

APLICAÇÕES DE SOLVENTES EUTÉTICOS PROFUNDOS NA DETERMINAÇÃO DE ORGANOFOSFORADOS E PIRETROIDES EM MATRIZES AQUOSAS POR VA-DLLME-GC-MS

Nicole Cristine de Souza², Edmar Martendal Dias de Souza³, William Henrique Slominski⁴.

¹ Vinculado ao projeto “Síntese, caracterização e aplicação de solventes eutéticos profundos para o uso de LPME de pesticidas em amostras ambientais e determinação por técnicas cromatográficas”

² Acadêmico (a) do Curso de Licenciatura em Química – DQMC – Bolsista PROBIC/UDESC.

³ Orientador(a), Departamento de Química – DQMC Edmar.martendal@udesc.br

⁴ Acadêmico(a) do Curso de Pós-graduação em Química Aplicada – PPGQ.

A poluição ambiental tornou-se uma preocupação mundial, afetando diversos setores, como o abastecimento de água e alimentos. Os principais fatores que contribuem para o aumento da poluição estão relacionados à ampla gama de produtos disponíveis, que contêm diversos compostos chamados contaminantes emergentes (CE)¹. Devido ao aumento populacional, a demanda de alimentos aumentou, e como consequência a atividade do setor agrícola intensificou-se, com isso uma preocupação refere-se ao monitoramento dos defensivos agrícolas em diversas matrizes, como a água e alimentos. As principais defensivos agrícolas referem-se a classe dos organofosforados e dos piretróides, em que diversos produtos utilizados no setor agrícola possuem como ingrediente ativo substâncias destas classes. A contaminação destes defensivos agrícolas ocorre por vários modos, sendo por lixiviação, escoamento agrícola, efluentes industriais e descarte inadequado². Devido à falta de regulamentações causando como consequência o baixo monitoramento desses compostos no meio ambiente. A contaminação é uma preocupação pois os defensivos agrícolas possuem potencial tóxico causando malefícios aos seres humanos e para a biota aquática³. Portanto, há uma necessidade urgente de desenvolver métodos de monitoramento desses compostos que atendam aos critérios de desenvolvimento sustentável. A aplicação de solventes eutéticos profundos (DES, do inglês, *Deep Eutectic Solvents*) destaca-se devido à sua baixa toxicidade e alta biodegradabilidade, alinhando-se aos princípios da química verde.

Portanto, o objetivo do trabalho consiste no desenvolvimento de uma metodologia utilizando os solventes eutéticos profundos por meio da microextração líquido-líquido dispersiva assistida por vórtex e análise por cromatografia a gás acoplado ao espectrômetro de massas e aplicações em matrizes aquosas. Os analitos pertencentes a classe dos organofosforados são: dimetoato, dissulfoton, famphur, paration, metil paration, forato, sulfotep, tionazina e trietiltofosfato (Sigma-Aldrich, Saint-Louis, EUA). Os piretróides: fenpropatina, permetrina, α -cipermetrina e ciflutrina (Sigma-Aldrich, Saint-Louis, EUA). As soluções estoques dos organofosforados (400 mg/L) e dos piretróides (2.000 mg/L) foram preparados em metanol grau HPLC (Riedel-de-Häen, Honeywell, São Paulo, Brasil). Para o preparo dos solventes eutéticos profundos utilizou-se como aceitador de ligação de hidrogênio (HBA, do inglês Hydrogen Bond Acceptor): cloreto de colina, cloreto de tetrabutilamônio, mentol e timol, e como doador de ligação de hidrogênio (HBD, do inglês, Hydrogen Bond Donor): ácido decanóico, ácido octanóico, ácido acetado, ácido oxálico, 1,4-butanodiol e timol. Os DES foram preparados de acordo as combinações entre HBA e HBD em uma razão molar de 5 mmol a 80 °C, formando 17

DES que permaneceram líquidos a temperatura ambiente. A caracterização dos DES foi realizada por espectroscopia de infravermelho e espectroscopia de ressonância nuclear por meio das análises de hidrogênio e *NOSEY*, comparando com os espectros dos componentes puros e dos DES.

