

MICROEXTRAÇÃO EM FASE LÍQUIDA COM MEMBRANA POROSA DE POLIPROPILENO E MICROEXTRAÇÃO EM FASE LÍQUIDA EM COMBINAÇÃO COM SOLVENTES EUTÉTICOS PROFUNDOS PARA DETERMINAÇÃO DE ANALITOS ORGÂNICOS EM MATRIZES COMPLEXAS POR MÉTODOS CROMATOGRÁFICOS

Pedro José de Souza Medeiros, William Henrique Slominski, Edmar Martendal Dias de Souza

INTRODUÇÃO

A técnica de microextração com fibra oca de polipropileno é utilizada há duas décadas como um meio que seja incorporado uma fase extratora em seus poros. Os solventes eutéticos profundos (DES) são uma classe de solventes formados pela interação entre um doador de ligação de hidrogênio (HBD) e um acceptor de ligação de hidrogênio (HBA), onde, quando separados, os dois componentes geralmente são sólidos, mas, quando juntos, formam um líquido. Como objetivos gerais, destacam-se o uso da técnica de HF-DES-LPME e DES-LPME para o desenvolvimento de métodos analíticos para determinação de analitos orgânicos em matrizes complexas. Como objetivos específicos, destacam-se o preparo e caracterização dos solventes eutéticos profundos, otimização do sistema de microextração pela avaliação das variáveis, como tipo e volume de solvente, força iônica, pH e tempo de extração, avaliação dos principais parâmetros de mérito da metodologia desenvolvida, como faixa linear, limite de detecção, precisão, exatidão e robustez, comparação da metodologia desenvolvida com outras similares encontradas na literatura com base nos parâmetros de mérito, facilidade de uso, eficiência e economicidade.

DESENVOLVIMENTO

A preparação do DES foi realizada através da mistura do HBA com o HBD em diferentes proporções molares e temperaturas até obter um líquido. Para caracterizá-los, fez-se comparações entre os espectros de FT-IR dos componentes puros e do DES formado. O *screening* das variáveis que afetam a quantidade e velocidade da extração foi realizado testando o pH e força iônica da amostra, tipo de DES, o tempo e a temperatura de extração e o comprimento da membrana que ficou em contato com a amostra.

RESULTADOS

Primeiramente, ao utilizar a técnica de HF-DES-LPME, os tempos de retenção dos analitos foram mapeados e fez-se o *screening* para saber quais variáveis afetariam a quantidade de analito extraído da amostra. Analisou-se experimentalmente as variáveis: tipo de DES, pH, força iônica e temperatura e, a partir disso, obteve-se resultados sobre cada variável. Para o tipo de DES, os solventes escolhidos foram compostos por timol e butanodiol (1:1) e mentol e butanodiol (1:1), ambos à 5 mmol de cada componente. Essa escolha foi tomada a partir do tempo de retenção dos componentes no cromatograma, onde eles saíram em tempos de retenção que não havia a eluição de nenhum analito, ou seja, nenhum dos componentes iria coeluir com nenhum dos analitos. Por fim, escolheu-se dois DES para que houvesse ao menos dois níveis em um futuro planejamento fatorial do experimento. Quanto ao pH, seis tampões BR foram feitos nos pH's de 5 a 10 a uma concentração final na amostra de 10 mmol/L da amostra. Como resultados, obteve-se que o pH afeta de formas diferentes os analitos escolhidos, sendo que em determinados valores de pH, uma parte dos analitos era extraído mais abundantemente e, em outro valor de pH, outra parte dos analitos sobressaía-se. Isso se deu por conta dos diferentes

