



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE CIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ANALÍTICA E FÍSICO-QUÍMICA
CURSO DE BACHARELADO EM QUÍMICA – HABILITAÇÃO INDUSTRIAL

GABRIEL LIMA NUNES

**QUECHERS E MEFS: TÉCNICAS DE PREPARO DE AMOSTRAS PARA ANÁLISE
CROMATOGRÁFICA DE RESÍDUOS DE PESTICIDAS EM ÁGUA E ALIMENTO**

FORTALEZA

2022

GABRIEL LIMA NUNES

**QUECHERS E MEFS: TÉCNICAS DE PREPARO DE AMOSTRAS PARA ANÁLISE
CROMATOGRÁFICA DE RESÍDUOS DE PESTICIDAS EM ÁGUA E ALIMENTO**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Curso de Graduação em Química do Centro de Ciências da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de bacharel em Química.

Orientadora: Prof. Dr. Ruth Maria Bonfim Vidal (Universidade Federal do Ceará)
Orientadora Profissional: Ma. Crisiane de Andrade Nobre (Núcleo de Tecnologia e Qualidade Industrial do Ceará)

FORTALEZA

2022

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Sistema de Bibliotecas
Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

N925q Nunes, Gabriel Lima.
QuEChERS e MEFS : técnicas de preparo de amostras para análise cromatográfica de resíduos de pesticidas em água e alimento / Gabriel Lima Nunes. – 2022.
38 f. : il. color.

Trabalho de Conclusão de Curso (graduação) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências, Curso de Química, Fortaleza, 2022.

Orientação: Profa. Dra. Ruth Maria Bonfim Vidal.

Coorientação: Profa. Ma. Crisiane de Andrade Nobre.

1. QuEChERS. 2. SPME. 3. Pesticidas. 4. Alimento. 5. Água. I. Título.

CDD 540

GABRIEL LIMA NUNES

**QUECHERS E MEFS: TÉCNICAS DE PREPARO DE AMOSTRAS PARA ANÁLISE
CROMATOGRÁFICA DE RESÍDUOS DE PESTICIDAS EM ÁGUA E ALIMENTO**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentada
ao Curso de Graduação em Química do Centro
de Ciências da Universidade Federal do Ceará,
como requisito parcial à obtenção do grau de
bacharel em Química.

Aprovada em: 12/12/2022

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Ruth Maria Bonfim Vidal (Orientadora)
Universidade Federal do Ceará - UFC

Ma. Crisiana de Andrade Nobre (Orientadora Profissional)
Núcleo de Tecnologia e Qualidade Industrial do Ceará - NUTEC

Ma. Conceição Regina Fernandes Alves
Universidade Federal do Ceará - UFC

A todos aqueles que acreditaram que eu
chegaria até aqui.

AGRADECIMENTOS

Inicialmente agradeço à Universidade Federal do Ceará pela estrutura concedida para que eu pudesse passar por toda a graduação e chegar onde estou. Em seguida agradeço ao Núcleo de Tecnologia e Qualidade Industrial do Ceará por ter me aceitado como estagiário, me permitindo que pusesse em prática os conhecimentos e habilidades adquiridas durante o decorrer do curso. Nominalmente posso citar as pessoas que me receberam e me deram as indicações necessárias para que tudo corresse bem nesses meses. Agradeço à Renata, Mairlane, Denilson e Cleidiane pela paciência e pelos ensinamentos.

Guardo muita gratidão também às minhas orientadoras. Professora Ruth Vidal e Crisiane Nobre, por me aceitarem e pela paciência. Estendo ainda mais a gratidão à Conceição por aceitar fazer parte da banca que avaliou esse trabalho. Obrigado pelo tempo que doaram a mim.

Também não posso esquecer das pessoas que me acompanharam durante o decorrer do curso. Sem eles tudo seria mais difícil. Para aqueles que estão ao meu lado desde o começo, Daniel, Iago e Emanuele; e para aqueles que eu tive o prazer de me aproximar nessa etapa final, Nicholas, Lara, Giovanna e Clara.

Reservo um agradecimento especial para uma pessoa que, mesmo tendo rumado por outro caminho, continuou sempre me apoiando e me dando forças. Compartilhamos esse caminho, do qual me encontro no fim, por um curto tempo, mas pelo qual eu agradeço diariamente. Pois é devido a esse tempo que hoje em dia eu posso abrir a boca e dizer orgulhosamente que sou amigo de uma pessoa incrível como Lilian Paula.

E, por fim, não teria como esquecer de Sabrina, uma das pessoas mais importantes em minha vida e a quem eu devo cada semestre que passei. Foi minha primeira amiga dentro dos muros da UFC e sua simples existência em minha vida fez com que eu encontrasse o chão quando me senti aéreo e perdido. Para além disso, foi a responsável por me aproximar gente incrível e que já foram citados aqui. É uma pessoa com quem compartilho mais diferenças que semelhanças, e mesmo assim é uma das pessoas mais queridas da minha vida e sem a qual eu seria incapaz de chegar onde estou, tanto na faculdade quanto como pessoa. Obrigado pelas discussões, pelas conversas bobas, pelo apoio e pela sua existência. Obrigado por tudo. Amo muito você e sua amizade.

RESUMO

Água e alimentos são dois dos principais e mais essenciais requisitos para a manutenção da vida. Ambos esses dois tipos de matrizes estão sujeitos a contaminações por agrotóxicos que vem tendo seu uso aumentado desde a metade do século XX, sendo utilizados em culturas vegetais como meio de auxiliar no combate de pragas. No entanto, essas substâncias são prejudiciais à saúde de seres humanos e animais que venham a entrar em contato com elas. Alimentos são um tipo de matriz extremamente complexa, compostas de ácidos graxos, proteínas, gorduras, carboidratos, pigmentos e outros compostos, por isso, para a análise específica de compostos como agrotóxicos, é necessário um preparo da amostra que possa nos livrar de interferentes e garantir a confiabilidade das análises. O mesmo se diz O método QuEChERS e o MEFS são ambas técnicas de extração que tem sua fundamentação em técnicas anteriores a elas, como a extração líquido-líquido e extração em fase sólida. Ambas têm características distintas e muitas vezes opostas, mas tanto uma quanto a outra pode ser aplicada em amostras alimentícias e aquosas para a determinação de pesticidas em tais matrizes. Esse trabalho teve como propósito fazer uma revisão bibliográfica do método QuEChERS com tampão de citrato e MEFS e aplicá-los de forma prática em amostras de frutas e de água para consumo humano, respectivamente.

Palavras-chave: QuEChERS; SPME; Pesticidas; Alimento; Água.

ABSTRACT

Water and food are two of the main and most essential requirements for sustaining life. Both of these two types of matrices are subject to contamination by pesticides, which have increased in use since the mid-twentieth century, being used in vegetable crops as a means of helping to combat pests. However, these substances are harmful to the health of humans and animals that come into contact with them. Food is a type of extremely complex matrix, composed of fatty acids, proteins, fats, carbohydrates, pigments and other compounds, therefore, for the specific analysis of compounds such as pesticides, it is necessary to prepare the sample that can rid us of interferences and ensure the reliability of the analyses. The same goes for The QuEChERS method and MEFS are both extraction techniques that have their foundation in techniques prior to them, such as liquid-liquid extraction and solid-phase extraction. Both have distinct and often opposite characteristics, but either one or the other can be applied to food and aqueous samples for the determination of pesticides in such matrices. The purpose of this work was to carry out a bibliographical review of the QuEChERS method with citrate buffer and MEFS and to apply them in a practical way in samples of fruits and water for human consumption, respectively.

Keywords: QuEChERS; SPME; Pesticides; Food; Water.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 –	Fluxograma que ilustra as modificações envolvidas na evolução do método QuEChERS em relação ao método inicialmente proposto.....	16
Figura 2 –	Ilustração da diferença operacional entre o método HS-MEFS e DI-MEFS.....	23
Figura 3 –	Sistema de Quechers utilizado para extração de resíduos de agrotóxicos em amostra de alimento.....	28
Figura 4 –	Sistema de Microextração em fase sólida utilizado para extração de resíduos de agrotóxicos em amostra de água para consumo humano...	30
Figura 5 –	Cromatógrafos Gasosos acoplados à espectrometria de massas utilizados para determinação de agrotóxicos em água e alimentos após aplicação das técnicas de extrações.....	32

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

C18	Octadecilsilica
CG	Cromatografia Gasosa
CL	Cromatografia Líquida
DVB	Divinilbenzeno
GCB	<i>Graphitized Carbon Black</i>
LLE	<i>Liquid-Liquid Extraction</i>
LOD	<i>Limit of Detectation</i>
LOQ	<i>Limit of Quantification</i>
MEFS	Microextração em fase sólida
PDMS	Polidimetilsiloxano
POP	Poluentes Orgânicos Persistentes
PSA	<i>Primary-Secondary Amine</i>
SCDS	<i>α-Sulfo Carboxyl Disodium Salt</i>
SCTD	<i>Sodium Citrate Tribasic Dihydrate</i>
SPME	<i>Solid Phase Microextraction</i>

