PALITO DE DENTE COMO SUPORTE SÓLIDO PARA SOLVENTES EUTÉTICOS PROFUNDOS NA EXTRAÇÃO MULTICLASSE DE PESTICIDAS POR GC-MS

Ana Luiza Stringari, Julia Beatriz Coelho, William Henrique Slominski, Edmar Martendal

INTRODUÇÃO

Contaminantes emergentes são substâncias cuja ocorrência ambiental, persistência ou efeitos toxicológicos ainda não foram completamente elucidados, ou compostos já conhecidos que passaram a exigir maior monitoramento devido à sua ampla disseminação (Li et al., 2024). Entre os contaminantes emergentes, os pesticidas destacam-se pela utilização intensiva na agricultura e pela capacidade de dispersão em recursos hídricos e matrizes alimentícias, com destaque para os organofosforados (OPPs) e piretroides (PYs), cuja ampla utilização e potenciais efeitos adversos, incluindo atividade genotóxica e mutagênica mesmo em concentrações compatíveis com o uso de campo (Sharma et al., 2026). O crescimento acelerado da população mundial pressiona a demanda por alimentos e, consequentemente, sustenta o uso cada vez mais intensivo desses compostos na agricultura, assim reforçam a necessidade de métodos analíticos eficientes e sensíveis para sua extração (Bilal et al., 2019).

A determinação desses compostos depende diretamente da etapa de preparo de amostra e, nesse caso, as técnicas de microextração vêm ganhando destaque nesse cenário por possibilitarem a redução das quantidades de amostra e de fase extratora empregadas. Métodos tradicionais recorrem a solventes orgânicos de alta toxicidade, eficientes na extração de compostos apolares como os pesticidas, mas responsáveis por elevado volume de resíduo e exposição do analista. Essa incompatibilidade entre desempenho e sustentabilidade do processo suporta o desenvolvimento da química analítica verde, que redefine o método não apenas pela troca do solvente, mas pela reavaliação de toda a cadeia analítica quanto a consumo, resíduo e toxicidade.

Os solventes eutéticos profundos (DES) surgem como alternativas promissoras, pois são considerados solventes verdes, de fácil obtenção e biodegradáveis (Maleki et al., 2026). Contudo, sua elevada viscosidade e baixa volatilidade dificultam a manipulação direta, especialmente por GC-MS, limitação que pode ser contornada com o uso de um suporte sólido, ao qual o DES se associa durante o contato com a amostra e do qual é posteriormente separado. O palito de dente destaca-se nesse sentido por sua disponibilidade, baixo custo e natureza lignocelulósica. Assim, este trabalho teve como objetivo desenvolver um método analítico baseado em solventes eutéticos profundos, empregando palito de dente carbonizado e in natura como suporte, para a determinação multiclasse de pesticidas em matrizes aquosas e/ou alimentícias, com posterior análise por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (GC-MS).

DESENVOLVIMENTO

Para o preparo da amostra, pesaram-se 3 g de cloreto de sódio, que foram transferidos para um tubo Falcon de 15 mL e solubilizados em 10 mL de água deionizada sob agitação em vórtex. Em seguida, a solução foi fortificada com os analitos de interesse na concentração de 0,4 $mg.L^{-1}$ e submetida a nova agitação em vórtex, garantindo a homogeneização do sistema. Os analitos estudados foram: Alfa-cipermetrina, Azinfós, Ciflutrina, Demeton, Dimetoato, Dissulfotom, Famfur, Fenpropatrina, Forato, Metalocloro, Parationa, Parationa-metílica, Permetrina, Sulfotepe, Triofosfato de trietila, Tionazina e Trifluralina.

Paralelamente, os suportes de palito de dente, in natura e carbonizado, foram cortados em segmentos de 1,5 cm. A carbonização foi realizada com o auxílio de um isqueiro, aplicando-se a chama de forma controlada sobre a superfície do palito. Ambos os suportes foram submetidos a uma

etapa de limpeza para remoção de possíveis resíduos superficiais que pudessem interferir na extração, o palito in natura foi levado ao ultrassom com álcool isopropílico, enquanto o palito carbonizado foi imerso em álcool isopropílico em tubo Falcon e agitado em vórtex.

