MICROEXTRAÇÃO EM FASE LÍQUIDA COM TECIDO DE POLIPROPILENO EM COMBINAÇÃO COM SOLVENTES EUTÉTICOS PROFUNDOS PARA DETERMINAÇÃO DE PESTICIDAS EM MATRIZES COMPLEXAS POR MÉTODOS CROMATOGRÁFICOS

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

INTRODUÇÃO

Os contaminantes emergentes referem-se a um grupo de poluentes não regulamentados e/ou não monitorados sistematicamente, constituídos de substâncias como produtos farmacêuticos, de cuidado pessoal e produtos químicos industriais (Li et al., 2024). Com o crescimento populacional, a atividade agrícola possui uma demanda exponencial em seus processos, resultando em uma aplicação vigorosa dos pesticidas, com destaque para os piretróides (PYs) e organofosforados (OPPs), consequentemente, esses produtos são dispersos no meio ambiente contaminando os ecossistemas e alimentos produzidos (Bilal, et al., 2019). Desta maneira, são necessárias metodologias que possibilitem o monitoramento eficaz dessas substâncias. Em laboratórios, nos métodos tradicionais de extração são comumente utilizados solventes orgânicos que são tóxicos para o meio ambiente e para a saúde humana, sendo assim, faz-se necessário adotar metodologias que vão de encontro com a química verde, como a redução do volume de amostra e principalmente utilização de solventes mais verdes para minimizar o impacto no meio ambiente. Nessa perspectiva, os solventes eutéticos profundos apresentam-se como uma alternativa aos solventes orgânicos tradicionais devido a sua menor toxicidade, maior biodegradabilidade, etc (Wang, et al., 2026). Portanto, este trabalho tem como objetivo desenvolver uma metodologia analítica utilizando os solventes eutéticos profundos, empregando tecido de polipropileno (PP) como suporte, para a determinação de pesticidas em matrizes aquosas e/ou alimentícias.

DESENVOLVIMENTO

O procedimento é baseado em uma extração com utilização de suporte composto por um tecido de polipropileno (PP). Inicialmente, pesa-se 3,00 gramas de cloreto de sódio em um tubo Falcon de 15,0 mL, que são solubilizados em 10,0 mL de água deionizada com o auxílio do vortex. Neste passo, o sal é adicionado para que haja o efeito *salting out*, aumentando a força iônica e reduzindo a solubilidade dos compostos orgânicos (pesticidas) em água, consequentemente, aumentando a solubilidade dos analitos na fase orgânica durante a extração. Em seguida, os analitos são adicionados à solução para fortificação em uma concentração de 0,40 mg L^{-1}, levando novamente para agitação ao vortex. No suporte, previamente preparado em dimensões de (1x1) cm, um volume de 100 µL de DES, composto por timol e ácido octanoico na proporção de 1:1, é impregnado no tecido de PP e, então, transferido para a solução, mantendo em agitação em vórtex por 4,00 min. Nesta etapa, os analitos são adsorvidos no tecido impregnado com o solvente, a solução é descartada e o suporte lavado com água deionizada para eliminar possíveis resíduos de sal. Para a dessorção, o suporte é depositado em um microtubo de centrífuga de 2,00 mL e adiciona-se 200 µL de metanol grau HPLC, levando ao vortex por 30 segundos. Por fim, o suporte é descartado e a solução é transferida para um frasco do autoamostrador do equipamento com o auxílio de uma seringa e a solução é conduzida para análise no GC-MS.