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	12
2	QUECHERS	15
2.1	Extração.....	17
2.1.1	<i>Sais de Partição</i>	18
2.2	<i>Clean-up</i>	19
2.2.1	<i>PSA</i>	20
2.2.2	<i>GCB</i>	20
2.2.3	<i>Octadecilsilica (C18)</i>	20
2.2.4	<i>Adsorventes à base de zircônio</i>	20
2.3	QuEChERS aplicado a amostras de água.....	22
3	MEFS.....	23
3.1	Extração por imersão direta (DI-MEFS).....	24
3.2	Extração por headspace (HS-MEFS).....	25
4	OBJETIVOS.....	26
5	METODOLOGIA.....	25
5.1	Preparo de tomate e Pitaya por Quechers para análise por CG-MS...	25
5.1.1	<i>Equipamento</i>	25
5.1.2	<i>Material e Vidrarias</i>	25
5.1.3	<i>Reagentes</i>	25
5.1.4	<i>Procedimento realizado</i>	26
5.1.4.1	<i>Processamento da amostra</i>	26
5.1.4.2	<i>Extração/Particionamento</i>	26
5.1.4.3	<i>Clean-up</i>	27
5.2	Preparo de água para consumo humano por MEFS para análise por CG-MS.....	27
5.2.1	<i>Equipamento</i>	28
5.2.2	<i>Materiais e Vidraria</i>	28
5.2.3	<i>Procedimento realizado</i>	28
6	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	30
6.1	QuEChERS.....	30
6.2	MEFS.....	31
7	CONCLUSÃO	33

REFERÊNCIAS

34

1 INTRODUÇÃO

As técnicas de preparo de amostra QuEChERS e MEFS, ambas podem ser aplicadas a diferentes tipos de matrizes. Ao aplicá-las em amostras alimentares e de água para consumo humano, estamos colocando essa capacidade e versatilidade para atuar em função da manutenção e garantia da qualidade com que esses produtos chegam a populações, contribuindo em evitar danos à saúde pública.

A segunda metade do século XX foi marcada por um aumento vertiginoso na capacidade produtiva alimentar humana como nunca observado antes, com esse fato sendo denominado de *Green Revolution*, ou Revolução Verde (PAUMGARTTEN, 2020). Como um dos fatores responsáveis por esse aumento, podemos elencar a introdução do uso de novos tipos de pesticidas, como Paration e Endrina., que auxiliam na segurança das culturas, mas que também são altamente tóxicos e apresentam elevados riscos quando consumidos por seres humanos (PIMENTEL, 1996; KARUNARATHNE *et al.*, 2020)

A contaminação por pesticidas é uma das principais questões de saúde global, visto que a utilização dessas substâncias pode acarretar contaminação de cultivos, de água, do solo (PANIS *et al.*, 2022) e a partir desses vetores levar à contaminação de plantas, animais e seus derivados, e até mesmo de seres humanos. Essas contaminações podem ocorrer em maior ou menor grau, a depender da natureza do pesticida e da forma de dispersão (KHADEMI *et al.*, 2021).

Muitos pesticidas são conhecidos como Poluentes Orgânicos Persistentes (POPs), devido à sua grande resistência a transformações, que tornam sua degradação lenta resultam em uma grande capacidade de acúmulo (RÉGO *et al.*, 2019). É o caso dos organoclorados, uma das classes mais dominantes de pesticidas (KOUREAS *et al.*, 2016), que apresentam natureza lipofílica e acabam por se acumular em carnes, leite, peixe e tecidos vivos em geral (BONANSEA, AMÉ, WUNDERLIN, 2013; LOZOWICKA *et al.*, 2014). Já os organofosforados podem apresentar propriedades variadas, como polaridade e solubilidade em água. Assim como os carbamatos, os pesticidas organofosforados são usados para lidar com insetos e ambos agem como inibidores da acetilcolinesterase, que pode acarretar problemas neurológicos em seres humanos. (LOZOWICKA *et al.*, 2014)

Um pesticida é definido como uma substância ou uma mistura de substâncias que tem como objetivo prevenir, repelir, destruir ou mitigar qualquer tipo de peste. Idealmente, o

pesticida é uma substância tóxica para a forma de vida alvo, e não tóxica para qualquer outra forma de vida, embora não seja o caso da maior parte dessas substâncias (ZHANG, JIANG, OU, 2011; ANDRAŠČÍKOVÁ, HROUZKOVÁ, 2016). Eles podem ser divididos em classes em função do alvo, se são herbicidas, inseticidas, biocidas e fungicidas; ou pelas propriedades químicas, com relação aos heteroátomos que possuem na estrutura de suas moléculas, como os já citados organoclorados, as triazinas ou os carbamatos (KHADEMI *et al.*, 2021). Esse grupo de compostos está em evolução contínua (BONANSEA, AMÉ, WUNDERLIN, 2013).

No Brasil, para o registro de um pesticida, é necessário que o mesmo cumpra algumas condições, sendo que a maioria delas veta agrotóxicos para os quais não há tratamentos para os efeitos nocivos que podem causar no corpo humano (BRASIL, 1989). De forma prática, o uso de pesticida e seu acúmulo em ecossistemas, sejam terrestres ou aquáticos (BUNDSCHUH, GOEDKOOP, KREUGER, 2014), tem sido relacionados a questões ambientais, sendo associados à morte de insetos polinizadores (HRYNKO, KACZYŃSKI AND ŁOZOWICKA, 2021), essenciais à reprodução de espécies vegetais, e ao adoecimento e contaminação de animais expostos a esses pesticidas.

Entretanto, o uso de pesticidas também pode ser associado à proteção da saúde humana, visto que podem evitar contaminações em culturas vegetais que poderiam chegar ao consumo humano e provocar danos à saúde. (REICHERT *et al.*, 2018)

Devido à alta toxicidade de alguns desses agrotóxicos, o monitoramento e a regulamentação se fazem necessários para o controle da dispersão desses pesticidas no ambiente e entre as pessoas, visto a necessidade de garantir a qualidade do produto que chega ao consumidor. (VAN BOXSTAEL *et al.*, 2013) Para que essa regulamentação seja efetiva, a identificação e quantificação desses resíduos de pesticidas tanto no ambiente quanto em alimentos se faz de extrema importância. (GONZÁLEZ-CURBELO *et al.*, 2015)

Três etapas são necessárias para que seja realizada uma análise em uma matriz, seja para a identificação de agrotóxicos ou de qualquer outro analito de interesse. A coleta da amostra; o preparo da amostra, geralmente com a extração do analito, separando-o da matriz; e a análise em si. Quando tratamos de amostras alimentares e de água, lidamos com matrizes complexas na qual podemos encontrar uma ampla variedade de compostos. A complexidade dessas amostras é o que torna a etapa de preparo tão crucial, e ainda mais crítica quando pensamos em análises instrumentais, como são as de CG e LC.

As técnicas abordadas nesse trabalho serão a microextração em fase sólida (SPME) e o método QuEChERS (Quick, easy, cheap, efficient, rugged and safe). Ambos nos fornecem meios de determinar a existência e a quantidade de pesticidas em amostra de água e alimento através de técnicas como a cromatografia gasosa e a cromatografia líquida, sendo o critério de escolha a natureza da substância analisada, sua polaridade, volatilidade e risco de decomposição em altas temperaturas. (BONANSEA, AMÉ. WUNDERLIN, 2013).

Antes que o método QuEChERS fosse desenvolvido e apresentado à comunidade científica, outros tipos de preparo de amostra já existiam e eram amplamente utilizados, como por exemplo a extração líquido-líquido (LLE) e a extração em fase sólida (SPE), métodos que continuam válidos e utilizáveis, mas apresentam muitos passos durante o pré-tratamento da amostra (KOUREAS *et al.*, 2016).

O presente trabalho mostra na prática a importância das referidas técnicas citadas em amostras de alimentos e água para consumo humano.

2 QuEChERS

O método denominado como QuEChERS foi idealizado por Michelangelo Anastassiades e Steven J. Lehotay junto aos seus colaboradores e o artigo original, no qual a técnica foi apresentada, foi publicado em 2003 (ANASTASSÍADES, LETOHAY *et al.*, 2003), sendo, portanto, considerado um método moderno. O nome da técnica é uma sigla para rápido, fácil, barato, eficiente, robusto e seguro (*Quick, Easy, Cheap, Efficient, Rugged, Safe*) e nos deixa à par daquilo que esse método pretende ser. Trata-se de um método baseado em extração, seguido de partição líquido-líquido, somada à uma fase de limpeza por extração em fase sólida dispersiva (D-SPE). (GONZÁLEZ-CURBELO *et al.*, 2015)

Qualquer trabalho de revisão que tenha como objeto o método QuEChERS esbarra em duas questões. A quantidade de trabalhos que aplicam o método; e a quantidade de trabalhos que afirmam o terem usado mas se referindo apenas ao uso do método de extração ou *clean-up*, não o método completo. (MARTÍNEZ-DOMÍNGUEZ *et al.*, 2014; GONZÁLEZ-CURBELO *et al.*, 2015)

Originalmente, o método QuEChERS foi idealizado como uma forma de extração de pesticidas em amostras de alimentos, frutas e vegetais, pretendendo ser um método que pudesse ser utilizado para uma ampla faixa de pesticidas, desde apolares a muito polares.

