



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

**RUFINA ÁDILA MARQUES ALBUQUERQUE**

**EXTRAÇÃO EM FASE SÓLIDA (SPE) E MICROEXTRAÇÃO EM FASE SÓLIDA  
(SPME) PARA ANÁLISE DE AGROTÓXICOS EM ÁGUA POTÁVEL**

**FORTALEZA**

**2019**

RUFINA ÁDILA MARQUES ALBUQUERQUE

EXTRAÇÃO EM FASE SÓLIDA (SPE) E MICROEXTRAÇÃO EM FASE SÓLIDA  
(SPME) PARA ANÁLISE DE AGROTÓXICOS EM ÁGUA POTÁVEL

Monografia apresentada ao curso de Química do Departamento de Química Analítica e Físico-química da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de Bacharel em Química com Habilitação Industrial.

Orientadora: Prof. Dra. Elisane Loghinotti.  
Coorientador: Dr. Vitor Paulo Andrade da Silva.

FORTALEZA

2019

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

---

A313e Albuquerque, Rufina Ádila Marques.  
Extração em fase sólida (SPE) e microextração em fase sólida (SPME) para análise de agrotóxicos em água potável / Rufina Ádila Marques Albuquerque. – 2019.  
34 f. : il. color.

Trabalho de Conclusão de Curso (graduação) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências,  
Curso de Química, Fortaleza, 2019.

Orientação: Profa. Dra. Elisane Loghinotti.

Coorientação: Prof. Dr. Vitor Paulo Andrade da Silva.

1. Preparo de amostra. 2. Extração em fase sólida. 3. Microextração em fase sólida. I. Título.

CDD 540

---

RUFINA ÁDILA MARQUES ALBUQUERQUE

EXTRAÇÃO EM FASE SÓLIDA (SPE) E MICROEXTRAÇÃO EM FASE SÓLIDA  
(SPME) PARA ANÁLISE DE AGROTÓXICOS EM ÁGUA POTÁVEL

Monografia apresentada ao curso de Química do Departamento de Química Analítica e Físico-química da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de Bacharel em Química com Habilitação Industrial.

Aprovada em: \_\_\_/\_\_\_/\_\_\_\_\_.

BANCA EXAMINADORA

---

Prof. Dra. Elisane Longhinotti (Orientadora)  
Universidade Federal do Ceará (UFC)

---

Dr. Vitor Paulo Andrade da Silva (Orientador Profissional)  
Fundação Núcleo Tecnológico Industrial do Ceará (NUTEC)

---

Profa Me. Maria do Socorro Pinheiro da Silva  
Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará (IFCE)

A Deus.

Aos meus pais, Neon Pereira e Maria das  
Graças. A todos que me motivaram a sempre  
buscar o conhecimento.

## AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus por me permitir chegar até aqui e me conduzir a cada passo.

Ao meus pais Neon Pereira e Maria das Graças, aos meus irmãos, meus padrinhos Vanete e Edvane e a todos os familiares, obrigada por todo incentivo, ajuda e carinho por estarem sempre presentes e me auxiliando em cada etapa.

A todos os professores de graduação e em especial as professoras Elisane Longhinotti e Helena Becker que como toda generosidade contribuíram para meu aprendizado pessoal e profissional, mostrando sempre a grande beleza e fascínio que a química possui.

Ao NUTEC em especial ao Laboratório de Química Instrumental na pessoa da Crisciana, pela oportunidade e todos os aprendizados.

Ao meu coorientador Vitor Paulo por todos os aprendizados, pela paciência e pela disponibilidade.

A Socorro pela disponibilidade e pelos aprendizados.

A todos os meus amigos de graduação em especial a Davi, Lara, Tiago, Suesley, Taína, Cristine, Juliana, Thamires e aos demais que não recordo, por todo carinho, experiências de aprendizado, todas as risadas e momentos difíceis tornaram esse caminho mais leve.

A todos os meus amigos de laboratório Angélica, Icaro, Jessica, Pedro Martins, Pedro Gonçalves, Matheus, Isaac pelos sorrisos, descobertas, aprendizados por me fazerem tocar na química como um todo. Em especial a Juliana Monteiro amiga, por muito tempo coorientadora, obrigada pelos ensinamentos, partilhas. A todos pela generosidade de sempre me ensinar a dar o melhor.

Aos meus irmãos e amigos do Shalom, em especial a Casa Comunitaria da Parquelândia, em especial a Fran, Luana, Scarllet, Adriana, Wilda, Dalvinha, Andréa, Gabi, Josi, Elaine, por todo zelo, incentivo, pela generosidade de ajudar em tudo. A minha acompanhadora Débora por todo carinho, cuidado, e amizade.

Agradeço a todos que não consegui lembrar são muitos, cada um que contribuiu com seus sorrisos, generosidade, paciência, aprendizados e amizades me fizeram trilhar esse caminho da melhor forma possível.

## RESUMO

A contaminação das águas por agrotóxicos, é um grande problema a ser enfrentado atualmente. Esses compostos são de difícil identificação e quantificação, pois se apresentam muitas vezes em baixas concentrações. A maior dificuldade, que leva a problemas na detecção e quantificação, esta relacionado ao preparo da amostra, pois são necessarias técnicas que sejam capazes de concentrar esses analitos e favorecer uma análise com resultados confiáveis. As metodologias de análise estão em constante mudanças buscando se aperfeiçoar, buscando redução no tempo de análise, racionamento de reagentes e redução do custo, sem perder a qualidade e a eficácia. Assim, o estudo de metodologias de preparo de amostra que apresentem eficiente relação em concentração de analitos, que sejam rápidas e de baixo custo estão sempre em ascensão. Neste trabalho foi avaliado duas técnicas de preparo de amostra, extração em fase sólida (SPE) e microextração em fase sólida (SPME) utilizando como método de análise a cromatografia gasosa. Através da construção de curvas analíticas, os parâmetros sensibilidade, repetitibilidade e tempo de análise foram avaliados. Observou-se que a técnica SPME, apresentou os melhores resultados para os ambas as técnicas apresentaram resultados satisfatório para a repetitibilidade. Verificou-se que dentre as técnicas estudadas, a SPME revelou-se a mais rápida e prática, com melhor sensibilidade, sugerindo que esta seja mais adequada para análises de agrotóxicos em água de consumo humano com, baixas concentrações de analito.

**Palavras-chave:** Preparo de amostra. Extração em fase sólida. Microextração em fase sólida.

## ABSTRACT

A currently faced problem is the contamination of water by pesticides, these compounds are difficult to identify and quantify because they occur in small concentrations. There are analytical methods such as gas chromatography that can identify and quantify these compounds. The greatest difficulty is in the preparation of the sample because it is necessary techniques that are capable of concentrating these analytes and favor an analysis with reliable results. The analysis methodologies are constantly changing in order to improve, in view of reduction in analysis time, use of reagents and cost, without losing the quality and effectiveness of the methods. For this reason, the study of sample preparation methodologies that have an efficient analytical concentration ratio, which is fast and low cost are necessary. The solid phase extraction (SPE) and the solid phase microextraction (SPME) were studied using two gas chromatographic analysis techniques. Through the elaboration of analytical curves, we evaluated parameters such as sensitivity, repeatability, time of analysis among others. After the evaluation of the analytical curves it can be observed that the technique that presented the best sensitivity was SPME being both techniques presented satisfactory results for the repeatability. In the parameter time of analysis the SPME presented better result. It was verified that of both techniques, the SPME proved to be the fastest and most practical, with better sensitivity, being the most suitable for the analysis of pesticides in water of human consumption, for analytes in low concentrations.