RESULTADOS

Os analitos trabalhados fazem parte das classes dos organofosforados e piretróides. Ao todo, foram analisados 17 pesticidas como trifluralina, sulfotep, forato, demeton, dimetoato, dissulfoton, paration

metílico, metolacloro, paration, famfur, tionazina, fenpropatrina, permetrina, ciflutrina, alfa-cipermetrina, azinfos e tiofosfato de trietila, com uma média de 15 compostos extraídos com sucesso. Inicialmente foram realizados testes comparando o tecido inserido em um suporte de madeira (palito de dente) e disperso na solução sem o palito, para verificar qual conduziria a melhores resultados. Desta maneira, durante o procedimento observou-se que o tecido disperso sem o suporte de madeira possuí uma maior mobilidade na solução e possibilita uma maior impregnação do DES. Além disso, os resultados das análises realizadas no GC-MS demonstraram que foi possível obter-se áreas de picos maiores. Durante o período de trabalho foram realizados alguns testes comparativos para determinar o sal utilizado na extração, o suporte e o tamanho do suporte, também foram preparados quatro DES a base de timol, variando entre vanilina, ácido benzoico, álcool benzílico e mentol. Destas quatro misturas apenas os DES compostos por timol:vanilina (Thy:Van) e timol:álcool benzílico (Thy:BA) nas proporções molares de 2:1 e 1:1, respectivamente, permaneceram líquidos em temperatura ambiente. Os solventes foram caracterizados com FTIR, possibilitando uma pré-confirmação quanto as interações por ligação de hidrogênio entre os dois compostos, devido ao deslocamento das bandas características das ligações C-O. A partir disso, foram realizados testes para comparação do tamanho do suporte, sendo analisadas dimensões de 1x1 cm, 1x2 cm, 1x3 cm, e 1,5 cm. Os respectivos tamanhos foram escolhidos para comparação por conta do tubo Falcon de 15 mL utilizado, que possui um diâmetro de 1,5cm. Desta maneira, observou que as maiores áreas obtidas nos testes foram com o suporte nas dimensões de 1x1 cm, conforme ilustrado no Anexo 1. Durante os experimentos, percebeu-se que o sal utilizado, sulfato de amônio, precipitava durante a etapa de dessorção, sendo assim, foi preciso realizar testes comparando a utilização de 3 gramas de cloreto de sódio e 7 gramas de sulfato de amônio, condições próximas a saturações de seus respectivos sais. Após os experimentos e análises, observou-se que utilizando o cloreto de sódio não havia precipitação na etapa de dessorção, além de obter-se áreas de picos maiores conforme Anexo 2.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

A partir dos dados obtidos, pode-se concluir que a metodologia apresentada possui potencialidade no processo de extração dos pesticidas. No que diz respeito aos testes realizados, foi possível comparar diferentes elementos utilizados durante a extração, obtendo-se um melhor desempenho com a utilização do tecido de polipropileno nas dimensões de 1x1 cm impregnado com o DES apresentando áreas de picos maiores. Como perspectivas futuras, deseja-se realizar mais testes comparando os DES preparados a base de timol e o solvente utilizado na etapa de dessorção, a fim de realizar a otimização e validação das condições experimentais do método desenvolvido, avaliando o tempo de extração e dessorção, validando os parâmetros estabelecidos na matriz desejada.

Palavras-chave: tecido de polipropileno; pesticidas; solvente eutético profundo; extração.