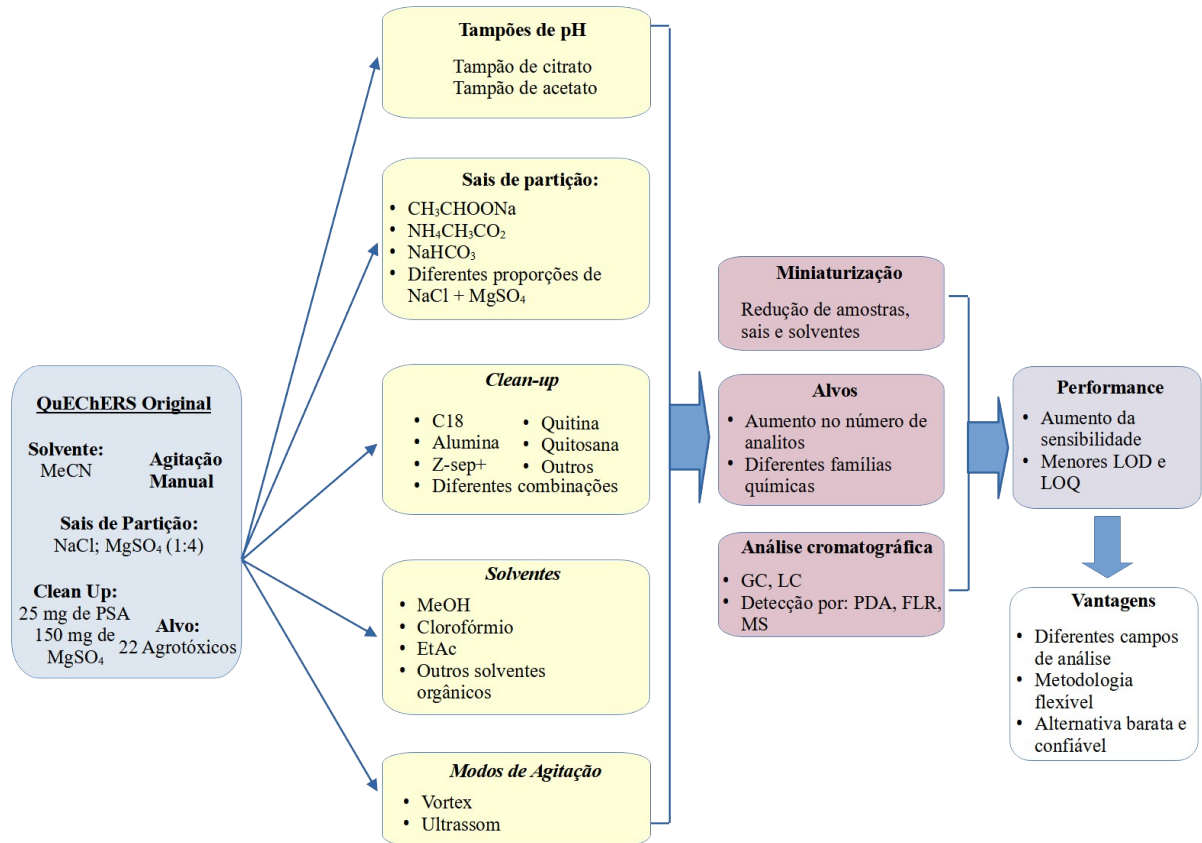
Graças à sua grande versatilidade, o método atingiu uma grande popularidade, sendo adaptado para utilização em diversos tipos de matrizes, como comidas, fluidos biológicos e amostras ambientais, sendo que o seu principal uso continua sendo a análise multirresíduos em alimentos (PERESTRELO *et al.*, 2019).

Podemos associar a popularidade que o método QuEChERS rapidamente ganhou a algumas características suas, uma delas é apresentar as vantagens e praticidades de uma extração líquido-líquido, porém usando uma quantidade muito reduzida de solventes orgânicos, a qual é uma característica até mesmo de Química Verde (GONZÁLEZ-CURBELO *et al.*, 2015), sendo barato, rápido, e simples, permitindo uma boa recuperação para pesticidas que apresentam diversas propriedades físico-químicas. (KACZYŃSKI, ŁOZOWICKA, 2017). O uso de pequenas quantidades de solvente, e a possibilidade de fazer alterações nos pontos-chaves da técnica, a tornam uma técnica extremamente versátil para ser aplicada a diversos tipos de amostras e adaptada para apresentar a melhor performance possível, como visto na Figura 1. Essas alterações podem provocar impactos relevantes na eficiência da extração, (PERESTRELO *et al.*, 2019) desde a porcentagem de recuperação do analito até a matriz na qual a técnica pode ser aplicada.

O preparo de uma amostra através do método QuEChERS envolve duas etapas. Uma etapa inicial de extração em um solvente orgânico, que se apoia em uma partição por *salting out*, onde o equilíbrio entre a fase orgânica e fase aquosa é promovido; e uma segunda etapa de extração sólida dispersiva (D-SPE), a qual tem função de limpeza (*clean-up*) da amostra (Ferreira *et al.*, 2016).

Uma das principais desvantagens do método QuEChERS é a sua baixa capacidade de pré-concentração quando comparado com outros métodos. Portanto, o extrato pode precisar ser concentrado até atingir um LOD e LOQ aceitáveis. Para além disso, o QuEChERS não é facilmente automatizável (SOUZA-SILVA, PAWLISZYN, 2015).

Figura 1: Fluxograma que ilustra as modificações envolvidas na evolução do método QuEChERS em relação ao método inicialmente proposto.



Fonte: adaptado de (PERESTELO *et al.*, 2019)

2.1 Extração

A etapa de extração no método QuEChERS apresenta duas partes. A extração em si, e a partição das fases pelo efeito *salting-out*. Os principais fatores adaptáveis são os solventes e a combinação de sais utilizados.

O principal solvente utilizado é a acetonitrila, o qual também foi o solvente proposto por Anastassiades e Letohay na primeira versão do método. Acetona, acetato de etila, metanol, diclorometano e hexano também podem ser utilizados, mas a acetonitrila apresenta diversas vantagens frente a outros solventes orgânicos, como a possibilidade da sua aplicação na extração de uma ampla gama de compostos orgânicos com recuperações satisfatórias, o que é essencial é qualquer método que se proponha a ser multi-resíduos, sem

co-extrair grandes quantidades de componentes lipofílicos da matriz. Para além disso, a acetonitrila é um solvente que apresenta compatibilidade tanto com cromatografia gasosa quanto líquida acopladas a espectrômetros de massa (FERREIRA *et al.*, 2016). O uso da acetonitrila também apresenta facilidades operacionais, visto que a partição líquido-líquido da acetonitrila em água é mais fácil e efetivamente realizada. (DA COSTA MORAIS, COLLINS, JARDIM, 2018; PERESTRELO *et al.*, 2019)

A depender da natureza dos pesticidas analisados, modificações podem ser necessárias no método, como é o caso dos herbicidas ácidos, que apresentavam uma baixa taxa de recuperação no método QuEChERS original, já que em pH acima de 5 eles se encontram em sua forma ionizada. (SACK *et al.*, 2015; PERESTRELO *et al.*, 2019). Como, a princípio, não foi proposto um modo de controle de pH durante a extração no método QuEChERS, esse tipo de analito apresentava baixas taxas de recuperação (SACK *et al.*, 2015).

Adaptar o método a outros tipos de analitos foi necessário e para isso foram avaliados diferentes fatores, como a possibilidade de ionização ou degradação das substâncias de interesse em decorrência da acidez ou basicidade do meio (BRUZZONITI *et al.*, 2014), e os efeitos que o pH do meio podem ter na recuperação do analito (TOMASINI *et al.*, 2012; RIZZETTI *et al.*, 2016). O caso dos herbicidas ácidos, citado acima, por exemplo, levou a duas importantes modificações: o uso de acetonitrila acidificada e o uso de tampões de pH. (TOMASINI *et al.*, 2012; SACK *et al.*, 2015)

A acetonitrila pode ser acidificada com ácido fórmico, ácido acético ou ácido cítrico. Os tampões de pH comumente utilizados são citrato (KACZYŃSKI, ŁOZOWICKA, 2017), o qual possui uma baixa capacidade de tamponamento, ou acetato, com uma alta capacidade de tamponamento. Outras possibilidades de tamponamento também podem ser propostas, como um tampão de fosfato, para extrações em meios mais alcalinos (DA COSTA MORAIS, COLLINS, JARDIM, 2018; PERESTRELO *et al.*, 2019). No entanto, o uso de tampões pode ser associada a presença de uma maior quantidade de co-extrativos na amostra (HOU *et al.*, 2013), fato que pode ser facilmente contornado com uma etapa de *clean-up* efetiva.

