecânica do sistema de bombeamento automatizado.

Os extratos no interior das fibras foram diretamente analisados por cromatografia gasosa, enquanto que a concentração dos ftalatos na água foi monitorada através de HF-LPME-GC/MS seguindo a metodologia validada. Em posse das concentrações dos contaminantes no interior dos dispositivos e remanescente na água após cada período de exposição, foi possível obter os parâmetros de validação da calibração do PSD em relação aos PAEs.

3.8 CAMPANHAS DE AMOSTRAGEM

A primeira campanha de amostragem foi realizada entre 21 e 31 de agosto de 2020, e conseguinte, a segunda, entre 17 e 28 de maio de 2021, como parte do projeto de monitoramento da integridade ecológica de lagoas marginais para conservação da biodiversidade do Rio São Francisco, firmado através de um convênio com a Companhia elétrica de Minas Gerais (CEMIG) sob o registro interno GT0610. A área de estudo (fig. 3.8-1 A,B) foi situada entre os municípios de Pirapora e região metropolitana de Manga no extremo norte de Minas Gerais (a aproximadamente 30 km de distância em relação à divisa com o estado da Bahia), abrangendo um trecho de aproximadamente 330 km de comprimento ao longo do rio São Francisco. Nessa área foram selecionadas 12 estações amostrais denominadas L1, lagoa do Buritizeiro, *in urbem* Pirapora (17°20'59.46"S e 44°57'10.548"W); L2, lagoa Saco São Francisco (16°6'9.324"S e 45°4'53.94"W) à montante do rio Urucaia que desagua no São Francisco e do município de Itacarambi; L3, lagoa Tapera (15°35'33.252"S e 44°34'5.088"W) e L4, lagoa Itapuera (15°26'45.744"S e 44°23'3.084"W) à montante do município de Januária; L10, lagoa São Francisco (15°15'55.512"S e 44°7'10.164"W) à jusante do município de Pedras de Maria da Cruz; L12, lagoa Mocambinho (15°3'14.328"S e 44°0'22.68"W); L11, lagoa Cajueiro (15°1'27.829"S e 44°0'6.048"W); L5, lagoa Picada (14°55'22.044"S e 43°59'20.364"W); L6, lagoa Comprida (14°52'58.908"S e 43°57'32.616"W) e L8, lagoa Angical (14°51'8.46"S e 43°56'48.156"W) à montante do município de Matias Cardoso, enquanto que o ponto L7, lagoa Lavagem (14°49'20.316"S e 43°55'48.972"W), à jusante, além de L9, lagoa Beirada (14°31'18.552"S e 43°55'44.328"W), à jusante do município de Manga.

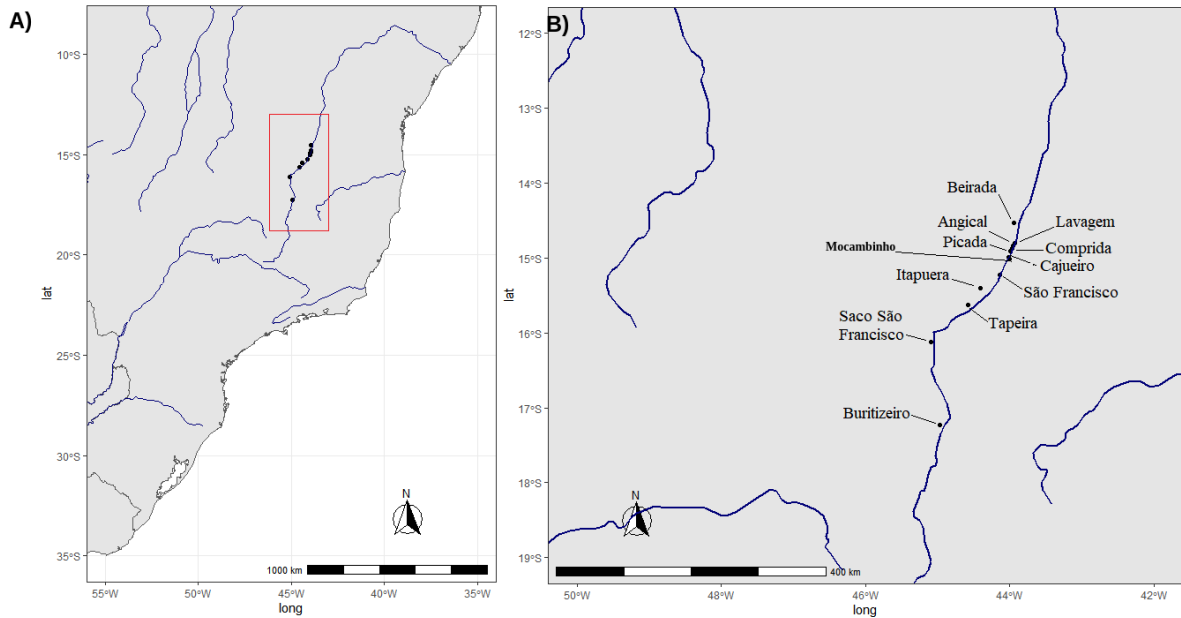


Figura 3.8-1: Área de amostragem. Mapa desenvolvido com *database* do pacote *ggspatial*. (A) Visão ampla. (B) Ampliação de ~10 vezes.

O procedimento de preparo das fibras ocas (seção 3.6) foi realizado em campo. Três flutuadores foram alocados em cada ponto de amostragem com uma distância de espaçamento entre 20 e 50 m. Em cada flutuador, foram afixados três dispositivos de amostragem a uma profundidade de 10 cm em relação a superfície da água. Cada dispositivo possuía duas fibras ocas (8,0 e 10,0 cm de comprimento) preenchidas com 40,0 μ L de decanoato de etila. Os flutuadores foram ancorados às margens das lagoas para evitar o arraste pela correnteza. Por fim, após um período de amostragem de oito dias, os extratos das duas fibras foram recuperados, unidos e analisados diretamente por cromatografia gasosa unidimensional e bidimensional.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DOS MATERIAIS

4.1.1 Caracterização morfológica das nanofibras de celulose por DRX

Os padrões de difração das nanofibras provenientes de cada uma das fontes de celulose, assim como da composição ótima determinada na seção 4.3.1, que foi empregada no reforço das PPHF são mostradas na figura 4.1.1-1. Em geral, as nanofibras das três fontes exibiram picos de difração em $12,3^\circ$, $20,0^\circ$ e $21,4^\circ$ 2θ , que retratam o padrão de difração característico da celulose II conforme descrito anteriormente na literatura (MORÁN et al., 2008). Esses três picos principais correspondem aos índices de Miller de 1-10, 110 e 020 respectivamente (ZHANG et al., 2019). Esses resultados sugerem que o alomorfo celulose II é predominante durante o processo de regeneração das fibras.

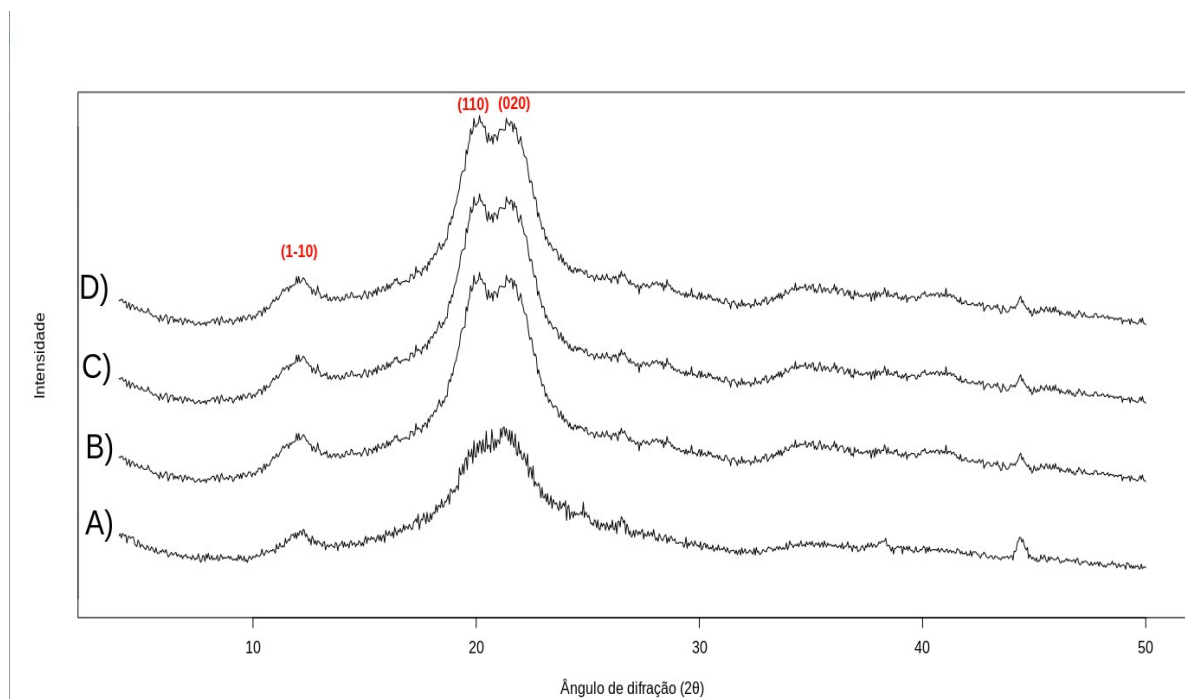


Figura 4.1.1-1 - Difratogramas das nanofibras utilizadas no recobrimento das fibras ocas. A) Fibra de bambu (BF), B) Fibra de algodão (CF), C) Fibra de sisal (SF) e D) A composição ótima das três fontes de celulose que foi obtida durante a etapa de otimização.

O alomorfo celulose II não ocorre naturalmente. Ele é obtido através de modificação química, onde a forma nativa da celulose (celulose I em seus polimorfos principais I_{α} e I_{β}) é dispersa e despolimerizada em solvente ou em um meio adequado e em seguida, regenerada e isolada por precipitação ou recristalização, ou pode se dar por maceração alcalina, onde há exposição por longos períodos do contato das fibras com soluções básicas concentradas (KUGA; TAKAGI; BROWN, 1993; YU; ATALLA, 1996).

Apesar de artificial, a celulose II é termodinamicamente mais estável que os polimorfos naturais da celulose I, que são biossintetizados preferencialmente pelas bactérias, algas e plantas na formação da parede celular, fato devido à informação expressa pelos genomas desses organismos (ZHANG et al., 2015). Apesar disso, autores sugerem processos transgênicos e estresse químico para a formação de celulose II nativa em algas e bactérias (KUGA; TAKAGI; BROWN, 1993; YU; ATALLA, 1996) tendo em vista o apelo econômico desses procedimentos, posto que a celulose II possui propriedades essenciais para a indústria têxtil e do papel (HINDI, 2016).

As diferenças estruturais entre os alomorfos I e II da celulose recaem unicamente nas ligações de hidrogênio entre as macro-cadeias β -1,4 glicosídicas, como relatado por Kolakovic (2013, p. 4) e mostrado na figura 4.1.1-2-A,B. Para ambas as formas I e II, há uma ligação de hidrogênio intramolecular entre o hidrogênio ligado covalentemente ao átomo de oxigênio 3 para o átomo de oxigênio 5 da mesma cadeia. Em contrapartida, uma ligação intermolecular de hidrogênio se forma na celulose I, entre o O3 da cadeia glicosídica da esquerda com O6 da cadeia à direita (e vice-versa, O6-H---O3), enquanto que na celulose II as ligações intermoleculares de hidrogênio foram identificados entre O2 e O6 em ambas cadeias (O6-H---O2 e O2-H---O6).

A celulose I possui uma disposição paralela entre as suas cadeias e a celulose II possui disposição antiparalela, levando a diferentes empacotamentos (NAM et al., 2016). Outros alomorfos conhecidos da celulose e suas ocorrências são elencados no quadro 4.1.1 1.

Quadro 4.1.1 1 - Formas alotrópicas conhecidas da celulose. Adaptado de Hindi (2016)

CA	Ocorrência	Síntese	Precursor
I_{α}	Algas, bactérias e tunicatas	Natural	Glicose
I_{β}	Paredes celulares de plantas		
II	Sintético	Regeneração química ou	Celulose I

III _I	Sintético	maceração alcalina	Celulose I ou II
III _{II}		Exposição à amônia e aminas (reação reversível)	
IV _I	Sintético e raramente encontrada em paredes celulares	Aquecimento a 260°C em glicerol (reação irreversível)	Celulose III _I

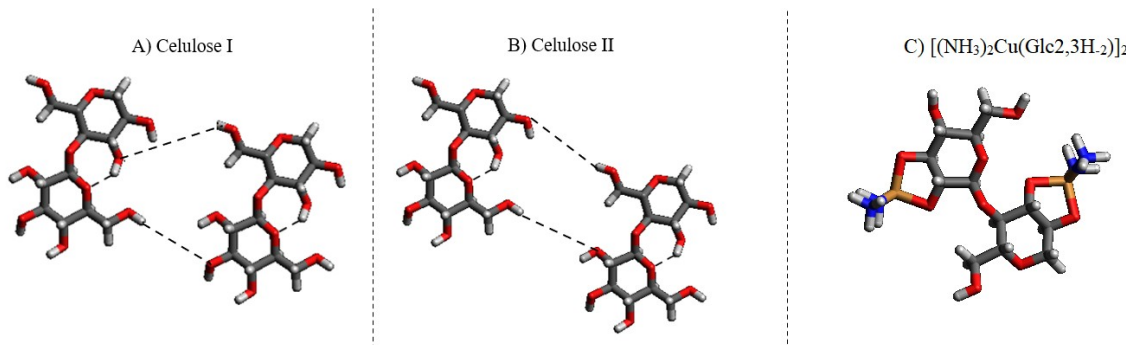


Figura 4.1.1-2 - A e B: Ligações de hidrogênio nos alomorfos da celulose I e II respectivamente. C) Complexo ternário poliolato amin-cúprico.

A cristalinidade do material foi quantificada conforme o índice de cristalinidade de Segal (eq. 4.1.1-1), onde I_t é a intensidade do pico no plano de difração (020), $21,7^\circ 2\theta$, e I_α é a intensidade da região amorfa em $16^\circ 2\theta$ (NAM et al., 2016).

$$CI = \frac{(I_t - I_\alpha)}{I_\alpha} \times 100 \quad (4.1.1-1)$$

O tamanho médio dos cristalitos foi determinado pela equação de Scherrer (JAMES, 1954):

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (4.1.1-2)$$

Onde β é a largura em meia altura do pico de difração n (FWHM), K é o fator adimensional de correção de forma, usualmente $K = 0,9$ (MA et al., 2015; MORÁN et al., 2008;

SHEYKHNAZARI et al., 2011) , θ é o ângulo de Bragg e D é o tamanho do cristalito. β e θ são frequentemente calculados em radianos, enquanto que D reflete a unidade de λ .

E o espaçamento interplanar ao plano de difração (020), foi calculado através da equação de Bragg (eq. 4.1.1-3). Onde n é um número inteiro.

$$2d \sin \theta = n \lambda \quad (4.1.1-3)$$

O tamanho médio das nanofibras para cada uma das fontes investigadas, o índice de cristalinidade e a distância interplanar relativa ao plano de difração (020) são mostrados na tabela 4.1-1.

Tabela 4.1-1 - Tamanho médio (D), distância interplanar (d) e índice de cristalinidade (CI) dos nanomateriais investigados.

Nanomaterial	D (nm)	d (020) (nm)	CI (%)
Fibras de bambu	29,8	0,421	57,86
Fibras de algodão	32,9	0,425	66,95
Fibras de sisal	48,6	0,425	69,22
Composição ótima	32,8	0,425	66,95

As nanopartículas de celulose que passam por procedimentos mais brandos de regeneração ou maceração conservam os alotropos I da celulose, e possuem em geral, índices de cristalinidade iguais ou superiores a 75% (HU et al., 2018; ŁOJSZCZYK et al., 2020). A depleção da cristalinidade na conversão celulose I \rightarrow celulose II observada nesse trabalho está associada a quatro fenômenos: o inchaço das fibras por álcalis, desprotonação e formação da espécie carregada $(C_6H_8O_5)_n^{2-}$ em meio básico (LIU; HU, 2008; YUE; HAN; WU, 2013), o rompimento de áreas de cristalização e formação de uma nova estrutura cristalina após a lavagem da solução degenerativa (LIU; HU, 2008; YUE; HAN; WU, 2013).

Em baixas concentrações, os íons OH^- podem estar inteiramente hidratados e por conta dessa esfera de hidratação, possuem baixa capacidade de penetrar na rede celulósica devido a restrição de tamanho (BURCHARD et al., 1994) Esse mesmo princípio se aplica aos íons $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ do reagente de Schweizer, que é um composto de coordenação bastante volumoso, e ainda, conforme desprendem NH_3 por evaporação, hidratam-se, perdendo poder

degenerativo. Devido a restrição de tamanho, somente as regiões amorfas por serem mais esparsas podem reagir com OH^- e serem removidas, enquanto que apenas as superfícies dos cristais de celulose podem reagir com $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ e serem complexadas.

Conseqüentemente, a cristalinidade diminui em maiores concentrações de OH^- , uma vez que a quantidade de água livre disponível para a esfera de hidratação desses íons diminui. E quando isso ocorre, a rede de fibras fica inchada e relaxada, facilitando a complexação pelo reagente de Schweizer, que mantém a celulose dispersa em meio amoniacal, uma vez que em pH elevado, ocorre a desprotonação das cadeias glicosídeas, levando a formação do íon poliolato(2-) que se coordena bidentadamente ao centro metálico Cu (II) através dos O2 e O3 desprotonados, compreendendo o complexo ternário $[(\text{NH}_3)_2\text{Cu}(\text{Glc}_{2,3\text{H}-2})]$ (Fig. 4.1.1-2-C) (DIAS et al., 2020), enquanto que os íons OH^- podem penetrar nos interstícios dos cristais de celulose e desencadear uma reação que resulta na quebra. Esses efeitos, de inchaço, desnucleação e complexação ocorrem simultaneamente e explicam as razões da solução complexante de Schweizer ser eficaz em $\text{pH} > 11$.

Por fim, na etapa de regeneração, ao destruir os complexos formados e neutralizando os íons OH^- , as fibras se recompõem de modo aleatório, contribuindo com a diminuição do *CI*.

A dissolução da celulose na solução complexante de Schweizer é relativamente rápida, com taxas de dissolução que podem ser superiores a $-0,0044$ mm/s, descamando em poucos segundos nanopartículas com ~ 100 nm de comprimento (DIAS et al., 2020). O tamanho das nanopartículas decresce conforme o tempo de exposição e o vigor da agitação. Burchard e colaboradores (1994) calcularam o comprimento de segmento de Kuhn, l_k , uma grandeza estatística que compreende um número de unidades monoméricas em um segmento rígido. Os autores chegaram a um valor de 26 ± 6 nm, um valor muito próximo do comprimento das nanopartículas obtidas nesse estudo.

4.1.2 Elucidação estrutural por FTIR

Estudos com espectroscopia no infravermelho (IV) foram realizados no intuito de investigar as mudanças químicas sofridas na superfície da membrana em função do tempo de tratamento e o comportamento das membranas oxidadas frente ao substrato celulósico. A figura 4.1.2-1 indica o espectro ATR-FTIR da PPHF branca (sem pré-tratamento) e das fibras em contato com a solução oxidante sulfoclórica (1% KClO_3 em 80% H_2SO_4 (v/v)) como preconizado por Fonouni e Yegani (2016).

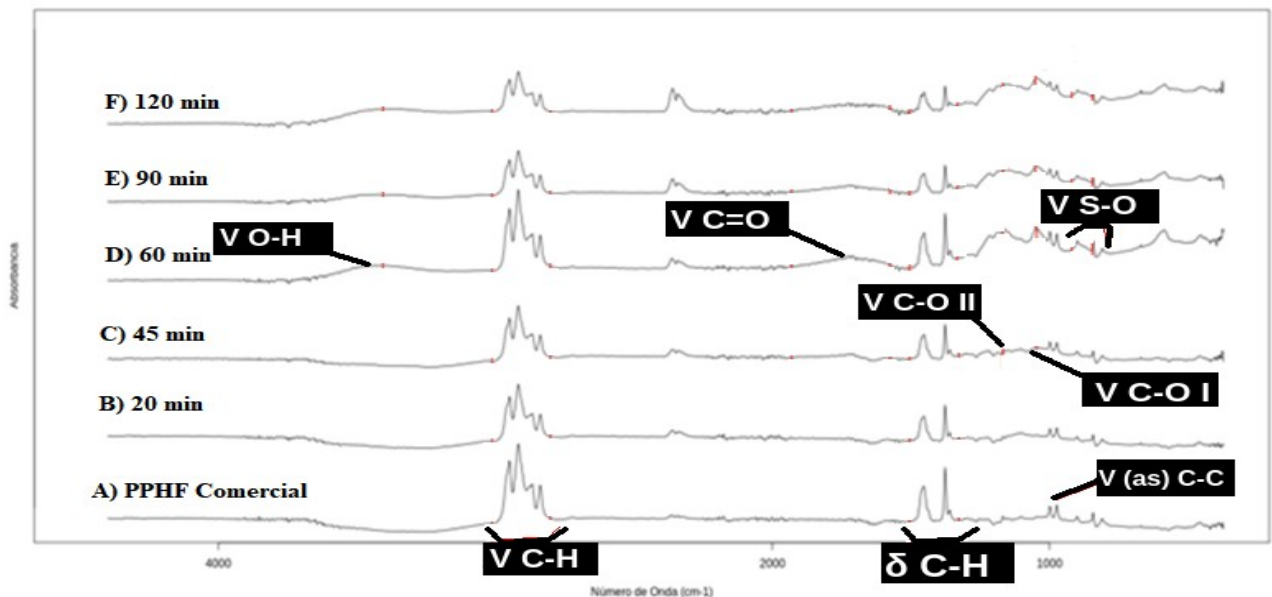


Figura 4.1.2-1 - Espectro ATR-FTIR de A) Fibra oca branca de PP; e das fibras em contato com a solução oxidante durante um período de imersão de: B) 20 min; C) 45 min; D) 60 min; E) 90 min e F) 120 min.

Os picos entre 2950-2700 e 1475-1384 cm^{-1} surgem em todos os espectros e correspondem a ligação C-H, sendo correlatas à frequência de estiramento e dobramento do grupo CH_2 e CH_3 das ligações C-H do PP respectivamente ($\nu\text{C-H}$ e $\delta\text{C-H}$). Há diversos picos de menor intensidade entre 1167 e 810 cm^{-1} . O pico em 1167 cm^{-1} se relaciona ao estiramento assimétrico C-C ($\nu_{\text{as}}\text{C-C}$), *rocking* assimétrico CH_3 (ρCH_3) e *wagging* da ligação C-H ($\omega\text{C-H}$). O pico em 998 cm^{-1} é atribuído a vibração assimétrica de *rocking* ($\rho_{\text{as}}\text{CH}_3$). Congruente há o

pico em 901 cm^{-1} referente às vibrações de estiramento simétricos e assimétricos da ligação C-C, além dos picos em 844 e 810 cm^{-1} que são devido às vibrações *rocking* CH_2 (MORENT et al., 2008, p. 599). Além disso, e de menor relevância, há um duplete em 2349 cm^{-1} que corresponde ao estiramento das ligações $\text{O}=\text{C}=\text{O}$ referente ao contaminante CO_2 , que pode ter origem atmosférica (CHALMERS, 2006, p. 2327).

Após 45 min em contato com a solução oxidante, ocorrem os primeiros eventos: na região entre $1820\text{-}1610\text{ cm}^{-1}$, a frequência de vibração $\nu\text{C}=\text{O}$, e as frequências de estiramento das ligações C-O em 1166 e 1045 cm^{-1} , correspondentes às ligações C-O do ácido carboxílico e do álcool reciprocamente (C-O II e C-O I). Dando seguimento, em 60 min de imersão, além das antepostas, a frequência de vibração O-H em 3300 cm^{-1} torna-se mais nítida, além de surgir a banda de absorção entre $850\text{-}910\text{ cm}^{-1}$ concernente à ligação S-O (FONOUNI; YEGANI, 2016, p. 98). Após 60 min não há novos eventos, seguindo aumento nas intensidades de absorção das bandas e picos descritos anteriormente.

De acordo com o exposto, o tratamento químico das fibras de PP com a solução KClO_3 1%/ H_2SO_4 80% levou a incorporação dos agrupamentos C-O, C=O, S-O e O-C=O. Assim, constata-se que o alargamento do pico OH em 3300 cm^{-1} é devido às funções OH presentes nos álcoois e nos ácidos carboxílicos formados (fato endossado pelos picos na região entre $1820\text{-}1610\text{ cm}^{-1}$), enquanto que o pico C=O (1650 cm^{-1}) confirma a presença de cetonas, aldeídos e ácidos carboxílicos na superfície da membrana de PP.

Ao analisar a composição ótima das nanofibras de celulose (figura 4.1.2-2), identificou-se os picos correspondentes ao estiramento C-H em 2893 cm^{-1} , enquanto que a frequência de dobramento dessas ligações alifáticas é representada pelo pico em 1372 cm^{-1} (ZHANG et al., 2019, p. 5181). Em 1423 cm^{-1} têm-se frequência de vibração de dobramento O-C-H dentro do plano, enquanto que a ligação C-O do anel pirano, especificamente, C6-O, corresponde ao pico em 1228 cm^{-1} . 1207 cm^{-1} é descrito como a pico correspondente ao estiramento simétrico C-O-C e deformação OH coplanar, enquanto que o pico em 669 cm^{-1} é atribuído ao dobramento C-OH fora do plano.