**Keywords:** Sample preparation. Solid phase extraction. Solid phase microextraction.



## LISTA DE FIGURAS

|           |  |    |
|-----------|--|----|
| Figura 1  | – Estrutura química da Bifentrina.....   | 15 |
| Figura 2  | – Estrutura química do Molinato.....   | 16 |
| Figura 3  | - Estrutura química da Pendimetalina .....   | 16 |
| Figura 4  | - Estrutura química da Trifluralina.....   | 17 |
| Figura 5  | - Foto do Sistema de extração manifold utilizado neste trabalho.....   | 23 |
| Figura 6  | - Foto do sistema de extração para a SPME utilizado neste trabalho.....  | 23 |
| Figura 7  | -Gráfico 1 representação gráfica da curva analítica da bifentrina, em extração pelas técnicas de SPE-utilizando C18 e SPME utilizando fibra de poliacrilato e fibra de polidimetilsiloxano/divinilbenzeno.....     | 26 |
| Figura 8  | - Gráfico2 representação gráfica da curva analítica do molinato, em extração pelas técnicas de SPE-utilizando C18 e SPME utilizando fibra de poliacrilato e fibra de polidimetilsiloxano/divinilbenzeno.....       | 27 |
| Figura 9  | -Gráfico 3 representação gráfica da curva analítica da pendimetalina, em extração pelas técnicas de SPE-utilizando C18 e SPME utilizando fibra de poliacrilato e fibra de polidimetilsiloxano/divinilbenzeno. .... | 27 |
| Figura10  | -Gráfico 4 representação gráfica da curva analítica da trifluralina, em extração pelas técnicas de SPE-utilizando C18 e SPME utilizando fibra de poliacrilato e fibra de polidimetilsiloxano/divinilbenzeno.....   | 28 |
| Figura 11 | - Cromatogramas para bifentrina (19,50), molinato (10,14), pendimetalina (15,39), trifluralina (11,43) extraídos pela técnica SPE na concentração de $20 \mu\text{g L}^{-1}$ .                                     | 30 |
| Figura 12 | - Cromatogramas para bifentrina (19,50), molinato (10,16), pendimetalina (15,40), trifluralina (11,45) extraídos pela técnicas de SPME-poliacrilato na concentração de $20 \mu\text{g L}^{-1}$                     | 31 |
| Figura 13 | - Cromatogramas para bifentrina (19,49), molinato (10,14), pendimentalina (15,37), trifluralina (11,44) extraídos pela técnicas de SPME-PDMS-DVB ambos na concentração de $20 \mu\text{g L}^{-1}$                  | 31 |

## LISTA DE TABELAS

|          |   |    |
|----------|---|----|
| Tabela 1 | – Condições utilizadas na configuração do GC-MS para as análises das amostras.....                        | 24 |
| Tabela 2 | – Compostos e tempo de retenção para os íons monitorados utilizando GC-MS para análises das amostras..... | 24 |
| Tabela 3 | – Valores obtidos para as curvas analíticas pela regressão linear da curva..                              | 29 |
| Tabela 4 | – Coeficiente de variação em três níveis de concentrações.....  | 32 |

## SUMÁRIO

|              |   |    |
|--------------|---|----|
| <b>1</b>     | <b>INTRODUÇÃO</b> .....   | 12 |
| <b>2</b>     | <b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....  | 14 |
| <b>2.1</b>   | <b>Agrotóxicos</b> .....  | 14 |
| <b>2.1.1</b> | <b>Agrotóxicos estudados</b> .....  | 15 |
| 2.1.1.1      | Bifentrina .....  | 15 |
| 2.1.1.2      | Molinato .....  | 16 |
| 2.1.1.3      | Pendimentalina .....  | 16 |
| 2.1.1.4      | Trifluralina .....  | 16 |
| <b>2.2</b>   | <b>Técnica de preparo de amostra</b> .....                                  | 16 |
| <b>2.2.1</b> | <b>Extração em fase sólida</b> .....  | 17 |
| <b>2.2.2</b> | <b>Microextração em fase sólida</b> .....                                   | 19 |
| <b>3</b>     | <b>OBJETIVOS</b> .....  | 20 |
| <b>3.1</b>   | <b>Objetivo geral</b> .....   | 20 |
| <b>3.2</b>   | <b>Objetivos específicos</b> .....  | 20 |
| <b>4</b>     | <b>PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL</b> .....                                      | 21 |
| <b>4.1</b>   | <b>Materiais e Reagentes</b> .....  | 21 |
| <b>4.2</b>   | <b>Coleta das amostras</b> .....  | 21 |
| <b>4.3</b>   | <b>Preparo das soluções-padrão de agrotóxicos</b> .....                     | 21 |
| <b>4.4</b>   | <b>Curvas analíticas</b> .....  | 21 |
| <b>4.5</b>   | <b>Procedimento de extração em fase sólida</b> .....                        | 22 |
| <b>4.6</b>   | <b>Procedimento de microextração em fase</b> .....                          | 23 |
| <b>4.7</b>   | <b>Condições Cromatográficas</b> .....                                      | 24 |
| <b>4.8</b>   | <b>Figuras de Mérito Avaliada</b> .....                                     | 25 |
| <b>4.8.1</b> | <b>Linearidade</b> .....  | 25 |
| <b>4.8.2</b> | <b>Sensibilidade</b> .....  | 25 |
| <b>4.8.3</b> | <b>Precisão</b> .....   | 25 |
| <b>5</b>     | <b>RESULTADOS E DISCUSSÕES</b> .....  | 26 |
| <b>5.1</b>   | <b>Análise Comparativa das curvas analíticas para SPE e SPME</b> .....      | 26 |
| <b>5.2</b>   | <b>Comparação dos Cromatogramas obtidos para SPE e SPME</b> .....           | 30 |
| <b>5.3</b>   | <b>Análise do coeficiente de variação para as técnicas SPE e SPME</b> ..... | 31 |
| <b>6</b>     | <b>CONCLUSÃO</b> .....  | 34 |
| <b>7</b>     | <b>REFERÊNCIAS</b> .....  | 35 |

## 1 INTRODUÇÃO

A análise química da água potável é de suma importância para que se assegure a sua qualidade, pois afeta diretamente a saúde humana. Desta forma, o estudo de metodologias que possam identificar e quantificar contaminantes a um nível traço tem sido continuamente estudada. Um desses principais contaminantes são os agrotóxicos.

O preparo da amostra é uma das etapas mais importantes da metodologia de análises pois, envolve maiores custos e tempo. Para minimizar custos e aumentar a velocidade de análise, faz-se necessário a escolha adequada para o processo de análise, visando manter uma boa relação custo/benefício e sem perda da eficiência de análise (NASCIMENTO *et al.*, 2018).

Dentre as técnicas mais utilizadas para o preparo de amostra estão a técnica de extração em fase sólida (SPE) e a microextração em fase sólida (SPME). Estas são técnicas de separação líquido-sólido baseada nos mecanismos de separação da cromatografia líquida clássica. As técnicas apresentam vantagens e desvantagens, assim faz-se necessário o conhecimento de qual técnica seria a mais indicada para o tratamento de analitos que se encontram a nível de traço, como os agrotóxicos, pois estes são encontrados em baixas concentrações na matriz (DEBRABANDER *et al.*, 2009; JARDIM, 2010).