valores de pKa de cada um dos quatro analitos, logo, em um futuro planejamento fatorial, seria necessário a investigação de uma faixa de pH que faça sentido com os valores de pKa dos analitos. Quanto a força iônica, adicionou-se dois tipos de sais: sulfato de amônio $((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4)$ e cloreto de sódio (NaCl) em massas próximas a sua saturação à 25°C. Como resultado, obteve-se que a quantidade de analitos extraídos não sofre influência da força iônica, pois foi realizado também uma extração sem adição de sal e essa extração possuiu áreas maiores do cromatograma. Por fim, quanto a temperatura, realizou-se as extrações em banho de 40°C e, como resultado, obteve-se que as áreas dos cromatogramas foram menores que as áreas das extrações sem o controle de temperatura. Mais ao final dos testes de *screening*, tomou-se a decisão de algumas mudanças do projeto, visto que a maioria dos testes não estavam resultando em respostas esperadas por conta da complexidade dos analitos ao serem analisados por cromatografia gasosa. As novas modificações consistiram na ideia de criar um DES em que um dos componentes seria um agente derivatizante de fenóis, visto que os fenóis não possuem comportamento ideal para serem analisados por GC-MS, logo, ao derivatizar, sua estrutura acaba possuindo uma melhor eluição por conta da alteração da polaridade. Inicialmente, realizou-se a confecção de diferentes solventes, em que o agente derivatizante fixo seria o anidrido acético $((\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O})$, e utilizou-se a variação entre vários componentes, sendo eles: mentol, timol, ácido decanóico, butanodiol e ácido octanóico, todos na razão de 1:1:1 e a 5 mmol de cada componente. Como técnica de microextração, utilizou-se a técnica de DES-LPME assistida por vórtex e, para caracterizar esses solventes, utilizou-se a análise por FT-IR e obteve-se indícios da formação dos DES por conta do deslocamento das bandas que supostamente estariam interagindo para formar o solvente, como é possível observar na Figura 1. No espectro do anidrido acético, as bandas características são dos grupos C=O (1822 e 1751 cm^{-1}) e C-O (1113 e 1223 cm^{-1}), para o timol, tem-se os grupos O-H (3174 cm^{-1}), C=C (1620 cm^{-1}) e C-O (1090 cm^{-1}) e, para o mentol, as bandas características da molécula são vistas nos estiramentos O-H (3265 cm^{-1}) e C-O (1042 e 1023 cm^{-1}). O DES formado apresenta dois deslocamentos, um do grupo C=O em 1712 cm^{-1} e outro do grupo C-O em 1119 cm^{-1} , evidenciando sua formação. Por fim, realizou-se a análise por GC-MS para mapear os tempos de retenção dos DES e, após realizar esse mapeamento, decidiu-se escolher o solvente formado por timol, ácido decanóico e anidrido acético à 1:1:1 e utilizando 5 mmol de cada componente, pois foi o solvente que coeluiu com o menor número de analitos durante a corrida por GC-MS. O *screening* então foi realizado com o tipo de solvente e, então, para o pH, fixou-se em 12, pois, de acordo com o trabalho de Halter (2021), o pH ótimo para esses analitos é em 12, logo, utilizou-se um tampão fosfato em pH 12 e na concentração final de 0,09 mmol/L na amostra. Por fim, variou-se a força iônica adicionando cloreto de sódio (NaCl) próximo de sua saturação à 25°C, mas o sal atrapalhou a coleta da fase extratora, então decidiu-se removê-lo do *screening* e considerá-lo apenas na etapa de otimização. Por questões de tempo, o projeto finalizou nessa etapa.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

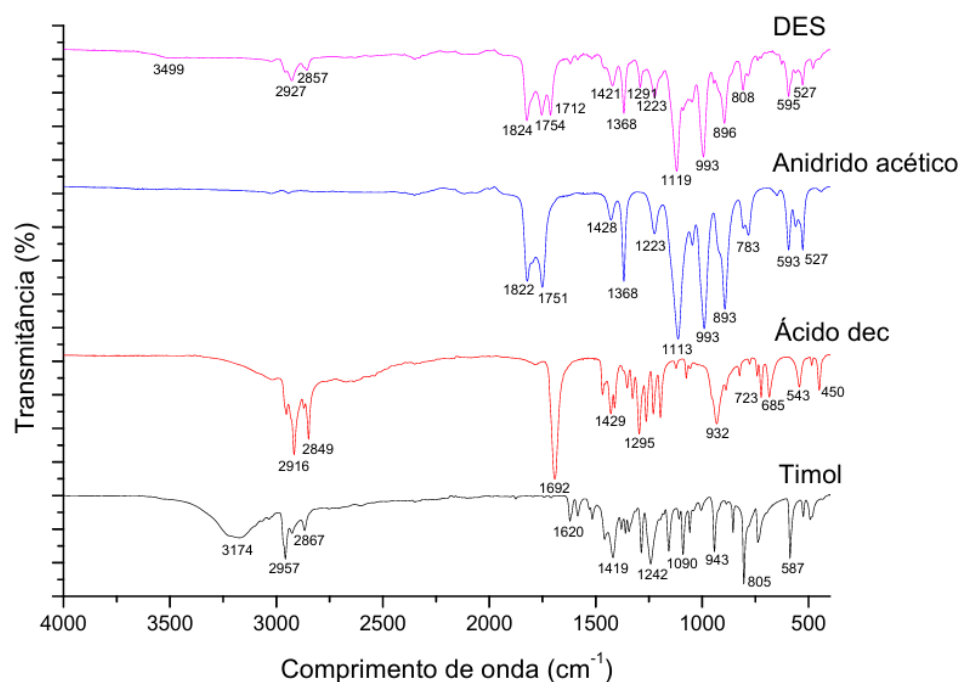
A partir dos objetivos propostos, foi possível realizar o preparo e a caracterização dos diferentes tipos de DES estudados, bem como a aplicação da técnica de LPME assistida por vórtex e a técnica de HF-DES-LPME para avaliação do desempenho na extração dos analitos alvo. O uso de DES contendo anidrido acético como agente derivatizante mostrou-se uma alternativa promissora para superar as limitações associadas à análise de fenóis por GC-MS. O estudo das variáveis experimentais indicou que o tipo de DES e o pH da amostra influenciam o desempenho da extração, enquanto a força iônica e a temperatura, nas condições testadas, não apresentaram efeitos relevantes em ambas as técnicas de microextração. A seleção do pH,