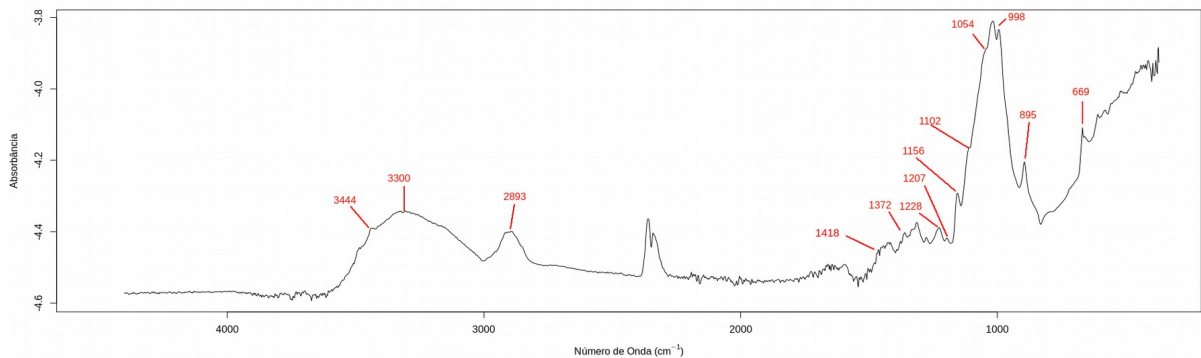


Figura 4.1.2-2 - Espectro de absorção na região do infravermelho médio da mistura ótima de nanofibras

Além disso, no alomorfo I da celulose, congruente ao pico 3300 cm^{-1} , correspondente a frequência de estiramento das ligações O-H, haveria um pico em 3350 cm^{-1} (ZHANG et al., 2019, p. 5181). O surgimento de um pico deslocado em 3444 cm^{-1} reflete o estiramento das ligações de hidrogênio da celulose II (MANN; MARRINAN, 1958; ZHANG et al., 2009, p. 772). Essa mudança também se reflete nas ligações de hidrogênio mais fracas, como as intramoleculares (O3-H---O5) (ZHANG et al., 2009, p. 772). Também, um pico intenso em 1430 cm^{-1} na celulose I é atenuado e deslocado a 1418 cm^{-1} , indicativo da mudança estrutural na conformação do CH_2OH no centro C6 na celulose de trans-gauche (TG) para gauche-trans (GT), o que é característico da celulose II (fig. 4.1.2-3) (HINDI, 2016, p. 720; ZHANG et al., 2019, p. 5181).

As mudanças nas bandas de absorção na celulose indicam a prevalência da celulose II frente ao alomorfo I, o que é consistente com os resultados obtidos na caracterização por difração de raios-X na seção anterior desse trabalho.

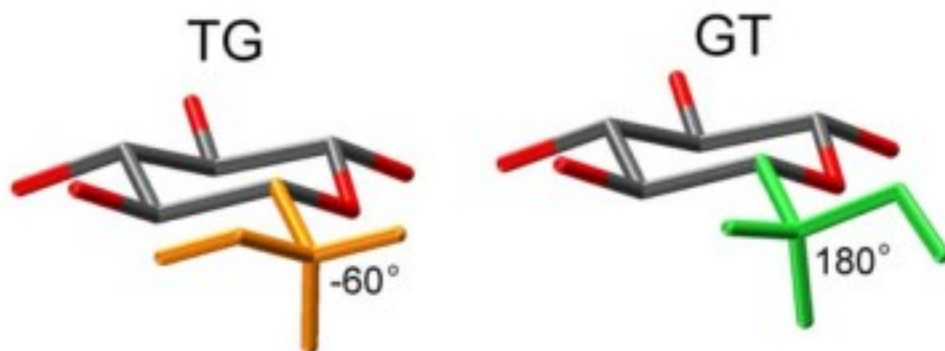


Figura 4.1.2-3 - Mudança conformacional no resíduo CH_2OH na glicose de trans-gauche (TG) para gauche-trans (GT).

Uma outra ocorrência digna de nota se trata da presença de dois picos intensos em 2850 e 2920 cm^{-1} que surgem apenas no espectro de absorção das nanofibras provenientes das folhas de bambu (fig. 4.1.2-4). Esses picos são associados aos estiramentos C-H e CH_2 . O fato de estarem bem definidos é um indicativo da interação entre C-H e CH_2 e outros grupos funcionais, sugerindo que a cadeia polimérica obtida após a regeneração química a partir dessa fonte não é tão compacta quanto as outras avaliadas. Esse resultado explica a menor cristalinidade das nanopartículas dessa fonte de celulose quando comparado com as outras (ZHANG et al., 2009, 772).

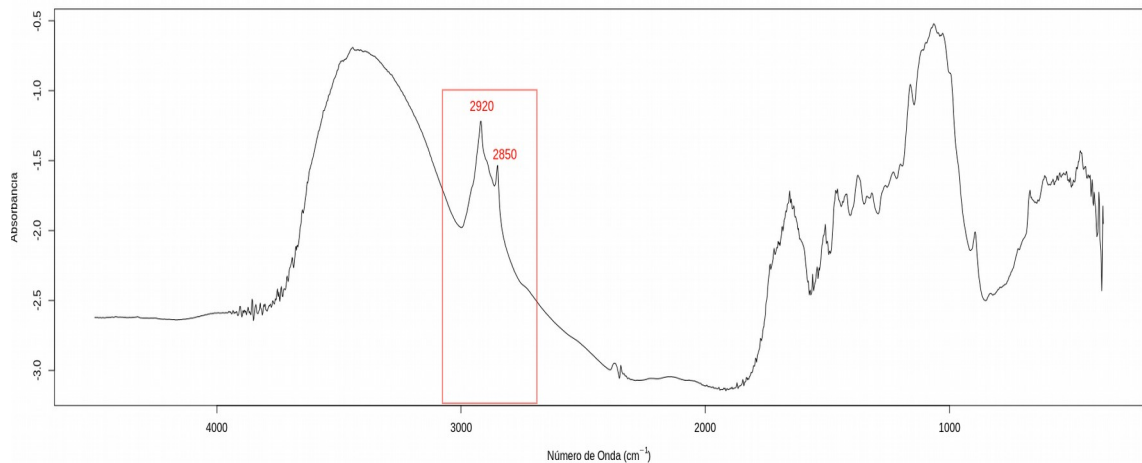


Figura 4.1.2-4 - Espectro IV das nanofibras provenientes das folhas de bambu.

A figura 4.1.2-5 revela o espectro das fibras de polipropileno recobertas com celulose em função do tempo de oxidação na região IV entre 1900 e 1600 cm^{-1} . Há o surgimento de um novo pico em 1746 cm^{-1} a partir de 60 min de imersão na solução oxidante. Esse pico é comumente associado à frequência de fibração do grupo éster. Segundo Miyazaki et al (GOPAKUMAR; PAGÉ, 2004; HE et al., 2003; JIMÉNEZ; TORRE; KENNY, 2003) a formação do éster advém da reação entre o OH da celulose e o COOH do ácido carboxílico existente na superfície da fibra de PP após um processo oxidativo.

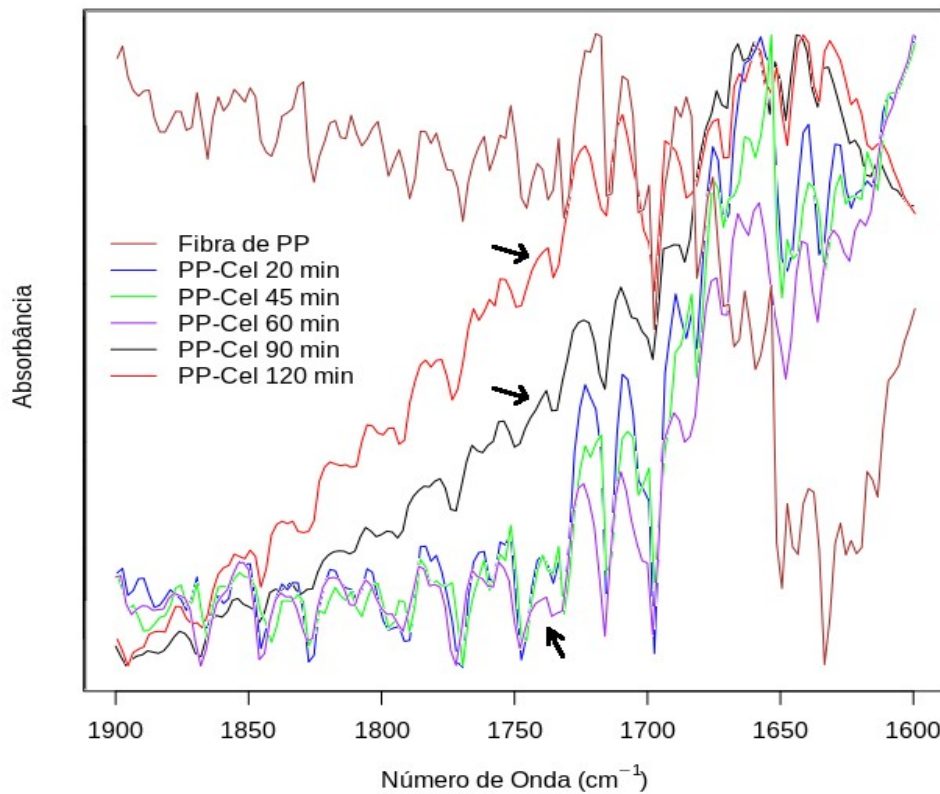


Figura 4.1.2-5 - Espectro na região entre 1900 e 1600 cm^{-1} das fibras de PP recobertas com celulose em função do tempo de imersão. A frequência de vibração do éster (1748 cm^{-1}) está assinalada com uma seta preta.

Nesse sentido, há evidências da formação de uma ligação covalente entre a celulose e o polipropileno, resultando em um novo material: um provável copolímero. Por esse motivo, adotou-se um tempo de imersão de 60 min em meio oxidante.

4.1.3 Análise composicional

O perfil termogravimétrico das fibras ocas modificadas com nanofibras de celulose, além dos respectivos DTG e DTA são mostrados na figura 4.1.3-1. A variação na fração de massa com a temperatura segue distribuição sigmoïdal para todas as amostras estudadas.

Também, como pode ser visto de forma mais detalhada na tabela 4.1-2, a adição da nanocelulose na superfície da PPHF resultou em maior estabilidade térmica do que a amostra branca de PP, ocorrendo uma mudança sensível na temperatura máxima de degradação térmica, T_p , com a adição das nanofibras em relação ao referencial comercial.

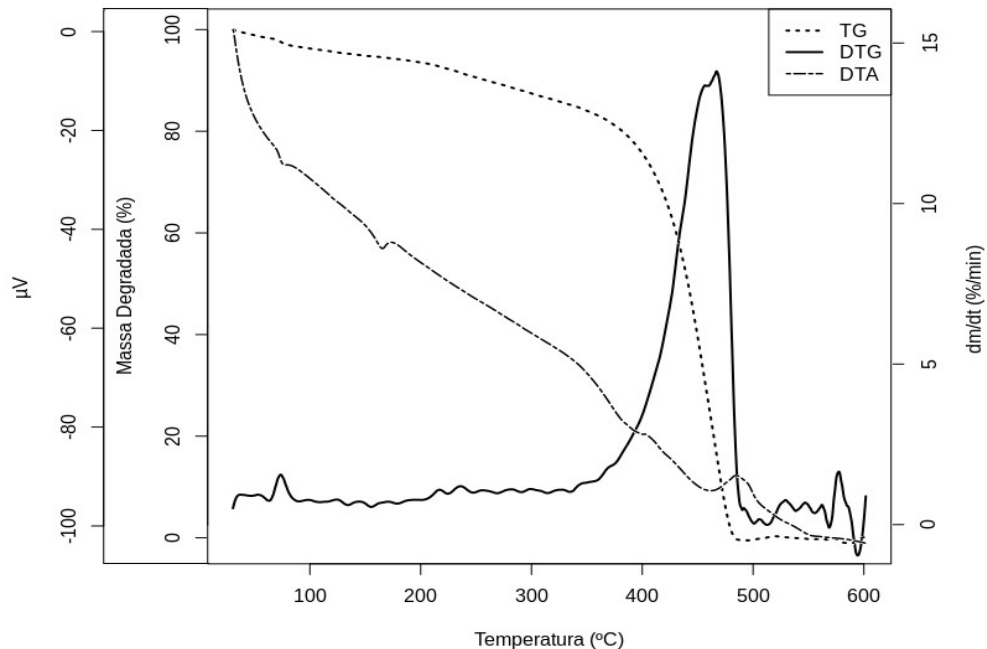


Figura 4.1.3-1 - Perfis termogravimétricos e de análise térmica diferencial da amostra PP-CEL.

A análise térmica diferencial permitiu uma visão detalhada dos eventos térmicos do material PP-CEL. O DTA dessa amostra é demarcado por 4 eventos endotérmicos: em 75,45 °C, ocorre a evaporação de substâncias voláteis, em 165,27 °C ocorre a fusão do polímero polipropileno (JOSEPH et al., 2003; MAITI; GHOSH, 1994; OMASTOVÁ et al., 1996). A 400,37 °C ocorre a degradação térmica do PP em atmosfera inerte (JOSEPH et al., 2003; MAITI; GHOSH, 1994; OMASTOVÁ et al., 1996), seguido da decomposição do compósito PP-CEL na temperatura de 461,98 °C.

A derivada primeira das massas residuais (DTG) segue uma distribuição de sino, fornecendo a quantidade de eventos termodegradativos, quanto destacar o instante (como uma função do tempo), ou condição experimental (como uma função da temperatura) nos quais os fenômenos têm o seu ápice (maior taxa de degradação). Esse formato para a derivada primeira de uma curva sigmoideal pode ser atribuída a distribuição de Gauss, segundo o qual:

$$Y = \frac{A}{W \sqrt{\frac{\pi}{2}}} \frac{e^{-2(X-X_c)^2}}{W^2} \quad (4.1.3-1)$$

Onde Y é a derivada da massa como uma função da temperatura, A é a área do pico, W é a largura do pico em meia-altura (FWHM) dividido pela constante de proporcionalidade 1,174, X_c é a temperatura central da sigmoide e X é a temperatura do forno.

As derivadas primeiras das curvas termogravimétricas das amostras (DTG), com exceção da amostra PPHF, são demarcadas por dois eventos termogravimétricos: um que ocorre lentamente entre 28 e 132 °C, com pico em 75 °C que retrata a perda de massa devido a evaporação de substâncias voláteis de baixa massa molar, subsequente a outro que ocorre rapidamente entre 264 e 366, com pico em 322, ou entre 391 e 494 °C, com máximo em 466 °C que correspondem às pirólises da mistura ótima de nanocelulose (NANO-OPT) e do copolímero (PP-CEL) respectivamente.

Tabela 4.1-2 - Parâmetros dos eventos termogravimétricos das amostras sob estudo.

Amostra	Eventos Termogravimétricos										Tx. máx. degradação (%/min)	T _{10% m} (°C)
	Evento 1: perda de voláteis				Evento 2: pirólise do material							
	Temp. deg. (°C)	%m			Temp. deg. (°C)	%m			Referencial			
T _{onset}	T _p	T _f	Cal*	T _{onset}	T _p	T _f	Cal*	Teo**				
PPHF	--	--	--	--	214,1	352,3	415,2	96,08	99,75	(ZHANG et al., 2015)	10,84	386,9
NANO-OPT	28,2	44,3	132,1	8,1	264,1	322,3	366,3	59,71	--	--	10,46	--
PP-CEL	31,9	75,4	100,3	3,6	391,4	466,4	493,8	96,3	--	--	13,85	417,8

*Percentual de massa perdida calculada no evento de degradação térmica.

**Percentual de massa perdida teórica calculada por outros autores no evento de degradação térmica, com padrão ou material do mesmo tipo ou metodologia (s) de preparo semelhante (s).

Dentre alguns elementos da tabela 4.1-2, a temperatura *onset* matemática (T_{onset}) foi tomada de acordo com a norma ASTM E2550-11 (2011), que se trata da menor temperatura identificável da ocorrência da variação de massa no conjunto de condições experimentais. Já a

temperatura final (T_f) para um dado fenômeno térmico é a menor temperatura após essa etapa, indicando que o processo responsável pela variação de massa foi concluído.

Embora na maior parte dos casos, os resíduos após a pirólise dos materiais seja menor que 5%, nas amostras celulósicas, os resíduos corresponderam à uma fração relativamente grande da massa inicial da amostra. Isto pode estar relacionado à formação de cinzas recalcitrantes provenientes da degradação em atmosfera inerte dos materiais tratados – nanofibras e não-tratados – fibras naturais, o que está de acordo com outros autores, conforme foi elencado na tabela 4.1.2.

A fração em massa de celulose ligada e impregnada na membrana pode ser estimada por TG, sendo obtida pela relação das massas do PP e do PP-CEL na T_p :

$$1 - X = \frac{m_0 - (m_{IX} \times m_0)}{m_{X0}} \quad (4.1.3-2)$$

Onde: m_0 e m_{X0} são as massas residuais do PP e do compósito na T_p respectivamente enquanto m_{IX} é a fração de massa localizada na interface entre essas fases (CHIPARA et al., 2008). Recorrendo a eq. 4.1.3-2, obtêm-se uma massa média de 0,55 mg de celulose ligada ou impregnada na membrana modificada, o que corresponde a 25,05% da massa total desse material, o que está dentro da média de massa adquirida após a modificação das membranas: 130,09 %±17,51% (n=100) em relação à massa do produto comercial.

A incorporação das nanofibras de celulose na membrana de polipropileno melhorou significativamente as suas propriedades térmicas, elevando sensivelmente a T_{onset} em 177 °C e o pico de degradação (T_p) em 114 °C em comparação a amostra PPHF comercial. Certamente, o aumento da resistência térmica do novo material pode ser atribuído tanto à estabilidade das ligações formadas no copolímero PP-CEL, quanto ao efeito de barreira, devido a presença das nanopartículas dispersas na superfície da membrana que podem restringir o transporte dos produtos produzidos na decomposição térmica em atmosfera inerte (RAZAVI-NOURI, 2011, p. 2545), aumentando dessa forma, a temperatura na qual esse evento térmico ocorre.

O que se assemelha a achados de outros autores. Razavi-Nouri (2011) ao fazer um *blend* de polipropileno com quantidades crescentes de nanotubos de carbono unicamada (SWNTs) foi capaz de elevar a temperatura máxima de degradação (T_p) até 459 °C, usando uma massa de até 2% de SWCTs como agente modificante. Qin e colegas (2012) produziram fibras ocas de polipropileno combinado o PP com partículas de grafite e polipropileno

maleatado (PP-g-MA) com a finalidade de produzir trocadores de calor mais eficientes. Além de obter um novo material com maior cristalinidade e condutividade que o PP nativo, o T_p foi elevado até 478 °C.

Entretanto, isso não se trata de uma tendência. Nguyen e colaboradores (2017) constataram através da técnica de termogravimetria que as propriedades térmicas de PPHFs modificadas com moléculas no estado Zwitteriônico através da técnica de irradiação elétrica, não diferenciavam significativamente das membranas de polipropileno não-modificadas. Como também, a incorporação de agentes modificantes pode resultar em um efeito antagônico: ao produzir compósitos nanocerâmicos de polipropileno, Golebiewski e Galeski (2007) notaram que os copolímeros são mais estáveis que o PP em baixas temperaturas e menos estáveis em altas temperaturas.

4.2 CAPACIDADE DE SORÇÃO DAS MEMBRANAS MODIFICADAS

Os perfis das curvas de sorção são ilustrados nas figuras 4.2-1-A,B. A membrana modificada possui menor capacidade de sorção de decanoato de etila ($2,7 \pm 0,3$ gramas de decanoato de etila por grama de adsorvente) quando comparado com a PPHF comercial ($4,3 \pm 0,3$ g/g). Essa discrepância se deve pela adição de agrupamentos polares como OH, C=O e COOH, que reduzem a hidrofobicidade do material-base, e que em vista disso, possui menos afinidade com o solvente orgânico.

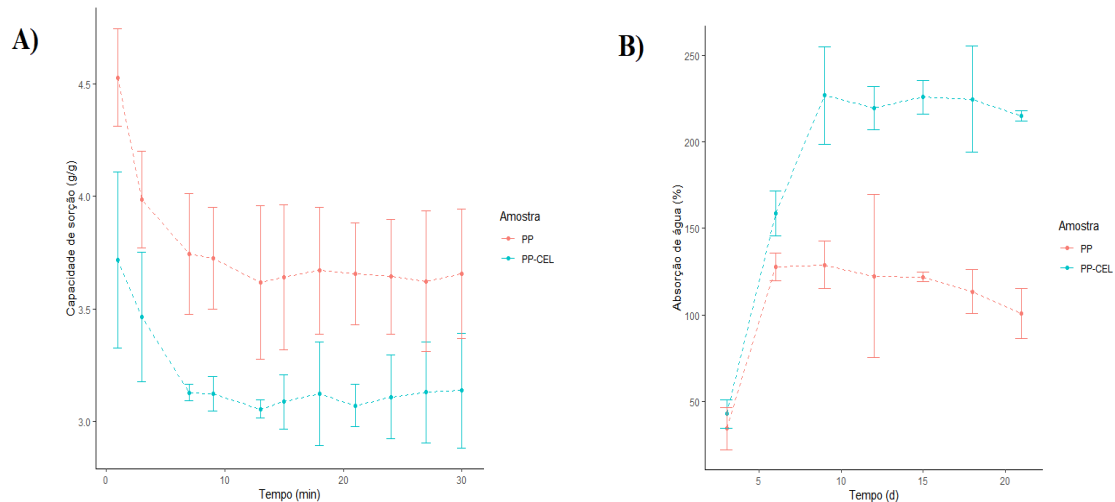


Figura 4.2-1 – A) Capacidade de sorção dinâmica de decanoato de etila. B) Mudança temporal do percentual de absorção de água (n=5).

A importância de recobrir a membrana com uma fase suportada como o decanoato de etila advém do procedimento de preparo da microextração em fase líquida com fibra oca proposto por Pedersen-Bjergaard e Rasmussen (1999), que foi baseado em um sistema predecessor, a membrana de líquido suportado (SLM) (PÁLMARSDÓTTIR et al., 1995). Em ambos os casos, a fase suportada tem como papel o preenchimento dos microporos da membrana para impedir a migração difusiva da fase orgânica do interior da fibra oca em direção à amostra. Também, cabe a fase suportada a mediação de partição entre a fase aquosa doadora e a fase orgânica receptora. A HF-LPME se trata de um sistema eficiente para preparos de amostra rápidos, com tempos de extração que variam de 15 min a uma 1h.

A relevância de uma fase suportada para um sistema miniaturizado de amostragem passiva se restringe aos primeiros minutos ou horas do preparo, onde pode ocorrer perda de fase receptora por escoamento por má manipulação. Após a imersão no corpo d'água, a perda gradual da fase suportada por difusão é esperada. O que torna o sistema proposto eficiente na recuperação de fase receptora durante um período de tempo estudado (seção 4.3.1) é a presença da nanocelulose impregnada e ligada à superfície, que obstrui alguns poros e impede a difusão do decanoato de etila do meio interno da fibra ao meio externo. Em vista disso, a nanocelulose atua como uma membrana semipermeável sobreposta. Compreende-se, no entanto, que a difusibilidade dos contaminantes na nanocelulose seja menor do que se não houvesse essa barreira adicional (eq. 2.2.1-6). Então, empregando o material modificado, há

um maior atraso a estabelecer o equilíbrio químico entre a fase doadora e a fase receptora, sendo mais indicado para amostragens de equilíbrio mais longos do que amostragens cinéticas.

A figura 4.2-1-B mostra a mudança da capacidade do percentual ($m\ m^{-1}$) de absorção da água dos materiais PP e PP-CEL em função do tempo. As fibras comerciais se saturam com água após 6 dias de imersão, enquanto que as modificadas, demoram 8 dias para atingir a capacidade máxima. O PP-CEL possui quase o dobro de capacidade de absorção de água que a PPHF convencional (177%). Isso se dá tanto pelo aumento da polaridade do material, como mencionado, quanto pela presença das nanofibras de celulose presentes na região interfacial da membrana que são materiais altamente hidrofílicos (BENDAHOU; KADDAMI; DUFRESNE, 2010; HASSAN et al., 2016). Esse fator se relaciona com o maior tempo requerido de hidrossaturação do PP-CEL, uma vez que as nanopartículas retêm água e ficam inchadas (BENDAHOU; KADDAMI; DUFRESNE, 2010; LIU; ZHU; MATHEW, 2019), processo que ocorre lentamente. Nesse sentido, quanto maior for o conteúdo de nanopartículas de celulose, maior será a área interfacial e, portanto, maior será a infiltração de água nessa região conforme o tempo (BENDAHOU; KADDAMI; DUFRESNE, 2010). Naturalmente, a camada de água limitante (WBL) se aproxima com maior facilidade da membrana e com isso, as fases de latência são diminuídas, aumentando a sensibilidade do amostrador às mudanças na concentração dos contaminantes na água.

4.3 ESTRATÉGIAS DE OTIMIZAÇÃO, CONTROLE DE QUALIDADE E AVALIAÇÃO ESTATÍSTICA

4.3.1 Otimização da composição de nanopartículas na modificação superficial das membranas

Três fontes de celulose foram testadas: fibras de algodão (CF) e sisal comerciais (SF) e folhas de bambu (BF). O domínio experimental foi demarcado por um limite inferior para cada um dos componentes em fração de massas de 0% e o superior, 100%, correspondente a cada componente puro respectivo. Réplicas ao ponto central (0,0,0), concernentes às PPHF comerciais foram analisadas e serão discutidas adiante para fins de comparação. Nesse estudo foi estabelecido um desenho experimental *simplex* {3,2} com um ponto central (*simplex*-centroide). O experimento foi avaliado em três réplicas genuínas, estabelecendo graus de

liberdades suficientes para o cálculo da falta de ajuste, resultando em 24 experimentos independentes. No triângulo experimental (figura 4.3.1-1), os vértices correspondem aos componentes puros, o ponto médio das arestas refletem as misturas binárias e o baricentro do triângulo (centroide) refere-se à mistura ternária em proporção fixa.