A SPE é uma técnica muito utilizada para análises em agrotóxicos em diversos tipos de amostras, em especial utilizada para amostras líquidas. As etapas do procedimento de extração envolvem o condicionamento do cartucho contendo o adsorvente, a adsorção dos analitos e a eluição dos compostos de interesse com um pequeno volume de solvente, de forma que sua concentração seja apropriada para análise. Apesar da SPE apresentar vantagens como maior sensibilidade e praticidade comparada a técnicas clássicas, esta possui algumas limitações, dentre as quais pode-se citar o uso de solventes orgânicos nas principais etapas de condicionamento e dessorção do analito (BARRIONUEVO, LANÇAS, 2001).

A SPME é uma técnica um pouco mais recente para o preparo de amostra, especialmente utilizada para compostos voláteis (NASCIMENTO *et al.*, 2018). Baseia-se na adsorção de analitos voláteis a uma fibra de sílica fundida coberta com sorvente. A fibra é introduzida diretamente na amostra aquosa ou gasosa, em sua superfície concentra o analito por adsorção ou partição, após a extração a fibra é levada para a injeção em um cromatógrafo. Uma desvantagem dessa técnica é o alto custo de uma fibra, que dependendo da utilização necessita ser trocada (AUGUSTO; VALENTE, 2000; NASCIMENTO *et al.*, 2018).

O presente trabalho tem a finalidade de avaliar o desempenho das técnicas de SPE e

SPME para amostras de água de consumo contendo agrotóxicos, através da elaboração de curvas analíticas para determinar parâmetros como sensibilidade e repetibilidade, bem como a relação tempo gasto com preparo da amostra, ou seja, comparar qual técnica é mais adequada segundo os parâmetros avaliados para a análise de água contendo os agrotóxicos bifentrina, molinato, pendimentalina e trifluralina.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRAFICA

### 2.1 Agrotóxicos

Os agrotóxicos são definidos como substâncias ou misturas de substâncias químicas utilizadas pelo homem, para prevenir ou impedir a ação de pragas na agricultura (DORS *et al*, 2011; SOBRINHO, 2017).

O uso dos agrotóxicos no Brasil é determinado pela Lei Federal nº 7.802 de 1989 e regulamentado pelo decreto nº 4.074 de 2002, esta define essas substâncias como “*os produtos e os agentes de processos físicos, químicos ou biológicos, destinados ao uso nos setores de produção, no armazenamento e beneficiamento de produtos agrícolas, nas pastagens, na proteção de florestas, nativas ou implantadas, e de outros ecossistemas e também de ambientes urbanos, hídricos e industriais, cuja finalidade seja alterar a composição da flora ou da fauna, a fim de preservá-las da ação danosa de seres vivos considerados nocivos*” (BRASIL, 2002).

A agricultura mundial é sustentada pelo uso dos agrotóxicos, este fato se deu após a Segunda Guerra Mundial, houve um aumento dos insumos agrícolas e a quantidade de produtos sintéticos cresceu bastante, a causa deste crescimento deu-se pela diversidade de agricultura praticada e ao aparecimento de novas pragas e sua resistência aos pesticidas já existentes (CARNEIRO *et al*, 2015; CARMO *et al*, 2016; SOBRINHO, 2017).

O uso excessivo de agrotóxicos tem gerado fatores positivos, mas também tem gerado alguns efeitos negativos que só foram vistos a longo prazo, assim gerando o acúmulo de resíduos em alimentos, contaminação de água e solo (CABRERA *et al*, 2014; CARMO *et al*, 2016; COSTA *et al*, 2008).

Os agrotóxicos são tóxicos e causam uma série de danos a saúde humana, possuem classificação quanto ao nível de toxicidade. A ANVISA classifica esses compostos segundo os efeitos a saúde humana (KARAM *et al.*, 2015).

Para monitorar e controlar o uso destes agrotóxicos existe no Brasil, órgãos como Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA) por meio do Plano Nacional de Controle de Resíduos e Contaminantes (PNCRC) e a ANVISA através do PARA buscam assegurar alimentos e água seguros a população (ANVISA, 2017; MAPA, 2015).

A problemática da contaminação dos corpos hídricos por resíduos industriais, domésticos e agrícolas não é um assunto recente, e tem sido extensivamente discutida por órgãos de controle ambiental (BAIRD, 2002). A contaminação desses corpos hídricos afeta

diretamente a população, pois causam vários manefícios a saúde humana, seja a curto ou longo prazo. Assim, é indispensável o conhecimento da qualidade da água de consumo para avaliar possíveis contaminações (ARAÚJO et al., 2007; BEDOR et al., 2009; SCHMIDT, GODINHO, 2006).

Dentro os potenciais contaminantes das águas estão os agrotóxicos provindo na maioria das vezes do manejo inadequado destes na agricultura. Dados revelam que na utilização de agrotóxicos para tratamento profilático de plantas cerca de 20% podem chegar as águas superficiais (BARRIUSO, 1996). Parte dos agrotóxicos utilizados para pulverização nas culturas vão para os rios, para o solo, para o ar e para a água subterrânea (PERES et al, 2003).

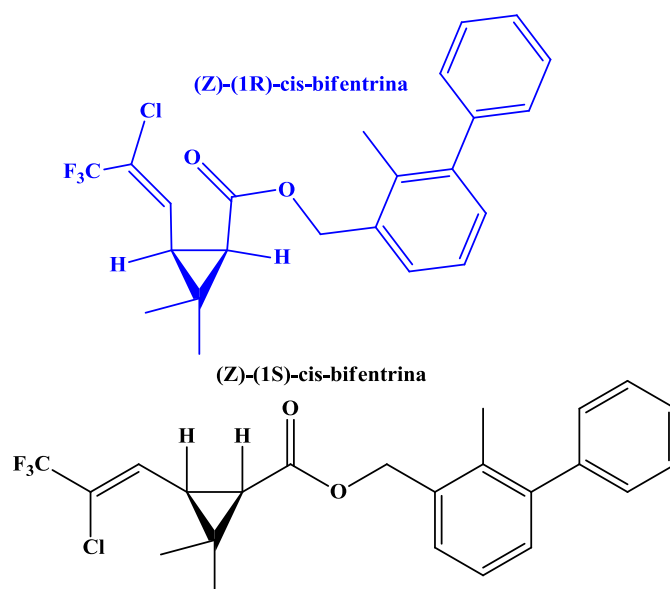
### 2.1.1 Agrotóxicos em estudo

Os agrotóxicos estudados foram escolhidos por estarem na lista da ANVISA e pela disponibilidade do laboratório.

#### 2.1.1.1 Bifentrina

A bifentrina pertence ao grupo dos piretróides é um inseticida, formicida e acaricida sua utilização é permitida segundo a ANVISA para aplicação foliar em algumas culturas, sua nomenclatura segundo a IUPAC é 2-methyl-3-phenylbenzyl (1R)-cis-3-(2-chloro-3,3,3-trifluoroprop-1-enyl)-2-dimethylcyclopropanecarboxylate é considerada altamente tóxica, sua solubilidade em água a 20 °C é 0,001 mg L<sup>-1</sup>, seu coeficiente de partição octano-água em pH 7, 20 °C é 3,96x10<sup>6</sup> (ANVISA, 2003; IUPAC, 2019). Na figura 1 representação sua estrutura química.