A introdução do tampão acetato no método QuEChERS é considerada um método oficial desde de 2007, sendo conhecida como QuEChERS Acetato (RIZZETTI *et al.*, 2016).

2.1.1 Sais de Partição

Com respeito à separação de fases e promoção do efeito *salting out* na solução de acetonitrila e água, uma grande variedade de sais têm sido aplicados. Sulfato de Magnésio ($MgSO_4$), Sulfato de Sódio (Na_2SO_4), Acetato de Amônio ($NH_4CH_3CO_2$), Cloreto de Sódio ($NaCl$), Acetato de Sódio ($NaOAc$), SCTD, SCDS, são alguns exemplos. A combinação de sais mais comumente usada é entre sulfato de magnésio e cloreto de sódio, tendo em vista as propriedades dos dois, pois o sulfato de magnésio promove um melhor efeito *salting out* e partição das fases e ajuda na co-extração de alguns compostos polares indesejados, como açúcares. O uso do $MgSO_4$ ainda auxilia na extração de compostos, especialmente os não polares, visto que a reação de hidratação do sal é exotérmica, chegando a temperaturas entre 40 °C e 45 °C (GONZÁLEZ-CURBELO *et al.*, 2015). O uso do cloreto de sódio controla a polaridade, conseqüentemente aumentando a seletividade da extração. (PERESTRELO *et al.*, 2019)

O uso de alguns sais como alternativa aos $MgSO_4$ e $NaCl$ vem sendo investigados com interesse por pesquisadores, devido aos problemas que esses dois sais podem ocasionar nos sistemas de detecção baseados em espectrometria de massa (MS) pela formação de adutos de sódio, que são comuns em pH mais baixo. Sais de amônio, por exemplo, não apresentam esse tipo de problema, pois se decompõem nas temperaturas da fonte de íons, além de suprimir a formação dos adutos. (GONZÁLEZ-CURBELO *et al.*, 2015; RIZZETTI *et al.*, 2016)

2.2 Clean-up

A presença de co-extrativos na amostra a ser analisada pode levar a erros analíticos e conclusões equivocadas devido a interferências causadas pela intensificação do efeito matriz (TOMASINI *et al.*, 2012; DA COSTA MORAIS, COLLINS, JARDIM, 2018), para além disso, uma amostra que não passou por um processo de *clean-up* pode causar danos às colunas usadas em análises cromatográficas, como é o caso de amostras gordurosas. A etapa de *clean-up* é fundamental para obtermos uma análise significativa dos analitos desejados e uma amostra adequada a ser submetida à etapa de análise. A aplicação de uma

etapa de *clean-up* permite a redução de ou eliminação de etapas complementares de centrifugação, filtração ou precipitação. (PERESTRELO *et al.*, 2019)

No método QuEChERS, o método de *clean-up* utilizado é a extração em fase sólida dispersiva (D-SPE) que atua tanto como uma limpeza da amostra quanto uma secagem da mesma (GONZÁLEZ-CURBELO *et al.*, 2015), removendo resíduos de água. Esse método vem em substituição à clássica extração em fase sólida (SPE) e consiste na adição de uma pequena quantidade de adsorvente diretamente em uma fração do extrato, juntamente ao sulfato de magnésio, seguido de agitação. Os interferentes ficam retidos na fase sólida, separados da amostra. Em seguida, para a remoção do adsorvente, é realizada uma centrifugação. (MOLINA-RUIZ *et al.*, 2015) Em oposição à clássica SPE que utiliza dispendiosas colunas de material adsorvente. Porém, deve-se ter em mente que o D-SPE envolve o descarte da fase dispersiva, na qual alguns dos analitos de interesse podem estar retidos, o que pode acarretar perdas (BRUZZONITI *et al.*, 2014).

Sendo uma das fases chaves do método QuEChERS, essa etapa também possui uma grande versatilidade, o que permite que seja possível alterar o adsorvente utilizado em função da natureza da matriz analisada das técnicas analíticas disponíveis, no laboratório e da performance analítica desejada. Alguns dos materiais mais comuns são Aminas Primárias Secundárias (PSA), Carbono Preto Grafiteado (GCB), Octadecilsílica (C18). O uso de adsorventes como alumina, quitina, quitosana, *Florisil*, grafeno, *ChloroFiltr*, adsorventes à base de dióxido de zircônio (Z-sep e Z-sep+), também vem sendo considerado e analisado por pesquisadores. Em matrizes de alta complexidade podem ser utilizadas combinações de dois ou três desses materiais sem afetar significativamente a recuperação dos analitos (WALORCZYK, DROŹDŹYŃSKI, KIERZEK, 2015; KACZYŃSKI, ŁOZOWICKA, 2017) sendo a natureza dos pesticidas analisados um ponto chave na escolha do adsorvente utilizado (KACZYŃSKI, ŁOZOWICKA, 2017). Os dois adsorventes mais comumente usados na etapa de limpeza do extrato são a PSA e o C18 (HOU *et al.*, 2013).

2.2.1 PSA

PSA é o adsorvente utilizado na primeira versão do método QuEChERS, sendo ele um trocador iônico fraco (HOU *et al.*, 2013) capaz de reter muitas substâncias polares, como açúcares, ácidos orgânicos e ácidos graxos de matrizes orgânicas (TOMASINI *et al.*,

2012; WALORCZYK, DROŹDŹYŃSKI, KIERZEK, 2015; RIZZETTI *et al.*, 2016). A PSA também pode ser utilizado na remoção de pigmentos de antocianina (FERREIRA *et al.*, 2016).

A quantidade de PSA utilizada na etapa de *clean-up* deve ser cuidadosamente definida, tendo em vista que ele possui certa afinidade com alguns pesticidas ácidos, como o ácido diclorofenoxiacético (BRUZZONITI *et al.*, 2014).

2.2.2 GCB

Já o GCB atua removendo pigmento (RIZZETTI *et al.*, 2016), mas adsorve compostos com funcionalidade planar. Essa última característica pode interferir na análise caso um dos analitos pois há sempre o risco de que o GCB possa adsorver pesticidas planares como é o caso do clorotalonil, ciprodinil, fenazaquin, hexaclorobenzeno e entre outros (PERESTRELO *et al.*, 2019; SONG *et al.*, 2020), portanto a utilização de grandes quantidades de GCB não é recomendada, por causar perdas inaceitáveis de analitos (WALORCZYK, DROŹDŹYŃSKI, KIERZEK, 2015).

Uma das possibilidades é dessorver o composto da superfície do GCB. Um dos métodos é fazer uma solução 25% de MeCN em tolueno, com a amostra. (WALORCZYK, DROŹDŹYŃSKI, KIERZEK, 2015)

2.2.3 Octadecilsilica (C18)

O C18 e C8 são adsorventes apolares que atuam removendo co-extrativos dessa mesma natureza. Atuam, por exemplo, na remoção de lipídeos em amostras gordurosas (WALORCZYK, DROŹDŹYŃSKI, KIERZEK, 2015). O uso de grandes quantidades desses adsorventes também pode acarretar a perda de alguns analitos de interesse, devido à característica muito apolar (RIZZETTI *et al.*, 2016)

2.2.4 Adsorventes à base de zircônio

Os adsorventes Z-sep e Z-sep+ são sólidos à base de zircônio ligados à sílica (SONG *et al.*, 2020) e o seu mecanismo de retenção envolve interações ácido/base de lewis

sendo capaz de reter lipídeos de extratos de tecidos animais e vegetais, semelhante ao que ocorre com os adsorventes C18 e C8. Um amplo espectro de fosfolipídeos, ácidos carboxílicos e proteínas podem ser retidos por esses adsorventes (KACZYŃSKI, ŁOZOWICKA, 2017). A depender das especificações do fabricante. É possível utilizá-los para remover a interferência de alguns pigmentos (WALORCZYK, DROŹDŹYŃSKI, KIERZEK, 2015).

Entretanto, o uso dos adsorventes à base de zircônio deve ser avaliado em função dos analitos em questão, visto que ele pode reter uma grande quantidade de pesticidas importantes, levando a uma recuperação inaceitavelmente baixa (WALORCZYK, DROŹDŹYŃSKI, KIERZEK, 2015).

2.3 QuEChERS aplicado a amostras de água

Como citado, o método foi desenvolvido inicialmente para determinação de agrotóxicos em alimentos, mas sofreu adaptações para que pudesse vir a ser aplicado em diversos outros tipos de matrizes. Uma dessas adaptações é a aplicação do método QuEChERS em amostras de água, para análise e quantificação de pesticidas em corpos hídricos ou em água de consumo humano.

A principal modificação no processo para que o método seja aplicado a amostras de água é o resfriamento da amostra antes da adição dos sais, para que seja evitada a perda de uma quantidade significativa de acetonitrila por evaporação (ABDEL GHANI, HANAFI, 2016). O tempo de resfriamento pode variar de caso a caso, sendo geralmente utilizado um tempo de 15 a 20 minutos.