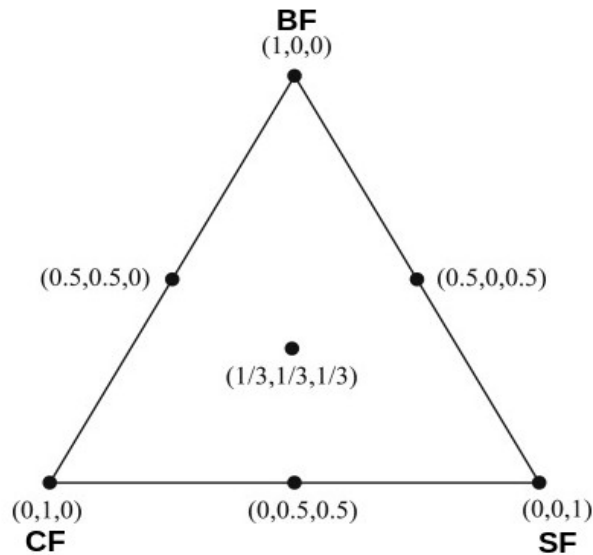


Figura 4.3.1-1 - Diagrama do delineamento de misturas do tipo simplex-centroide. Componentes: BF – fibra de bambu, CF – fibra de algodão e SF – fibra de sisal.

A resposta quimiométrica avaliada nesse estudo foi o volume de fase orgânica retido no lúmen da PP-CEL após um determinado período de exposição. As fibras ocas modificadas com as nanopartículas cada fonte, assim como suas misturas foram preparadas segundo procedimento HF-LPME (seção 3.6), e os amostradores com o sistema de extração HF-LPME foram imersos em água de Lagoa extraída de (19°51'17.9"S, 43°58'17.8"W) durante um período total de 12 dias. O volume recuperado foi medido com uma microsseringa cromatográfica (Agilent, Santa Clara, CA, E.U.A).

A tabela 4.3-1 apresenta a matriz do planejamento de misturas: as composições de cada experimento e as respostas obtidas em termos do volume recuperado da fase orgânica no período de imersão de doze dias, além do respectivo percentual recuperado. Observa-se que as fibras recobertas unicamente com a nanocelulose de algodão não diferem significativamente das PPHF comerciais sem pré-tratamento ($t_{obt\ 0,05} (2,235) < t_{crit\ 0,05,4} (2,776)$), muito embora misturas contendo essa variedade tenham alcançado valores superiores de retenção, a exemplo dos pontos (1/2;1/2;0) cuja a recuperação de fase orgânica foi superior a 61% após 12 dias de

experimento. Isso evidencia que maiores respostas são alcançadas com misturas de nanopartículas com diferentes tamanhos, fato que pode ser interpretado como efeito sinérgico (NOVAES et al., 2018).

Tabela 4.3-1 - Matriz experimental do delineamento de misturas {3,2} simplex-centroide. BF – fibra de bambu, CF – fibra de algodão e SF – fibra de sisal.

Experimento	Replicata	Fração em massa			Volume recuperado (µL)	% Recuperado
		BF (%)	CF (%)	SF (%)		
1	1	0	0	0	8,60	21,5
2	1	1	0	0	20,60	51,5
3	1	0	1	0	12,80	32,0
4	1	0	0	1	20,05	50,1
5	1	1/2	1/2	0	22,60	56,5
6	1	1/2	0	1/2	21,40	53,5
7	1	0	1/2	1/2	20,00	50,0
8	1	1/3	1/3	1/3	17,65	44,1
9	2	0	0	0	9,30	23,2
10	2	1	0	0	19,80	49,5
11	2	0	1	0	16,40	41,0
12	2	0	0	1	20,15	50,4
13	2	1/2	1/2	0	21,50	53,8
14	2	1/2	0	1/2	17,00	42,5
15	2	0	1/2	1/2	21,20	53,0
16	2	1/3	1/3	1/3	20,00	50,0
17	3	0	0	0	8,40	21,0
18	3	1	0	0	19,50	48,8
19	3	0	1	0	9,85	24,6
20	3	0	0	1	25,80	64,5
21	3	1/2	1/2	0	30,00	75,0
22	3	1/2	0	1/2	20,65	51,6
23	3	0	1/2	1/2	20,00	50,0
24	3	1/3	1/3	1/3	19,63	49,1

Aplicando os valores da tabela 4.3-1, com as respectivas composições para cada fase, foi calculada a equação de regressão (equação 4.3.1-1) utilizando o modelo quadrático, o que melhor se ajustou ao comportamento do sistema e satisfaz o nível de significância de 0,05 ($R^2 = 0,8979$).

$$\text{Recuperação } (\mu\text{L}) = 20,84 \pm 1,74 \text{ (BF)} + 14,02 \pm 1,74 \text{ (CF)} + 21,66 \pm 1,58 \text{ (SF)} + 24,66 \pm 8,76 \text{ (BF*CF)} \quad (4.3.1-1)$$

Os termos de interação BF*SF e CF*SF não foram significativos e foram suprimidos da eq. 4.3.1-1. A tabela 4.3-2 expõe os resultados obtidos na análise de variância (ANOVA), onde SQ é a soma dos quadrados, gl são os graus de liberdade, QM é o quadrado médio, F é o parâmetro estatístico F e p é o nível de probabilidade.

Tabela 4.3-2 - Análise de variância do modelo quadrático simplex {3,2}.

Parâmetro	SQ	gl	QM	F	p
Modelo	182,40	3	60,801	5,511	0,00788
Erro total	187,56	17	11,033		
Falta de ajuste (LOF)	55,975	3	18,658	1,9852	0,16257
Erro puro (Ep)	131,582	14	9,3987		
Ajustado total	369,95	20	18,4979		

Segundo a ANOVA, o modelo estipulado é significativo, isto é, gera resultados estatisticamente diferenciáveis ($F_{mod\ 0,05} (5,511) > F_{crit\ 0,05,5,15} (3,197)$ e $p_{mod} (0,008) < 0,05$) além de ser homocedástico, como verificado através do teste de Bartlett ($p = 0,05$). Além disso, não apresenta falta de ajuste uma vez que $QM_{LOF}/QM_{Ep} (1,985) < F_{crit0,05,3,14} (3,344)$, indicando que o modelo quadrático é adequado ao estudo desenvolvido ($p_{mod} (0,16) > 0,05$).

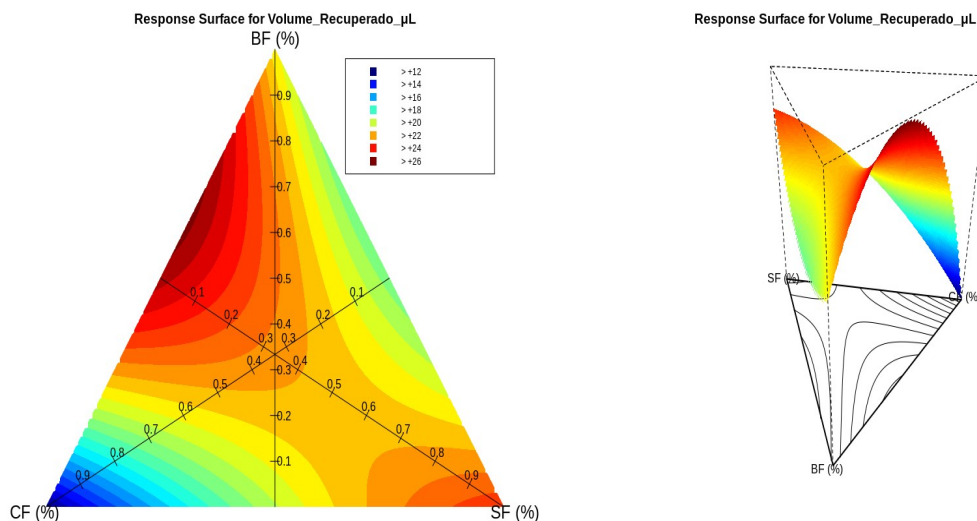


Figura 4.3.1-2 - Superfície de contornos (esquerda) e superfície de resposta (direita) do modelo quadrático simplex {3,2}

Outros modelos de maior ordem (cúbico e cúbico especial) também foram testados e não apresentaram falta de ajuste. Entretanto, se por um lado a extensão do modelo matemático pela adição de termos cúbicos reduza os resíduos oriundos do modelo quadrático, por outro, o aumento da complexidade não compensa o ganho na pequena capacidade preditiva. Nesse rompante, o modelo quadrático foi escolhido dentre todas as possibilidades por sua simplicidade e boa capacidade de predição.

Na superfície de resposta e no gráfico de contornos correspondentes ao modelo quadrático ajustado ao volume recuperado de fase orgânica (fig. 4.3.1-2), há uma região de misturas ternárias entre CF e BF que corresponde à uma recuperação superior a 65% do volume inicial de decanoato de etila. O valor crítico (cela) incluído nessa região corresponde aos pseudocomponentes 0,187, 0,266, 0,547 ou em valores reais, 140,27, 199,74 e 409,98 em massa (mg) de algodão, bambu e sisal respectivamente, que foram tomados como os valores ótimos da mistura das nanopartículas de diferentes fontes na modificação das membranas extrativas.

4.3.2 Estudo univariado do tempo de extração do método HF-LPME e determinação dos coeficientes de partição

O estudo do tempo de extração do método HF-LPME foi conduzido de forma univariada seguindo o procedimento de preparo HF-LPME (seção 3.6). A faixa de captação aditiva (cinética de primeira ordem) se situa entre 5 e 15 min, enquanto que o equilíbrio químico é alcançado entre 20 e 25 min de contato (figura 4.3.2-1). Com efeito, 25 min de exposição foi tomado como o tempo de extração nos experimentos concernentes à avaliação dos parâmetros de performance do método analítico HF-LPME-GC/MS (seção 4.5) e calibração do PSD (seção 4.3.3).

Em posse do tempo de equilíbrio do método de preparo HF-LPME, os coeficientes de partição foram em seguida determinados.

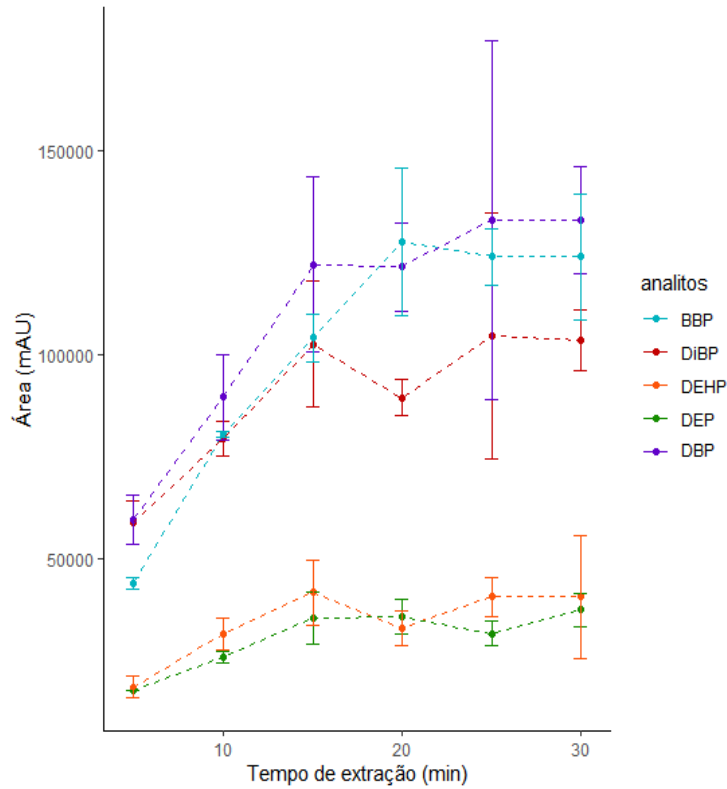


Figura 4.3.2-1 - Perfis das curvas de extração dos 5 ftalatos em decanoato de etila. método de extração e pré-concentração HF-LPME.

Os logaritmos decimais dos coeficientes de partição decanoato de etila/água (K_{da}), membrana/água (K_{ma}) e amostrador/água (K_{sa} , calculado através da equação 2.2.1-2) obtidos experimentalmente estão dispostos na tabela 4.3-3.

Tabela 4.3-3: Logaritmos decimais dos coeficientes de partição decanoato/água ($\log K_{da}$), membrana/água ($\log K_{ma}$), amostrador/água ($\log K_{sa}$), além do número de carbonos das cadeias laterais (NC) dos PAEs.

Analitos	NC	$\log K_{da}$	$\log K_{ma}$	$\log K_{sa}$
DEP	2	2,16	1,45	2,06
DiBP	3(1)	3,30	1,26	3,18
DBP	4	3,81	1,68	3,69
BBP	4 / 7	3,93	1,04	3,80
DEHP	6(2)	4,66	2,56	4,54

O aumento nos valores de K_{da} é diretamente proporcional ao tamanho da cadeia lateral dos ésteres. Esse fato é condizente com os aspectos teóricos de solubilidade, uma vez que o tamanho da cadeia lateral da molécula determina a hidrofobicidade da substância e, portanto,

a sua afinidade com a fase orgânica. Assim, $\log K_{da} DEP < \log K_{da} DiBP < \log K_{da} DBP < \log K_{da} BBP < \log K_{da} DEHP$. O estabelecimento dos valores de K_{da} é particularmente útil para a estimativa da concentração corrigida dos PAEs na água (C_w), através da medida das concentrações dos ftalatos assimilados na fase orgânica obtidas na amostragem passiva na modalidade de equilíbrio.

4.3.3 Calibração do PSD

A calibração do dispositivo de amostragem passiva é a etapa crítica do desenvolvimento de um método confiável de monitoramento ambiental. A calibração de um PSD pode ser executada *in situ* ou em ambiente laboratorial. A calibração *in situ* é apontada como a modalidade preferencial de calibração uma vez que reflete, sob um período delimitado de exposição ao meio de destino, o comportamento do PSD frente aos poluentes de interesse em função das mudanças temporais ambientais que afetam a cinética de transporte de massas (GODLEWSKA; STEPNOWSKI; PASZKIEWICZ, 2021): temperatura, correnteza e turbulência das águas, oxigenação, material orgânico dissolvido, salinidade, pH, influências bióticas como biofilmes, dentre outros.

A calibração *in situ* tem o composto de referência de alta performance (PRC) como principal agente de quantificação. Os PRCs são substâncias adicionadas na fase aceptora, não interferentes na amostragem dos poluentes, atuando similarmente como *padrões internos* (*surrogates*). Durante a exposição, o PRC é paulatinamente eliminado da fase aceptora ao meio externo por difusão. Tanto a captação dos analitos quanto a eliminação do PRC se devem aos mesmos processos de transporte de massas, isto é, as taxas de aquisição (taxas de amostragem, R_s) e as taxas de eliminação, K_e , são matematicamente relacionadas, conforme explicitado na equação 2.2.1-8. De outro modo, as taxas de eliminação podem ser obtidas *in situ* e continuadas em ambiente controlado, resultando nas taxas de amostragem corrigidas às condições ambientais (eq. 4.3.3-1).

$$R_{s(corr)} = \frac{K_{e(situ)}}{K_{e(lab)}} R_{s(lab)} \quad (4.3.3-1)$$

Apesar de sua utilidade, a calibração *in situ* é inviável em muitos casos dado o alto custo dos PRCs (geralmente compostos deuterados, constituídos por ^{13}C ou marcados de outro modo) que além de tudo, necessitam possuir características físico-químicas similares aos analitos (hidrofilicidade, energias de hidratação, afinidade pela fase orgânica), não devem ocorrer naturalmente e nem ter sido introduzidos por ação antrópica (GODLEWSKA; STEPNOWSKI; PASZKIEWICZ, 2021; LIU; WONG; ZENG, 2013). Segundo Godlewska, Stepnowski e Paszkiewicz (2021, p. 506), a melhor solução seria o emprego de PRCs análogos a cada analito estudado (ex. Antraceno-d10 como um potencial PRC ao antraceno e assim por diante).

Uma alternativa menos onerosa é a calibração em ambiente controlado. A calibração em laboratório pode ser executada na modalidade *estática* ou *dinâmica*. A modalidade estática é conduzida em um sistema fechado, fortificado com os analitos no início dos experimentos, onde geralmente são testados compostos persistentes, que não se degradam facilmente ou avaliando um período mais curto de calibração (ex. horas ou poucos dias). A modalidade dinâmica por sua vez é demarcada pelo uso de um sistema aberto, com enriquecimento constante dos analitos. Uma outra diferença marcante da modalidade dinâmica (*flow through*) em relação a modalidade estática está na constante renovação da água em torno do dispositivo de amostragem. Isso geralmente é realizado com auxílio de bombas hidráulicas e tem como intuito mimetizar as condições hidrodinâmicas ambientais. Vrana e colaboradores (2002) e Booij e colaboradores (1998; 2007) comprovaram experimentalmente as vantagens do uso da modalidade dinâmica frente a modalidade estática, e enalteceram que os fatores hidrodinâmicos exercem forte influência sobre o transporte de massas na amostragem passiva, e que salvo poucas exceções, esses fatores não devem ser negligenciados.

Nesse sentido, a vazão da fase doadora nos experimentos de calibração em ambiente controlado deve refletir os aspectos hidrodinâmicos de corrente do corpo de amostragem final. Esse é um desafio analítico quando o objeto de trabalho são as lagoas marginais em superfícies de inundação. Pois, apesar de possuírem regimes hidrodinâmicos endêmicos bem demarcados ao longo do ano (TRINDADE, 2016), em curto prazo, principalmente no período de recessão de chuvas, quando não há conexão com o leito do rio e quando isolado completamente de possíveis canais subterrâneos, as correntes são governadas pela evaporação das águas, gradientes de temperatura em locais mais expostos a radiação solar e,

principalmente, pelos ventos da região (DRAGO, 2007), o que confere aleatoriedade ao sistema. Desse modo, o desenvolvimento de um sistema dinâmico de calibração que reflita estocasticidade em parte ou em todo, com intuito de emular as condições das lagoas marginais se torna mandatário.

O dispositivo de amostragem passiva utilizando um sistema automatizado estocástico (vide Apêndices 2 e 3 para mais detalhes) foi calibrado para 5 ftalatos (figura 4.3.3-3). A faixa cinética de captação dos ftalatos está situada entre 30 min e 24 h, com taxas de amostragem, R_s , de 0,009; 0,021; 0,033; 0,085 e 0,003 mL h⁻¹ para o DEP, DiBP, DBP, BBP e DEHP respectivamente, com coeficientes de determinação, R^2 , que variaram de 0,88 a 0,99. Esses resultados estão de acordo com Valenzuela e colaboradores (2021), que desenvolveram e aplicaram um amostrador passivo baseado na técnica miniaturizada de microextração em fase sólida com nanotubos de carbono para amostragem de agrotóxicos em águas superficiais. No entanto, estão em dissonância com os R_s típicos de compostos hidrofóbicos similares aos PAEs obtidos com amostradores passivos clássicos como o POCIS, Chemcatcher ou SPMD.

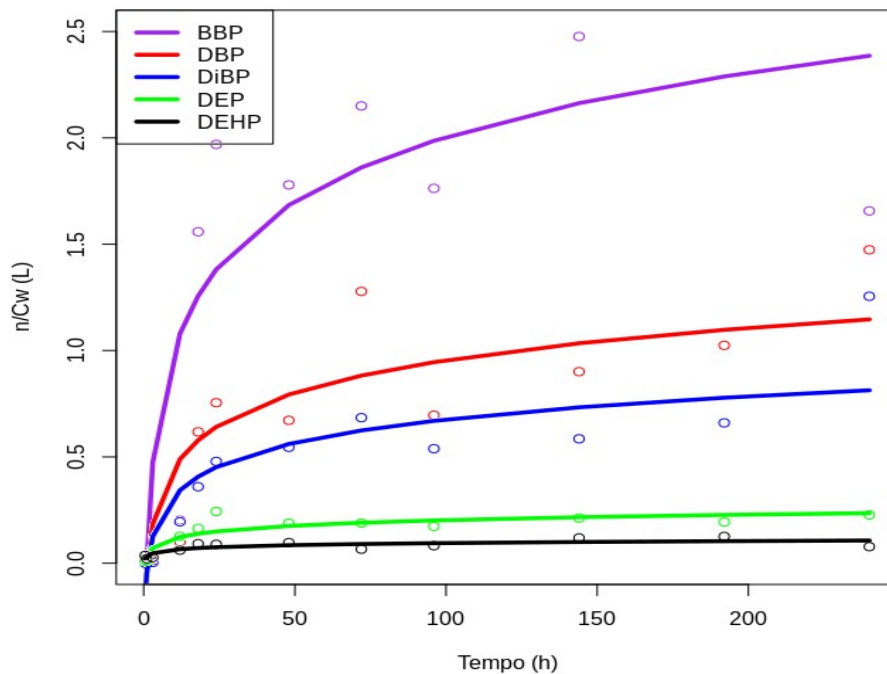


Figura 4.3.3-3: Perfis das curvas de aquisição.

De acordo com a equação 2.2.1-8, os R_s dependem da massa ou volume da fase aceptora. Naturalmente, maiores R_s não implicam em maior performance ou confiabilidade do dispositivo, e sim, em maiores sensibilidades de detecção, dada a maior concentração de substâncias em torno de sua área/volume útil, exigindo instrumentos menos sensíveis para análise dos extratos, mas ao mesmo tempo, requerendo tediosos processos de preparo de amostra. O uso dos MPSDs é propiciado por instrumentos de medida como por exemplo, o GC-IT/MS e o GCxGC/QTOFMS, que são técnicas com grande capacidade de pico e sensibilidade e compatíveis com MPSDs.

Embora não sejam experimentalmente mensuradas, as taxas de intermitência (*lag phases*), isto é, o menor intervalo de tempo no qual há uma mudança estatisticamente significativa na concentração dos poluentes no interior do PSD, deve ser relativamente baixa (< 30 min), destacando a sensibilidade temporal do dispositivo proposto aos ftalatos. A aquisição dos ftalatos pelo PSD é rápida, o que é explicado pelos elevados coeficientes de partição decanoato/água ($\log K_{da}$ entre 2,66 e 4,66), reflexo da alta afinidade dos PAEs pelo solvente orgânico. Nesse rompante, após 24 h, o sistema entra em equilíbrio químico. Há PSDs que são desenhados para o propósito da aquisição rápida de contaminantes, como é o caso de dosímetros e dispositivos vestíveis para monitoramento da saúde ocupacional (CHAN et al., 2021; O'CONNELL; KINCL; ANDERSON, 2014). De modo similar, o dispositivo proposto se mostra útil ao fornecer a concentração dos PAEs na água em um período curto de exposição, auxiliando operações emergenciais como potenciais despejos acidentais de efluentes industriais em águas naturais, água canalizada ou de consumo, portanto como uma ferramenta rápida para avaliação da qualidade da água, e principalmente, uma alternativa viável e econômica à amostragem convencional nos fins do monitoramento ambiental.

4.3.4 Índices lineares de retenção

Todavia, a identificação de substâncias desconhecidas a partir do uso de bibliotecas inespecíficas como a NIST pode levar a falsos positivos devido a similaridade entre os espectros de massa de duas ou mais substâncias distintas. Para que um resultado de busca seja

pleno depende, além da extensão e especificidade da biblioteca, da qualidade dos espectros obtidos. Naturalmente, as técnicas com maior capacidade de separação como a cromatografia gasosa bidimensional tem maior sucesso em obter dados espectrais puros.

É do nosso interesse identificar substâncias desconhecidas em amostras ambientais que naturalmente são complexas (seção 4.6.1), e para tanto, é conveniente não depender tão somente do uso de padrões. Um bom critério de comparação é o uso conjunto dos índices de correspondência com os índices lineares de retenção, uma vez que esses dependem unicamente da natureza específica da substância e da natureza da fase estacionária empregada nos experimentos.

O primeiro sistema baseado em índices de retenção foi desenvolvido por Kováts (1958), onde se monitorava os tempos de retenção de uma série homóloga de alcanos em condições isotérmicas, de tal modo que $RI = 100 \times n$, onde n é o número total de carbonos da substância de referência. O sistema de Kováts foi ampliado por Van den Dool e Kratz (1963), estudando condições programadas de temperatura. Anos mais tarde a união internacional de química pura e aplicada (IUPAC) formalizou o índice de Van den Dool e Kratz, denominando-o de *índice linear de retenção* (IUPAC, 2008):

$$I^T = 100 \left[\frac{t_{Ri}^T - t_{RZ}^T}{t_{R(Z+1)}^T - t_{RZ}^T} + Z \right] \quad (4.3.4.1-1)$$

Onde t_R^T se refere aos tempos de retenção, a constante Z indica o número de carbonos do alcano que elui antes do analito e os índices i , Z e $Z+1$ correspondem ao analito, ao alcano que elui anteriormente e o alcano que elui após a saída do analito respectivamente. Os ILRs foram determinados experimentalmente ao injetar uma solução-padrão com alcanos (C8-C20) nas mesmas condições de análise (figura 4.3.4-3).