Figura 1- Estrutura química da bifentrina

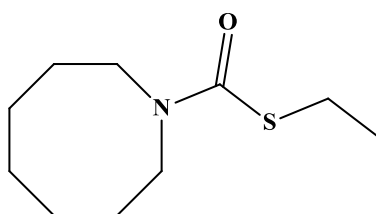


Fonte: elaborada pela autora.

### 2.1.1.2 Molinato

O molinato é um herbicida pertencente ao grupo do tiocarbamato, cujo sua nomenclatura segundo a IUPAC é S-ethyl azepane-1-carbothioate, é considerado altamente tóxico, é liberado para aplicação em culturas de arroz, sua solubilidade em água a 20 °C é 1100 mg L<sup>-1</sup>, coeficiente de partição octano-água em pH 7, a 20°C é 7,24x10<sup>2</sup> (ANVISA, 2000; IUPAC, 2019). A seguir na figura 2 sua fórmula estrutural.

Figura 2- Estrutura química do molinato

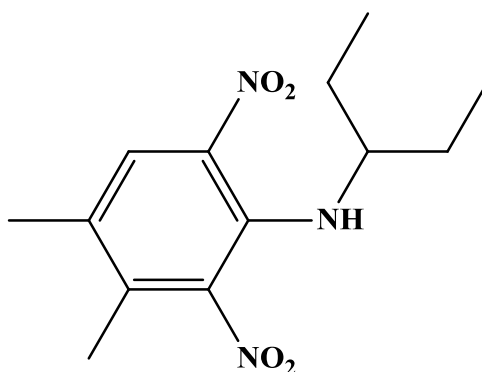


Fonte: elaborada pela autora

### 2.1.1.3 Pendimetalina

A pendimetalina pertence ao grupo da dinitroanilina é um herbicida é autorizado para aplicação em pré-emergência em diversos tipos de culturas segundo a ANVISA, sua nomenclatura segundo a IUPAC é N-(1-ethylpropyl)-2,6-dinitro-3,4-xylidine, é considerado moderadamente tóxico, sua solubilidade em água a 20 °C é 0,33 mg L<sup>-1</sup>, seu coeficiente de partição octano-água em pH 7, 20 °C é 2,51x10<sup>5</sup> (ANVISA, 2003; IUPAC, 2019). Sua estrutura é apresentada na figura 3.

Figura 3- Estrutura química da pendimetalina



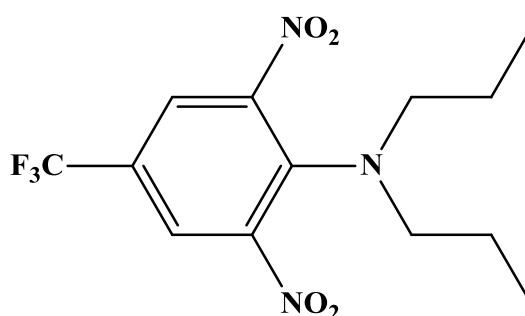
Fonte: elaborada pela autora

### 2.1.1.4 Trifluralina



A trifluralina é um herbicida pertencente ao grupo do dinitroanilina, sua aplicação é liberada para pré-emergência em quantidade mínima para diversas culturas, é considerada moderadamente tóxica, sua nomenclatura segundo a IUPAC é  $\alpha,\alpha,\alpha$ -trifluoro-2,6-dinitro-N,N-dipropyl-*p*-toluidine, sua solubilidade em água a 20 °C é 0,221 mg L<sup>-1</sup>, coeficiente de partição octano-água em pH 7, a 20°C é 1,86 x10<sup>5</sup> (ANVISA, 2010; IUPAC, 2019). A figura 4 apresenta a estrutura desse composto.

Figura 4- Estrutura química da trifluralina



Fonte: elaborada pela autora

## 2.2 Técnicas de preparo de amostra

Uma etapa crucial da análise é o preparo de amostra, desta etapa provém toda a confiabilidade dos resultados analíticos. O objetivo desta, é tratar a amostra original de forma a serem retirados os interferente oriundos da matriz e transferir os analitos para o instrumento de medição analítica, buscando identificar e quantificar o analito de forma precisa e exata (NASCIMENTO et al, 2018).

### 2.2.1 Extração em Fase Sólida - SPE

Essa técnica trabalha com a interação dos compostos da amostra com uma fase extratora, que normalmente é um adsorvente sólido ou um sorvente (QUEIROZ, COLLINS, JARDIM, 2001, DEAN, 2009). “Os analitos são seletivamente adsorvidos/sorvidos na fase extratora, sendo posteriormente eluídos com solvente adequado” (NASCIMENTO et al., 2018, pag.35).

O processo de extração ocorre pela interação da fase extratora, formada por um composto orgânico ligado quimicamente a um suporte de sílica com sítios diferentes polaridades, variando assim a seletividade aos analitos (BARRIONUEVO; LANÇAS, 2001; NASCIMENTO, 2018). Normamente a fase extratora é constituída de compostos apolares ou moderadamente polares, sendo indicado a escolha de uma fase extratora baseada na polaridade do(s) analito(s) (NASCIMENTO, 2018). Para analitos apolares preferencialmente escolhe-se uma fase sólida que recai nas fases reversas como C18, C8, C4, C2, cicloexil, fenil e cianopropil (JARDIM, 2010). O local onde a fase extratora fica armazenada é um cartucho formado de polipropileno, de tamanho de 8,0 cm (podendo variar de acordo com a massa da fase extratora) preenchido com cerca de 50 a 500 mg do material do sorvente, este possui uma tamanho de partícula de 40 e 60  $\mu\text{m}$ , a fase extratora fica contida entre dois filtros (NASCIMENTO et al, 2018).

O processo de extração ocorre em quatro etapas: (1) Condicionamento da fase sorvente com a finalidade ativar o sorvente por meio da passagem de um solvente com características semelhantes ao analito de interesse. (2) Inserção da amostra no cartucho, a onde a amostra é eluída pela fase extratora com o auxílio de um sistema de vácuo, a vazão que a amostra escoar deve ser constante e não ultrapassar 2ml/min para garantir boa reprodutibilidade. (3) Limpeza do cartucho (*clean up*), para isso utiliza-se um solvente com menor afinidade pelo analito e maior afinidade pelos interferentes, assim os interferentes são extraídos da fase extratora e permanece apenas os analitos. (4) Eluição dos analitos, nesta fase escolhe-se um solvente com maior afinidade pelos analitos do que o utilizado para a extração, o volume deve ser o menor possível para garantir a pré-concentração e melhorar a sensibilidade do método (LANÇAS, 2009; JARDIM 2010; NASCIMENTO, 2018).

Alguns fatores que podem afetar a extração são os solventes para condicionamento, limpeza e eluição. A escolha inadequada destes implicaria em inativação da fase extratora, eluição de analitos na etapa de limpeza e perda da recuperação do analito respectivamente. O volume de amostra também afeta diretamente a eficiência de extração, sendo necessário definir qual o volume de *breakthrough*, VB, este refere-se qual seria o volume máximo de amostra que deve ser analisado para garantir a máxima recuperação do analito. Outro importante fator é a velocidade de inserção da amostra, esta etapa afeta diretamente a interação dos analitos com a fase extratora, pois se a velocidade for muito acelerada ocasionaria perda dos analitos para a solução descartada, todos os fatores citados levam a baixa concentração dos analitos e a possível contaminação do extrato final (JARDIM, 2010).