Após a etapa de limpeza, os suportes foram impregnados por imersão no DES composto por timol e ácido octanóico, na proporção molar de 1:1 por imersão única. Os suportes impregnados foram então transferidos para a solução-amostra fortificada com os analitos e mantidos sob agitação em vórtex por 4 minutos. Decorrido esse tempo, a solução foi descartada e o suporte lavado com água deionizada. Para a dessorção dos analitos, o suporte foi transferido para um microtubo de centrífuga de 2,0 mL, ao qual se adicionaram 200 µL de metanol grau HPLC. Após a dessorção, o suporte foi descartado e a solução resultante foi transferida, com auxílio de uma seringa, para um frasco de autoamostrador, sendo posteriormente conduzida à análise por GC-MS.

RESULTADOS

Até o presente momento, foram realizados dois estudos comparativos para avaliar a influência da impregnação com DES e do tipo de suporte na extração dos 17 analitos. A presença do DES resultou na extração de um maior número de compostos e em áreas superiores em relação ao suporte não impregnado. A análise por FTIR evidenciou alterações no espectro após a impregnação, com a formação de novas bandas, sugerindo a presença de grupos funcionais adicionais e possíveis sítios de interação com os analitos. Na comparação entre os suportes, o palito carbonizado apresentou melhor desempenho, com maiores áreas e extração de 14 dos 17 analitos (Figura 1). Além disso, apresentou maior retenção e menor dispersão do DES para o meio (Figura 2), indicando maior afinidade entre a fase extratora e a superfície carbonizada. Esse comportamento pode estar relacionado às modificações estruturais e superficiais promovidas pela carbonização, que conferem ao material maior caráter de grafite e apolar, favorecendo sua interação com o DES hidrofóbico e com os analitos.

Paralelamente, foram preparados quatro DES à base de timol, combinados com vanilina, ácido benzoico, álcool benzílico e mentol. Apenas os sistemas timol: vanilina (Thy;Van 2:1) e timol:álcool benzílico (Thy:BA, 1:1) permaneceram líquidos à temperatura ambiente. A caracterização por FTIR apresentou deslocamentos nas bandas de C–O, fornecendo evidências preliminares de interações por ligações de hidrogênio entre os componentes. Ambos os DES serão utilizados nas próximas etapas de otimização do método.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Com base nos resultados obtidos até o momento, a metodologia proposta apresentou potencial para a extração dos pesticidas avaliados, com melhor desempenho observado para o palito de dente carbonizado e para os sistemas contendo DES. Como perspectivas futuras, pretende-se realizar a otimização e validação das condições experimentais do método, incluindo parâmetros como tempo de extração, condições de dessorção e impregnação do suporte com DES, visando aprimorar a eficiência do procedimento além de validá-lo na matriz desejada.

Palavras-chave: solvente eutético profundo; contaminantes emergentes; pesticidas; palito de dente.