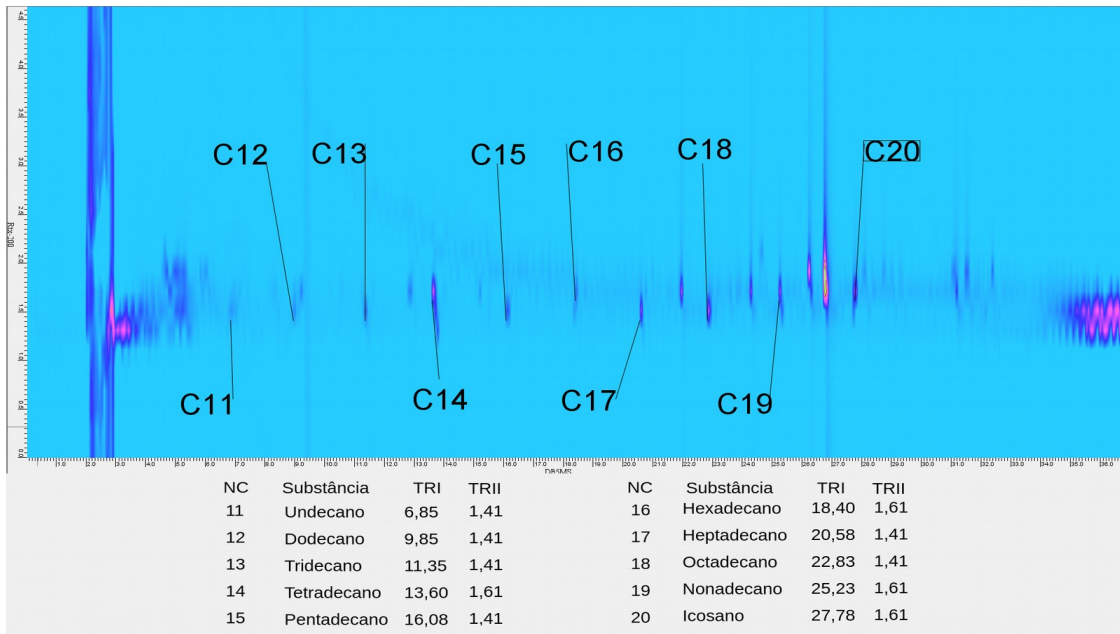


Figura 4.3.4-3 - Diagrama de cores de uma série homóloga de alcanos. NC: número de carbonos, TRI: tempo de retenção na primeira coluna, TRII: tempo de retenção na segunda coluna.

Octano (C8), nonano (C9) e decano (C10) não puderam ser recuperados, já que no caso do primeiro, a temperatura de eluição é menor que a temperatura inicial da rampa de aquecimento. Já os sinais dos outros dois foram suprimidos pela eluição de impurezas. O ILR de substâncias desconhecidas que eluem antes do C11 e após o C20 foi determinado pela extensão de um modelo linear ($R^2 > 0,9999$), os demais índices de retenção dentro da faixa de trabalho, concernentes as substâncias identificadas na varredura dos extratos recuperados dos dispositivos foram determinados conforme a equação 4.3.4.1-1.

4.4 CINÉTICA DE DEGRADAÇÃO DOS FTALATOS

Estudos sobre a biodegradabilidade dos ftalatos e seus isômeros, tereftalatos, por microrganismos encontrados naturalmente no solo, em corpos hídricos e no ambiente urbano foram conduzidos primeiramente por pesquisadores nas décadas de 50 e 60 e se tornaram frequentes nos anos 70 e por conseguinte, nos anos 80. Algumas pesquisas desses períodos se destacaram por relevância: Ribbons e Evans (1960) isolaram uma espécie de *pseudomonas* sp.

Capaz de oxidar o ácido ftálico e ftalatos a ácido protocatecuico via quebra do anel 3,4-dioxienativa em fase logarítmica de crescimento, levando a metabolização dos compostos aromáticos a 3-oxoadipato como produto final. Engelhardt e colegas (1975) Descobriram 3 bactérias do gênero *Bravibacteria* capazes de metabolizar o dibutil ftalato a monobutil ftalato (MBP) e ademais no ano de 1978, isolaram uma *Anthrobacter* sp. (DSM 20389) que se desenvolvia bem no meio com MBP como fonte principal de carbono, mas não em DBP. Lewis e Holm (1981) investigaram a capacidade de colônias *Aufwuchs* de metabolizar dietil ftalato. Os autores constataram que a maior parte das bactérias isoladas do *Aufwuchs* são capazes de metabolizar o DEP em uma cinética de degradação de primeira ordem.

Atualmente, são conhecidas mais de 120 espécies de microrganismos (bactérias, bacilos, algas, fungos, cianobactérias, dentre muitos outros) capazes de metabolizar o ácido ftálico e seus derivados, como também, diversos mecanismos de oxidação, em diferentes condições (ambiente aeróbico, anaeróbico, mesofílico, extremos – altas pressões, temperaturas, pH e salinidade elevada, culturas isoladas ou comunidades de microrganismos) foram elucidados ao longo dos anos (LIANG et al., 2008).

Conhecer o tempo e a extensão de degradação dos ftalatos pode ajudar a compreender o comportamento dessas substâncias no meio e auxiliar no entendimento dos processos de captação desses poluentes. O comportamento de degradação de quatro ftalatos – DEP, DBP, DiBP e DEHP (BBP foi incluído nesse trabalho após esse experimento) – foi monitorado ao longo de 19 dias (com pontos de avaliação entre 2 e 4 dias). As amostras foram coletadas por amostragem passiva com sistema HF-LPME, usando água de rio enriquecida.

Conforme a figura 4.4-1, observa-se que a degradação dos ftalatos é mais acentuada nos primeiros dias de exposição, seguindo de forma mais suave nos dias seguintes e aumentando sensivelmente próximo ao dia 19. Quinze dias após o início dos experimentos, não restaram vestígios do DEP no meio. Durante a exposição, há intermitência nos níveis de DEHP, que pode ser interpretado como ciclos de sorção e dessorção, uma vez que o DEHP e outros ftalatos de cadeia alquílica longa possuem maiores afinidades com as vidrarias quando comparados aos de cadeia curta (BJÖRKLUND; LI, 2015).

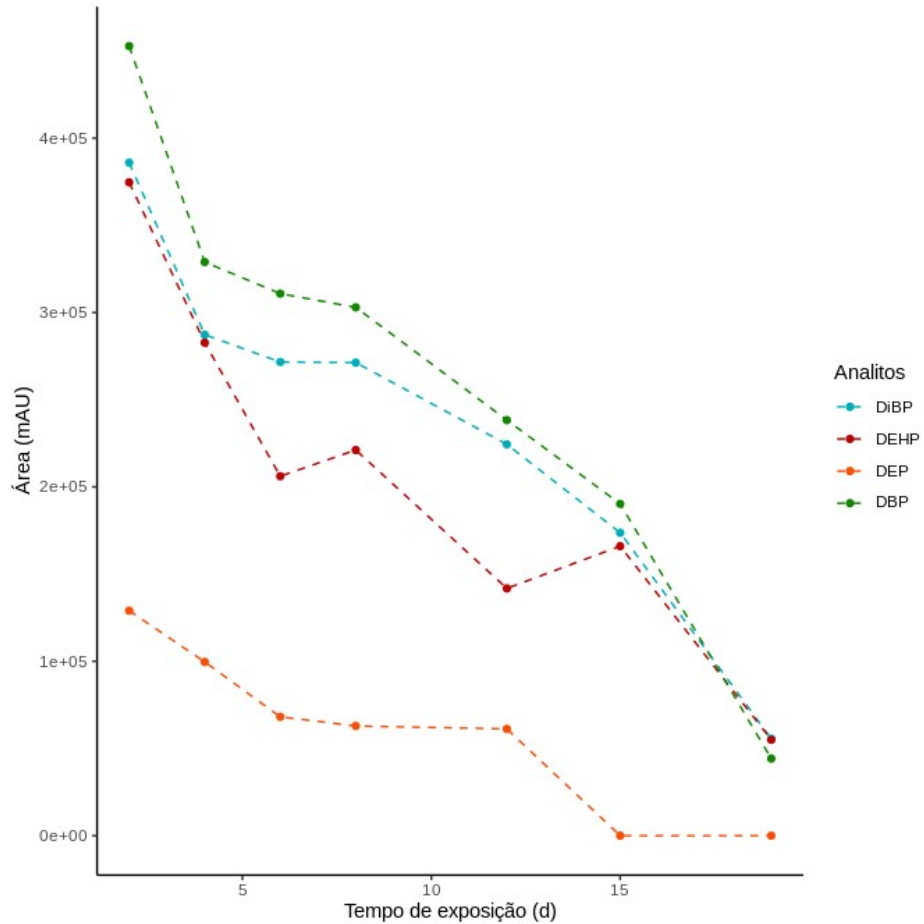


Figura 4.4-1 - Perfis das curvas de Degradação de 4 ftalatos no período de 19 dias.

A cinética de degradação dos ftalatos parece seguir um decaimento de primeira ordem, da forma $K_1(t) = -K_b \times t$, como descrito por trabalhos anteriores (FANG et al., 2010; PETERSON; STAPLES, 2003; ROSLEV et al., 2007). Com K_b de -0,16; -0,34; -1,87 e -0,93 $\mu\text{g d}^{-1}$ para DiBP, DBP, DEHP e DEP respectivamente, com coeficientes de determinação, R^2 , entre 0,8878 e 0,9504. Esses valores de qualidade de ajuste estão em consonância com os achados de Chi e Gao (2015) que avaliaram a biodegradação de DBP e DEHP por microrganismos em águas superficiais.

4.5 PERFORMANCE ANALÍTICA

Os principais parâmetros de desempenho analítico dos métodos propostos foram avaliados de acordo com o Guia Eurachem (EURACHEM, 2014, p. 19)³.

Em geral, a avaliação da seletividade é o passo inicial na etapa de validação de um método analítico, uma vez que se a seletividade por ventura não for assegurada, outros parâmetros de interesse podem ser comprometidos (RIBANI et al., 2004, p. 773). A seletividade dos métodos de separação GC e GCxGC foram acessadas pela inspeção visual dos cromatogramas e diagramas de cores (curvas de nível) e das perspectivas tridimensionais (figuras 4.5.1-1 , 4.5.1-2 e 4.5.1-3 A,B). Outros parâmetros de qualidade cromatográfica dos métodos GC/MS e GCxGC-QTOFMS estão descritos nas tabelas 4.5.1-1 e 4.5.1-2.

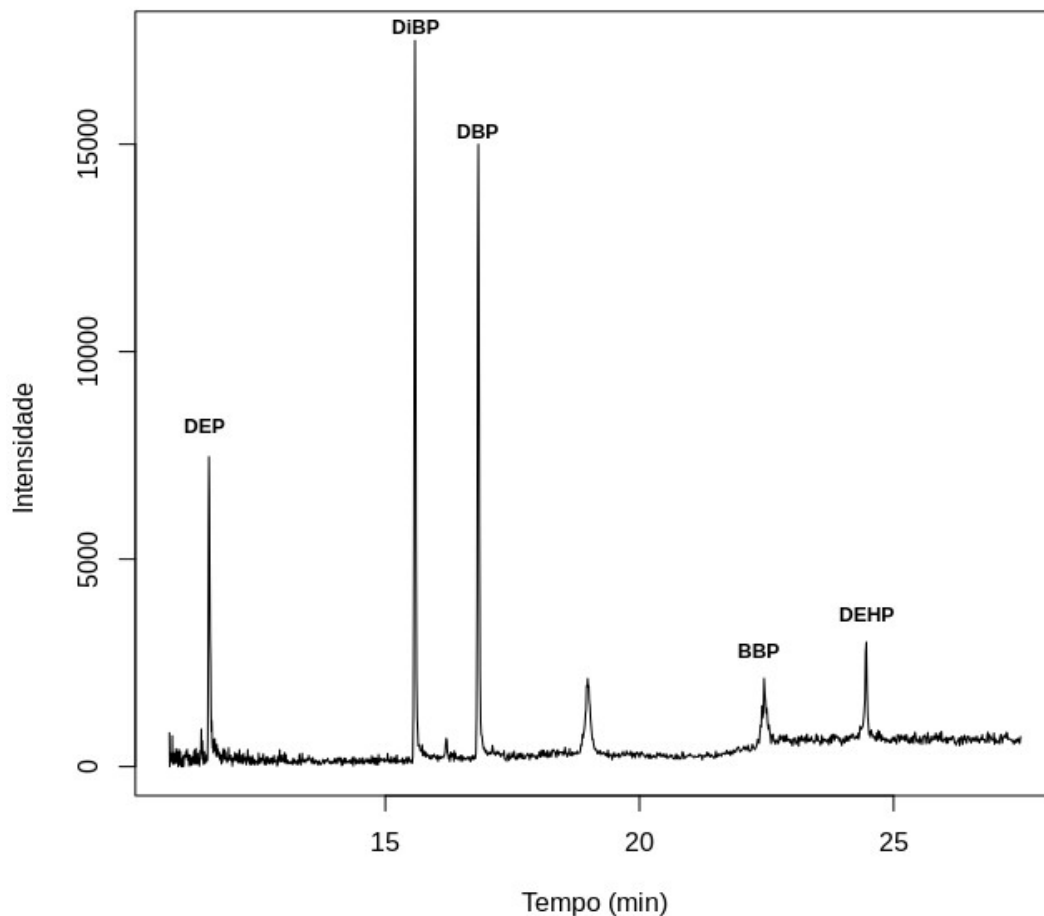


Figura 4.5.1-1 - Cromatograma do íon extraído 149 m/z (GC).

Tabela 4.5-1 - Tempos de retenção (TR), larguras da base (W_b), relações sinal/ruído (S/R) e resoluções (R_s), números de pratos teóricos (N) e alturas de prato (H) em 1DGC.

Analito	TR (min)	W_b	R_s	N	H
DEP	11,44	0,16	24,24	8,2E+4	3,6E-4
DiBP	15,56	0,18	7,40	1,2E+5	2,5E-4
DBP	16,82	0,16	7,40	1,7E+5	1,7E-4
BBP	22,47	0,18	33,24	2,5E+5	1,2E-4
DEHP	24,44	0,13	12,70	5,6E+5	5,3E-4

Figura 4.5.1-2 - Diagrama de cores (GCxGC).

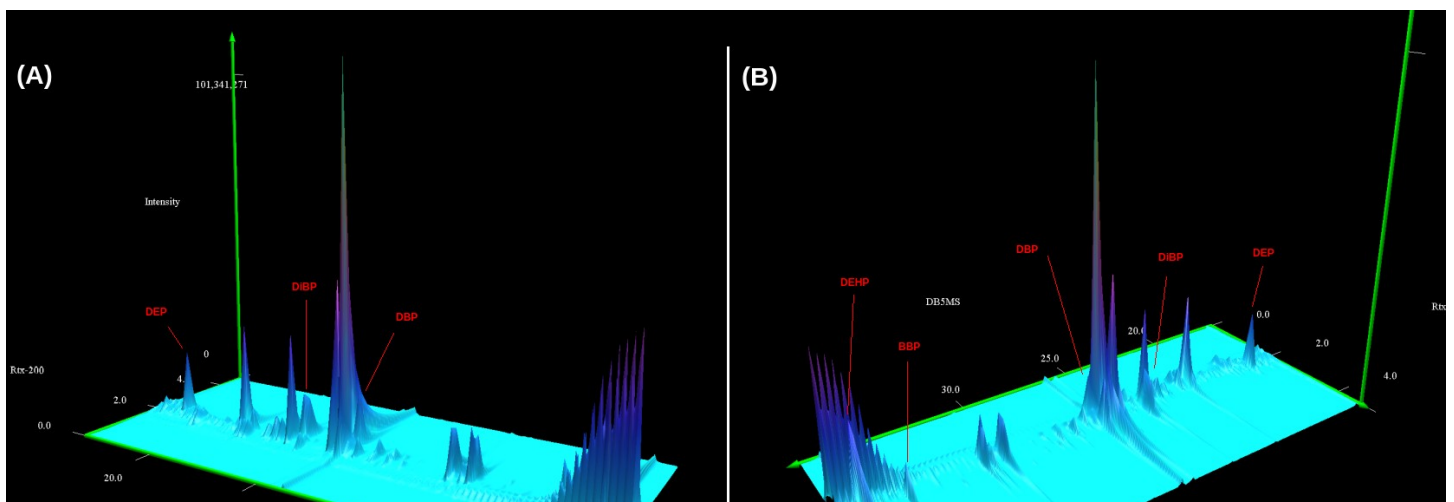
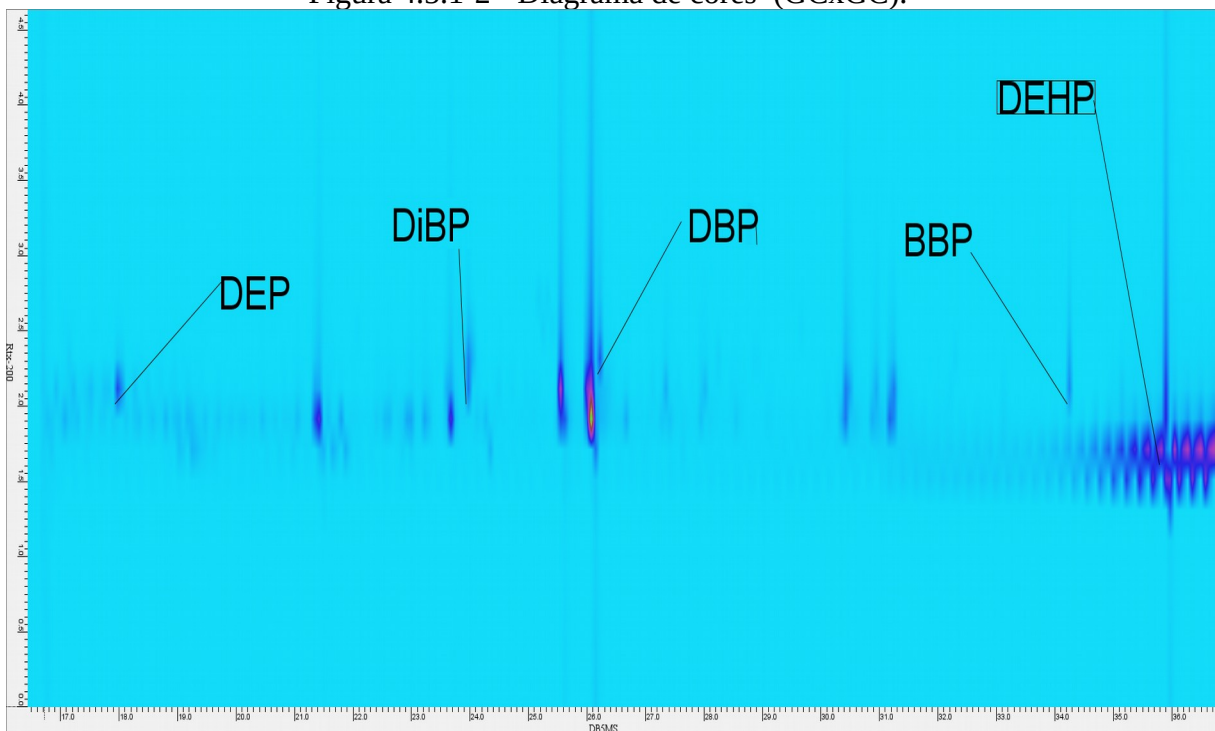


Figura 4.5.1-3 - Perspectiva tridimensional em GCxGC. (A) visão lateral (latitude 8,6; longitude 327,9; distância 4,1), (B) visão traseira (latitude 21,4; longitude 215,1; distância 4,1).

Tabela 4.5-2 - Tempos de retenção (TR), larguras da base (Wb), relações sinal/ruído (S/R), resoluções (Rs), números de pratos teóricos da primeira dimensão (N1) e alturas de prato da primeira dimensão (H1) em 2DGC.

Analitos	TR ₁ (min)	TR ₂ (s)	W _{b1} (min)	W _{b2} (s)	Rs ₁	Rs ₂	N ₁	H ₁
DEP	17,94	2,01	0,23	1,59	1,93	1,00	9,7E+4	3,1E-4
DiBP	23,94	2,01	0,37	1,39	1,58	0,68	6,7E+4	4,5E-4
DBP	26,19	2,22	0,15	0,99	1,48	1,37	4,9E+5	6,1E-5
BBP	34,21	2,01	0,15	1,79	0,49	1,38	8,3E+5	3,6E-5
DEHP	35,79	1,61	0,60	3,79	1,75	0,81	5,7E+4	5,3E-4

Separação com boas resoluções foram obtidas em ambas as técnicas, induzido pelo *clean up* produzido pela extração em decanoato de etila (BRESIN et al., 2015). Os picos se distribuíram de forma semelhante em ambas as técnicas, dada a natureza das colunas empregadas na primeira dimensão. Com GCxGC foi possível separar os sinais puros do dibutil ftalato e do bis(2-etilexil) ftalato do sangramento da coluna, o principal responsável pela elevação da linha de base nos minutos finais de corrida em 1DGC.

A tabela 4.5-3 mostra os resultados de diferentes parâmetros obtidos pelo método HF-LPME-GC-IT/MS.

Tabela 4.5-3 - Parâmetros de qualidade dos modelos de regressão e limites de detecção (LD) e quantificação (LQ).

Analito	Equação	Peso	LD (µg L ⁻¹)	LQ (µg L ⁻¹)	R ²	IC (a ₁)	IC (a ₀)	Erro analítico
DEP	$A_{(mAU)} = 777,53 C$	N/A	0,69	2,33	0,9948	67,96	N/A	0,74
DiBP	$A_{(mAU)} = 1641,3 C + 25272,0$	$1/s_{yi}^2$	0,68	2,29	0,9975	242,9	6622,2	6,7E-4
DBP	$A_{(mAU)} = 1945,4 C + 30316,2$	N/A	0,55	1,85	0,9981	200,9	5456,1	2,65
BBP	$A_{(mAU)} = 1693,3 C + 21288,0$	N/A	0,33	1,10	0,9971	180,3	5184,6	1,72
DEHP	$A_{(mAU)} = 400,54 C$	N/A	1,27	4,25	0,9964	152,30	N/A	2,10

Como um método paramétrico de regressão, o método dos mínimos quadrados ordinários requer que certos pressupostos sejam verdadeiros para que as informações obtidas possuam alguma validade estatística (GARSON, 2012; PEÑA; SLATE, 2006). O pressuposto da normalidade foi verificada para cada nível de cada curva de calibração pelo teste de Shapiro-Wilk e se mostrou verdadeiro para cada subconjunto ($W_{exp} > W_{crit0,95;5}$ (0,762), $p >$

0,05). O pressuposto da homogeneidade das variâncias dos resíduos (homocedasticidade) foi verificada visualmente e pelo teste de Cochran. A curva referente ao composto DiBP se mostrou heterocedástica ($C_{exp} < C_{crit0,95,4,5}$ (0,5441), $p < 0,05$) portanto, um modelo linear ponderado foi efetuado. O peso utilizado na regressão ponderada foi o inverso da variância das respostas ($1/s_y^2$). Os modelos lineares para o DEP e DEHP foram ainda simplificados à forma $A = a_1'C$, já que o intervalo de confiança do intercepto pelo método dos mínimos quadrados ordinários (ICa_0) inclui zero em sua distribuição. Observações atípicas (outliers) não foram observadas em nenhum nível das curvas pela análise dos quartis pelo método visual *Box & Whisker* a um nível de significância, α , de 5%.

Mesmo nos trabalhos mais recentes, os coeficientes de correlação, R e determinação, R^2 , são frequentemente usados para constatação da linearidade de um modelo linear (LAI et al., 2020, p. 404; LI; WANG; CHEN, 2019, p. 6; MASADA et al., 2019). Mas essa é uma prática incorreta uma vez que as concentrações são pré-estabelecidas e fixadas durante a regressão. Portanto, a variável $C_{\mu g/L}$ não pode assumir valores verdadeiramente contínuos (REICHENBÄCHER; EINAX, 2011, p. 132). Em vez disso, como uma medida de ajuste dos modelos de regressão, observa-se que $R^2 > 0,994$ para todos os modelos, significando que mais de 99,4% da variância concernente à resposta A_{mAU} pode ser categoricamente explicada pelos modelos.

A falta de ajuste dos modelos foi avaliada por análise de variância e nenhum modelo apresentou falta de ajuste significativa ($MS_{LOF}/MS_{PE} < F_{crit}$, (2,77), $p > 0,05$). Também, a inclusão de um termo a_2 proveniente de uma regressão polinomial não se mostrou significativo segundo o teste F de Mandel. Os limites de detecção (LD) e de quantificação (LQ) foram estimados pelo desvio-padrão do ruído de fundo de dez brancos injetados sob as mesmas condições de trabalho (EURACHEM, 2014) e os LQs calculados foram tomados como os limites inferiores das curvas de calibração descritas na tabela 4.5.3.

Já os ensaios de recuperação, repetibilidade e de precisão intermediária foram levados a cabo na concentração intermediária de $38,75 \mu g L^{-1}$. Para cada ensaio, sete extrações foram realizadas e analisadas em triplicata como preconizado pela EURACHEM (2014), com o intuito de obter graus de liberdade balanceados para o cálculo das medidas de dispersão e de tendência central, totalizando 21 observações independentes. Para estimativa da precisão intermediária, as condições foram estendidas para dois dias de trabalho e a variabilidade

conjunta foi avaliada pela métrica de dispersão do desvio padrão relativo à média (DPR). Já a recuperação foi estimada pela análise de amostras de água de lagoa fortificadas com os analitos. Os resultados desses ensaios são apresentados na tabela 4.5-4.

Tabela 4.5-4 - Resultados dos ensaios de recuperação, repetibilidade e precisão intermediária

Analito	Recuperação (%)	Intraensaio 1	Intraensaio 2	Interensaio
		(DPR %)	(DPR %)	(DPR %)
DEP	91,25	8,00	11,1	9,54
DiBP	96,38	7,42	18,9	14,0
DBP	90,97	6,71	16,0	12,4
BBP	103,1	3,98	11,6	8,49
DEHP	95,60	12,0	8,82	11,2

Muito embora o guia EURACHEM não estabeleça limites de qualidade para precisão e recuperação, a ANVISA (2003) declara que valores inferiores a 20 % em DPR para precisão e recuperações entre 80 e 120 % são adequados para análise quantitativa.