A SPE possui diversos tipos de fase extratora, classifica-se pelas fases sorventes, partindo da cadeia molecular que está ligada as partículas de sílica. Essas cadeias moleculares apresentam diferente gruposfuncionais e são classificadas em relação a sua natureza química (NASCIMENTO *et al.*, 2018). “Sendo classificada como fase normal, fase reversa, fase de troca iônica ou fases poliméricas”( NASCIMENTO *et al.*, 2018, pág.41).

A fase normal contém em sua estrutura grupos funcionais polares assim interagem com compostos polares. A fase reversa contém em sua composição grupos funcionais apolares e interagem com compostos apolares. A fase de troca-iônica comporta grupos carregados eletricamente dessa forma interage com espécies iônicas (DEAN, 2009; NASCIMENTO *et al.*, 2018).

### **2.2.2 Microextração em fase sólida - SPME**

Essa técnica é de simples manuseio, trabalha com apenas uma etapa, onde são realizadas amostragem, extração e pré-concentração, dispensando o uso de solventes. Possui como principio a adsorção do analitos a uma fibra de sílica envolvida por uma camada de sorvente (NASCIMENTO *et al.*, 2018; LANÇAS, 2001;).

A fibra responsável pela extração do analito está acoplada a um dispositivo chamado *holder* , onde a fibra também fica protegida e só é exposta no momento da extração. A fibra é inserida em um vial contendo a amostra e exposta para aos analitos para a extração. Após o tempo de extração, a fibra é então recolhida e levada para análise em um cromatógrafo no qual a fibra é exposta no injetor e os analitos são dessorvidos termicamente da fibra (NASCIMENTO *et al.*, 2018; SKOOG *et al.*, 2000, BARRIONUEVO; LANÇAS, 2001).

### **3 OBJETIVOS**

#### **3.1 Objetivo Geral**

Avaliar e comparar o desempenho das técnicas de extração em fase sólida (SPE) e microextração em fase sólida (SPME) na análise de agrotóxicos em água por cromatografia em fase gasosa acoplada à espectrometria de massas.

#### **3.2 Objetivos Especificos**

- Construir e comparar as curvas analíticas obtidas por extração em fase sólida (SPE) e microextração em fase sólida (SPME);
- Trabalhar com amostra de água potável utilizando os agrotóxicos bifentrina, molinato, pendimetalina e trifluralina para verificar qual apresenta melhor afinidade com as técnicas de extração.
- Avaliar e comparar a sensibilidade de cada técnica;
- Comparar os coeficientes de variação de cada técnica, e determinar qual técnica apresenta melhor repetibilidade;
- Avaliar as fibras de poliacrilato e polidimetilsiloxano/divinilbenzeno para a SPME com diferentes polaridades e analisar qual possui melhor eficiência de extração.

## **4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL**

### **4.1 Materiais e Reagentes**

Utilizaram-se padrões dos agrotóxicos: bifentrina, molinato, pendimentalina e trifluralina todos com grau de pureza 99% da (Sigma- Aldrich) (metanol) (HPLC/UV-VIS) pureza, padrão analítico de acetona (Dinâmica) para a extração e descontaminação, padrão de sulfato de magnésio (Dinâmica) para a remoção da água residual da solução concentrada. Além disso, utilizou-se cartuchos C18 com fase extratora de 500 mg com capacidade de 6 mL comerciais, obtidos da Applied Separations, vials de 2 mL para o extrato final e de 45 mL para extração com microfibras, fibra de poliacrilato de 85 $\mu$ m, fibra de polidimetilsiloxano/divinilbenzeno de 65  $\mu$ m, barras de agitação magnética, bequers, tubos falcom de 15 mL, centrífuga (Fanem), agitador magnético (Quimis), bomba de vácuo (Fanem), manifold (Supelco) e água destilada.

### **4.2 Coleta das amostras**

A amostra de água utilizada neste trabalho foi coletada de uma torneira dentro do laboratório na qual esta água provinha da rede de abastecimento, buscando simular as condições de uma amostra real assim como a matriz para os estudos de extração. Assim, coletou-se 2 L da amostra de água de torneira, a temperatura ambiente, que foi utilizada na preparação das soluções para construção das curvas analíticas usadas nas técnicas de SPE e SPME.

### **4.3 Preparo das soluções-padrões dos agrotóxicos**

Partindo de uma solução estoque de 1000 mg L<sup>-1</sup> em metanol fornecida pelo Laboratório de Química Instrumental contendo uma mistura dos agrotóxicos, bifentrina, molinato, pendimentalina e trifluralina, preparou-se, por diluição em metanol, as soluções trabalho para confecção das curvas calibração. Estas soluções foram armazenadas em refrigerador.

### **4.4 Curvas analíticas**

A curva de calibração para SPE fora construídas pelo método de adição de padrão, a partir da fortificação de 200 mL de amostra de água da torneira, utilizando soluções de trabalho mix dos agrotóxicos. Dessa forma, todos os pontos da curva de calibração foram fortificados com o mesmo volume de alíquota das soluções padrão, para evitar erro sistemático devido o incremento de solvente (possíveis efeitos de cossolvência).

A curva de calibração para SPME também utilizou como método a adição de padrão, a partir da fortificação de 35 mL de amostra de água, utilizando soluções de trabalho mix dos agrotóxicos. Deste modo, os pontos das curvas de calibração obtiveram as seguintes concentrações 0,5; 1,0; 5,0; 10,0 e 20,0  $\mu\text{g L}^{-1}$  para ambas as técnicas.

Uma amostra em branco foi preparada com 200 mL de amostra de água da torneira contendo 57,14  $\mu\text{L}$  de metanol para ser utilizado na técnica de SPE e 35,0 mL de amostra de água de torneira contendo 10  $\mu\text{L}$  de metanol para a SPME.

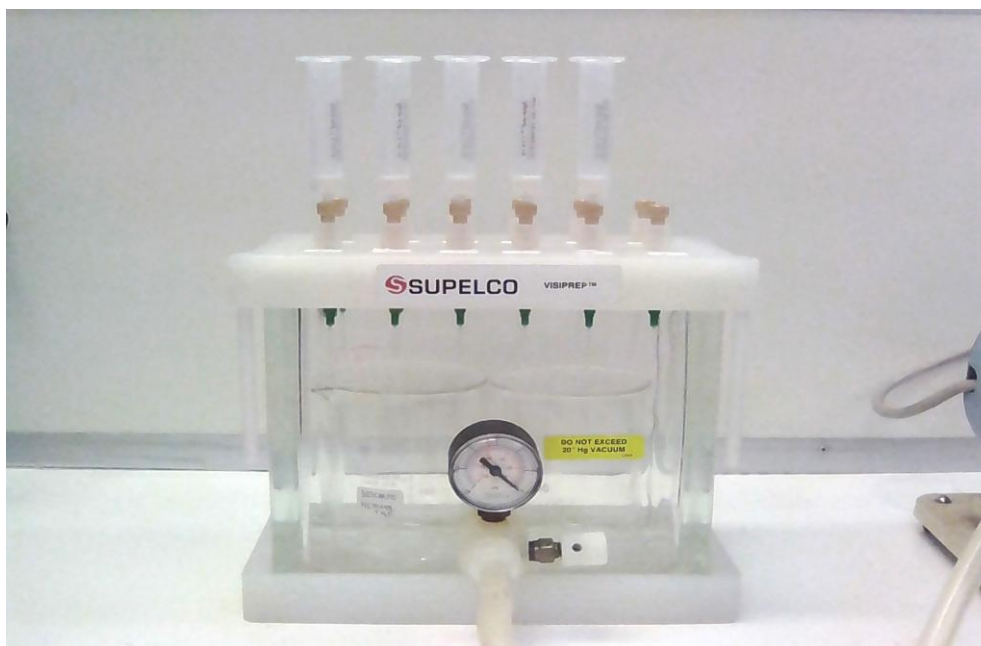
#### 4.5 Procedimento de extração em fase sólida