A segunda principal diferença operacional na aplicação do método em amostras de água é a ausência da necessidade de uma etapa de *clean-up*, tendo em visto que, em geral, amostras de água não apresentam possíveis co-extrativos que possam interferir na detecção dos pesticidas, como pigmentos ou ácidos graxos (BRUZZONITI *et al.*, 2014).

3 MEFS

Por mais de três décadas, a técnica de microextração em fase sólida (MEFS) tem sua aceitação difundida em diversas áreas (GIONFRIDDO *et al.*, 2020), graças a ser uma técnica de extração flexível. Durante todo esse tempo a instrumentação do método permaneceu praticamente inalterada (KREMSER, JOCHMANN, SCHMIDT, 2016).

O método SPME combina extração, préconcentração e *clean-up* em uma única etapa, sem a utilização de solventes tóxicos, sendo uma técnica altamente sensível e seletiva (MARTÍNEZ-DOMÍNGUEZ *et al.*, 2014; JABALI, MILLET, EL-HOZ, 2019). A utilização do método MEFS passa por duas etapas distintas. A extração, que consiste na adsorção na fibra dos compostos de interesse, e a dessorção, que é realizada na etapa de análise.

Os dois principais problemas envolvidos na aplicação da técnica MEFS é o pequeno volume que fase adsorvente sólida possui e a fragilidade da fibra de extração (MARTÍNEZ-DOMÍNGUEZ *et al.*, 2014). Uma das tentativas de contornar essas questões está no desenvolvimento do SPME *Arrow*, o que apresenta uma fibra mais robusta, com um maior volume e maior resistência mecânica (KREMSER, JOCHMANN, SCHMIDT, 2016).

O MEFS é um processo de partição, o qual acontece a partir de um equilíbrio. A determinação do tempo de extração é a determinação do tempo de equilíbrio necessário para que a maior quantidade possível de analitos seja adsorvida na fibra. Alguns fatores afetam favoravelmente ou negativamente esse tempo de equilíbrio, como a temperatura na qual a extração é realizada e a velocidade de agitação aplicada. A temperatura afeta a extração cinética e termodinamicamente, de modo que uma maior temperatura reduz o tempo necessário para a extração, porém também diminui a quantidade total de analitos adsorvidos na fibra; a temperatura ideal dependerá tanto das espécies que se deseja analisar quanto da fibra utilizada. A agitação aumenta a eficiência da extração, no entanto, uma agitação muito rápida pode afetar negativamente (JABALI, MILLET, EL-HOZ, 2019).

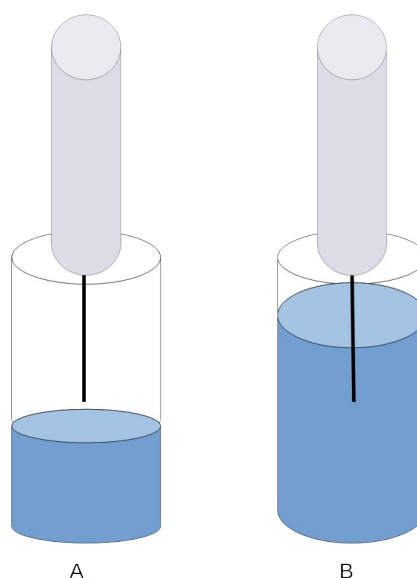
Na escolha das fibras utilizadas, os fatores a serem considerados são a natureza da fibra utilizada, se ela apresenta a seletividade adequada a aqueles analitos de interesse, bem como a espessura da fibra.

O valor das fibras utilizadas no método pode, em certas circunstâncias ser considerado uma das desvantagens do método. No entanto, uma única fibra pode ser utilizada por cerca de 50 análises.

A extração no MEFS pode ser realizada de duas maneiras. Por imersão direta, na qual a fibra entra em contato direto com a amostra, ou por *headspace*, na qual a fibra se posiciona no *headspace* acima da amostra. A diferença entre os dois métodos é ilustrada na Figura 2.

A segunda etapa do processo envolve a dessorção dos analitos. Um ponto chave em processos, tanto de adsorção quanto de dessorção é a temperatura. O aumento na temperatura durante o processo de dessorção aumenta a eficiência do processo, mas temperaturas acima de 70° podem causar danos às fibras (Song *et al.*, 2019).

Figura 2: Ilustração da diferença operacional entre o método HS-MEFS (A) e DI-MEFS (B)



Fonte: elaborado pelo autor.

3.2 Extração por imersão direta (DI-SPME)

A extração por imersão direta, no geral, apresenta uma melhor sensibilidade que a realizada por *headspace* (JABALI, MILLET, EL-HOZ, 2019). No entanto, esse método apresenta algumas ressalvas, visto que a imersão da fibra em alguns tipos de matrizes pode ocasionar incrustação e reduzir a quantidade de usos por fibra, o que reduz a viabilidade do método, tendo em vista o valor das fibras. Algumas composições de fibras podem ser utilizadas para evitar esse problema, como é o caso da fibra PDMS/DVB/PDMS que permite

a imersão direta em diversos tipos de matrizes sem comprometer a vida útil da fibra (GIONFRIDDO *et al.*, 2020).

3.3 Extração por Headspace (HS-MEFS)

Na extração por *headspace*, a fibra não entra em contato direto com a matriz, mas sim com os componentes que se volatilizam acima da fase líquida, sendo portanto limitada à análise de compostos voláteis (CHEN *et al.*, 2018).

Em alguns casos, a adição de sal em amostras aquosas se faz necessário em função de diminuir a solubilidade de compostos hidrofóbicos, através do efeito *salting-out*, e reter a força iônica, aumentando a eficiência da extração. Esse aumento da extração para alcoóis e ácidos cresce com a concentração de sal no meio. Para outros compostos voláteis, no entanto, concentrações muito elevadas de sal podem acabar por reduzir a eficiência da extração (SONG *et al.*, 2019). Essa utilização de sal também pode ser aplicada na imersão direta, porém estudos indicam que os efeitos da força iônica são menos sensíveis, ou até mesmo insignificantes, para o DI-MEFS (SALQUÈBRE *et al.*, 2012).

4 OBJETIVOS

Apresentando abaixo os objetivos gerais e específicos do presente trabalho.

4.1 Geral

Realizar as técnicas de preparo de amostras Quechers e MEFS em amostras amostras de água e alimentos

4.2 Específicos

Preparar amostra de tomate pela técnica de QuEChERS para posterior análise utilizando a técnica de cromatografia gasosa.

Preparar amostra de Pitaya pela técnica de QuEChERS para posterior análise utilizando a técnica de cromatografia gasosa.

Preparar amostra de água potável pela técnica de MEFS para posterior análise utilizando a técnica de cromatografia gasosa.

5 METODOLOGIA

Foram analisadas duas amostras de alimentos (tomate e pitaya) utilizando a técnica de QuEChERS e uma amostra de água para consumo humano utilizando a técnica de MEFS. O procedimento realizado está descrito abaixo:

5.1 Preparo de tomate e Pitaya por Quechers para análise por CG-MS.

Nessa seção serão descritos os equipamentos, materiais e reagentes utilizados para a realização do preparo de amostras de alimentos, no caso abordado tomate e pitaya, através do método QuEChERS.

5.1.1 Equipamentos

- Agitador de tubos (vortex)
- Balança analítica;
- Centrífuga para tubos de Teflon® com tampa rosqueada, de 50 mL (tipo falcon);
- Processador de alimentos;

5.1.2 Material e Vidraria

- Espátulas;
- Faca de cozinha (15 a 30 cm);
- Pipeta volumétrica 10 mL;
- Pipetas automáticas (2-20 µL, 20-200 µL, 100-1000 µL);
- Tábua de plástico para cortar alimento;
- Tubos para centrífuga de Teflon® com tampa rosqueada, 50 mL (tipo falcon);
- Vials de 2,0 mL para autoinjeter AS 3000 Thermo;

5.1.3 Reagentes

- Acetona (PA ou grau HPLC/UV-vis);
- Acetonitrila (grau HPLC/UV-vis);
- Bondesil-PSA 40 μm ;
- C-18;
- Citrato trissódico dihidratado;
- Cloreto de sódio;
- Hidrogenocitrato dissódico sesquihidratado;
- Hidróxido de sódio (5 M);
- Solução de ácido fórmico 5%;
- Sorvente GCB (ENVI-Carb);
- Sulfato de magnésio anidro (pó fino)

5.1.4 Procedimento realizado

Abaixo será descrito o procedimento prático utilizado para o preparo de uma amostra de pitaya e de tomate separadamente através do método QuEChERS.

5.1.4.1 Processamento da amostra

Inicialmente a amostra de alimento foi resfriada e devidamente identificada. Para a utilização da amostra para análise, utilizou-se uma tábua de plástico e uma faca para cortar as amostras em pedaços pequenos. Os pedaços recém-cortados foram transferidos para um processador onde foi triturada até a formação de uma massa homogênea.