4.6 APLICAÇÃO

Os resultados da aplicação do dispositivo desenvolvido nas doze lagoas marginais do rio São Francisco, na modalidade passiva de equilíbrio em um período de exposição de oito dias (visando o desenvolvimento de outros trabalhos com mesma instrumentação) são resumidos na tabela 4.6-1 e alternativamente ilustrados na figura 4.6.1.

Tabela 4.6-1: Faixas de concentração dos PAEs nas 12 lagoas marginais do rio São Francisco. Após 8 dias de exposição. Onde C1 e C2 correspondem às campanhas de amostragem 1 e 2 respectivamente. Total de dispositivos ancorados na região de amostragem: 108.

Ponto de amostragem em	Faixas de concentração (ng L ⁻¹)									
	DEP		DiBP		DBP		BBP		DEHP	
	C1	C2	C1	C2	C1	C2	C1	C2	C1	C2
L1	4,08 – 5,09	ND	ND	ND	ND	ND	0,577 – 0,902	ND	0,353 – 0,533	0,072 – 0,500

L2	0,697 – 5,67	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0,222 – 0,431	0,099 – 0,614
L3	1,83 – 13,67	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0,172 – 0,543	0,346 – 1,09
L4	1,71 – 6,91	ND	ND	ND	0,014 – 0,081	ND	ND	ND	0,116 – 2,12	0,243±0,0 9
L5	ND	ND	0,100 – 4,43	ND	0,227 – 1,21	ND	ND	ND	0,005 – 0,359	0,906 – 2,24
L6	ND	ND	1,20 – 1,87	ND	0,149 – 0,387	ND	ND	ND	0,012 – 0,151	0,583 – 1,57
L7	ND	NR	ND	NR	ND	NR	ND	NR	0,002 – 0,837	NR
L8	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0,028 – 0,163	0,402 – 1,06
L9	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0,017 – 0,840	0,345 – 0,675
L10	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0,007 – 0,188	0,016 – 0,616
L11	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0,218 – 5,67	ND	0,114 – 0,611	0,441 – 0,495
L12	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0,018 – 0,287	0,118 – 0,374
N _{carregados}	14	0	12	0	10	0	10	0	99	36

Legenda: ND – Não detectado ou abaixo do limite de detecção (LD).

NR – Não foram recuperados dispositivos nesse ponto.

N_{carregados} – Quantidade de dispositivos carregados com o poluente.

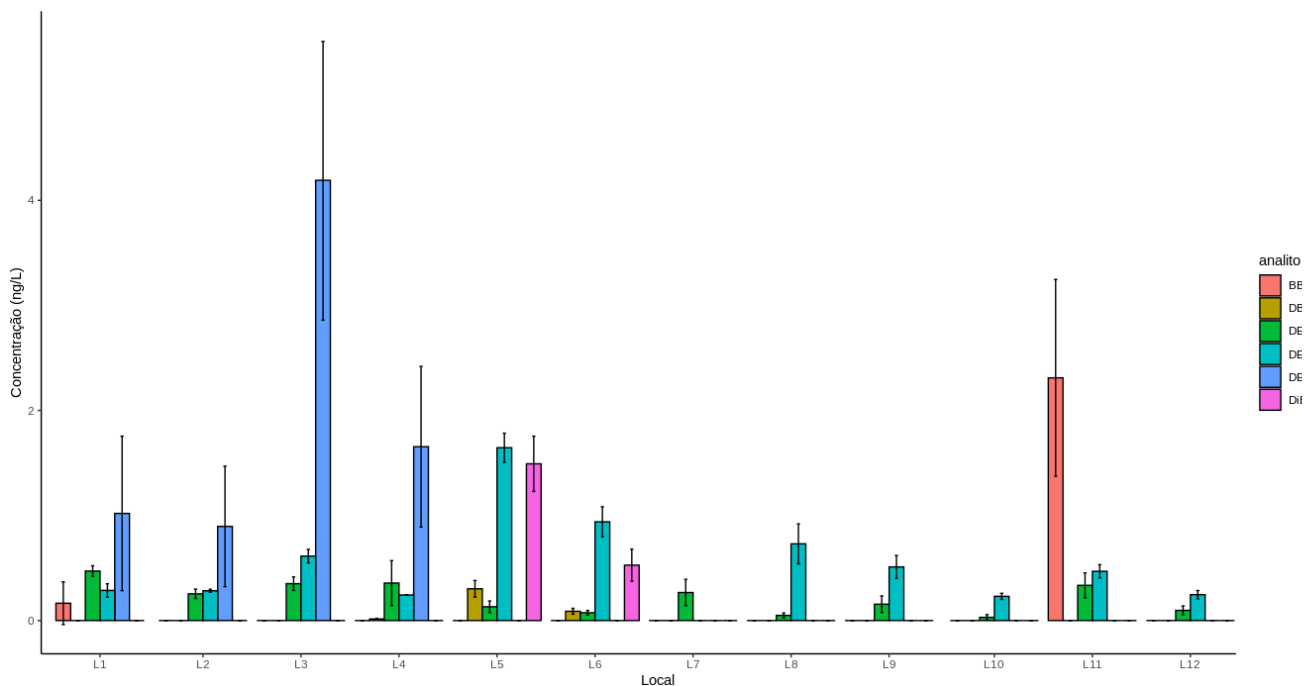


Figura 4.6.1: Concentrações (ng L⁻¹) dos PAES nas 12 lagoas marginais do rio São Francisco.

A combinação das técnicas MPSD-GC-IT/MS se mostrou eficiente para determinar concentrações dos PAEs em nível ultra-traço (*partes por trilhão*, ng L^{-1} e *partes por quadrilhão*, pg L^{-1}) em águas naturais superficiais. Os resultados obtidos e descritos na tabela 4.6-1, estão de acordo com outros achados. Chepchirchir, Paschke e Schüürmann (2017) estimaram médias ponderadas diárias que variaram entre 2,03 – 2,22 e 1,24 – 3,30 $\text{ng L}^{-1}\text{d}^{-1}$ para o benzil butil ftalato e o bis-2-etilexil ftalato respectivamente, enquanto que o DBP não foi detectado quando empregaram amostragem passiva na modalidade cinética com borracha de silicone em rios rurais do Quênia. Comparativamente no mesmo estudo, os autores realizaram amostragem em rios urbanos, obtendo valores mais elevados de concentração: 4,35 – 140; 2,8 – 7,69 e 8,01 – 21,1 $\text{ng L}^{-1}\text{d}^{-1}$ para o DBP, BBP e DEHP respectivamente.

Conforme há aproximação com grandes centros urbanos, as concentrações dos ftalatos nas águas residuais e de drenagem podem atingir valores potencialmente prejudiciais a saúde humana, muito se devendo aos efluentes de esgoto doméstico. Como exposto por Tan e colaboradores (2007), as concentrações de PAEs em estações de tratamento de esgoto podem chegar a 1080 – 8080 e 312 – 2240 ng L^{-1} para o DEP e o DEHP respectivamente. Mesmo após o tratamento da água com processos oxidativos avançados (POAs), que, segundo os autores, possuem capacidade de remoção de 82-84% de ftalatos em água, as concentrações dos PAEs após 1 km de distância das plantas de tratamento permanecem elevadas: 36,9; 102; 60,8 e 595 ng L^{-1} de DEP, DBP, BBP e DEHP respectivamente. Distante dos grandes centros urbanos, as lagoas marginais do rio São Francisco mantém aparente boa saúde em relação aos PAEs e seus potenciais efeitos deletérios ao meio ambiente e às populações.

Uma tendência semelhante foi observada neste estudo. Os níveis dos PAEs nas águas das lagoas marginais, especialmente o DEP, aumenta à jusante do deságue do Rio Urucuia, um dos principais afluentes na margem esquerda, no leito principal do Rio São Francisco na confluência situada no município de São Romão, atingindo o ápice ($\sim 4 \text{ ng L}^{-1}$) próximo a centros urbanos como a cidade de Remanso e Januária, enquanto que as concentrações dos PAEs se mantém constantes ou indetectáveis à jusante do município de Matias Cardoso, portanto em regiões predominantemente rurais.

Embora se apresente na maior parte dos dispositivos de captação (>92%), o bis-2-etilexil ftalato está presente no ambiente em níveis muito abaixo dos limites permitidos descritos em deliberações normativas, como a resolução 420 do CONAMA (com níveis que variam entre ~ 4 a 4000 vezes menores que os limites documentados). No entanto, o fato de

ser captado em dispositivos geograficamente distantes (ao longo de aproximadamente 330 km ao longo do rio), reforça a característica marcante de *poluente onipresente*, conforme retratado na literatura (ITO; KAMIJIMA; NAKAJIMA, 2019; LIANG et al., 2008; LYCHE et al., 2009).

Os resultados da segunda campanha de coleta foram prejudicadas pelo vandalismo, em que apenas um em cada três amostradores pôde ser devidamente recuperado e seu conteúdo posteriormente analisado. Portanto, as análises estatísticas comparativas do ponto de vista temporal não puderam ser realizadas.

4.6.1 Varredura dos extratos por GCxGC

Uma análise qualitativa dos extratos recuperados dos PSDs foi conduzida por um método otimizado (vide Apêndice 1) de cromatografia gasosa bidimensional abrangente, GCxGC, que caracteristicamente possui elevada capacidade de pico bem como alta resolução e, nesse sentido, permitiu um acesso mais amplo da composição das águas (vide Apêndices 4 e 5). Três parâmetros de qualidade foram avaliados concomitantemente para tentativa de identificação dos compostos: os fatores de correspondência, *SI* através da biblioteca NIST (valores > 70 % - 700/1000), os índices de retenção, (com dispersão máxima de até 10 unidades em relação ao teórico), além das massas exatas dos íons produtos, com desvios de massa entre 0,1 – 1,0 %.

Os extratos das doze lagoas também foram derivatizados (conforme descrito na seção 3.6.1) totalizando 150 substâncias identificadas, além de outras 59 substâncias desconhecidas.

Uma diversidade de biomoléculas foram identificadas: ácidos carboxílicos como o ácido láctico; ácidos carboxílicos graxos como o ácido decanoico, (E)-9-tetradecanoico, palmitelaidico e cis-vacênico; flavonoides como a tricina e a kaempferitrina; terpenos como neofitadieno; prostaglandinas e prostanoides; hormônios como o esteroide 26-Nor-5-colesteno-3 β -ol-25-ona; lactamas como o ácido piroglutâmico, dentre outras.

Agrotóxicos também foram identificados, como o herbicida benfluralina e o tecloftalam, um fungicida e bactericida aplicado sobretudo em culturas de arroz (PARSONS;

MINEAU; RENFREW, 2010), abundantes ao longo do São Francisco, em especial nas regiões de inundação próximas às lagoas marginais (CONAB, 2015). A quantidade de agrotóxicos obtidos nesse *screening* é mais modesta e otimista quando comparado com outros trabalhos que desenvolveram métodos específicos para a identificação e quantificação de agrotóxicos em águas superficiais dessa mesma região. Valenzuela e colaboradores (2021) através da técnica de amostragem passiva combinada com cromatografia gasosa desvelaram médias ponderadas diárias alarmantes de agrotóxicos organoclorados como o α -HCH, 4,4-DDE e o 4,4-DD, que são substâncias banidas mas aparentemente rotineiras nos ciclos de trabalho das lavouras da região. Além de organofosforados e triazinas, cujas concentrações na água ultrapassaram os limites máximos permitidos por lei.

Fármacos antidepressivos como o milnaciprano, reguladores de pressão como iloprostá e a espirinolactona, sedativos hipnóticos para o tratamento de distúrbios do sono como niaprazina, anti-inflamatórios como o sulindaco; além de metabólitos de substâncias ativas como glucuronido de lorazepam, N-oxiclozapina e hidróxicerivastatina foram encontradas sobretudo nas lagoas 6, 7 e 8, próximas ao centro urbano do município de Matias Cardoso/MG. A ocorrência de fármacos nessa região revela a ausência ou a ineficiência do tratamento do esgoto doméstico. Muitos estudos apontam para a presença de fármacos em diversos cursos d'água como nas águas superficiais de mananciais de abastecimento e na água tratada, como exemplo, na represa de Billings (SP), os principais medicamentos determinados são a cafeína e anti-inflamatórios não-esteroidais como ibuprofeno e diclofenaco (ALMEIDA; WEBER, 2006) presente também em rios do Pernambuco (BARBOSA VERAS et al., 2017) e naproxeno em águas do Rio Grande do Sul (AMÉRICO-PINHEIRO et al., 2017). Borrelly e colegas (2012) alertam para o risco a saúde e o impacto ambiental provocado pela presença de medicamentos em águas naturais e em estações de tratamento de esgoto, através de ensaios ecotoxicológicos em modelos animais, com ênfase nos efeitos negativos da fluoxetina, um outro antidepressivo frequentemente encontrado em águas brasileiras. Além dos fármacos, uma droga de abuso anfetamínica, a 4'-fluorometcatinona foi encontrada nas lagoas 3 e 4.

Ftalatos com cadeias laterais díspares dos produtos de origem comercial foram detectados. Como exemplo, pode-se citar as substâncias 6-etil-3-octil isobutil ftalato e dodecil pentil ftalato (L8), 6-etil-oct-3-il 2-etilhexil ftalato (L12). Segundo Okamoto e colaboradores (2011), a presença desses compostos é justificada pela transesterificação, além da deesterificação (LEE et al., 2007) dos produtos de degradação dos ftalatos por

microrganismos como bactérias e fungos com o propósito de produzir substâncias de fácil excreção. Sholz (2003) aponta que os produtos de degradação como os monoésteres, a exemplo do monobutil ftalato (MBP, encontrado em abundância nesse estudo), possuem toxicidade mais baixa, mais ainda muito considerável quando comparado com o diéster de origem. Portanto a necessidade vital de biossíntese de um derivado mais eliminável e menos prejudicial com substratos hidroxílicos presentes no meio intra ou extracelular.

Além dos PAEs, o bisfenol A (BPA), um plastificante da classe dos alquil-fenóis foi identificado em três lagoas (L1, L9 e L12). Diversos estudos apontam para a problemática do BPA no meio ambiente. Kang, Aasi e Katayama (2007) expuseram a atuação e destino desse poluente emergente no meio ambiente. O BPA é utilizado na produção de resinas, poliacrilatos, poliésteres e policarbonatos. As rotas migratórias do produto final ao ambiente é similar a dos ftalatos, assim como a sua atuação como desregulador endócrino estrogênico. Evidências contundentes sobre o impacto do BPA sobre a saúde humana fez com que países da União Europeia e Brasil banissem o uso do BPA na produção de produtos poliméricos destinados a crianças e outros instituíssem limites baixos de permissibilidade no meio ambiente.

5 CONCLUSÃO

Foi apresentada uma nova metodologia para a modificação de membranas microporosas com nanofibras de celulose, para elaboração de amostradores passivos miniaturizados baseados na técnica HF-LPME. As mudanças configuracionais no dispositivo, bem como nas propriedades físico-químicas das membranas extrativas, propiciaram o aperfeiçoamento de um dispositivo miniaturizado baseado na técnica HF-LPME desenvolvido antepostamente. Foi realizada a calibração dos novos dispositivos, assim como sua posterior aplicação em águas superficiais naturais. A análise por difração de raios-X dos substratos de celulose indicou que o alomorfo principal após a regeneração química das fibras é a celulose II. As fibras apresentaram material amorfo em quantidades apreciáveis, com índices de cristalinidade entre 57,86 e 66,95%, típicas do procedimento rigoroso de degradação que foi adotado. As nanopartículas de celulose possuíam tamanhos intermediários, variando de 29,8 a 48,6 nm. Com a espectroscopia no infravermelho foi possível verificar a adição de grupos polares na superfície da membrana de polipropileno após o tratamento oxidativo.

A formação de uma ligação éster entre o suporte microporoso e a cadeias glicosídeas após a regeneração química também foi observada. Esse fato foi endossado pela análise térmica diferencial que indicou que a temperatura de degradação do copolímero formado entre o polipropileno funcionalizado e a nanocelulose foi superior à do PP, melhorando suas propriedades térmicas. Um delineamento de misturas foi apresentado e foi possível estabelecer a composição ótima de nanopartículas de diferentes fontes de celulose usadas na modificação das membranas, havendo efeito sinérgico entre fibras de diferentes tamanhos e procedências. A modificação propiciou recuperações de até 75% da fase orgânica no interior da fibra oca após um período de 12 dias de imersão em água de lagoa, resultados superiores quando comparados com as fibras ocas comerciais.

Um método de extração, pré-concentração, separação e quantificação HF-LPME-GC-IT/MS foi validado para estudar a calibração dos dispositivos bem como para a posterior avaliação dos dados ambientais. O método apresentou boa seletividade, assim como bons ajustes do modelo linear pelo método dos mínimos quadrados ordinário e ponderado aos dados cromatográficos, com $R^2 > 0,99$, recuperações entre 90,97 e 103,1 % e precisões intermediárias entre 8,49 e 14,0 % (DPR).

As curvas de aquisição foram obtidas através da calibração dinâmica em ambiente controlado, conduzido por um sistema automatizado de calibração desenhado para mimetizar as condições hidrodinâmicas dos corpos de amostragem. Os analitos apresentaram uma faixa cinética de captação de primeira ordem entre 30 min e 24 h, com taxas de amostragem, R_s , que variaram entre 0,003 e 0,085 mL h⁻¹. A região linear da curva foi ajustada por OLS, com qualidade estimada pelos coeficientes de determinação, R^2 , variando de 0,88 a 0,99. O dispositivo apresentou baixos períodos de intermitência, demonstrativo da rápida extração dos ftalatos pela fase orgânica. Os dispositivos calibrados foram em águas superficiais por um período de exposição de oito dias, na modalidade de amostragem de equilíbrio. Os resultados mostraram que o DEHP que foi detectado em quase todos os pontos de amostragem, entretanto, em concentrações abaixo dos limites máximos permitidos por lei, revelando boa saúde das lagoas marginais frente aos PAEs objetos desse estudo.

Os *screenings* realizados com o sistema GCxGC-QTOFMS, mostraram a presença de poluentes agrícolas como agrotóxicos herbicidas e fungicidas e poluentes emergentes como outros plastificantes, além de fármacos e seus metabólitos.

A detecção de fármacos e seus metabólitos, dada a sua abundância, variedade (desde anti-inflamatórios até antidepressivos e beta bloqueadores) e importância ambiental e social, indicam a relevância como um tema para projetos futuros. Além disso, outras perspectivas seriam as adaptações no dispositivo de amostragem miniaturizado, como o desenvolvimento de membranas com menor difusibilidade, para o monitoramento de contaminantes hidrofílicos em períodos mais longos de exposição.

REFERÊNCIAS

AHMADI, Fardin et al. Time Weighted Average Concentration Monitoring Based on Thin Film Solid Phase Microextraction. **Environmental Science and Technology**, v. 51, n. 7, p. 3929–3937, 2017.

ALLAN, Ian J. et al. Assessment of marine sediment remediation efficiency with SPME-based passive sampling measurement. **Science of the Total Environment**, v. 756, 2021.

ALMEIDA, Gleby Aparecida De; WEBER, Rolf Roland. Fármacos na represa billings. **Revista Saúde e ambiente**, v. 6, n. 2, p. 7–12, 2006.

ALVAREZ, David A. et al. Development of a passive, in situ, integrative sampler for hydrophilic organic contaminants in aquatic environments. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v. 23, n. 7, p. 1640–1648, 2004.

AMÉRICO-PINHEIRO, Juliana Heloisa Pinê et al. Ocorrência de diclofenaco e naproxeno em água superficial no município de Três Lagoas (MS) e a influência da temperatura da água na detecção desses anti-inflamatórios. **Eng. Sanit. Ambient.**, v. 22, n. 3, p. 429–435, 2017.

ANVISA. **Guia para validação de métodos analíticos e bioanalíticos**. Disponível em: <http://bvsmms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/anvisa/2003/res0899_29_05_2003.html>.

_____. **Farmacopeia Brasileira**. 1. ed. Rio de Janeiro: Editora da Fundação Oswaldo Cruz (Fiocruz), 2010.

ARAMBARRI, Idoia et al. Determination of fuel dialkyl ethers and BTEX in water using headspace solid-phase microextraction and gas chromatography-flame ionization detection. **Journal of Chromatography A**, v. 1033, n. 2, p. 193–203, 2004.

ARTHUR, Catherine L.; PAWLISZYN, Janusz. Solid Phase Microextraction with Thermal Desorption Using Fused Silica Optical Fibers. **Analytical Chemistry**, v. 62, p. 2145–2148, 1990.

ASSOUMANI, Azziz et al. Use of passive stir bar sorptive extraction as a simple integrative sampling technique of pesticides in freshwaters: Determination of sampling rates and lag-phases. **Journal of Chromatography A**, v. 1333, p. 1–8, 2014.

ASTM. F726-99, Standard Test Method for Sorbent Performance of Adsorbents. In: **Annual Book of ASTM Standards**.

_____. **E2550-11, Standart Test Method for Thermal Stability by Thermogravimetry** West Conshohocken, PA, 2011.

AZIZI, Kolsoom; KESHAVARZ MORAVEJI, Mostafa; ABEDINI NAJAFABADI, Hamed. Characteristics and kinetics study of simultaneous pyrolysis of microalgae *Chlorella vulgaris*, wood and polypropylene through TGA. **Bioresource Technology**, v. 243, p. 481–491, 2017.

BAEKELAND, Leo H. **Method of making insoluble products of phenol and formaldehyde.**, US942699A, 1909.

BARBOSA VERAS, Tatiane et al. A FILTRAÇÃO EM MARGEM NA REMOÇÃO DE FÁRMACOS: ESTUDO DE CASO RIO BEBERIBE-PE, BRASIL. In: SIMPÓSIO DE HIDRÁULICA E RECURSOS HÍDRICOS DOS PAÍSES DE LÍNGUA PORTUGUESA 2017, Porto. **Anais...** Porto

BENDAHOU, Abdelkader; KADDAMI, Hamid; DUFRESNE, Alain. Investigation on the effect of cellulosic nanoparticles' morphology on the properties of natural rubber based nanocomposites. **European Polymer Journal**, v. 46, n. 4, p. 609–620, 2010.

BILA, Daniele Maia; DEZOTTI, Márcia. Desreguladores endócrinos no meio ambiente: Efeitos e conseqüências. **Química Nova**, v. 30, n. 3, p. 651–666, 2007.

BJÖRKLUND, Karin; LI, Loretta. Evaluation of low-cost materials for sorption of hydrophobic organic pollutants in stormwater. **Journal of Environmental Management**, v. 159, p. 106–114, 2015.

BOOIJ, Kees; SLEIDERINK, Hedwig M.; SMEDES, Foppe. Calibrating the uptake kinetics of semipermeable membrane devices using exposure standards. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v. 17, n. 7, p. 1236–1245, 1998.

_____, Kees; VRANA, Branislav; HUCKINS, James N. Theory, modelling and calibration of passive samplers used in water monitoring. In: GREENWOOD, Richard; MILLS, Graham; VRANA, Branislav (Eds.). **Comprehensive Analytical Chemistry: Wilson and Wilson's**, 2007. v. 48p. 141–169.

BORRELY, Sueli Ivone et al. Contaminação das águas por resíduos de medicamentos: ênfase ao cloridrato de fluoxetina. **O mundo da saúde**, v. 36, n. 4, p. 556–563, 2012.

BRASIL. Resolução no. 420, de 28 de dezembro de 2009. 28 dez. 2009, p. 81–84.

_____. PROJETO DE LEI NO. 3075, DE 2011. . 2016.

_____. Portaria GM/MS no. 888, de 4 de maio de 2021. Brasília, 2021.

BRAUN, Dietrich. PVC - origin, growth, and future. **Journal of Vinyl and Additive Technology**, v. 7, n. 4, p. 168–176, 2001.

BRESIN, Bruno et al. Analysis of organo-chlorine pesticides residue in raw coffee with a modified “quick easy cheap effective rugged and safe” extraction/clean up procedure

for reducing the impact of caffeine on the gas chromatography–mass spectrometry measurement. **Journal of Chromatography A**, v. 1376, p. 167–171, 2015.

BRUHEIM, Inge; LIU, Xiaochuan; PAWLISZYN, Janusz. Thin-film microextraction. **Analytical Chemistry**, v. 75, n. 4, p. 1002–1010, 2003.

BURCHARD, Walther et al. Cellulose in Schweizer's Reagent: A Stable, Polymeric Metal Complex with High Chain Stiffness. **Angewandte Chemie International Edition in English**, v. 33, n. 8, p. 884–887, 1994.

CARASEK, Eduardo; MERIB, Josias. Membrane-based microextraction techniques in analytical chemistry: A review. **Analytica Chimica Acta**, v. 880, p. 8–25, 2015.

CARPENTER, C. P.; WEIL, C. S.; SMYTH, H. F. .. Jr. Chronic Oral Toxicity of Di(2-Ethylhexyl) Phthalate for Rats, Guinea Pigs, and Dogs. **Arch. Indust. Hyg. & Occupational Med.**, v. 8, n. 3, p. 219–226, 1953.

CEC. **Community Strategy for Endocrine Disrupters a range of substances suspected of interfering with the hormone systems of humans and wildlife**. Bruxelas. Disponível em: <<https://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=COM:1999:0706:FIN:EN:PDF>>. Acesso em: 6 jan. 2021.

_____. **Proposal for a Directive of the European Parliament and of the Council on environmental quality standards in the field of water policy and amending Directive 2000/60/EC**. Bruxelas. Disponível em: <<https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/PDF/?uri=CELEX:52006PC0397&from=EN>>. Acesso em: 8 jan. 2021.

CERHR. **NTP-CERHR Monograph on the Potential Human Reproductive and Developmental Effects of Di(2-Ethylhexyl) Phthalate (DEHP)**. Disponível em: <<https://ntp.niehs.nih.gov/ntp/ohat/phthalates/dehp/dehp-monograph.pdf>>. Acesso em: 3 jan. 2021.