O processo de extração passou por um planejamento prévio (LANÇAS, 2004; NASCIMENTO *et al*, 2018), no qual selecionou-se as condições dos solventes de eluição, o sorvente para a extração dos analitos e demais ajustes como volume de eluição, vazão e etapa adicional de secagem. O manifold utilizado para o sistema de extração em fase sólida (SPE), é composto por uma caixa de vácuo com uma tampa que comporta 12 cartuchos (Figura 5).

Para o condicionamento do cartucho foi utilizado 6 mL de metanol, seguido de 12 mL de água deionizada, ambos escoavam a uma vazão de 2ml/ min. Na etapa de extração dos analitos, 200 mL de amostra foram transferidos para os cartuchos, com uma vazão de 2 ml /min. Após a extração a fase sólida foi seca sob vácuo por 2 min. No processo de eluição dos analitos, utilizou-se 2,5 mL de solvente de eluição (1,5 mL de acetona e 1 mL de metanol). A solução concentrada foi transferida para tubos falcon contendo 0,3 g de sulfato de magnésio ( $\text{MgSO}_4$ ), seguido de centrifugação por 10 min, para que a água residual fosse totalmente eliminada.

As soluções concentradas foram transferidas para *vials* de 2 mL etiquetados e analisadas por cromatografia gasosa com detector de espectrometria de massas.

Figura 5-Foto do sistema de extração manifold utilizado neste trabalho.



Fonte: autora

#### 4.6 Procedimento de microextração em fase sólida

As extrações foram feitas por imersão direta, em *vials* de 40 mL, com septo de silicone/PTFE. Dois tipos de fibra foram utilizadas, a polidimetilsiloxano/divinilbenzeno (PDMS/DVB) com espessura de 65  $\mu\text{m}$  acoplado a um *holder*, e a outra de poliacrilato com espessura de 85  $\mu\text{m}$  acoplado a um *holder*.

Para auxiliar na etapa de extração utilizou-se agitação magnética com temperatura de 50 °C, 20 minutos, o tempo de dessorção dos compostos no injetor foi de 7 minutos.

Figura 6-Foto do sistema de extração para a SPME utilizado neste trabalho.



Fonte: autora

#### 4.7 Condições Cromatográficas

As análises cromatográficas foram realizadas utilizando-se o cromatografo à gás acoplado a detector de espectrometria de massas ion trap (GCMS/ITQ), modelo focus GC – ITQ 1100, (Thermo Fisher), utilizando uma coluna capilar Equity-5 ® (5%divinil-benzeno-95%-polidimetilsiloxano) (Supelco), com comprimento de 30 m, diâmetro interno de 0,25 mm e espessura de filme de 0,25 µm, (Supelco).

A configuração do método cromatografico com os principais parâmetros estão apresentados na tabela 1.

Tabela 1- Condições utilizadas na configuração do GC-MS para as análises das amostras.

| Parâmetro                         | Condições  |
|-----------------------------------|--|
| Temperatura do injetor            | 260 °C   |
| Modo de Injeção                   | <i>Splitless</i>   |
| Modo de controle de fluxo         | 1,2 ml/min   |
| Programação de temperatura        | Isoterma a 80 °C por 1 min, 12 °C min <sup>-1</sup> até 200 °C; 8 °C min <sup>-1</sup> até 300 °C por 3 min. |
| <b>Tempo de splitless</b>         | 3 min  |
| Temperatura da interface          | 280 °C   |
| <b>Tempo de inicio da corrida</b> | 8 min  |
| Modo de aquisição de dados        | SIM  |
| Gás de arraste                    |  |

Fonte: elaborada pela autora

Tabela 2 – Compostos e tempo de retenção para os íons monitorados utilizando GC-MS para análises das amostras.

| Compostos            | Tempo de retenção- Íons monitorados               |
|----------------------|---|
| <b>Molinato</b>      | T.r.: 10,14 min<br>Frag.(m/z): 126, 55,187, 83    |
| <b>Bifentrina</b>    | T.r.: 19,50 min<br>Frag.(m/z): 181, 165, 166, 182 |
| <b>Pendimetalina</b> | T.r.: 15,40 min<br>Frag.(m/z): 252, 191, 162, 281 |
| <b>Trifluralina</b>  | T.r.: 11,45 min<br>Frag.(m/z): 264, 306, 248, 290 |

Fonte: elaborada pela autora



## 4.8 Figuras de mérito avaliadas

### 4.8.1 Linearidade

Estudou-se a linearidade das técnicas por meio do preparo de curvas analíticas contendo níveis de concentração na faixa de 0,5; 1,0; 5,0; 10,0 e 20,0  $\mu\text{g L}^{-1}$ .

O método utilizado foi a superposição de matriz, na qual o analito foi adicionado, em diversas concentrações na matriz. Utiliza-se essa metodologia buscando simular o efeito da matriz ou interferentes durante a análise (RIBANI *et al.*, 2004).

Para avaliar a linearidade utilizou-se o coeficiente de correlação ( $r$ ), este parâmetro estando dentro do permitido pelos órgãos regulamentadores, não assegura a significância da curva analítica, assim necessitando de testes estatísticos.

### 4.8.2 Sensibilidade

Este parametro foi avaliado em conjunto com a linearidade, através da inclinação da curva analítica.

### 4.8.3 Precisão

A precisão foi estudada pela repetibilidade ou precisão intraensaios, esta é expressa pelo coeficiente de variação (CV%). Realizou-se injeções com concentrações em três níveis (0,5; 10; 20  $\mu\text{g L}^{-1}$ ) em duplicata. Utilizou-se as seguintes condições: mesmo analista e equipamento (ANVISA, 2003).