Para o desenvolvimento da metodologia de extração avaliou-se as principais variáveis de extração sendo: tipo solvente extrator, volume de solvente, tempo de agitação no vórtex efeito *salting-out* e pH da amostra. Para a aplicação dos DES no procedimento de extração avaliou-se o volume mínimo de separação de fase e volume mínimo de coleta do solvente avaliando os seguintes volumes: 20, 50, 100, 150 e 200 μL . Para as variáveis que afetam na extração dos solventes estudou-se o tempo de agitação no vórtex (2 e 4 minutos), efeito *salting-out* com diferentes sais (NaCl e Na_2SO_4) próximos a sua saturação e tipo de solvente (mentol:ácido decanóico e timol: ácido decanóico). Em seguida avaliou-se o tipo de solventes e seu efeito sobre a recuperação avaliando os seguintes solventes: mentol e ácido decanóico (Me:C10), mentol e ácido octanóico (Me:C8), mentol e timol (Me:Ti), mentol e 1,4-butanodiol (Me:Bu), mentol e ácido acético (Me:HO), timol e ácido decanóico (Ti:C10), timol e ácido octanóico (Ti:C8) e timol e 1,4-butanodiol (Ti:Bu). Posteriormente avaliou-se todas as variáveis de extração fixando o solvente utilizado (mentol:timol) e o sal (NaCl) com o auxílio do planejamento fatorial completo de dois níveis e o ponto central em triplicata (2^k+3PC). Os níveis avaliando foram: tempo de agitação no vórtex (2 e 6 min), massa de NaCl (2,4 a 3,6 g), pH (5 a 9) e volume de DES (150 e 250 μL). Para a validação da metodologia obteve os principais parâmetros de mérito por meio da construção de uma curva de calibração em cinco níveis (1,0 a 400 $\mu\text{g/L}$), avaliação da repetibilidade por meio dos ensaios intra e inter-dia e avaliação da exatidão utilizando os testes de adição-recuperação em três níveis e triplicata (1,0, 200 e 400 $\mu\text{g/L}$). A metodologia foi aplicada em seis matrizes aquosas sendo: Água da torneira, mineral, lago, poço artesiano, rio Cubatão e esgoto tratado).

Referente a avaliação do estudo do volume mínimo de separação e volume mínimo de coleta de solvente, obteve como resultados os seguintes volumes 20 μL e 150 μL , respectivamente. Devido a baixa densidade dos DES, mesmo que o volume mínimo de separação encontrado foi de 20 μL , o volume mínimo que possibilitasse a coleta do solvente foi de 150 μL , utilizando como estratégia para a coleta do solvente a utilização de um micro funil invertido para que o solvente seja forçado para a parte mais estreita do micro funil e possibilitasse a coleta. Para o estudo das variáveis de extração (tempo de agitação no vórtex, efeito *salting-out* com diferentes sais) verificou-se que o efeito *salting-out* afetou a extração dos analitos avaliados, aumentando significativamente a recuperação dos analitos. O tempo de agitação no vórtex influenciou a extração, sendo atribuído como melhor condição o tempo de agitação de 4 minutos. Para a escolha do DES, avaliando diferentes DES, observou que o mentol: ácido acético obteve a melhor recuperação seguido o DES formado por timol:1,4-butanodiol como e demonstrado na figura 1, entretanto, em seis réplicas somente em três foi possível coletar o solvente, impactando na reprodutibilidade do método. Assim o terceiro e o quarto solvente com melhor recuperação foram o mentol: ácido octanóico e mentol:timol, respectivamente, avaliando o desvio padrão relativo (RSD %) observamos que o solvente formado por mentol:timol possui o menor RSD, com base nesses critérios, o solvente mentol:timol foi escolhido como o melhor solvente. Para a avaliação das variáveis de extração com o auxílio do planejamento fatorial completo, a resposta observada foi a concentração média dos analitos (organofosforado+piretróides), a partir das respostas foi possível construir o gráfico de Pareto (figura 2), onde é possível analisar a significância, com um nível de confiança de 95% ($p=0,05$) dos efeitos (principais e secundários).

A correlação entre a resposta e os efeitos principais e secundários foi determinada pelo coeficiente de determinação (R^2) e o coeficiente de determinação ajustado ($R^2_{ajustado}$), sendo obtidos os valores 0,94 e 0,83, respectivamente. Os resíduos deixados pelo modelo foram avaliados, sendo considerados aleatórios e com valores baixos. Portanto, pode-se considerar o modelo como válido.

Analisando o gráfico de Pareto na figura 2 percebe-se que somente o volume foi significativo, e analisando o sinal do efeito (negativo) indica que para maiores respostas, deve-se utilizar volumes menores de solvente. Isso era esperado pois com menores volumes o fator de pré-concentração aumenta com o decréscimo da fase separada. O pH não é estatisticamente significativo, pois nenhum dos analitos avaliados possui hidrogênio ionizável. A massa de sal (NaCl) e o tempo de agitação no vórtex não foram significativamente indicando que a metodologia é robusta para os intervalos analisados. Os parâmetros de méritos utilizados para a validação do método estão na tabela 1, em que obteve coeficientes de determinação maiores que 0,99, a faixa linear de trabalho determinado foi de 1,0 a 400 $\mu\text{g/L}$, limite de detecção e quantificação determinado é igual a 0,3 e 1,0 $\mu\text{g/L}$. Os resultados dos ensaios para avaliar a repetibilidade do método por meio dos ensaios de precisão inter-dia e intra-dia estão na tabela 1, em que todos os resultados estão nos intervalos aceitos pela Associação de Químicos Analíticos Oficiais (AOAC, do inglês, Association of Official analytical Chemists). As recuperações avaliadas por meios dos ensaios dos testes de adição-recuperação estão de acordo com os intervalos aceitos pela AOAC. Foi possível aplicar a metodologias nas matrizes aquosas selecionados, em que não foi possível detectar nenhum analitos, com exceção do metil paration, onde foi detectado com a amostra do Lago. . O metil paration é utilizado na aquicultura para o controle de parasitas monogenóides, portanto, locais de criação de peixes são potenciais candidatos para a aplicação da metodologia, especialmente ao que se refere ao metil paration. A partir destes resultados, os objetivos inicialmente propostos foram alcançados, desenvolvendo uma metodologia para a determinação de organofosforados e piretróides utilizando os solventes eutéticos profundos, e como perspectiva futura pretende-se ampliar a aplicação da metodologia ampliando o estudo sobre a caracterização dos DES e compreendendo as interações recorrentes a extração entre solvente-soluto.