CHALMERS, John M. Mid-Infrared Spectroscopy: Anomalies, Artifacts and Common Errors. In: **Handbook of Vibrational Spectroscopy**. 1. ed: John Wiley & Sons, Ltd, 2006. p. 2327–2427.

CHAN, Wan et al. Fabric Masks as a Personal Dosimeter for Quantifying Exposure to Airborne Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. **Environ. Sci. Technol**, v. 55, p. 5128–5135, 2021.

CHANG, Yu Jung et al. Acute exposure to DEHP metabolite, MEHP cause genotoxicity, mutagenesis and carcinogenicity in mammalian Chinese hamster ovary cells. **Carcinogenesis**, v. 38, n. 3, p. 336–345, 2017.

CHARRIAU, Adeline et al. Overview of the Chemcatcher® for the passive sampling of various pollutants in aquatic environments Part A: Principles, calibration, preparation and analysis of the sampler. **Talanta**, v. 148, p. 556–571, 2016.

CHEN, Chang-Er et al. A year-long passive sampling of phenolic endocrine disrupting chemicals in the East River, South China. **Environment International**, v. 143, 2020.

_____, Chang Er et al. Evidence and recommendations to support the use of a novel passive water sampler to quantify antibiotics in wastewaters. **Environmental Science and Technology**, v. 47, n. 23, p. 13587–13593, 2013.

CHEN, Fang Ping; CHIEN, Mei Hua; CHERN, Ingrid Ying Yu. Impact of low concentrations of phthalates on the effects of 17 β -estradiol in MCF-7 breast cancer cells. **Taiwanese Journal of Obstetrics and Gynecology**, v. 55, n. 6, p. 826–834, 2016.

CHENG, Wen Hsi; HUANG, Hsiao Lin; CHUANG, Ming Hsiu. Use of passive SPME sampling devices to determine exposure of oil painters to organic compounds. **Journal of the Air and Waste Management Association**, v. 70, n. 3, p. 253–259, 2020.

CHI, Jie; GAO, Jing. Effects of Potamogeton crispus L.-bacteria interactions on the removal of phthalate acid esters from surface water. **Chemosphere**, v. 119, p. 59–64, 2015.

CHIPARA, Magdalena et al. TGA analysis of polypropylene-carbon nanofibers composites. **Polymer Degradation and Stability**, v. 93, n. 4, p. 871–876, 2008.

CONAB. **A cultura do arroz**. Brasília.

COPAM, CERH. **Deliberação Normativa Conjunta no. 2, de 08 de setembro de 2010**. Minas Gerais, 2010.

DAVIS, Heather. **Life & Death in the Anthropocene: A Short History of PlasticArt in the anthropocene: Encounters among aesthetics, politics, environments and epistemologies**, 2015.

DAVISON, W.; ZHANG, H. In situspeciation measurements of trace components in natural waters using thin-film gels. **Nature**, v. 367, n. 6463, p. 546–548, 1994.

DIAS, Yasmin J. et al. Theoretical and experimental study of dissolution mechanism of cellulose. **Journal of Molecular Liquids**, v. 312, p. 113450, 2020.

DINAND, Elizabeth et al. Mercerization of primary wall cellulose and its implication for the conversion of cellulose I \rightarrow cellulose II. **Cellulose**, v. 9, n. 1, p. 7–18, 2002.

DRAGO, Edmundo C. The Physical Dynamics of the River-Lake Floodplain System. In: IRIONDO, M. H.; PAGGI, J. C.; PARMA, M. J. (Eds.). **The Middle Paraná River: Limnology of a Subtropical Wetland**: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2007. p. 83–122.

EDDY, William F. A New Convex Hull Algorithm for Planar Sets. **ACM Trans. Math. Software**, v. 5, n. 4, p. 398–403, 1977.

ENGELHARDT, G.; WALLNÖFER, P. R. Metabolism of di-and mono-n-butyl phthalate by soil bacteria. **Applied and Environmental Microbiology**, v. 35, n. 2, p. 243–246, 1978.

_____, G.; WALLNÖFER, P. R.; HUTZINGER, O. The microbial metabolism of Di-n-Butyl phthalate and related dialkyl phthalates. **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 13, n. 3, p. 342–347, 1975.

EPA. **Method 606: Phthalate Ester.**

_____. **Method 8061A Revision 1.**

_____. **Special report on environmental endocrine disruption: an effects assessment and analysis.** Washington. Disponível em: <<https://archive.epa.gov/raf/web/pdf/endocrine.pdf>>. Acesso em: 6 jan. 2021.

_____. **Inventory Update Reporting (IUR): Non-Confidential 2006 TSCA Inventory Update Rule (IUR) Records.**

_____. **National Primary Drinking Water Regulations.** Washington. Disponível em: <<https://www.epa.gov/ground-water-and-drinking-water/national-primary-drinking-water-regulations>>. Acesso em: 8 jan. 2021.

_____. **Phthalates: Action Plan.** Disponível em: <https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-09/documents/phthalates_actionplan_revised_2012-03-14.pdf>. Acesso em: 3 out. 2020.

_____. **Toxic and Priority Pollutants Under the Clean Water Act: Priority Pollutant List.** Disponível em: <<https://www.epa.gov/eg/toxic-and-priority-pollutants-under-clean-water-act>>. Acesso em: 8 jan. 2021.

_____. **Phthalates: America's Children and the Environment.**

ESTOPPEY, Nicolas et al. Monitoring of explosive residues in lake-bottom water using Polar Organic Chemical Integrative Sampler (POCIS) and chemcatcher: determination of transfer kinetics through Polyethersulfone (PES) membrane is crucial. **Environmental Pollution**, v. 252, p. 767–776, 2019.

EURACHEM. **Eurachem Guide: The Fitness for Purpose of Analytical Methods - A laboratory Guide to Method Validation and Related Topics.** 2. ed.

FANG, Cheng Ran et al. Dibutyl phthalate degradation by *Enterobacter* sp. T5 isolated from municipal solid waste in landfill bioreactor. **International Biodeterioration and Biodegradation**, v. 64, n. 6, p. 442–446, 2010.

FONOUNI, Milad; YEGANI, Reza. Investigating the Effect of Various Oxidizing Agents on the Surface Functionalization of Microporous Polypropylene Membranes. **Journal of Textiles and Polymers**, v. 4, n. 2, p. 92–100, 2016.

FROMME, Hermann et al. Occurrence of phthalates and bisphenol A and F in the environment. **Water Research**, v. 36, n. 6, p. 1429–1438, 2002.

FU, Zhiqin et al. Association between urinary phthalate metabolites and risk of breast cancer and uterine leiomyoma. **Reproductive Toxicology**, v. 74, p. 134–142, 2017.

GARSON, G. David. **Testing statistical assumptions**. 1. ed. Asheboro: Blue book series, 2012.

GAUDIO, Anderson Coser; ZANDONADE, Eliana. Proposition, validation and analysis of QSAR models. **Quimica Nova**, v. 24, n. 5, p. 658–671, 2001.

GJELSTAD, Astrid; PEDERSEN-BJERGAARD, Stig. Perspective: Hollow fibre liquid-phase microextraction-principles, performance, applicability, and future directions. **Scientia Chromatographica**, v. 5, n. 3, p. 181–189, 2013.

GODERE, Mathilde et al. First study of passive sampling to monitor short-chain chlorinated paraffins in water: Comparing capabilities of Chemcatcher® and silicone rubber samplers. **Talanta**, v. 224, 2021.

GODLEWSKA, Klaudia; STEPNOWSKI, Piotr; PASZKIEWICZ, Monika. Application of the Polar Organic Chemical Integrative Sampler for Isolation of Environmental Micropollutants – A Review. **Critical Reviews in Analytical Chemistry**, v. 50, n. 1, p. 1–28, 2020.

_____, Klaudia; STEPNOWSKI, Piotr; PASZKIEWICZ, Monika. Pollutant analysis using passive samplers: principles, sorbents, calibration and applications. A review. **Environmental Chemistry Letters**, v. 19, n. 1, p. 465–520, 2021.

GODWIN, Allen D. Plasticizers. In: **Applied Polymer Science: 21st Century**: Elsevier, 2000. v. 1p. 157–175.

GOLEBIEWSKI, Jan; GALESKI, Andrzej. Thermal stability of nanoclay polypropylene composites by simultaneous DSC and TGA. **Composites Science and Technology**, v. 67, n. 15–16, p. 3442–3447, 2007.

GOMES, José Messias et al. Saliva biomonitoring using LPME-GC/MS method to assess dentistry exposure to plasticizers. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 412, n. 28, p. 7799–7810, 2020.

GOPAKUMAR, T. G.; PAGÉ, D. J. Y. S. Polypropylene/graphite nanocomposites by thermo-kinetic mixing. **Polymer Engineering and Science**, v. 44, n. 6, p. 1162–1169, 2004.

GORDON, Chester S.; LOWE, James T. **Carbon-monoxide detector**, US1644014A, 1927.

GÓRECKI, Tadeusz; NAMIENIK, Jacek. Passive sampling. **TrAC - Trends in Analytical Chemistry**, v. 21, n. 4, p. 276–291, 2002.

GRAHAM, P. R. Environmental Health Perspectives Phthalate Ester Plasticizers - Why and How They Are Used. **Environmental Health Perspectives**, v. 3, p. 3–12, 1973.

GRODTKE, Mara et al. Calibration and field application of the Atlantic HLB Disk containing Chemcatcher® passive sampler – Quantitative monitoring of herbicides, other pesticides, and transformation products in German streams. **Journal of Hazardous Materials**, 2020.

HABEL, Kai et al. **Geometry: Mesh generation and Surface Tessellation**, 2019.

HAK, Myung et al. Enhancing the Durability of Linen-Like Properties of Low Temperature Mercerized Cotton. **Textile Research Journal**, v. 74, n. 2, p. 146–154, 2004.

HASSAN, Enas A. et al. Novel nanofibrillated cellulose/chitosan nanoparticles nanocomposites films and their use for paper coating. **Industrial Crops and Products**, v. 93, p. 219–226, 2016.

HAUSER, R. et al. DNA damage in human sperm is related to urinary levels of phthalate monoester and oxidative metabolites. **Human Reproduction**, v. 22, n. 3, p. 688–695, 2006.

HE, Ji Dong et al. Thermal stability and crystallization kinetics of isotactic polypropylene/organomontmorillonite nanocomposites. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 89, n. 12, p. 3404–3415, 2003.

HEUDORF, Ursel; MERSCH-SUNDERMANN, Volker; ANGERER, Jürgen. Phthalates: Toxicology and exposure. **International Journal of Hygiene and Environmental Health**, v. 210, n. 5, p. 623–634, 2007.

HINDI, Sherif S. Z. The interconvertibility of cellulose's allomorphs. **BioCrystal Journal**, v. 1, n. 11, p. 1–12, 2016.

HOLMES, Adrienne K. et al. Case-control study of breast cancer and exposure to synthetic environmental chemicals among Alaska Native women. **International journal of circumpolar health**, v. 73, n. 1, 2014.

HU, Leiqing et al. In-situ grafting to improve polarity of polyacrylonitrile hollow fiber-supported polydimethylsiloxane membranes for CO₂ separation. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 510, p. 12–19, 2018.

HUCKINS, James N.; TUBERGEN, Mark W.; MANUWEERA, Gamini K. Semipermeable membrane devices containing model lipid: A new approach to monitoring the bioavailability of lipophilic contaminants and estimating their bioconcentration potential. **Chemosphere**, v. 20, n. 5, p. 533–552, 1990.

ITO, Yuki; KAMIJIMA, Michihiro; NAKAJIMA, Tamie. Di(2-ethylhexyl) phthalate-induced toxicity and peroxisome proliferator-activated receptor alpha: A review. **Environmental Health and Preventive Medicine**, v. 24, n. 1, p. 47, 2019.

IUPAC. Retention index. In: **IUPAC Compendium of Chemical Terminology (“The gold book”)**. 2. ed. Research Triangle Park, NC: IUPAC, 2008.

JAKUBUS, Aleksandra et al. Application of passive sampling devices based on multi-walled carbon nanotubes for the isolation of selected pharmaceuticals and phenolic compounds in water samples – possibilities and limitations. **Talanta**, v. 164, p. 700–707, 2017.

JAMES, R. .. **The optical principles of the diffraction of X-rays**. G. Bell and Sons, , 1954.

JARAMILLO, Roman; DORMAN, Frank L. Retention time prediction in thermally modulated comprehensive two-dimensional gas chromatography: Correcting second dimension retention time modeling error. **Journal of Chromatography A**, v. 1581–1582, p. 116–124, 2018.

JIMÉNEZ, A.; TORRE, L.; KENNY, J. M. Processing and properties of recycled polypropylene modified with elastomers. **Plastics, Rubber and Composites**, v. 32, n. 8–9, p. 357–367, 2003.

JÖNSSON, Jan Åke; MATHIASSEN, Lennart. Supported liquid membrane techniques for sample preparation and enrichment in environmental and biological analysis. **Trends in Analytical Chemistry**, v. 11, n. 3, p. 106–114, 1992.

_____, Jan Åke; MATHIASSEN, Lennart. Liquid membrane extraction in analytical sample preparation. II. Applications. **TrAC - Trends in Analytical Chemistry**, v. 18, n. 5, p. 325–334, 1999.

JOSEPH, P. V. et al. Dynamic mechanical properties of short sisal fibre reinforced polypropylene composites. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 34, n. 3, p. 275–290, 2003.

KANG, Jeong-Hun; AASI, Daisuke; KATAYAMA, Yoshiki. Bisphenol A in the Aquatic Environment and Its Endocrine-Disruptive Effects on Aquatic Organisms. **Critical Reviews in Toxicology**, v. 37, n. 7, p. 607–625, 2007.

KINGSTON, Jenny K. et al. Development of a novel passive sampling system for the time-averaged measurement of a range of organic pollutants in aquatic environments. **Journal of Environmental Monitoring**, v. 2, n. 5, p. 487–495, 2000.

KOLAKOVIC, Ružica. **Nanofibrillar cellulose in drug delivery**. 2013. Universidade de Helsinki, 2013. Disponível em: <<http://ethesis.helsinki.fi/>>. Acesso em: 24 jan. 2020.

KOVÁTS, E. Gas-chromatographische Charakterisierung organischer Verbindungen. Teil 1: Retentionsindices aliphatischer Halogenide, Alkohole, Aldehyde und Ketone. **Helvetica Chimica Acta**, v. 41, n. 7, p. 1915–1932, 1958.

KUGA, Shigenori; TAKAGI, Satsuki; BROWN, R. Malcolm. Native folded-chain cellulose II. **Polymer**, v. 34, n. 15, p. 3293–3297, 1993.

KUMAR, Ajay. Historic Development of Green Chemistry. **Chem. Educator**, v. 18, p. 1–4, 2013.

LAI, Xiaojing et al. Ultrasensitive high-performance liquid chromatography determination of tetracycline antibiotics and their 4-epimer derivatives based on dual effect of methanesulfonic acid. **Journal of Separation Science**, v. 43, n. 2, p. 398–405, 2020.

LEE, Soo-Min et al. Dibutyl Phthalate Biodegradation by the White Rot Fungus, *Polyporus brumalis*. **Biotechnology and Bioengineering**, v. 97, n. 6, p. 1516–1522, 2007.

LEWIS, D. L.; HOLM, H. W. Rates of transformation of methyl parathion and diethyl phthalate by aufwuchs microorganisms. **Applied and Environmental Microbiology**, v. 42, n. 4, p. 698–703, 1981.

LI, Wenqing; WANG, Rong; CHEN, Zilin. Metal-organic framework-1210(zirconium/cuprum) modified magnetic nanoparticles for solid phase extraction of benzophenones in soil samples. **Journal of Chromatography A**, v. 1607, p. 1–8, 2019.

LIANG, Da Wei et al. Phthalates biodegradation in the environment. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v. 80, n. 2, p. 183–198, 2008.

LIU, Chong et al. Urinary biomarkers of phthalates exposure and risks of thyroid cancer and benign nodule. **Journal of Hazardous Materials**, v. 383, 2020.

LIU, Hanghui; DASGUPTA, Purnendu K. Analytical chemistry in a drop. solvent extraction in a microdrop. **Analytical Chemistry**, v. 68, n. 11, p. 1817–1821, 1996.

LIU, Hui-Hui; WONG, Charles S.; ZENG, Eddy Y. Recognizing the Limitations of Performance Reference Compound (PRC)-Calibration Technique in Passive Water Sampling. **Environmental Science & Technology**, 2013.

LIU, Peng; ZHU, Chuantao; MATHEW, Aji P. Mechanically robust high flux graphene oxide - nanocellulose membranes for dye removal from water. **Journal of Hazardous Materials**, v. 371, p. 484–493, 2019.

LIU, Yanping; HU, Hong. X-ray Diffraction Study of Bamboo Fibers Treated with NaOH. **Fibers and Polymers**, v. 9, n. 6, p. 735–739, 2008.

LIU, Ying et al. Toxicity of seven phthalate esters to embryonic development of the abalone *Haliotis diversicolor supertexta*. **Ecotoxicology**, v. 18, n. 3, p. 293–303, 2009.

ŁOJSZCZYK, Ilona et al. Fenton-type reaction grafting of polyvinylpyrrolidone onto polypropylene membrane for improving hemo- and biocompatibility. **Materials Science and Engineering C**, v. 113, p. 110960, 2020.

LÓPEZ-CARRILLO, Lizbeth et al. Exposure to Phthalates and Breast Cancer risk in Northern Mexico. **Environmental Health Perspectives**, v. 118, n. 4, p. 539–544, 2010.

LOUREIRO, Isabella Rodrigues. **A importância e ocorrência de ftalatos em água potável e no ecossistema da Baía de Guanabara**. 2002. PUC-Rio, Rio de Janeiro, 2002.

LOWELL CENTER FOR SUSTAINABLE PRODUCTION. **Phthalates And Their Alternatives: Health And Environmental Concern**.

LYCHE, Jan L. et al. Reproductive and Developmental Toxicity of Phthalates. **Journal of Toxicology and Environmental Health, Part B**, v. 12, n. 4, p. 225–249, 2009.

MA, Na et al. **Extraction and Characterization of Nanocellulose from Xanthoceras Sorbifolia Husks** *International Journal of Nanoscience and Nanoengineering*.

MADIKIZELA, Lawrence Mzukisi et al. Application of hollow fibre-liquid phase microextraction technique for isolation and pre-concentration of pharmaceuticals in water. **Membranes**, v. 10, n. 11, p. 1–25, 2020.

MAITI, S. N.; GHOSH, K. Thermal characteristics of silver powder filled polypropylene composites. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 52, n. 8, p. 1091–1103, 1994. Disponível em: <<http://doi.wiley.com/10.1002/app.1994.070520810>>. Acesso em: 10 jun. 2020.

MANKIDY, Rishikesh et al. Biological impact of phthalates. **Toxicology Letters**, v. 217, n. 1, p. 50–58, 2013.

MANN, J.; MARRINAN, H. J. Crystalline modifications of cellulose. Part II. A study with plane-polarized infrared radiation. **Journal of Polymer Science**, v. 32, n. 125, p. 357–370, 1958.

MARTIN, H.; PIEPENBRINK, M.; GRATHWOHL, P. Ceramic dosimeters for time-integrated contaminant monitoring. In: BJERG, Poul L.; ENGESGAARD, Peter; KROM, Thomas D. (Eds.). **Groundwater 2000**. London: CRC Press, 2000. p. 39–40.

MARTURANO, Valentina; CERRUTI, Pierfrancesco; AMBROGI, Veronica. Polymer additives. **Physical Sciences Reviews**, v. 2, n. 6, 2019.

MASADA, Sayaka et al. Rapid and efficient high-performance liquid chromatography analysis of N-nitrosodimethylamine impurity in valsartan drug substance and its products. **Scientific Reports**, v. 9, n. 1, p. 11852, 2019.

MERLEVEDE, E.; ELSKENS, J. The Toxicity of Phthalic Anhydride, Maleic Anhydride and the Phthalates. **Arch. Belges Med. Sociale, Hyg., Med. du Travail et Med. Legale**, v. 15, n. 10, p. 445–57, 1957.

MINHO, Lucas Almir Cavalcante et al. Cellulose-coated CoFe₂O₄ nanoparticles as an adsorbent for extraction and preconcentration of bioactive compounds in vinegars. **Microchemical Journal**, v. 147, p. 102–111, 2019.

MIODOVNIK, Amir. Prenatal exposure to industrial chemicals and pesticides and effects on neurodevelopment. In: **Encyclopedia of Environmental Health**: Elsevier, 2019. p. 342–352.

MIYAZAKI, Kensuke et al. Preparation and characterization of cellulose/polypropylene composite using an oxidatively degraded polypropylene. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 16, n. 4, p. 267–275, 2008.

MO, Nan et al. Effects of α -ethinyl estradiol (EE2) and diethylhexyl phthalate (DEHP) on growth performance, antioxidant status and immune response of juvenile yellow catfish *Pelteobagrus fulvidraco*. **Comparative Biochemistry and Physiology Part - C: Toxicology and Pharmacology**, v. 226, 2019.

MORÁN, Juan I. et al. Extraction of cellulose and preparation of nanocellulose from sisal fibers. **Cellulose**, v. 15, n. 1, p. 149–159, 2008.

MORENT, R. et al. Comparison between XPS- And FTIR-analysis of plasma-treated polypropylene film surfaces. **Surface and Interface Analysis**, v. 40, n. 3–4, p. 600, 2008.

MORIN, Nicolas A. O. et al. Kinetic accumulation processes and models for 43 micropollutants in “pharmaceutical” POCIS. **Science of the Total Environment**, v. 615, p. 197–207, 2018.

NAM, Sunghyun et al. Segal crystallinity index revisited by the simulation of X-ray diffraction patterns of cotton cellulose I β and cellulose II. **Carbohydrate Polymers**, v. 135, p. 1–9, 2016.

NAMIESNIK, Jacek. Pro-ecological education. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 6, n. 4, p. 243–244, 1999.

NGUYEN, Minh N.; VEL LEITNER, Nathalie Karpel; TEYCHENÉ, Benoit. Modification of hollow fibre membranes through electron beam irradiation. **Chemical Engineering Transactions**, v. 60, p. 289–294, 2017.

NORO, Kazushi et al. Development and Calibration of the Polar Organic Chemical Integrative Sampler (POCIS) for Neonicotinoid Pesticides. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v. 39, n. 7, p. 1325–1333, 2020.

NOVAES, Cleber G. et al. Otimização de Métodos Analíticos Usando Metodologia de Superfícies de Resposta-Parte II: Variáveis de Mistura. **Revista Virtual de Química**, v. 10, n. 2, p. 1–28, 2018.

O'CONNELL, Steven G.; KINCL, Laurel D.; ANDERSON, Kim A. silicone wristbands as personal passive samplers. **Environmental Science and Technology**, v. 48, n. 48, p. 3327–3335, 2014.

OKAMOTO, Yoshinori et al. Transesterification in the Microbial Degradation of Phthalate Esters. **Journal of Health Science**, v. 57, n. 3, p. 299, 2011.

OMASTOVÁ, Mária et al. Electrical properties and stability of polypyrrole containing conducting polymer composites. **Synthetic Metals**, v. 81, n. 1, p. 49–57, 1996.

PÁLMARSDÓTTIR, S. et al. Supported liquid membrane technique for selective sample workup of basic drugs in plasma prior to capillary zone electrophoresis. **Journal of capillary electrophoresis**, v. 2, n. 4, p. 185–189, 1995.

PALMES, E. D.; GUNNISON, Albert F. Personal Monitoring Device for Gaseous Contaminants. **American Industrial Hygiene Association Journal**, v. 34, n. 2, p. 78–81, 1973.

PARADA, Humberto et al. Urinary phthalate metabolite concentrations and breast cancer incidence and survival following breast cancer: The long Island breast cancer study project. **Environmental Health Perspectives**, v. 126, n. 4, p. 047013, 2018.

PARSONS, Katharine C.; MINEAU, Pierre; RENFREW, Rosalind B. Effects of Pesticide use in Rice Fields on Birds. **Waterbirds**, v. 33, n. 1, p. 193–218, 2010.

PATTERSON, A. L. The scherrer formula for X-ray particle size determination. **Physical Review**, v. 56, n. 10, p. 978–982, 1939.

PEDERSEN-BJERGAARD, Stig; RASMUSSEN, Knut Einar. Liquid-liquid-liquid microextraction for sample preparation of biological fluids prior to capillary electrophoresis. **Analytical Chemistry**, v. 71, n. 14, p. 2650–2656, 1999.

PEDERSEN-BJERGAARD, Stig; RASMUSSEN, Knut Einar. Electrokinetic migration across artificial liquid membranes: New concept for rapid sample preparation of biological fluids. **Journal of Chromatography A**, v. 1109, n. 2, p. 183–190, 2006.

PEDERSEN-BJERGAARD, Stig; RASMUSSEN, Knut Einar. Liquid-phase microextraction with porous hollow fibers, a miniaturized and highly flexible format for liquid-liquid extraction. **Journal of Chromatography A**, v. 1184, n. 1–2, p. 132–142, 2008.

PEÑA, Edsel A.; SLATE, Elizabeth H. Global validation of linear model assumptions. **Journal of the American Statistical Association**, v. 101, n. 473, p. 341–354, 2006.

PERSSON, Lena Björklund et al. Diffusional behaviour of metals in a passive sampling system for monitoring aquatic pollution. **Journal of Environmental Monitoring**, v. 3, n. 6, p. 639–645, 2001.

PETERSON, Dennis R.; STAPLES, Charles A. Degradation of phthalate esters in the environment. In: **Handbook of Environmental Chemistry**. Berlin: Springer, 2003. v. 3p. 85–124.

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

PORTA, Raffaele. Anthropocene, the plastic age and future perspectives. **FEBS Open Bio**, v. 11, n. 4, p. 953, 2021.