A equação 1 apresenta o cálculo do CV% utilizado (RIBANI *et al.*, 2004).

$$CV(\%) = (s/\bar{x}) \times 100 \quad (1)$$

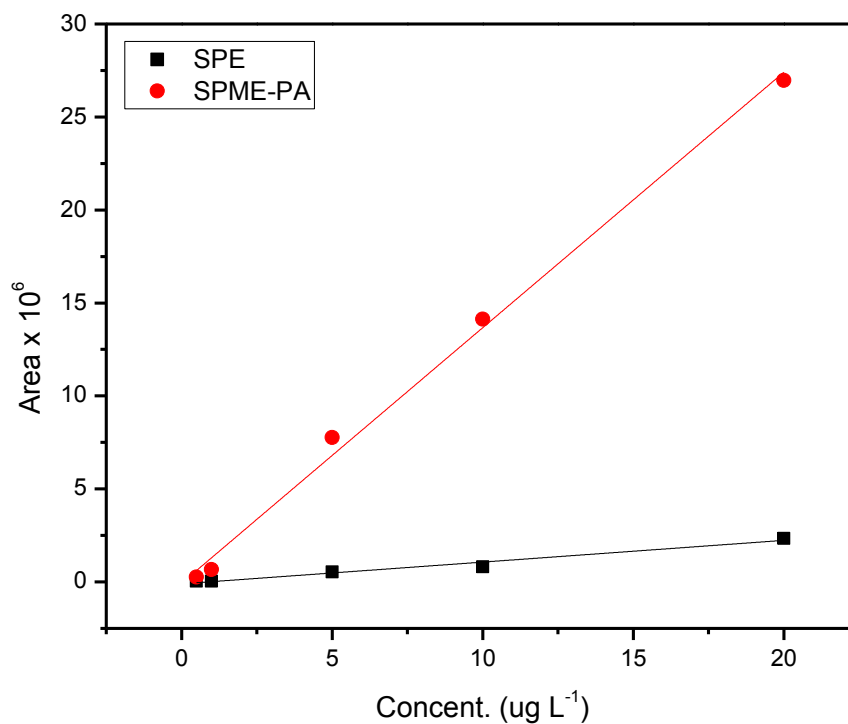
Em que, S é o desvio padrão e  $\bar{x}$  é a média aritmética das medições.

## 5 RESULTADOS E DISCURSSÃO

### 5.1 Análise comparativa das curvas analíticas para SPE e SPME

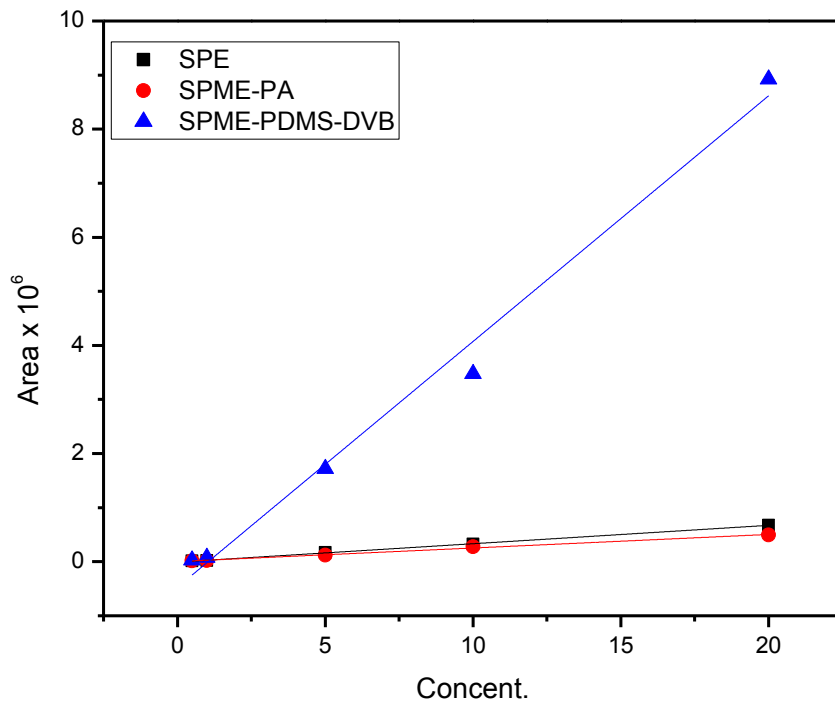
Com a finalidade de comparar a sensibilidade que cada técnica expressou, para os compostos estudados nas duas técnicas de extração SPE e SPME, sendo que para a ultima também foram utilizadas duas fibras diferentes. Os gráficos 1, 2, 3 e 4 apresentam os perfis das curvas analíticas obtidas para os diferentes analitos.

Figura 7- Gráfico 1 representação gráfica da curva analítica da bifentrina, em extração pelas técnicas de SPE- utilizando C18 e SPME utilizando fibra de poliacrilato.



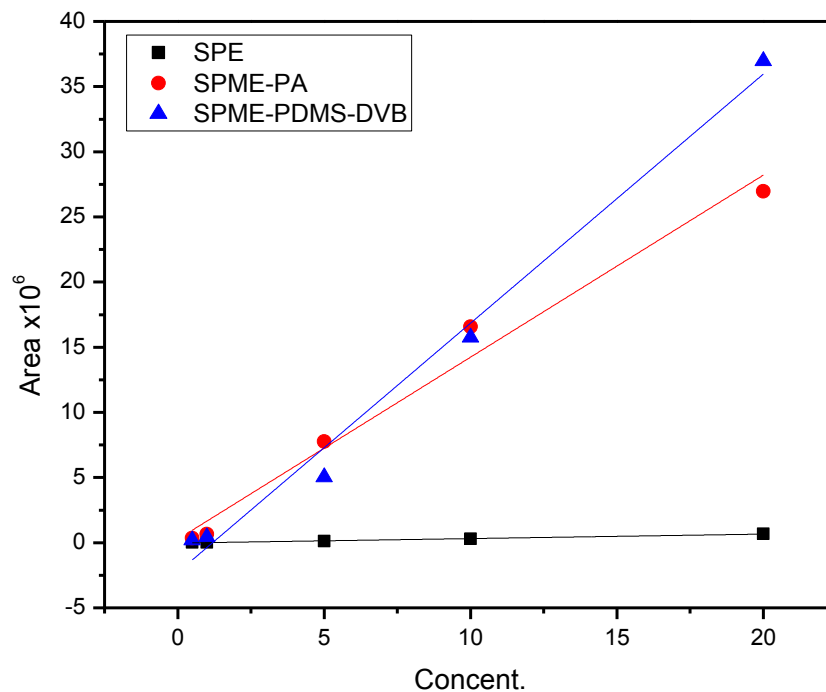
Fonte: elaborada pela autora

Figura 8 - Gráfico 2 representação gráfica da curva analítica do molinato, em extração pelas técnicas de SPE- utilizando C18 e SPME com fibra de poliacrilato e polidimetilsiloxano/divinilbenzeno.



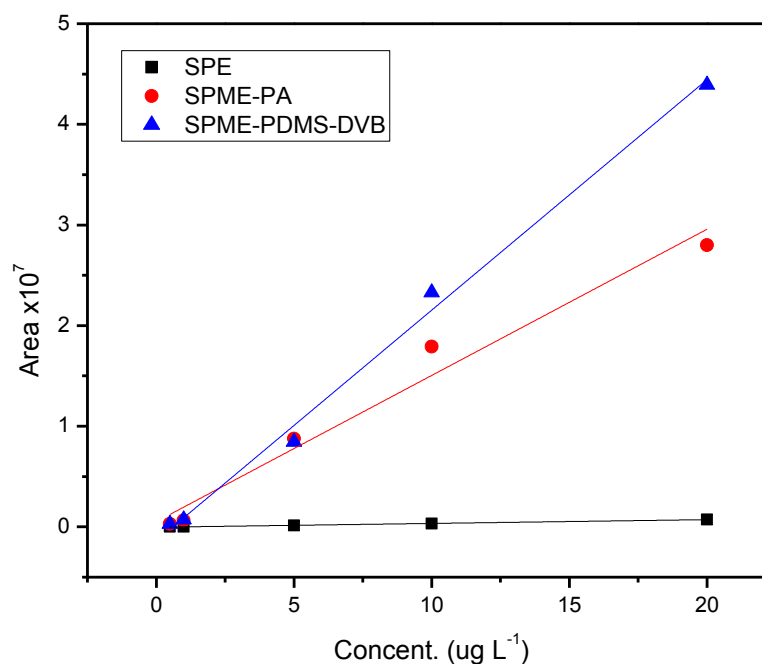
Fonte: elaborada pela autora

Figura 9 - Gráfico 3 representação gráfica da curva analítica da pendimentalina, em extração pelas técnicas de SPE-utilizando C18 e SPME com fibra de poliacrilato e polidimetilsiloxano/divinilbenzo.