5.1.4.2 Extração/Particionamento

Foram pesados 10,00 g da amostra de tomate e de pitaya e transferidos para tubos de centrífuga de 50 mL (tipo *falcon*) distintos. Em seguida, em cada tubo, foi adicionado 10 mL de acetonitrila. O sistema formado foi posto em agitação em vórtex por 1 minuto. Em seguida foram adicionados os sais de particionamento, previamente pesados $4\text{g} \pm 0,2\text{g}$ de sulfato de magnésio anidro; $1\text{g} \pm 0,05\text{g}$ de cloreto de sódio; $1\text{g} \pm 0,05\text{g}$ de citrato trissódico dihidratado; e $0,5\text{g} \pm 0,03\text{g}$ de hidrogenocitrato dissódico sesqui hidratado. O tubo foi então fechado e agitado usando o agitador de tubos por 1 minuto. O

A mistura foi centrifugada por 5 minutos a 3000 g. Será observado após a centrifugação a formação de uma fase orgânica, o extrato, e uma fase aquosa.

5.1.4.3 Clean-up

Com o auxílio de uma micropipeta, foi transferido 4,0 mL do extrato para um tubo de centrifuga. Ao extrato foi adicionado 0,05 g de GCB e uma mistura de 1 g de sulfato de sódio anidro e 0,5 g de PSA.

O tubo foi levado para agitação em um agitador de tubos vórtex por 30 segundos.

Após a agitação, foi realizada uma centrifugação por 5 minutos a 3000 g. Após a centrifugação, 1,500 μ L do sobrenadante foram transferidos a um *vial* de 2 mL, o qual foi identificado com o número da amostra e enviado para a análise cromatográfica

Figura 3: Sistema de Quechers utilizado para extração de resíduos de agrotóxicos em amostra de alimento.



Fonte: NUTEC

5.2 Preparo de água para consumo humano por MEFS para análise por CG-MS.

A seguir serão descritos os equipamentos e os procedimentos utilizados para realizar a extração e análise em uma amostra de água através do método MEFS.

5.2.1 Equipamentos

- Agitador Magnético com aquecimento;
- Aparelho de Purificação de Água Milli-Q;
- Capela de exaustão;
- EPI's (Máscara com filtro duplo, Luvas e óculos de proteção);
- Termômetro.

5.2.2 Materiais e Vidrarias

- Barra magnética;
- Béquer de 25 mL;
- Espátula;
- Holder manual para SPME e fibra com fase poliacrilato (PA) (85 μm);
- Pipeta volumétrica de 20 mL;
- Vials de vidro de 40 mL com tampa rosqueada furada e septo de silicone (para SPME);

5.2.3 Procedimento realizado:

O procedimento de extração utilizando o método MEFS possui uma única etapa, sendo utilizado o método por imersão direta.

30,00 mL da amostra de água foram transferidos para um *vial* de 40 mL, em seguida foi inserida uma barra magnética ao *vial*.

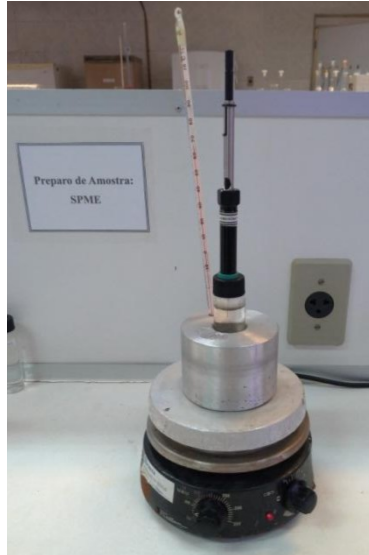
O *vial* foi inserido em um bloco metálico com um encaixe e o sistema foi colocado sob agitação média (~900 rpm) e aquecimento a 60 °C em um agitador magnético com aquecimento. O bloco metálico visa auxiliar no aquecimento uniforme das paredes laterais do *vial*.

Em seguida, a agulha do *holder* foi inserida cuidadosamente no *vial* em uma

profundidade de 3 cm. O sistema montado pode ser observado na Figura 4. A fibra ficará exposta ao sistema por 20 minutos.

Após o tempo de exposição, a fibra foi recolhida e injetada diretamente no cromatógrafo gasoso. A fibra ficou exposta no injetor por 8 minutos, o qual é o tempo de dessorção.

Figura 4: Sistema de Microextração em fase sólida utilizado para extração de resíduos de agrotóxicos em amostra de água para consumo humano.



Fonte: NUTEC

6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Visto que tanto amostras de água quanto amostras de alimento são consideradas matrizes complexas, em função da grande variedade de substâncias que se pode encontrar nelas, se faz de suma importância a utilização de técnicas de extração que preparem a amostra para a análise pelas técnicas selecionadas, no caso apresentado CG e CL

6.1 QuEChERS

Na extração das amostras de tomate e Pitaya foram investigados os seguintes agrotóxicos: DDD, 4,4'-DDE, 4,4'-DDT, Alacloro, Ametrina, Atrazina, Azoxistrombina, Bifentrina, Buprofenzina, Cialotrina, Cipermetrina, Clordano, Clorotalonil, Clorpirifós, Crezoxim-metil, Deltametrina, Dieldrin, Difenoconazol, Endossulfan, Endrin, Heptacloro, Malation, Metalaxil-M, Metolacloro, Mirex, Molinato, Paration-metil, Pendimentalina, Permetrina, Piriproxifen, Propiconazol, Simazina, Tebuconazol, Triazofós, Trifluralina, α -BHC (lindano) e β -Ciflutrina

Os limites para cada agrotóxico são baseados nas legislações vigentes e monografias da Anvisa para alimentos .

Ambos os métodos aqui vistos se baseiam em métodos que são anteriores a eles e, mais do que isso, os miniaturizam, o que aproxima esses dois métodos da Química Verde. No caso do QuEChERS o método em questão é a extração líquido-líquido (LLE), que utilizava grandes volumes de solventes orgânicos. Agora, no QuEChERS, somos apresentados à possibilidade da utilização de uma quantidade reduzida de solventes e seleção daqueles que apresentam menor toxicidade quando expostos ao ambiente.

Apesar de ser uma técnica muito mais recente, datando do início dos anos 2000, o método QuEChERS já apresenta uma ampla gama de trabalhos que abordam sua utilização e sua adaptação para diversas áreas e matrizes. Essa versatilidade do método é um dos fatores que mais o tornam atrativo. Para além disso, temos as características que o relacionam com a Química Verde, como a miniaturização das análises e o uso de um solvente de baixa toxicidade, e, mesmo quando usado um solvente mais tóxico em prol da efetividade do método quando aplicado a uma matriz específica, esse uso se dá em uma quantidade bastante reduzida quando comparado a outras técnicas de preparo de amostra que envolvam extração

líquida.

O método QuEChERS em sua versatilidade pode ser combinado com qualquer uma das técnicas cromatográficas. No entanto, a própria natureza do método pode nos levar a problemas. Ele se propõe a ser um método de extração voltado para multi-resíduos, e é um dos métodos mais efetivos nesse feito, porém as modificações realizadas nele, para a melhor aplicabilidade do método em substâncias alvo diferente daquelas para as quais ele foi desenvolvido inicialmente, podem não abranger todas as substâncias de interesse. Como por exemplo a aplicação de tampões ácidos que favorecem a recuperação de pesticidas ácidos, mas o baixo pH pode levar à degradação de pesticidas sensíveis à acidez do meio

6.1 MEFS

Na extração da amostra de água para consumo humano por MEFS, após injeção no CG-MS, os seguintes agrotóxicos foram investigados: 4,4'-DDD, 4,4'-DDE, 4,4'-DDT, Alacloro, Aldrin, Atrazina, Azoxistrombina, Bifentrina Cipermetrina, Clordano, Clorpirifós, Deltametrina, Dieldrin, Difenconazol, Endossulfan Sais Endossulfan, Endrin, Heptacloro, Lindano (a-BHC), Metolacloro, Molinato Parationa Metílica, Pendimentalina, Permetrina, Propiconazol, Simazina e Trifluralina. Os compostos são investigados conforme legislações vigentes.

No Brasil, os limites de concentração de agrotóxicos em água para consumo humano são estabelecidos pela Portaria nº 888 de 4 de maio de 2021 do Ministério da Saúde. A classificação dos corpos hídricos e padrões de qualidade de água bruta é estabelecida pela Resolução nº 357/2005 do CONAMA. O enquadramento das águas subterrâneas é estabelecido pela Resolução nº 396/2008 do CONAMA.

A técnica de análise utilizada para a identificação dessas substâncias foi a cromatografia gasosa. Os equipamentos utilizados podem ser observados na Figura 5.

O método QuEChERS tem como um dos seus principais atrativos a utilização de pequenos volumes de solventes orgânicos. Essa característica é ainda mais explorada e expandida quando pensamos no método MEFS, o qual não necessita, para a extração, nenhuma quantidade de solventes orgânicos. Os poucos solventes necessários podem ser utilizados para limpeza da fibra e remoção de possíveis resíduos.