PROSEN, Helena; ZUPANČIČ-KRALJ, Lucija. Solid-phase microextraction. **TrAC - Trends in Analytical Chemistry**, v. 18, n. 4, p. 272–282, 1999.

QIN, Yuchun; LI, Baoan; WANG, Shichang. Experimental investigation of a novel polymeric heat exchanger using modified polypropylene hollow fibers. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 51, n. 2, p. 882–890, 2012.

RAZAVI-NOURI, Mohammad. Effect of Carbon Nanotubes on Dynamic Mechanical Properties, TGA, and Crystalline Structure of Polypropylene. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 124, n. 5, p. 2541–2549, 2011.

REICHENBÄCHER, Manfred; EINAX, Jürgen W. **Challenges in Analytical Quality Assurance**. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2011.

REISZNER, Kenneth D.; WEST, Philip W. Collection and Determination of Sulfur Dioxide Incorporating Permeation and West-Gaeke Procedure. **Environmental Science and Technology**, v. 7, n. 6, p. 526–532, 1973.

RHAINDS, Marc; ST-LAURENT, Louis. État des connaissances sur la toxicité et l'exposition humaine aux phtalates | INSPQ. **Bulletin d'information en santé environnementale**, 2004.

RIBANI, Marcelo et al. Validação em métodos cromatográficos e eletroforéticos. **Química Nova**, v. 27, n. 5, p. 771–780, 2004.

ROSLEV, Peter et al. Degradation of phthalate esters in an activated sludge wastewater treatment plant. **Water Research**, v. 41, n. 5, p. 969–976, 2007.

RUIZ-JIMENEZ, Jose et al. Aerial drone as a carrier for miniaturized air sampling systems. **Journal of Chromatography A**, v. 1597, p. 202–208, 2019.

SAINA CHEPCHIRCHIR, Bilha; PASCHKE, Albrecht; SCHÜÜRMAN, Gerrit. Passive sampling for spatial and temporal monitoring of organic pollutants in surface water of a rural-urban river in Kenya. **Science of The Total Environment**, p. 601–602, 2017.

SARAFRAZ-YAZDI, A.; AMIRI, A. H.; ES'HAGHI, Z. BTEX determination in water matrices using HF-LPME with gas chromatography-flame ionization detector. **Chemosphere**, v. 71, n. 4, p. 671–676, 2008.

SARATH JOSH, M. K. et al. In silico evidences for the binding of phthalates onto human estrogen receptor α , β subtypes and human estrogen-related receptor γ . **Molecular Simulation**, v. 40, n. 5, p. 408–417, 2014.

SCHOLZ, Norbert. Ecotoxicity and biodegradation of phthalate monoesters. **Chemosphere**, v. 53, n. 8, p. 921–926, 2003.

SEASHOLTZ, Mary Beth; KOWALSKI, Bruce. The parsimony principle applied to multivariate calibration. **Analytica Chimica Acta**, v. 277, n. 2, p. 165–177, 1993.

SEMARD, Gaëlle; ADAHCHOUR, Mohamed; FOCANT, Jean François. Chapter 2: Basic Instrumentation for GC×GC. In: **Comprehensive Two Dimensional Chromatography**. v. 55p. 15–48.

SETESB. Decisão de Diretoria 045/2014/E/CI de 20 de fevereiro de 2014. São Paulo, 2014.

SEYOUM, Asmerom; PRADHAN, Ajay. Effect of phthalates on development, reproduction, fat metabolism and lifespan in *Daphnia magna*. **Science of the Total Environment**, v. 654, p. 969–977, 2019.

SHARMA, Pratyush Nidhi et al. PLS-Based Model Selection: The Role of Alternative Explanations in Information Systems Research. **Journal of the Association for Information Systems**, v. 20, n. 4, p. 346–397, 2019.

SHEYKHNAZARI, Somayeh et al. Bacterial synthesized cellulose nanofibers; Effects of growth times and culture mediums on the structural characteristics. **Carbohydrate Polymers**, v. 86, n. 3, p. 1187–1191, 2011.

SILVA, C. M. ;; ARBILLA, G. Antropoceno: Os Desafios de um Novo Mundo . **Revista Virtual de Química**, v. 10, 2018.

SOBER, Elliott. The Principle of Parsimony. **The British Journal for the Philosophy of Science**, v. 32, p. 145–156, 1981.

SODERGREN, Anders. Solvent-Filled Dialysis Membranes Simulate Uptake of Pollutants by Aquatic Organisms. **Environmental Science and Technology**, v. 21, n. 9, p. 855–859, 1987.

TAKEUCHI, Shinji et al. Differential effects of phthalate esters on transcriptional activities via human estrogen receptors α and β , and androgen receptor. **Toxicology**, v. 210, n. 2–3, p. 223–233, 2005.

TAN, Benjamin L. L. et al. Comprehensive study of endocrine disrupting compounds using grab and passive sampling at selected wastewater treatment plants in South East Queensland, Australia. **Environment International**, v. 33, n. 5, p. 654–669, 2007.

TAYLOR, Adam C.; FONES, Gary R.; MILLS, Graham A. Trends in the use of passive sampling for monitoring polar pesticides in water. **Trends in Environmental Analytical Chemistry**, v. 27, p. 1–26, 2020.

TOBISZEWSKI, Marek et al. Green analytical chemistry in sample preparation for determination of trace organic pollutants. **TrAC - Trends in Analytical Chemistry**, v. 28, n. 8, p. 943–951, 2009.

TRINDADE, Wallace Magalhães. **Lagoas marginais do Alto-Médio Curso do Rio São Francisco: Dinâmica hidrogeomorfológica, geocronologia e impactos ambientais**. 2016. Universidade Federal de Minas Gerais, 2016.

TYRRELL, H. J. V. **The origin and present status of fick's diffusion law** **Journal of Chemical Education**, 1964.

VALENZUELA, Eduard F. et al. Assessment of pesticides in water using time-weighted average calibration of passive sampling device manufactured with carbon nanomaterial coating on stainless steel wire. **Analytical and Bioanalytical Chemistry** , v. 413, n. 12, p. 3315–3327, 2021.

_____, Eduard F.; MENEZES, Helvécio C.; CARDEAL, Zenilda L. New passive sampling device for effective monitoring of pesticides in water. **Analytica Chimica Acta**, v. 1054, p. 26–37, 2019.

VAN DEN DOOL, H.; KRATZ, P. D. A generalization of the retention index system including linear temperature programmed gas-liquid partition chromatography. **Journal of Chromatography A**, v. 11, p. 463–471, 1963.

VENKATRAMANI, C. J.; XU, Jingzhen; PHILLIPS, John B. Separation orthogonality in temperature-programmed comprehensive two-dimensional gas chromatography. **Analytical Chemistry**, v. 68, n. 9, p. 1486–1492, 1996.

VRANA, B. et al. Membrane-enclosed sorptive coating. An integrative passive sampler for monitoring organic contaminants in water. **Analytical Chemistry**, v. 73, n. 21, p. 5191–5200, 2001.

_____, Branislav; SCHÜÜMANN, Gerrit. Calibrating the Uptake Kinetics of Semipermeable Membrane Devices in Water: Impact of Hydrodynamics. **Environmental Science & Technology**, v. 36, n. 2, p. 290–296, 2002.

VROBLESKY, Don A.; THOMAS HYDE, W. Diffusion samplers as an inexpensive approach to monitoring VOCs in ground water. **Ground Water Monitoring and Remediation**, v. 17, n. 3, p. 177–184, 1997.

WANG, Chao et al. The classic EDCs, phthalate esters and organochlorines, in relation to abnormal sperm quality: A systematic review with meta-analysis. **Scientific Reports**, v. 6, n. 1, 2016.

WANG, Wei et al. Phthalates contamination in China: Status, trends and human exposure-with an emphasis on oral intake. **Environmental Pollution**, v. 238, p. 771–782, 2018.

WANG, Yu; ZHU, Hongkai; KANNAN, Kurunthachalam. A review of biomonitoring of phthalate exposures. **Toxics**, v. 7, n. 2, p. 2–28, 2019.

WARNER, Genoa R.; FLAWS, Jodi A. Bisphenol A and Phthalates: How Environmental Chemicals Are Reshaping Toxicology. **Toxicological Sciences**, v. 166, n. 2, p. 246–249, 2018.

WELCOMME, R. L. **River fisheries**. Roma: Food and Agriculture Organization of the United Nations , 1985.

WHO. **Guidelines for Drinking-water Quality** . Geneva.

WORDEN, Edward C. Nitrocellulose Industry: a Compendium of the History, Chemistry, Manufacture, Commercial Application, and Analysis of Nitrates, Acetates, and Xanthates of Cellulose as Applied to the Peaceful Arts; with a Chapter on Gun-Cotton, Smokeless Powder, and Explosive Cellulose Nitrates. **Nature**, v. 88, n. 2194, 1911.

WU, Yunli; HU, Bin; HOU, Yanli. Headspace single drop and hollow fiber liquid phase microextractions for HPLC determination of phenols. **Journal of Separation Science**, v. 31, n. 21, p. 3772–3781, 2008.

XIONG, Jun; HU, Bin. Comparison of hollow fiber liquid phase microextraction and dispersive liquid-liquid microextraction for the determination of organosulfur pesticides in environmental and beverage samples by gas chromatography with flame photometric detection. **Journal of Chromatography A**, v. 1193, n. 1–2, p. 7–18, 2008.

YU, Chunhe et al. Comparison of dual solvent-stir bars microextraction and U-shaped hollow fiber-liquid phase microextraction for the analysis of Sudan dyes in food samples by high-performance liquid chromatography-ultraviolet/mass spectrometry. **Journal of Chromatography A**, v. 1188, n. 2, p. 124–131, 2008.

YU, Xiaochun; ATALLA, Rajai H. **Production of cellulose II by Acetobacter xylinum in the presence of 2,6-dichlorobenzonitrile** *International Journal of Biological Macromolecules*.

YUAN, Lixia et al. Growth, blood health, antioxidant status, immune response and resistance to *Aeromonas hydrophila* of juvenile yellow catfish exposed to di-2-ethylhexyl phthalate (DEHP). **Comparative Biochemistry and Physiology Part - C: Toxicology and Pharmacology**, v. 202, p. 79–84, 2017.

YUE, Yiyi; HAN, Guangping; WU, Qinglin. Transitional properties of cotton fibers from cellulose I to cellulose II structure. **BioResources**, v. 8, n. 4, p. 6460–6471, 2013.

ZHANG, Liwu et al. De novo transcriptome sequence and identification of major bast-related genes involved in cellulose biosynthesis in jute (*Corchorus capsularis* L.). **BMC Genomics**, v. 16, n. 1, p. 1062, 2015.

ZHANG, Shaobo et al. Preparation of spherical nanocellulose from waste paper by aqueous NaOH/thiourea. **Cellulose**, v. 26, n. 8, p. 5177–5185, 2019.

ZHANG, Shuai et al. Direct Preparation of a Novel Membrane from Unsubstituted Cellulose in NaOH Complex Solution. **Iranian Polymer Journal**, v. 18, n. 10, p. 767–776, 2009.

ZHU, Mingming et al. Phthalates promote prostate cancer cell proliferation through activation of ERK5 and p38. **Environmental Toxicology and Pharmacology**, v. 63, p. 29–33, 2018.

_____, Mingming et al. Butyl benzyl phthalate promotes prostate cancer cell proliferation through miR-34a downregulation. **Toxicology in Vitro**, v. 54, p. 82–88, 2019.

ZUCCARELLO, Pietro et al. Implication of dietary phthalates in breast cancer. A systematic review. **Food and Chemical Toxicology**, v. 118, p. 667–674, 2018.

APÊNDICE 1: OTIMIZAÇÃO DE PARÂMETROS CROMATOGRÁFICOS GCXGC E AVALIAÇÃO DO ESPAÇO CROMATOGRÁFICO EFETIVO

O cerne da técnica de cromatografia bidimensional abrangente (GCxGC) é a modulação que ocorre na interface entre as duas colunas. Diversos tipos de moduladores são disponíveis comercialmente, sendo usualmente divididos entre moduladores baseados em válvulas e os moduladores térmicos (SEMARD; ADAHCHOUR; FOCANT, 2009, p. 26). Geralmente, a modulação térmica faz uso de jato frio (criogênico) a fim de concentrar o efluente da primeira dimensão preservando a separação obtida, combinando com jato quente na cabeça da segunda coluna e para injetar bandas estreitas na segunda dimensão por aquecimento rápido, onde passará por um subsequente processo de separação de picos não resolvidos (JARAMILLO; DORMAN, 2018, p. 2; SEMARD; ADAHCHOUR; FOCANT, 2009, p. 27). Portanto, uma boa seletividade e uma boa sensibilidade podem ser alcançadas ao ajustar os parâmetros da modulação: a duração do jato quente, que governa a frequência em que as fatias (bandas) são conduzidas para a segunda coluna e o período de modulação, que relaciona a duração do jato criogênico e o quente e, portanto, a intermitência entre a concentração do efluente na interface e a sua liberação.

Um planejamento fatorial completo de dois níveis e três fatores (tabela A-1) foi levado a cabo para avaliar a extensão dos efeitos dos fatores da modulação e da vazão da fase móvel sobre a separação e simetria das manchas, tendo como respostas quimiométricas as funções respostas múltiplas das larguras das bases dos picos dos 5 ftalatos na primeira (RMW_{b1}) e segunda dimensão (RMW_{b2}), considerando que a otimização global dos W_b tem um papel de relevância sobre outros parâmetros de qualidade da separação, impactando na resolução, número de pratos teóricos, altura de prato, dentre outros. Os parâmetros térmicos do programa de aquecimento e o volume de amostra injetada foram mantidos constantes durante os experimentos.

Tabela A-1 - Matriz simplificada do planejamento 2^3 .

Fator	Nível inferior	Nível central	Nível Superior
Período de modulação (P_M) (s)	3	4,5	6
Duração do jato quente (HJ) (ms)	350	425	500
Vazão ($mL\ min^{-1}$)	1,8	1,5	1,2

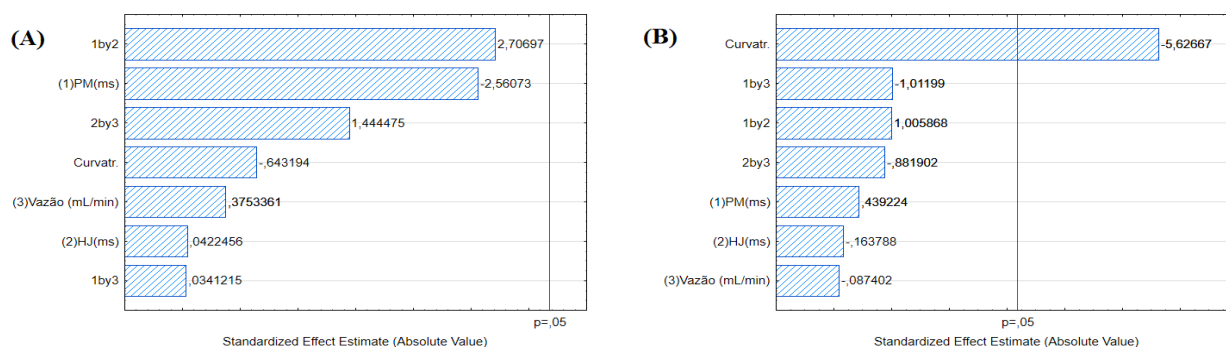


Figura A-1 - (A) Diagrama de pareto para a resposta múltipla das larguras dos picos na primeira dimensão e (B) Diagrama de pareto para a resposta múltipla das larguras dos picos na segunda dimensão.

Os diagramas de pareto desenvolvidos a partir das respostas experimentais (figura A-1 A,B) indicam que embora conflitantes, os efeitos dos parâmetros de modulação e a vazão da fase móvel não são significativos para nenhuma das respostas investigadas dentro do domínio experimental que foi estipulado ($E_n > p(0,05)$). O teste de curvatura para a resposta RMW_{b2} (figura A-1-B) indica que os coeficientes quadráticos são significativos para esse intervalo e, portanto, há falta de ajuste no modelo linear. Seja como for, um modelo de ordem superior não foi levado a cabo, uma vez constatado que os efeitos padronizados dos fatores PM , HJ e $Vazão$ são muito menores que as suas interações, somado ao fato de que os testes preliminares já exibiam boa separação entre as manchas. Desse modo, a vazão ($1,3 \text{ mL min}^{-1}$) e a duração do jato quante (350 ms) foram mantidos no nível inferior e o período de modulação foi fixado no nível central ($4,5 \text{ s}$) a fim de reduzir o *wrapparound*. Após a fixação desses valores, pequenos ajustes foram feitos de forma univariada sobre as taxas de variação na rampa de aquecimento.

A área cromatográfica efetiva foi investigada pelo método de geometria computacional do envoltório convexo (*convex hull*), usando o algoritmo CONVEX (EDDY, 1977) para o desenvolvimento do polígono e a área do envoltório mínimo que circunscreve todas as manchas e descreve a área cromatográfica efetiva, foi obtida através de um algoritmo de triangulação (HABEL et al., 2019) e comparada com todo o espaço cromatográfico usável delineado pelo tempo de corte do solvente e o fim da corrida.

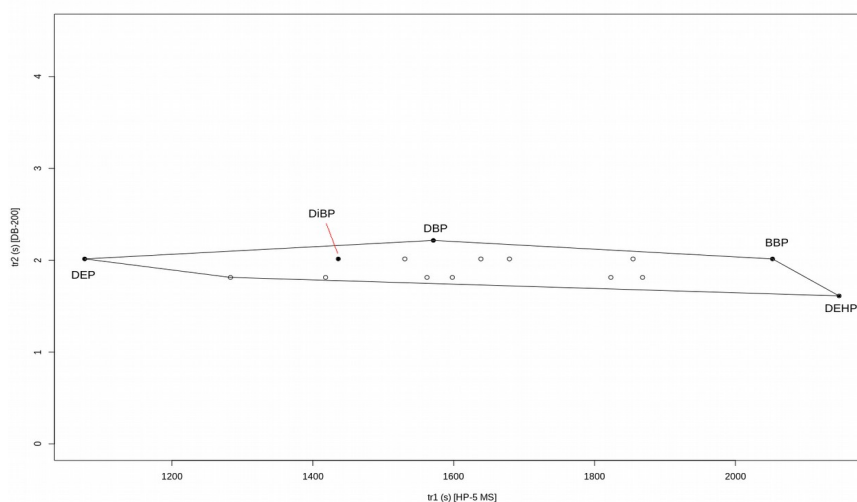


Figura A-2 - Gráfico de dispersão dos pares ordenados (t_2 vs t_1), destacando a presença do envoltório convexo (convex hull). Os pontos preenchidos são os analitos e os vazios são os interferentes da matriz.

Apenas 6,7% de toda área cromatográfica disponível é efetivamente utilizada, com as manchas se concentrando em uma estreita faixa ao longo de 2 s de retenção na 2D. O método cromatográfico poderia se beneficiar de uma configuração de colunas que reduza a sinentropia (com maior ortogonalidade), e que, portanto, preencha o espaço cromatográfico mais eficientemente (VENKATRAMANI; XU; PHILLIPS, 1996). No entanto, o jogo de colunas empregado nos experimentos conseguintes (DB-5/Rtx-200) foi tomado por conveniência. De todo modo, as implicações das condições selecionadas serão discutidas com mais detalhes na seção 4.5 que dispõe acerca da performance analítica do método HF-LPME-GC-IT/MS.

APÊNDICE 2 – ALGORITMO DO SISTEMA AUTOMATIZADO DE CALIBRAÇÃO

```
from time import sleep
from datetime import datetime
import RPi.GPIO as GPIO
import random
import pandas as pd
import numpy as np

now = datetime.now()
dt_string = now.strftime("%H:%M:%S %d/%m/%Y")

in1 = 23
in2 = 24
en = 25
temp1=1

GPIO.setmode(GPIO.BCM)
GPIO.setup(in1,GPIO.OUT)
GPIO.setup(in2,GPIO.OUT)
GPIO.setup(en,GPIO.OUT)
GPIO.output(in1,GPIO.LOW)
GPIO.output(in2,GPIO.LOW)
p=GPIO.PWM(en,1000)
p.start(100)

liga = random.uniform(0, 1)
sentido = random.uniform(0, 1)
vazao = random.uniform(0, 1)
```

```

SEED=str('SEED:\n Liga? \n {}, \n Sentido? \n {}, \n Vazão? \n
{}'.format(liga,sentido,vazao))

print("\n")
print("Pressione r para iniciar o programa...")
print("\n")

while(1):
    x=input()
    matriz = {}
    n=135
    print("Starting cycles," + datetime.now().strftime ("%H:%M:%S %d/%m/%Y"))
    print("\n")
    while True:
        try:

            matriz[n]=[datetime.now().strftime("%d/%m/%Y"),
                       datetime.now().strftime ("%H:%M:%S"),
                       n,liga,sentido,vazao]

            if x=='r' and liga > 0.5 and sentido > 0.5 and vazao < 0.33:
                n+=1
                p.ChangeDutyCycle(75)
                GPIO.output(in1,GPIO.HIGH)
                GPIO.output(in2,GPIO.LOW)
                sleep(30)
                GPIO.output(in1,GPIO.LOW)
                GPIO.output(in2,GPIO.LOW)
                print(n, "Bombas ligadas no sentido convencional e vazão baixa, " +
                      datetime.now().strftime ("%H:%M:%S %d/%m/%Y"))
                print("\n")
                print(SEED)

```

```

print("\n")
sleep(1200)
liga = random.uniform(0, 1)
sentido = random.uniform(0, 1)
vazao = random.uniform(0, 1)
SEED=str('SEED:\n Liga? \n {}, \n Sentido? \n {}, \n Vazão? \n
        {}'.format(liga,sentido,vazao))

elif x=='r' and liga > 0.5 and sentido < 0.5 and vazao < 0.33:
    n+=1
    p.ChangeDutyCycle(75)
    GPIO.output(in1,GPIO.LOW)
    GPIO.output(in2,GPIO.HIGH)
    sleep(30)
    GPIO.output(in1,GPIO.LOW)
    GPIO.output(in2,GPIO.LOW)
    print(n, "Bombas ligadas no sentido inverso e vazão baixa, " +
          datetime.now().strftime ("%H:%M:%S %d/%m/%Y"))
    print("\n")
    print(SEED)
    print("\n")
    sleep(1200)
    liga = random.uniform(0, 1)
    sentido = random.uniform(0, 1)
    vazao = random.uniform(0, 1)
    SEED=str('SEED:\n Liga? \n {}, \n Sentido? \n {}, \n Vazão? \n
            {}'.format(liga,sentido,vazao))

elif x=='r' and liga > 0.5 and sentido > 0.5 and 0.33 < vazao <= 0.66:
    n+=1
    p.ChangeDutyCycle(85)
    GPIO.output(in1,GPIO.HIGH)

```

```

GPIO.output(in2,GPIO.LOW)
sleep(30)
GPIO.output(in1,GPIO.LOW)
GPIO.output(in2,GPIO.LOW)
print(n, "Bombas ligadas no sentido convencional e vazão média, " +
      datetime.now().strftime ("%H:%M:%S %d/%m/%Y"))
print("\n")
print(SEED)
print("\n")
sleep(1200)
liga = random.uniform(0, 1)
sentido = random.uniform(0, 1)
vazao = random.uniform(0, 1)
SEED=str('SEED:\n Liga? \n {}, \n Sentido? \n {}, \n Vazão? \n
        {}'.format(liga,sentido,vazao))

elif x=='r' and liga > 0.5 and sentido < 0.5 and 0.33 < vazao <= 0.66:
    n+=1
    p.ChangeDutyCycle(85)
    GPIO.output(in1,GPIO.LOW)
    GPIO.output(in2,GPIO.HIGH)
    sleep(30)
    GPIO.output(in1,GPIO.LOW)
    GPIO.output(in2,GPIO.LOW)
    print(n, "Bombas ligadas no sentido inverso e vazão média, " +
          datetime.now().strftime ("%H:%M:%S %d/%m/%Y"))
    print("\n")
    print(SEED)
    print("\n")
    sleep(1200)
    liga = random.uniform(0, 1)
    sentido = random.uniform(0, 1)

```

```
vazao = random.uniform(0, 1)
SEED=str('SEED:\n Liga? \n {}, \n Sentido? \n {}, \n Vazão? \n
        {}'.format(liga,sentido,vazao))
```

```
elif x=='r' and liga > 0.5 and sentido > 0.5 and vazao > 0.66:
```

```
n+=1
p.ChangeDutyCycle(100)
GPIO.output(in1,GPIO.HIGH)
GPIO.output(in2,GPIO.LOW)
sleep(30)
GPIO.output(in1,GPIO.LOW)
GPIO.output(in2,GPIO.LOW)
print(n, "Bombas ligadas no sentido convencional e vazão alta, " +
      datetime.now().strftime ("%H:%M:%S %d/%m/%Y"))
print("\n")
print(SEED)
print("\n")
sleep(1200)
liga = random.uniform(0, 1)
sentido = random.uniform(0, 1)
vazao = random.uniform(0, 1)
SEED=str('SEED:\n Liga? \n {}, \n Sentido? \n {}, \n Vazão? \n
        {}'.format(liga,sentido,vazao))
```

```
elif x=='r' and liga > 0.5 and sentido < 0.5 and vazao > 0.66:
```

```
n+=1
p.ChangeDutyCycle(100)
GPIO.output(in1,GPIO.LOW)
GPIO.output(in2,GPIO.HIGH)
sleep(30)
GPIO.output(in1,GPIO.LOW)
GPIO.output(in2,GPIO.LOW)
```

```

print(n, "Bombas ligadas no sentido inverso e vazão alta, " +
      datetime.now().strftime ("%H:%M:%S %d/%m/%Y"))
print("\n")
print(SEED)
print("\n")
sleep(1200)
liga = random.uniform(0, 1)
sentido = random.uniform(0, 1)
vazao = random.uniform(0, 1)
SEED=str('SEED:\n Liga? \n {} , \n Sentido? \n {} , \n Vazão? \n
        {}'.format(liga,sentido,vazao))