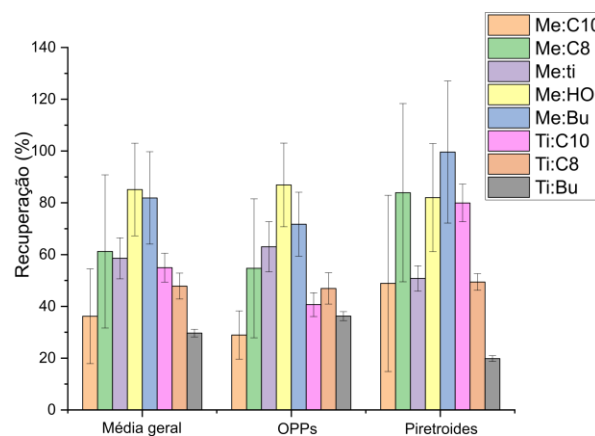


Figura 1. Média geral, dos organofosforados e piretróides (0,400 mg/L, de cada) das recuperações dos DES; volume de solvente 150 μL , 3,0 g de NaCl, 4 minutos de vórtex e 4 minutos de centrifugação a 4.000 rpm.

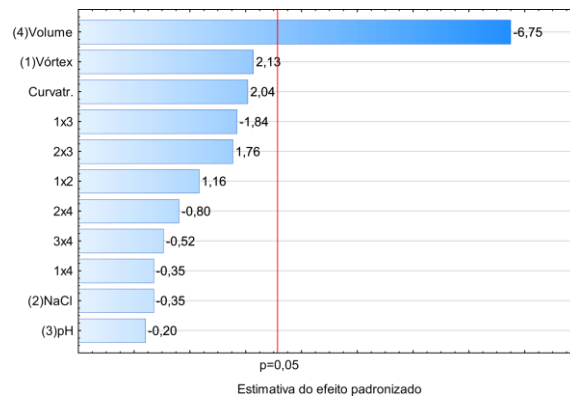


Figura 2. - Gráfico de Pareto do efeito padronizado do planejamento fatorial. O eixo x representa o valor do efeito para cada variável ou interação. Valores superiores a $p > 0,05$ são considerados estatisticamente significativos.

Tabela 1. Parâmetros de mérito da metodologia VA-DLLME-GC-MS

Parâmetros de mérito		
	Organofosforados	Piretroides
Coefficiente de determinação	>0,99	>0,99
Faixa linear de trabalho	1 a 400	1 a 400
Limite de detecção (LOD)	0,3	0,3
Limite de quantificação (LOQ)	1,0	1,0
Precisão inter-dia (n=4)	5,60	5,03
Precisão intra-dia (n=12)	10,99	7,84

Tabela 1. Exatidão por teste de adição-recuperação nas amostras aquosas em três níveis em triplicata; MP:Metil paration

		Exatidão (adição-recuperação)		
Matriz	Aplicação	1 µg/L	200 µg/L	400 µg/L
Água de torneira	< LOD	94.15	98.40	97.49
Água Mineral	< LOD	92.08	96.36	97.09
Lago	MP < LOQ	97.49	103.40	99.70
Poço	< LOD	102.29	98.21	96.59
Rio Cubatão	< LOD	94.32	98.53	99.07
Esgoto tratado	< LOD	95.64	102.72	99.43

Palavras-chave: Organofosforados. Piretroides. Solventes eutéticos profundos.

Referências:

1. ZAHMATKESH, S. et al. A comprehensive review of various approaches for treatment of tertiary wastewater with emerging contaminants: what do we know?. Environmental Monitoring and Assessment, [s. l.], v. 194, n. 12, p. 884, 2022
2. BHUIYAN, M. A. H. et al. Contamination of pond and canal water by residues of organophosphorus and carbamate pesticides in Feni district, Bangladesh. Environmental Sustainability, [s. l.], v. 4, n. 1, p. 191–197, 2021.
3. KNAPKE, E. T. et al. Environmental and occupational pesticide exposure and human sperm parameters: A Navigation Guide review. Toxicology, [s. l.], v. 465, p. 153017, 2022.