

**OTIMIZAÇÃO DA MICROEXTRAÇÃO LÍQUIDO-LÍQUIDO DISPERSIVA COM A
SOLIDIFICAÇÃO DA GOTA ORGÂNICA FLUTUANTE (DLLME – SFO) PARA A
DETERMINAÇÃO SIMULTÂNEA DE PPCPs E AGROTÓXICOS EM ÁGUA**

**MICHAELSEN, Andressa; MARUBE, Liziane Cardoso; CALDAS, Sergiane
Souza; SOARES, Karina Lotz
PRIMEL, Ednei Gilberto
andressa21michaelsen@gmail.com**

**Evento: XIV Mostra de Produção Universitária - Congresso de Iniciação Científica
Área do conhecimento: Ciências Exatas e da Terra/Química/Química Analítica**

Palavras-chave: Água; DLLME-SFO e compostos orgânicos.

1 INTRODUÇÃO

Os fármacos e os produtos de cuidado pessoais (PPCPs) têm recebido atenção crescente nas últimas décadas, devido as possíveis ameaças para o ambiente aquático e para a saúde humana [1]. Os agrotóxicos, também merecem atenção, visto que assim como os PPCPs, constituem uma mistura complexa de compostos químicos que têm sido detectados em amostras de água. Esses compostos são frequentemente detectados em concentrações de $\mu\text{g L}^{-1}$ a ng L^{-1} [2], o que demanda além de uma extração eficiente, uma etapa de pré-concentração. Tratando-se da etapa de pré-concentração, se evidencia a Microextração Líquido-Líquido Dispersiva com a solidificação da gota orgânica (DLLME-SFO) que é amplamente aplicada para determinação de compostos orgânicos em amostras aquosas. Com isso, o objetivo deste trabalho foi a otimização de um método para extração simultânea de agrotóxicos e PPCPs em amostras de água, utilizando a técnica DLLME-SFO e determinação por LC-MS/MS.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

A microextração líquido-líquido dispersiva (DLLME) foi introduzida em 2006, sendo que se baseia num sistema ternário em que uma mistura apropriada do solvente extrator e dispersor é injetada rapidamente numa amostra aquosa com o auxílio de uma seringa, resultando na formação de uma solução turva. Após extração, a amostra é centrifugada para a separação das fases [1].

O uso de solventes orgânicos menos tóxicos é um dos principais objetivos da química verde [3], por isso, nos últimos anos, têm sido desenvolvidas novas técnicas de extração ambientalmente amigáveis. Um exemplo dessas novas técnicas é a DLLME-SFO que substitui solventes clorados que são tóxicos e prejudiciais ao meio ambiente utilizados na DLLME tradicional por alcoóis com densidade menor do que a água e baixa toxicidade [1].

3 MATERIAIS E MÉTODOS (ou PROCEDIMENTO METODOLÓGICO)

Para otimização da DLLME-SFO, foram avaliados os seguintes parâmetros que afetam na eficiência da extração: tipo e volume de solvente de extração, tipo e volume de solvente dispersor e pH da amostra. A extração simultânea de PPCPs (bisfenol-A, diclofenaco de sódio, propilparabeno e triclocarban) e agrotóxicos (2,4-D, atrazina, ciproconazol, clomazona, difenoconazol e fipronil) foi realizada adicionando, em um tubo cônico de 15 mL, 10 mL de amostra acidificada a pH 2 foi fortificada com a mistura dos padrões.

A mistura de 100 μL de 1-dodecanol (solvente extrator) e 500 μL de metanol (solvente dispersor) foi injetada rapidamente na amostra aquosa, ocorrendo a formação de uma solução turva. Após centrifugação durante 5 min a 4000 rpm, a gota orgânica ficou na região superior do tubo na superfície da solução aquosa devido a sua menor densidade. O tubo foi então imediatamente transferido para um banho de gelo e congelado durante 5 min. A gota congelada foi retirada com auxílio de um espátula e colocada em um tubo eppendorf de 2 mL deixada a temperatura ambiente para que a gota congelada retornasse ao estado líquido após o volume foi ajustado a 500 μL com metanol. Logo após, o extrato foi transferido para inserts de vidro e foram injetados no LC-MS/MS.

4 RESULTADOS e DISCUSSÃO

Após a avaliação do tipo de solvente, a mistura de 1-dodecanol e metanol foi selecionada para experiências subsequentes, pois apresentou os maiores resultados de recuperação para os compostos em estudos. Foram testados os seguintes volumes de solventes extratores 70, 90, 100 e 110 μL , o volume de 100 μL de solvente extrator foi escolhido devido a facilidade na remoção da gota orgânica, sendo que volumes menores que 100 μL resultaram em menores recuperações e dificuldade na remoção da gota orgânica. O volume do solvente dispersor foi testado na faixa de 250 μL a 2000 μL e as melhores recuperações obtidas para todos os compostos foi com o volume de 500 μL de metanol.

Foi estudado o efeito do pH na eficiência da extração valores de 2, 6,3 (o pH da água da torneira) e pH 12 foram testados por adição de uma solução de ácido fosfórico e / ou hidróxido de sódio. O 2,4-D mostrou relativa recuperação apenas na amostra em que o pH foi ajustado para 2, devido ao carácter ácido do composto (pK_a 2,8), os valores de recuperação dos demais compostos não apresentaram influencia na variação do pH. Sendo assim o pH das amostras foram ajustados em pH 2 .

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Neste método, os solventes clorados geralmente utilizados na DLLME tradicional foram substituídos por solventes com baixa toxicidade, reduzindo assim a exposição do analista aos solventes tóxicos. Outra vantagem deste trabalho em comparação com a técnica tradicional DLLME foi a facilidade de remoção da microgota, -já que o solvente orgânico é solidificado sobre a superfície da amostra a baixas temperaturas. O método mostrou ser rápido, sensível e com grande potencial para a análise simultânea de agrotóxicos e PPCPs em amostras aquosas.

REFERÊNCIAS

1. Marube L, Caldas S Soares K, Primel E (2015) Dispersive liquid-liquid microextraction with solidification of floating organic droplets for simultaneous extraction of pesticides, pharmaceuticals and personal care products. *Microchim Acta* 182:1765-1774.
2. Delgado A, Posada-Ureta O, Olivares M, Vallejo A, Etxebarria N (2013) Silicone rod extraction followed by liquid desorption-large volume injection-programmable temperature vaporiser-gas chromatography-mass spectrometry for trace analysis of priority organic pollutants in environmental water samples. *Talanta* 117:471-482
3. Spietelun A, Marcinkowski Ł, de la Guardia M, Namieński J (2014) Green aspects, developments and perspectives of liquid phase microextraction techniques. *Talanta* 119:34-45