```

```

elif x=='r' and liga < 0.5:

```

```

    n+=1
    GPIO.output(in1,GPIO.LOW)
    GPIO.output(in2,GPIO.LOW)
    sleep(30)
    print(n, "Bombas desligadas " +
          datetime.now().strftime ("%H:%M:%S %d/%m/%Y"))
    print("\n")
    print(SEED)
    print("\n")
    sleep(1200)
    liga = random.uniform(0, 1)
    sentido = random.uniform(0, 1)
    vazao = random.uniform(0, 1)
    SEED=str('SEED:\n Liga? \n {} , \n Sentido? \n {} , \n Vazão? \n
            {}'.format(liga,sentido,vazao))

```

```

except KeyboardInterrupt:

```

```

    print("\n")

```

```

print("<<< FIM DO PROCESSO >>> " + datetime.now().strftime ("%H:%M:
    %S %d/%m/%Y"))
df=pd.DataFrame(matriz, index=['data','hora','n','liga','sentido','vazao'])
dft=df.T

con_bai=((dft['liga']>0.5)&(dft['sentido']>0.5)&(dft['vazao']<0.33)).replace(True,0.33)

inv_bai=((dft['liga']>0.5)&(dft['sentido']<0.5)&(dft['vazao']<0.33)).replace(True,-0.33)

    con_med=((dft['liga']>0.5)&(dft['sentido']>0.5)&((dft['vazao'] > 0.33) &
(dft['vazao'] <= 0.66))).replace(True,0.66)

    inv_med=((dft['liga']>0.5)&(dft['sentido']<0.5)&((dft['vazao'] > 0.33) &
(dft['vazao'] <= 0.66))).replace(True,-0.66)

con_alt=((dft['liga']>0.5)&(dft['sentido']>0.5)&(dft['vazao']>0.66)).replace(True,1)

inv_alt=((dft['liga']>0.5)&(dft['sentido']<0.5)&(dft['vazao']>0.66)).replace(True,-1)
    des=((dft['liga']<0.5)).replace(True,0)

    vec=np.array([con_bai,inv_bai,con_med,inv_med,con_alt,inv_alt,des])
    vec=sum(vec)
    dft['vazao_norm']=vec
    dft.to_csv("output_calibration.csv",index=False)

print(dft)

n=0
GPIO.cleanup()
print("GPIO limpos")

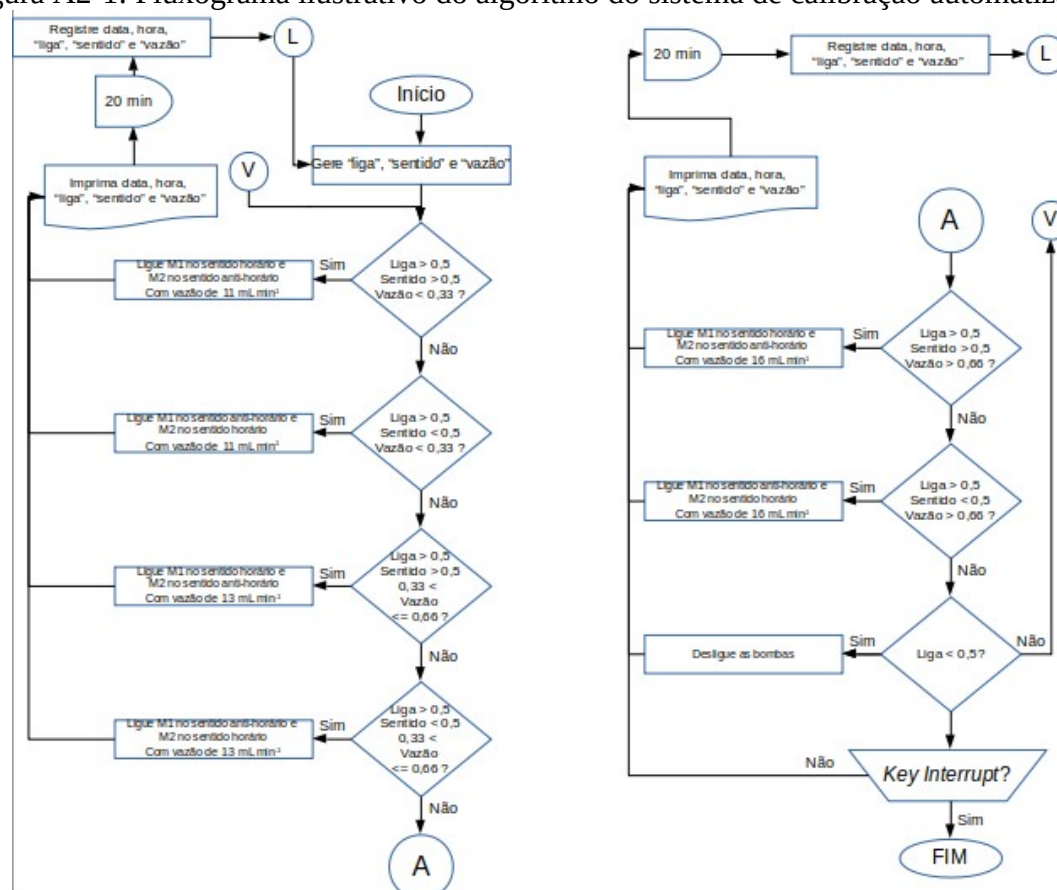
break

```


APÊNDICE 3 – FUNCIONAMENTO DO SISTEMA AUTOMATIZADO DE CALIBRAÇÃO

O sistema automatizado de calibração segue o algoritmo (o código em linguagem *python* está disponibilizado na íntegra no Apêndice 1) ilustrado pelo fluxograma da figura A2-1.

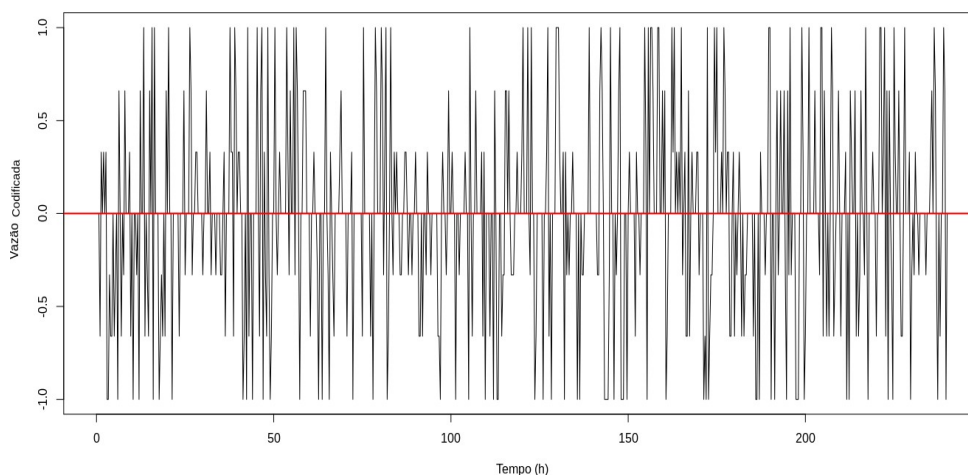
Figura A2-1: Fluxograma ilustrativo do algoritmo do sistema de calibração automatizado.



Brevemente, são geradas três sementes de números aleatórios situados no intervalo [0-1] no início de cada iteração computacional do laço. As sementes são armazenadas nas variáveis “liga”, “sentido” e “vazão”. Em “liga”, a cada iteração, há uma probabilidade de 50% de acionamento das bombas peristálticas (acionamento se, e somente se $liga > 0,5$). Em “sentido” há duas configurações possíveis: o rotor da bomba peristáltica 1 (M1) girando no sentido horário, concomitante ao rotor da bomba peristáltica 2 (M2) girando no sentido anti-horário (se e somente se $sentido > 0,5$) ou o cenário oposto: M1 rotacionando no sentido anti-

horário e M2 no sentido horário (se e somente se sentido $< 0,5$). E também, três níveis da vazão da solução de calibração pelas bombas, controladas por modulação por largura de pulso (*pulse width modulation*, PWM), foram estudadas: Nível alto – 16 mL min^{-1} (codificado como ± 1 , quando *vazao* $> 0,66$, razão cíclica de 100%), Nível médio – 13 mL min^{-1} (codificado como $\pm 0,66$, quando $0,33 < \textit{vazao} \leq 0,66$, razão cíclica de 85%) e Nível baixo – 11 mL min^{-1} (codificado como $\pm 0,33$, se *vazao* $< 0,33$, razão cíclica de 75%). Cada iteração foi acompanhada por um intervalo (*delay*) de 20 minutos, registro em tela e em *log*. A aleatoriedade introduzida por esses três parâmetros de controle pode ser visualmente comprovada pela ilustração do histórico do sistema ao longo do intervalo temporal de calibração (de 30 minutos a 10 dias), em que não foi possível identificar tendências (figura A2-2).

Figura A2-2: Histórico do sistema automatizado de calibração durante o intervalo de estudo (30 minutos - 10 dias) com níveis de vazão codificadas. O sinal dos valores de *y* depende do sentido de vazão.



APÊNDICE 4 – TABELA ANÁLISE UNTARGET (EXTRATOS NÃO DERIVATIZADOS)

Classe/ Uso	Substância	TR _I (min)	TR _{II} (s)	N° CAS	SI	ILR _{teo}	ILR _{cal}	Fórmula Geral	Local
Ácido graxo	Ácido Tetradecanoico	21,46	1,21	544-63-8	831	1742,00	1739,23	C14H28O2	L1-L12
	Ácido Pentadecanoico	23,70	1,61	1002-84-2	816	1845,00	1836,78	C15H30O2	L2-L12
	Ácido Hexadecanoico	26,05	2,22	57-10-3	843	1931,00	1932,87	C16H32O2	L2-L12
	Ácido Octadecanoico	30,92	1,81	57-11-4	758	2137,00	2142,45	C18H36O2	L5,L6,L9
	Ácido docosatrienoico	26,78	1,61	28845-86-5	783	-	1960,80	C22H38O2	L1
	Ácido Cis-vacênico	30,40	2,01	506-17-2	755	2116,60	2120,24	C18H34O2	L2-L12
Éster ácido graxo	deOctanoato de etila	8,95	2,01	106-32-1	750	1196,00	1196,29	C10H20O2	L2- L5,L8,L10- L12
	Nonanoato de etila	11,27	1,61	123-29-5	767	1296,00	1296,07	C11H22O2	L2-L12
	Decanoato de 2-propenila	15,55	1,41	57856-81-2	700	1476,00	1478,72	C13H24O2	L3,L10
	Undecanoato de etila	15,93	1,61	627-90-7	751	1494,00	1493,84	C13H26O2	L2,L3,L4,L7 -L10
	Dodecanoato de etila	18,02	1,61	106-33-2	751	1590,00	1588,75	C14H28O2	L1-L11
	8-Nonecanoato de etila	18,63	2,22	35194-39-9	730	-	1613,06	C11H20O2	L4,L6,L7
	Heptadecilato de heptadecano	22,21	1,21	36617-50-2	760	-	1772,56	C34H68O2	L4
	Tetradecanoato de etila	22,22	1,61	124-06-1	758	1769,00	1764,65	C16H32O2	L10
	metilato de (Z)-7-hexadeceno	25,52	1,81	56875-67-3	731	1900,00	1909,86	C17H32O2	L2,L7,L9,L1 2
	Hexadecanoato de etila	26,95	1,61	628-97-7	701	1966,00	1968,16	C18H36O2	L4,L10
Lactona	Tetrahydro-6-pentil-2H-Piran-2-ona	15,91	2,01	705-86-2	767	1496,00	1492,96	C10H18O2	L1,L2,L4,L1 0
	5-hexildi-hidro-2-(3H)-Furanona	15,62	2,01	706-14-9	731	1478,00	1481,65	C10H18O2	L2
	(R) -2, (4H) -Benzofuranona, 5,6,7,7a-tetrahydro-4,4,7a-trimetil	16,88	2,22	17092-92-1	848	1532,00	1534,50	C11H16O2	L1
Éster sulfeto	deÁcido sulfuroso, octadecil pentil éster	2-20,20	1,61	N/A	756	-	1682,67	C23H48O3S	L1,L3
	Alcano 2-Metil-Nonadecano,	26,95	2,01	1560-86-7	740	1963,00	1971,59	C20H42	L12
Alceno	10-Heneicoseno (c, t)	29,13	1,81	95008-11-0	738	2060,00	2052,83	C21H42	L3
Cicloalce no	2-Propenilideno-Ciclobuteno	3,24	5,24	52097-85-5	843	-	927,98	C7H8	L4
	Haloalce 7-Bromometil-Pentadec-7-eno	29,11	1,81	N/A	741	-	2060,03	C16H31Br	L4,L5
Terpeno	5,6,7,7a-tetrahydro-4,4,7a-trimetil-2-(4H)-Benzofuranona	17,05	2,42	15356-74-8	871	1538,00	1541,81	C11H16O2	L2,L10
	Neofitadieno	23,20	1,81	504-96-1	848	1806,00	1810,12	C20H38	L6,L7,L8,L1 1
Carbamato	Benzil (1,2,3-tiadiazol-4-il)	3,24	4,63	N/A	724	-	943,41	C10H9N3O2S	L6
Epóxido	(1R, 2S, 4S, 5R, 7R) Isopropil-1-metil-3,8-dioxatriciclo octano	-5-29,12	1,61	N/A	738	-	2060,38	C10H16O2	L6
	Tirfostina (2E)-2-Propenetioamida, [3,5-bis (1,1-dimetiletil)-4-hidroxifenil] -2-ciano	3-24,91	1,81	148741-30-4	758	-	1886,78	C18H24N2OS	L4
Flavonoi	Gossipetina 3,3', 8-trimetiléter	16,30	2,01	14965-08-3	736	-	1512,87	C18H16O8	L12

de	Kaempferitrina	29,50	2,42	482-38-2	761	-	2067,45	C27H30O14	L2
Derivado	(3aR, 4S, 9bS)-rel-3H-34,22	1,61		1392487-51-	756	-	2273,28	C22H22BrNO2	L6
de	Ciclopenta [c] quinolina, 4- (6-quinolina bromo-1,3-benzodioxol-5-il) -			2					
Liso-	D-glucosil-β1-1'-D-eritro-	29,71	2,42	52050-17-6	724	-	2085,21	C24H47NO7	L4,L5
derivado	esfingosina								
de	glucosilc								
eramida									
Alcaloide	Diidroflavopereirina	21,70	2,42	42281-83-4	708	-	1745,46	C17H16N2	L12
Eicosanoi	13,14-Diidro-15-	24,90	2,22	N/A	776	-	1883,36	C20H30O4	L8
de	cetoprostaglandina J2								
Hormôni	26-Nor-5-colesteno-3β-ol-25-	36,48	2,62	7494-34-0	752	-	2381,90	C26H42O2	L6,L7,L10
o	ona								
Ftalatos	2-metilbutil pentil ftalato	28,89	2,01	N/A	840	-	2050,93	C18H26O4	L6
Fármaco	Ácido Folínico	15,77	2,22	58-05-9	711	-	1487,70	C20H23N7O7	L2
	Nitrazepam	26,80	2,62	146-22-5	770	-	1964,93	C15H11N3O3	L1-L12
	Prazepam	28,68	4,43	2955-38-6	802	-	2049,12	C19H17ClN2O	L4,L12
Metabólit	Sulindac (sulfona)	19,00	1,81	59864-04-9	734	-	1625,74	C20H17FO4S	L10
o	deHidróxicrivastatina	33,38	1,81	260448-40-6	744	-	2219,63	C26H34FNO6	L1
fármaco									
Não-	Desconhecido	14,71	2,62	N/A	-	-	-	-	L1
determina	Desconhecido	16,97	1,81	N/A	-	-	-	-	L2,L10
do	Desconhecido	17,35	2,01	N/A	-	-	-	-	L2,L4
	Desconhecido	17,95	2,01	N/A	-	-	-	-	L12
	Desconhecido	18,23	1,81	N/A	-	-	-	-	L1,L7,L9
	Desconhecido	19,06	2,22	N/A	-	-	-	-	L1
	Desconhecido	19,52	1,61	N/A	-	-	-	-	L2,L5-
									L8,L12
	Desconhecido	20,35	2,01	N/A	-	-	-	-	L12
	Desconhecido	20,86	1,61	N/A	-	-	-	-	L1
	Desconhecido	22,15	1,61	N/A	-	-	-	-	L2,L3,L8
	Desconhecido	22,59	1,61	N/A	-	-	-	-	L6
	Desconhecido	25,58	1,81	N/A	-	-	-	-	L3-
									L6,L8,L10,L
									11
	Desconhecido	26,11	1,61	N/A	-	-	-	-	L4
	Desconhecido	26,64	1,61	N/A	-	-	-	-	L6
	Desconhecido	26,88	1,41	N/A	-	-	-	-	L3
	Desconhecido	27,32	1,61	N/A	-	-	-	-	L6
	Desconhecido	27,63	3,02	N/A	-	-	-	-	L12
	Desconhecido	28,06	1,81	N/A	-	-	-	-	L5
	Desconhecido	28,28	1,61	N/A	-	-	-	-	L1
	Desconhecido	29,26	1,61	N/A	-	-	-	-	L1
	Desconhecido	29,72	1,81	N/A	-	-	-	-	L6
	Desconhecido	30,08	1,61	N/A	-	-	-	-	L1
	Desconhecido	30,68	1,61	N/A	-	-	-	-	L1
	Desconhecido	31,45	1,61	N/A	-	-	-	-	L2
	Desconhecido	31,59	1,81	N/A	-	-	-	-	L9
	Desconhecido	31,66	1,41	N/A	-	-	-	-	L4
	Desconhecido	33,17	1,41	N/A	-	-	-	-	L6
	Desconhecido	33,53	2,01	N/A	-	-	-	-	L2,L3,L5,L6
									,L9
	Desconhecido	33,60	1,81	N/A	-	-	-	-	L4,L8

**APÊNDICE 5 – TABELA ANÁLISE UNTARGET (EXTRATOS
DERIVATIZADOS)**

Classe/uso	Substância	TRI (min)	TRII (s)	N° CAS	SI	ILR _{teo}	ILR _{cal}	Fórmula Molecular	Local
Ácido graxo	Ácido decanoico (derivado de TMS)	15,02	1,81	55494-15-0	737	1450	1459,39	C13H28O2Si	L5
	Ácido (E)-9-tetradecenóico (derivado de TMS)	23,03	1,61	959298-83-0	767	-	1808,35	C17H34O2Si	L1,L2,L5,L10
	Ácido 13-metiltetradec-9-enóico (derivado de TMS)	25,28	1,61	N/A	723	-	1901,98	C18H36O2Si	L1,L5,L12
	Ácido palmiteláidico (derivado de TMS)	27,61	1,21	82326-15-6	722	-	1993,19	C19H38O2Si	L1,L2,L5,L10,L12
Ácido orgânico	Ácido láctico (derivado 2TMS)	6,02	1,81	17596-96-2	782	1066	1069,95	C9H22O3Si2	L8,L10
Álcool	Dietileno glicol (derivado de TMS)	9,92	2,01	16654-74-3	776	1233	1237,9	C10H26O3Si2	L8
Éster	Acetilcitrato de tributila	33,48	2,22	77-90-7	822	2250	2252,61	C20H34O8	L11
Lactama	Ácido piroglutâmico (derivado de TMS)	16,29	2,42	N/A	838	1511	1512,52	C8H15NO3Si	L11,L12
Ciclossiloxilano	Octametilciclotetrasiloxano	23,72	1,41	556-67-2	729	-	1832,33	C8H24O4Si4	L10
Fluorona	Rodamina	29,27	2,01	104114-27-4	870	-	2071,38	C21H17N2O3	L7,L10,L11
Antocianina	malvidina 3-O-galactosídeo (primulina)	27,84	2,01	104880-34-4	756	-	2002,46	C23H25O12	L7,L9
Flavonoide	Tricina	32,34	2,01	520-32-1	716	-	2203,83	C17H14O7	L3,L12
Derivado de antraquinona	1-Hidroxi-3-metoxi-6-metil-antraquinona (derivado de TMS)	33,62	2,01	N/A	710	-	2229,04	C19H20O4Si	L3
Prostanoide	Carbaprostaciclina	28,52	1,81	69552-46-1	826	-	2039,08	C21H34O4	L12
	8-Iso-16-ciclohexiltetranorprostaglandina E2	32,43	1,81	53319-30-5	739	-	2207,44	C22H34O5	L3,L4
Prostaglandina	8-iso-prostaglandina A2	31,97	2,42	474391-66-7	797	-	2187,64	C20H30O4	L7,L8,L9,L12
Metabólito	13,14-desidro-15-ciclohexilcarbaprostaciclina	30,62	1,81	145375-81-1	785	-	2123,29	C21H30O4	L2,L5
	(6Z, 9Z, 12Z-Octadecatrienil) coenzima A	31,97	2,01	27843-61-4	773	-	2187,68	C39H64N7O17P3S	L10
cumarina	7-dietilamino-3- (4-etoxifenil) cumarina	32,63	1,21	720673-76-7	726	-	2190,25	C21H23NO3	L2,L3
Ftalato	6-etil-3-octil isobutil ftalato	24,02	2,82	N/A	890	-	1845,22	C22H34O4	L8
	dodecil pentil ftalato	28,89	2,82	N/A	807	-	2055,2	C25H40O4	L8
	6-etil-oct-3-il 2-etillexil	36,09	2,01	N/A	719	-	2365,36	C26H42O4	L12

	ftalato								
Metabólito de ftalato	Monobutil ftalato	26,19	2,22	131-70-4	818	-	1937,25	C12H14O4	L3,L4,L5,L7
alquilfenol	Bisfenol A, TMS derivative	31,82	2,01	133220-73-2	751	-	2155,41	C18H24O2Si	L9
	Bisfenol A (2TMS derivado)	32,73	1,81	4387-16-0	797	2224	2220,3	C21H32O2Si2	L1-L12
	Milnaciprano	14,96	1,81	92623-85-3	837	-	1454,99	C15H22N2O	L7
	Iloprosta	32,49	2,01	78919-13-8	784	-	2181,88	C22H32O4	L8-L11
Fármaco	Niaprazina	33	1,81	27367-90-4	813	-	2232,14	C20H25FN4O	L6
	Sulindac	33,23	1,81	38194-50-2	827	-	2241,83	C20H17FO3S	L6
	Spironolactone	35,19	2,01	52-01-7	834	-	2313,76	C24H32O4S	L2,L3,L5,L10,L11
Metabólito de fármaco	Glucuronido de lorazepam	29,57	2,62	32781-79-6	781	-	2070,21	C21H18Cl2N2O8	L3
	N-oxiclozapina	30,09	2,42	34233-69-7	710	-	2106,88	C18H19ClN4O	L8
Droga	4'-Fluorometcatinona	28,9	2,22	447-40-5	813	-	2043,74	C10H12FNO	L3,L4
Agrotóxico	Benfluralin	24,17	2,42	1861-40-1	840	-	1851,71	C13H16F3N3O4	L7,L10
	Tecloftalam	33,63	1,81	76280-91-6	718	-	2259,12	C14H5Cl6NO3	L4
	desconhecido	9,99	1,81	NA	NA	-	1240,33	-	L9
	desconhecido	14,64	3,02	NA	NA	-	1443,15	-	L5,L7
	desconhecido	14,72	3,02	NA	NA	-	1445,07	-	L8,L9
	desconhecido	14,72	2,82	NA	NA	-	1444,68	-	L4,L6,L10
	desconhecido	15,09	3,02	NA	NA	-	1460,84	-	L11,L12
	desconhecido	15,32	2,42	NA	NA	-	1470,52	-	L10
	desconhecido	16,29	3,02	NA	NA	-	1512,52	-	L12
	desconhecido	16,82	2,01	NA	NA	-	1535,13	-	L10
	desconhecido	17,42	1,81	NA	NA	-	1560,97	-	L10
	desconhecido	17,79	3,22	NA	NA	-	1577,13	-	L12
	desconhecido	18,47	3,02	NA	NA	-	1606,2	-	L12
Indeterminado	desconhecido	19,22	2,01	NA	NA	-	1634,08	-	L9
	desconhecido	19,22	1,81	NA	NA	-	1638,5	-	L10
	desconhecido	19,59	2,42	NA	NA	-	1654,66	-	L12
	desconhecido	20,27	2,01	NA	NA	-	1685,31	-	L5,L12
	desconhecido	20,42	1,81	NA	NA	-	1690,19	-	L10,L12
	desconhecido	21,17	2,22	NA	NA	-	1722,5	-	L12
	desconhecido	21,31	1,61	NA	NA	-	1732,24	-	L1,L2
	desconhecido	22,37	3,22	NA	NA	-	1774,19	-	L12
	desconhecido	26,43	2,01	NA	NA	-	1948,95	-	L11
	desconhecido	27,62	2,01	NA	NA	-	1990,7	-	L8,L9
	desconhecido	30,02	2,01	NA	NA	-	2098,17	-	L5,L7,L11
	desconhecido	31,89	1,81	NA	NA	-	2176,57	-	L5
	desconhecido	32,41	1,41	NA	NA	-	2181,43	-	L2,L5
	desconhecido	32,43	2,01	NA	NA	-	2207,68	-	L7
	desconhecido	32,5	1,81	NA	NA	-	2210,61	-	L11
	desconhecido	33,02	1,81	NA	NA	-	2232,91	-	L12
	desconhecido	33,11	2,01	NA	NA	-	2236,76	-	L7
	desconhecido	34,08	1,81	NA	NA	-	2278,45	-	L11
	desconhecido	35,94	2,01	NA	NA	-	2358,89	-	L10