baseada nos valores de pKa dos analitos, contribuiu para a racionalização do sistema de extração. Apesar de o projeto ter sido encerrado antes da etapa de otimização e da validação da metodologia, os resultados obtidos até o momento fornecem subsídios importantes para o desenvolvimento futuro de métodos analíticos mais eficientes, seletivos e sustentáveis. A abordagem proposta, baseada em solventes alternativos e técnicas miniaturizadas, revela-se viável e alinhada à Química Analítica Verde, com potencial aplicação em matrizes complexas.

Palavras-chave: Solventes Eutéticos Profundos (DES); Microextração em Fase Líquida (LPME); Microextração em Fase Líquida com Membrana Oca (HF-LPME); Cromatografia Gasosa acoplada à Espectrometria de Massas (GC-MS).

ILUSTRAÇÕES

Figura 1. Sobreposição dos espectros de FT-IR do DES formado por timol, ácido decanóico e anidrido acético e seus respectivos espectros puros.



REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

CESTARO; MACHADO; BATISTA; SILVA. Hollow-fiber liquid phase microextraction for determination of fluoxetine in human serum by nano-liquid chromatography coupled to high resolution mass spectrometry, *Journal of Chromatography B*, 2024.

DORRI; SAFA; SHARIATI; SHARIATI; KEFAYATI. Statistical optimization of two-phase hollow fiber liquid-phase microextraction for preconcentration of strychnine in the clinical and postmortem biological fluids prior to gas chromatography-mass spectroscopy detection, 2024.

HALTER; MARTENDAL. Monitoramento dos poluentes orgânicos, inorgânicos e parâmetros físico-químicos em águas de chuva da cidade de Joinville – Santa Catarina, 2021.

HANSEN et al. Deep Eutectic Solvents: A Review of Fundamentals and Applications, 2021.

MARTINS et al. Hollow fiber liquid-phase microextraction of multiclass pesticides in soil samples: A green analytical approach for challenging environmental monitoring analysis, 2023.
ORLANDO; DVOŘÁK; KUBÁŇ. Electroextraction of methylene blue from aqueous environmental samples using paper points coupled with hollow fiber membranes, 2024.
SHISHOV et al. Application of deep eutectic solvents in analytical chemistry. A review, 2017.
SMITH; ABBOTT; RYDER. Deep Eutectic Solvents (DESs) and Their Applications, 2014.
SOYLAK; SALAMAT; SAJJAD. The usability of green deep eutectic solvents in hollow fiber Liquid-Phase microextraction for the simultaneous extraction of analytes of different Natures: A comprehensive study, Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2024.
SUTHAR et al. Deep eutectic solvents (DES): An update on the applications in food sectors, 2023.

DADOS CADASTRAIS

BOLSISTA: Pedro José de Souza Medeiros

MODALIDADE DE BOLSA: PROBIC/UDESC (IC)

VIGÊNCIA: 01/09/2024 a 31/08/2025 – Total: 12 meses

ORIENTADOR(A): Edmar Martendal Dias de Souza

CENTRO DE ENSINO: CCT

DEPARTAMENTO: Departamento de Química (DQMC)

ÁREAS DE CONHECIMENTO: Ciências Exatas e da Natureza / Química

TÍTULO DO PROJETO DE PESQUISA: Monitoramento de contaminantes orgânicos e parâmetros físico-químicos de águas de chuva da cidade de Joinville/SC – Parte 2

Nº PROTOCOLO DO PROJETO DE PESQUISA: NPP3221-2021