ANEXOS

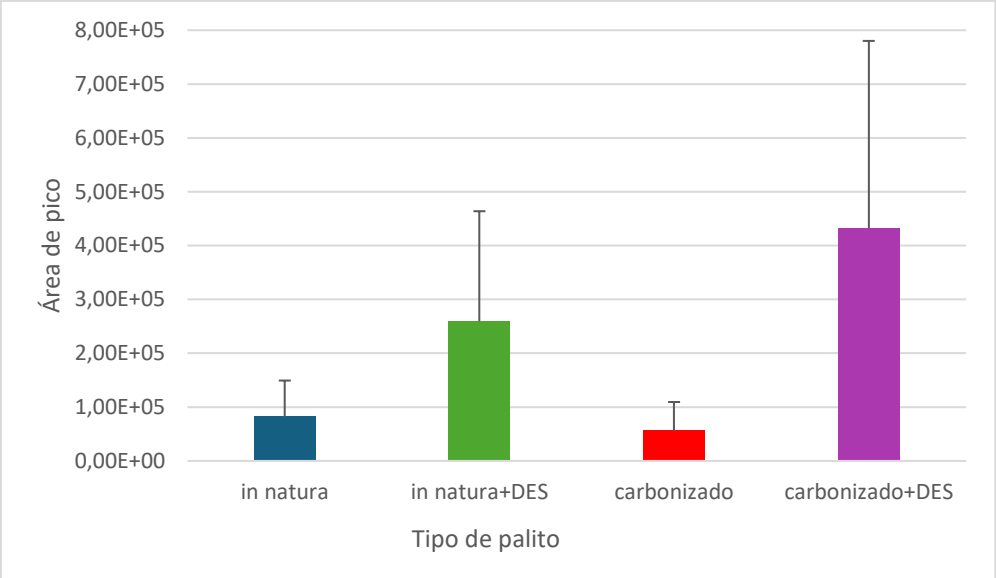


Figura 1: *Comparação entre o tipo de suporte sobre a média das áreas dos analitos na fase de extração. Condições fixas: Concentração dos analitos: 0,4 mg/L; tempo de extração: 4 min; solventes e volume de dessorção: 200 µL de metanol; tempo de dessorção: 1 min e DES utilizado: mentol:ácido octanóico (1:1).*

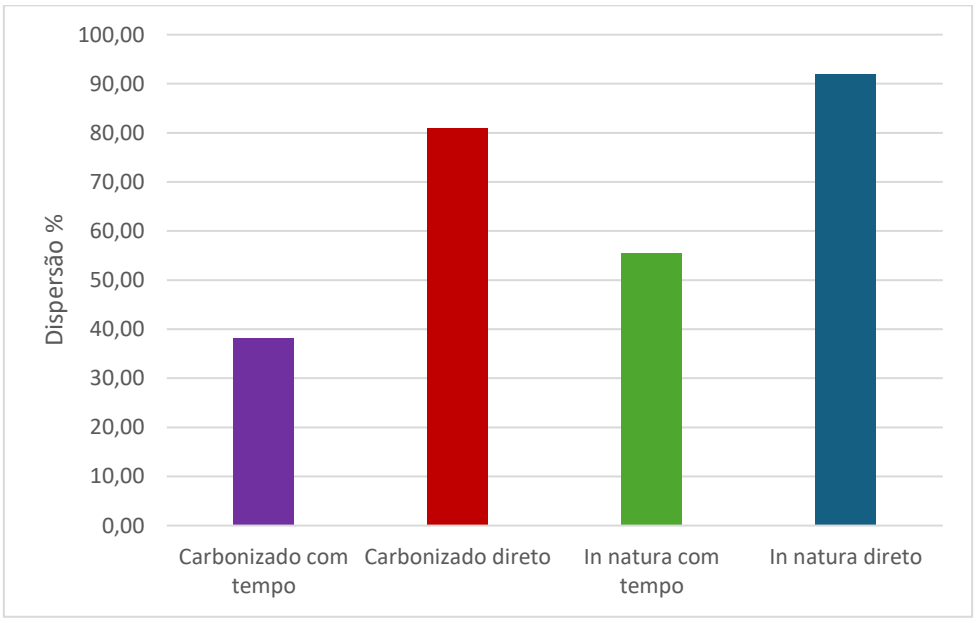


Figura 2: *Comparação entre o tipo de material e tempo de extração sobre a dispersão no meio. Condições experimentais fixas – Tamanho do palito: 1,5cm; DES utilizado: mentol:ácido octanóico (1:1); Tempo de agitação: 4min.*

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BILAL, M., Iqbal, H. M. N., Barceló, D. Persistence of pesticides-based contaminants in the environment and their effective degradation using laccase-assisted biocatalytic systems**. Science of The Total Environment**, *v.*695, p.133896, 2019. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2019.133896.

LI, X. *et al.* Comprehensive review of emerging contaminants: Detection technologies, environmental impact, and management strategies. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, *v.*278, p.116420, 2024. DOI: 10.1016/j.ecoenv.2024.116420.

MALEKI, M. R., Movassaghghazani, M., Mogaddam, M. R. A. Development of deep eutectic solvent-based ultrasonic assisted liquid–liquid microextraction coupled with GC–MS; application in analysis of organochlorine pesticides from cheese samples, **Microchemical Journal**, *v.*206, p.111565, 2024. DOI: 10.1016/j.microc.2024.111565.

SHARMA, S., *et al.* Genotoxic and mutagenic response of routinely used pesticides at existent field concentrations. **Journal of the Saudi Society of Agricultural Sciences**, *v.*25, *n.*29, 2026. DOI: 10.1007/s44447-025-00123-7.