Figura 5: Cromatógrafos Gasosos acoplados à espectrometria de massas utilizados para determinação de agrotóxicos em água e alimentos após aplicação das técnicas de extrações.



Fonte: NUTEC

Podemos considerar que o SPE é a técnica mãe do MEFS. Nela se utilizavam colunas de material adsorvente, enquanto no MEFS ainda temos o princípio da adsorção como sendo o conceito chave da técnica, mas agora o material adsorvente é miniaturizado em uma pequena fibra.

7 CONCLUSÃO

Ambas as técnicas abordadas neste trabalho são amplamente utilizadas em análises de pesticidas em matrizes alimentares e aquosas, o que é resultado da comprovada eficiência que apresentaram. Para além da eficácia, as duas apresentam vantagens ambientais e financeiras quando comparadas às técnicas anteriores, de forma que podemos afirmar que são formas refinadas de tais técnicas.

QuEChERS se apresentou uma importante técnica na análise de alimentos, podendo lidar com uma enorme variedade de substâncias, incluindo agrotóxicos. Essa sua ampla gama de componentes alvos pode ser associada principalmente à grande versatilidade da técnica que pode ser adaptada para ser aplicada a qualquer tipo de substância. Se mostra uma técnica que pode ser aplicada tanto em CG quanto CL.

MEFS também pode ser aplicada a diversos tipos de amostras, alimentos ou água, mas em amostras sólidas a extração só ocorre por *headspace*, que é menos sensível que extração por imersão direta e que, obrigatoriamente, restringe a extração aos compostos

voláteis. Tem a principal vantagem de, em uma única etapa, condensar tudo o que é necessário para que seja realizada a análise. Sua aplicação, no entanto, se vê limitada à análises em CG.

Dessa forma, as duas técnicas podem ser usadas para complementar uma à outra, pois cada método apresenta características diferentes para serem combinados com as técnicas cromatográficas. O MEFS se beneficia do controle de temperatura do injetor existente no cromatógrafo gasoso para a dessorção dos analitos presentes na fibra, sendo uma técnica ideal para lidar com pesticidas voláteis, o que também favorece o uso dessa técnica da CG. Já a versatilidade do método QuEChERS torna a escolha entre a cromatografia gasosa ou líquida uma questão que vai ser decidida exclusivamente pela natureza dos compostos de interesse. Como já dito, compostos não voláteis ou que sofrem degradação térmica às temperaturas do cromatógrafo gasoso devem ser analisadas em cromatografia líquida, sendo o QuEChERS o método ideal para sua extração.

REFERÊNCIAS

GHANI, Sherif B. Abdel; HANAFI, Ahmad H.. QuEChERS method combined with GC–MS for pesticide residues determination in water. **Journal Of Analytical Chemistry**, [S.L.], v. 71, n. 5, p. 508-512, maio 2016.

ANASTASSIADES, Michelangelo; LEHOTAY, Steven J; FTAJNBAHER, Darinka; SCHENCK, Frank J. Fast and Easy Multiresidue Method Employing Acetonitrile Extraction/Partitioning and “Dispersive Solid-Phase Extraction” for the Determination of Pesticide Residues in Produce. **Journal Of Aoac International**, [S.L.], v. 86, n. 2, p. 412-431, 1 mar. 2003.

ANDRAŁČÍKOVÁ, M.; HROUZKOVÁ, S.. Fast Preconcentration of Pesticide Residues in Oilseeds by Combination of QuEChERS with Dispersive Liquid–Liquid Microextraction Followed by Gas Chromatography-Mass Spectrometry. **Food Analytical Methods**, [S.L.], v. 9, n. 8, p. 2182-2193, 15 jan. 2016.

BONANSEA, Rocío Inés; AMÉ, María Valeria; WUNDERLIN, Daniel Alberto. Determination of priority pesticides in water samples combining SPE and SPME coupled to GC–MS. A case study: suquia river basin (argentina). **Chemosphere**, [S.L.], v. 90, n. 6, p. 1860-1869, fev. 2013.

BRASIL. **Lei nº. 7.802, de 11 de julho de 1989**. Dispõe sobre a pesquisa, a experimentação, a produção, a embalagem e rotulagem, o transporte, o armazenamento, a comercialização, a propaganda comercial, a utilização, a importação, a exportação, o destino final dos resíduos e embalagens, o registro, a classificação, o controle, a inspeção e a fiscalização de agrotóxicos, seus componentes e afins, e dá outras providências. Brasília, DF: Casa Civil, 1989. Disponível em: http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/leis/17802.htm.

BRUZZONITI, Maria Concetta; CHECCHINI, Leonardo; CARLO, Rosa Maria de; ORLANDINI, Serena; RIVOIRA, Luca; BUBBA, Massimo del. QuEChERS sample preparation for the determination of pesticides and other organic residues in environmental matrices: a critical review. **Analytical And Bioanalytical Chemistry**, [S.L.], v. 406, n. 17, p. 4089-4116, 27 abr. 2014.

BUNDSCHUH, Mirco; GOEDKOOOP, Willem; KREUGER, Jenny. Evaluation of pesticide monitoring strategies in agricultural streams based on the toxic-unit concept — Experiences from long-term measurements. **Science Of The Total Environment**, [S.L.], v. 484, p. 84-91, jun. 2014.

CEBI, Nur; MANAV, Ozun Gorel; OLGUN, Elmas Oktem. Analysis of pesticide residues in hazelnuts using the QuEChERS method by liquid chromatography–tandem mass spectrometry. **Microchemical Journal**, [S.L.], v. 166, p. 106208, jul. 2021.

CHEN, Qinqin; SONG, Jianxin; BI, Jinfeng; MENG, Xianjun; WU, Xinye. Characterization of volatile profile from ten different varieties of Chinese jujubes by HS-SPME/GC–MS coupled with E-nose. **Food Research International**, [S.L.], v. 105, p. 605-615, mar. 2018

MORAIS, Elisa Helena da Costa; COLLINS, Carol Hollingworth; JARDIM, Isabel Cristina Sales Fontes. Pesticide determination in sweet peppers using QuEChERS and LC–MS/MS. **Food Chemistry**, [S.L.], v. 249, p. 77-83, maio 2018

FERREIRA, Jordana Alves; FERREIRA, Joana Maria Santos; TALAMINI, Viviane; FACCO, Janice de Fátima; RIZZETTI, Tiele Medianeira; PRESTES, Osmar Damian; ADAIME, Martha Bohrer; ZANELLA, Renato; BOTTOLI, Carla Beatriz Grespan. Determination of pesticides in coconut (Cocos nucifera Linn.) water and pulp using modified QuEChERS and LC–MS/MS. **Food Chemistry**, [S.L.], v. 213, p. 616-624, dez. 2016.

GIONFRIDDO, Emanuela; GRUSZECKA, Dominika; LI, Xiujuan; PAWLISZYN, Janusz. Direct-immersion SPME in soy milk for pesticide analysis at trace levels by means of a matrix-compatible coating. **Talanta**, [S.L.], v. 211, p. 120746, maio 2020.

GONZÁLEZ-CURBELO, M.á.; SOCAS-RODRÍGUEZ, B.; HERRERA-HERRERA, A.V.; GONZÁLEZ-SÁLAMO, J.; HERNÁNDEZ-BORGES, J.; RODRÍGUEZ-DELGADO, M.á.. Evolution and applications of the QuEChERS method. **Trac Trends In Analytical Chemistry**, [S.L.], v. 71, p. 169-185, set. 2015.

HOU, Xue; HAN, Mei; DAI, Xiaohang; YANG, Xiaofeng; YI, Shengguo. A multi-residue method for the determination of 124 pesticides in rice by modified QuEChERS extraction and gas chromatography–tandem mass spectrometry. **Food Chemistry**, [S.L.], v. 138, n. 2-3, p. 1198-1205, jun. 2013

HRYNKO, Izabela; KACZYŃSKI, Piotr; ŁOZOWICKA, Bożena. A global study of pesticides in bees: quechers as a sample preparation methodology for their analysis : critical review and perspective. **Science Of The Total Environment**, [S.L.], v. 792, p. 148385, out. 2021.

JABALI, Y.; MILLET, M.; EL-HOZ, M.. Optimization of a DI-SPME-GC–MS/MS method for multi-residue analysis of pesticides in waters. **Microchemical Journal**, [S.L.], v. 147, p. 83-92, jun. 2019.

KACZYŃSKI, Piotr; ŁOZOWICKA, Bożena. One-Step QuEChERS-Based Approach to Extraction and Cleanup in Multiresidue Analysis of Sulfonylurea Herbicides in Cereals by Liquid Chromatography–Tandem Mass Spectrometry. **Food Analytical Methods**, [S.L.], v. 10, n. 1, p. 147-160, 8 jun. 2016. .