ANEXOS

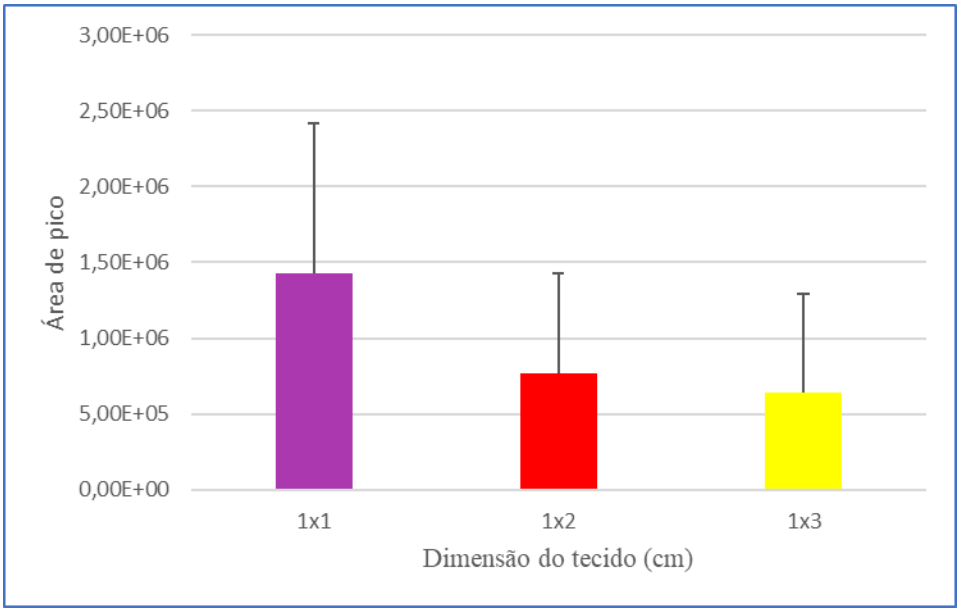


Figura 1. *Comparação do efeito do tipo de tamanho do suporte sobre as áreas de pico dos analitos na etapa de extração. Condições fixas do experimento: Concentração dos analitos: 0,4 mg/L; Tempo de extração: 4 min; solvente de dessorção: metanol; tempo de dessorção: 30 s;DES: timol:ácido octanoico (1:1).*

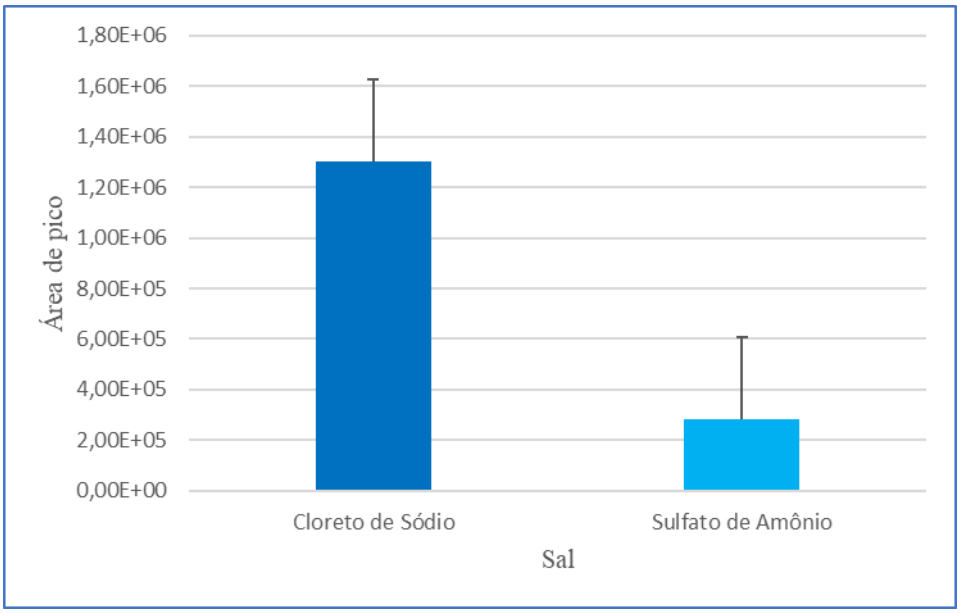


Figura 2. *Comparação do efeito do tipo de sal na extração dos pesticidas próximos a saturação. Condições fixas do experimento: Concentração dos analitos: 0,4 mg/L; Tempo de extração: 4 min; solvente de dessorção: metanol; tempo de dessorção: 30 s; DES: timol:ácido octanoico (1:1) e dimensão do tecido de PP: 1x1 cm.*

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BILAL, M., IQBALB, 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**, [*s. l.*], 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**, [*s. l.*], v. 278, p. 116420, 2024. DOI: 10.1016/j.ecoenv.2024.116420.

WANG, H., *et al*. Sustainable and high efficiency natural hydrophobic deep eutectic solvents in analytical chemistry. **Trends in Analytical Chemistry**, [*s. l.*], v. 198, p. 118736, 2026. DOI: 10.1016/j.trac.2026.118736.