KARUNARATHNE, Ayanthi; GUNNELL, David; KONRADSEN, Flemming; EDDLESTON, Michael. How many premature deaths from pesticide suicide have occurred since the agricultural Green Revolution? **Clinical Toxicology**, [S.L.], v. 58, n. 4, p. 227-232, 9 set. 2019.

KHADEMI, Seyed Mohammad Seyed; SALEMI, Amir; JOCHMANN, Maik; JOKSIMOSKI, Sasho; TELGHEDER, Ursula. Development and comparison of direct immersion solid phase micro extraction Arrow-GC-MS for the determination of selected pesticides in water. **Microchemical Journal**, [S.L.], v. 164, p. 106006, maio 2021.

KOUREAS, Michalis; KARAGKOUNI, Foteini; RAKITSKII, Valerii; HADJICHRISTODOULOU, Christos; TSATSAKIS, Aristidis; TSAKALOF, Andreas. Serum levels of organochlorine pesticides in the general population of Thessaly, Greece, determined by HS-SPME GC-MS method. **Environmental Research**, [S.L.], v. 148, p. 318-321, jul. 2016.

KREMSER, Andreas; JOCHMANN, Maik A.; SCHMIDT, Torsten C.. PAL SPME Arrow—evaluation of a novel solid-phase microextraction device for freely dissolved PAHs in water. **Analytical And Bioanalytical Chemistry**, [S.L.], v. 408, n. 3, p. 943-952, 16 dez. 2015.

LOZOWICKA, B.; KACZYNSKI, P.; PARITOVA, A.e.; KUZEMBEKOVA, G.B.; ABZHALIEVA, A.B.; SARSEMBAYEVA, N.B.; ALIHAN, K.. Pesticide residues in grain from Kazakhstan and potential health risks associated with exposure to detected pesticides. **Food And Chemical Toxicology**, [S.L.], v. 64, p. 238-248, fev. 2014.

MARTÍNEZ-DOMÍNGUEZ, Gerardo; PLAZA-BOLAÑOS, Patricia; ROMERO-GONZÁLEZ, Roberto; GARRIDO-FRENICH, Antonia. Analytical approaches for the determination of pesticide residues in nutraceutical products and related matrices by chromatographic techniques coupled to mass spectrometry. **Talanta**, [S.L.], v. 118, p. 277-291, jan. 2014.

MOLINA-RUIZ, Juan Manuel; CIESLIK, Ewa; CIESLIK, Iwona; WALKOWSKA, Izabela. Determination of pesticide residues in fish tissues by modified QuEChERS method and dual-d-SPE clean-up coupled to gas chromatography-mass spectrometry. **Environmental Science And Pollution Research**, [S.L.], v. 22, n. 1, p. 369-378, 31 jul. 2014.

PANIS, Carolina; CANDIOTTO, Luciano Zanetti Pessôa; GABOARDI, Shaiane Carla; GURZENDA, Susie; CRUZ, Jurandir; CASTRO, Marcia; LEMOS, Bernardo. Widespread pesticide contamination of drinking water and impact on cancer risk in Brazil. **Environment International**, [S.L.], v. 165, p. 107321, jul. 2022.

PAUMGARTTEN, Francisco J.R.. Pesticides and public health in Brazil. **Current Opinion In Toxicology**, [S.L.], v. 22, p. 7-11, ago. 2020.

PERESTRELO, Rosa; SILVA, Pedro; PORTO-FIGUEIRA, Priscilla; PEREIRA, Jorge A.M.; SILVA, Catarina; MEDINA, Sonia; CÂMARA, José S.. QuEChERS - Fundamentals, relevant improvements, applications and future trends. **Analytica Chimica Acta**, [S.L.], v. 1070, p. 1-28, set. 2019.

PIMENTEL, David. Green revolution agriculture and chemical hazards. **Science Of The Total Environment**, [S.L.], v. 188, p. 86-98, set. 1996.

RÊGO, Isabella Clarissa Vasconcelos; SANTOS, Greice Nara Viana dos; SANTOS, Greice Nivea Viana dos; RIBEIRO, Joseph Simões; LOPES, Ruy Bessa; SANTOS, Soraia Baia dos; SOUSA, Alessandra de; MENDES, Rosivaldo de Alcântara; TAKETOMI, Aliza Thieko Fernandes; VASCONCELOS, Arthur Abinader. Organochlorine pesticides residues in

commercial milk: a systematic review. **Acta Agronómica**, [S.L.], v. 68, n. 2, p. 99-107, 1 abr. 2019.

REICHERT, Bárbara; KOK, André de; PIZZUTTI, Ionara Regina; SCHOLTEN, Jos; CARDOSO, Carmem Dickow; SPANJER, Martien. Simultaneous determination of 117 pesticides and 30 mycotoxins in raw coffee, without clean-up, by LC-ESI-MS/MS analysis. **Analytica Chimica Acta**, [S.L.], v. 1004, p. 40-50, abr. 2018.

RIZZETTI, Tiele M.; KEMMERICH, Magali; MARTINS, Manoel L.; PRESTES, Osmar D.; ADAIME, Martha B.; ZANELLA, Renato. Optimization of a QuEChERS based method by means of central composite design for pesticide multiresidue determination in orange juice by UHPLC-MS/MS. **Food Chemistry**, [S.L.], v. 196, p. 25-33, abr. 2016.

SACK, Chris; VONDERBRINK, John; SMOKER, Michael; SMITH, Robert E.. Determination of Acid Herbicides Using Modified QuEChERS with Fast Switching ESI+/ESI- LC-MS/MS. **Journal Of Agricultural And Food Chemistry**, [S.L.], v. 63, n. 43, p. 9657-9665, 23 out. 2015.

SALQUÈBRE, Guillaume; SCHUMMER, Claude; MILLET, Maurice; BRIAND, Olivier; APPENZELLER, Brice M.R.. Multi-class pesticide analysis in human hair by gas chromatography tandem (triple quadrupole) mass spectrometry with solid phase microextraction and liquid injection. **Analytica Chimica Acta**, [S.L.], v. 710, p. 65-74, jan. 2012.

SONG, Nho-Eul; LEE, Jun-Young; LEE, Yun-Yeol; PARK, Jong-Dae; JANG, Hae Won. Comparison of headspace-SPME and SPME-Arrow-GC-MS methods for the determination of volatile compounds in Korean salt-fermented fish sauce. **Applied Biological Chemistry**, [S.L.], v. 62, n. 1, p. 16, 21 mar. 2019.

SONG, Nho-Eul; JUNG, Young Sung; CHOI, Ji Yeon; KOO, Minseon; CHOI, Hyo-Kyoung; SEO, Dong-Ho; LIM, Tae-Gyu; NAM, Tae Gyu. Development and Application of a Multi-Residue Method to Determine Pesticides in Agricultural Water Using QuEChERS Extraction and LC-MS/MS Analysis. **Separations**, [S.L.], v. 7, n. 4, p. 52, 2 out. 2020

SOUZA-SILVA, Érica A.; PAWLISZYN, Janusz. Direct Immersion Solid-Phase Microextraction with Matrix-Compatible Fiber Coating for Multiresidue Pesticide Analysis of Grapes by Gas Chromatography-Time-of-Flight Mass Spectrometry (DI-SPME-GC-ToFMS). **Journal Of Agricultural And Food Chemistry**, [S.L.], v. 63, n. 18, p. 4464-4477, 21 abr. 2015.

TOMASINI, Débora; SAMPAIO, Maicon R.F.; CALDAS, Sergiane S.; BUFFON, Jaqueline G.; DUARTE, Fábio A.; PRIMEL, Ednei G.. Simultaneous determination of pesticides and 5-hydroxymethylfurfural in honey by the modified QuEChERS method and liquid chromatography coupled to tandem mass spectrometry. **Talanta**, [S.L.], v. 99, p. 380-386, set. 2012.

VAN BOXSTAEL, S.; HABIB, I.; JACXSENS, L.; VOCHT, M. de; BAERT, L.; PERRE, E. van de; RAJKOVIC, A.; LOPEZ-GALVEZ, F.; SAMPERS, I.; SPANOGHE, P.. Food safety

issues in fresh produce: bacterial pathogens, viruses and pesticide residues indicated as major concerns by stakeholders in the fresh produce chain. **Food Control**, [S.L.], v. 32, n. 1, p. 190-197, jul. 2013.

WALORCZYK, Stanisław; DROŚDŹYŃSKI, Dariusz; KIERZEK, Roman. Two-step dispersive-solid phase extraction strategy for pesticide multiresidue analysis in a chlorophyll-containing matrix by gas chromatography–tandem mass spectrometry. **Journal Of Chromatography A**, [S.L.], v. 1412, p. 22-32, set. 2015.

SAILAUKHANULY, Yerbolat; KENESSOV, Bulat; CARLSEN, Lars; KAMYSBAYEV, Duisek. SPME GC/MS determination of organochlorine pesticides in water samples. **Chemical Bulletin Of Kazakh National University**, [S.L.], n. 1, p. 9, 14 maio 2013.