Fonte: elaborada pela autora

Figura 10- Gráfico 4 representação gráfica da curva analítica da trifluralina, em extração pelas técnicas de SPE-utilizando C18 e SPME com fibra de poliacrilato e polidimetilsiloxano/divinilbenzo.



Fonte: elaborada pela autora

A partir da análise dos gráficos observou-se para as condições estudadas neste trabalho, que ambas as técnicas de extração apresentaram boa sensibilidade para todos os compostos analisados. No quesito variação das fibras observou-se que ambas apresentaram boa sensibilidade aos compostos. A sensibilidade determina a capacidade do método em diferenciar entre concentrações próximas dentro de um determinado nível de confiança. Esta é expressa pela inclinação da reta ou coeficiente angular da equação da reta. Assim quanto maior a inclinação da reta, mais sensível será o método (BRITO *et al.*, 2003; INMETRO, 2016). Observou-se que a bifentrina utilizando a SPME-PDMS-DVB não apresentou resultados detectáveis, sendo necessário um estudo mais detalhado para evidenciar se isso deve-se a diferença de polaridade entre o composto e fase extratora, a técnica SPME-Poliacrilato e SPE apresentaram boa sensibilidade a este composto.

A técnica apresentou bom desempenho para molinato, pendimentalina e trifluralina, isso baseado no coeficiente de correlação ( $r$ ). A partir da regressão linear dos parâmetros da curva analítica apresentados na Tabela 3, onde o coeficiente de correlação para estes foi de 0,99, desta forma se enquadrando dentro do exigido pela ANVISA, na qual a concentração do analito injetado e o sinal analítico gerado pelo equipamento apresentou uma correlação proporcional (RIBANI *et al.*, 2004). Apenas a bifentrina obteve coeficiente de correlação 0,98,

estando abaixo do recomendado pela ANVISA, justificado pelos erros associados ao preparo das soluções.

Para esta técnica avaliou-se dois tipos de fibra de extração para dentre elas verificar qual obteve o melhor resultado. Esta técnica é rápida, portátil e não requer o uso de solventes. A fibra de poliacrilato apresentou coeficiente de correlação para a bifentrina, molinato e pendimentalina de 0,99 estando dentro do exigido pela ANVISA. A trifluralina obteve r de 0,98 ou seja sendo insatisfatório para os parâmetros exigidos.

A fibra de polidimetilsiloxano/divinilbenzeno apresentou coeficiente de correlação de 0,99 para molinato, pendimentalina e trifluralina, sendo considerado um resultado satisfatório para esses compostos. A bifentrina não apresentou área detectável, dessa forma sendo necessário um estudo mais detalhado para verificar se este composto não apresenta boa interação com a fase extratora.

A partir da regressão linear das curvas analíticas pode-se calcular os coeficientes de correlação obtidos em 5.1. Essas curvas apresentaram equações que são apresentadas na Tabela 3.

Tabela 3- Valores obtidos para as curvas analíticas pela regressão linear da curva.

| <i>Agrotóxico</i> | <i>Técnica</i>    | <i>Equação</i>            | <i>(r)</i> |
|-------------------|-------------------|---------------------------|------------|
| Bifentrina        | SPE               | $y = 116820x - 102005$    | 0,98       |
|                   | SPME-Poliacrilato | $y = 1373631x - 70268$    | 0,99       |
|                   | SPME-PMSD-DVB     | -                         |            |
| Molinato          | SPE               | $y = 454375x - 471806$    | 0,99       |
|                   | SPME-Poliacrilato | $y = 25078x + 2812,6$     | 0,99       |
|                   | SPME-PMSD-DVB     | $y = 33991x - 7125,3$     | 0,99       |
| Pendimentalina    | SPE               | $y = 34358x - 27890$      | 0,99       |
|                   | SPME-Poliacrilato | $y = 11396838x + 265434$  | 0,99       |
|                   | SPME-PMSD-DVB     | $y = 1911423 x - 2273488$ | 0,99       |
| Trifluralina      | SPE               | $y = 37636x - 34362$      | 0,99       |
|                   | SPME-Poliarilato  | $y = 1452795x + 515422$   | 0,98       |
|                   | SPME-PMSD-DVB     | $y = 2290496x - 1378950$  | 0,99       |

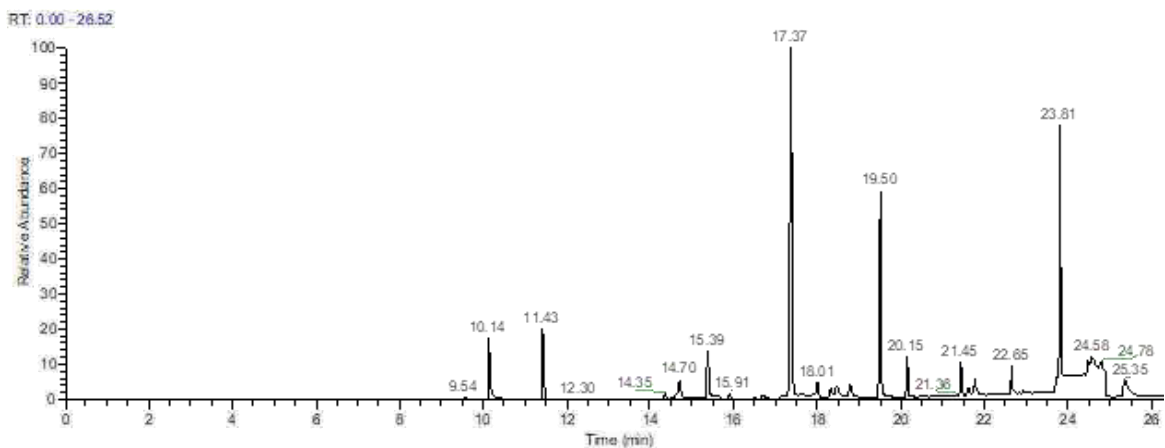
Fonte: elaborada pela autora.

## 5.2 Comparação dos cromatogramas obtidos para SPE e SPME

O cromatograma apresenta a relação da área de cada composto com o seu tempo de retenção. O tempo de retenção refere-se ao tempo que leva desde a injeção da amostra compreendendo o máximo do pico. Cada soluto possui um tempo de retenção característico, composto não só pelas características físicas do soluto mas também pela temperatura da coluna, a fase líquida, o fluxo do gás de arraste. Esses parâmetros citados são responsáveis pela posição do máximo do pico, variando qualquer destes fatores o tempo de retenção é modificado. Quando as condições da análise são mantidas sempre apresentará o pico com mesmo tempo de retenção (NASCIMENTO *et al.*, 2018). O tempo de retenção é utilizado para a quantificar os analitos.

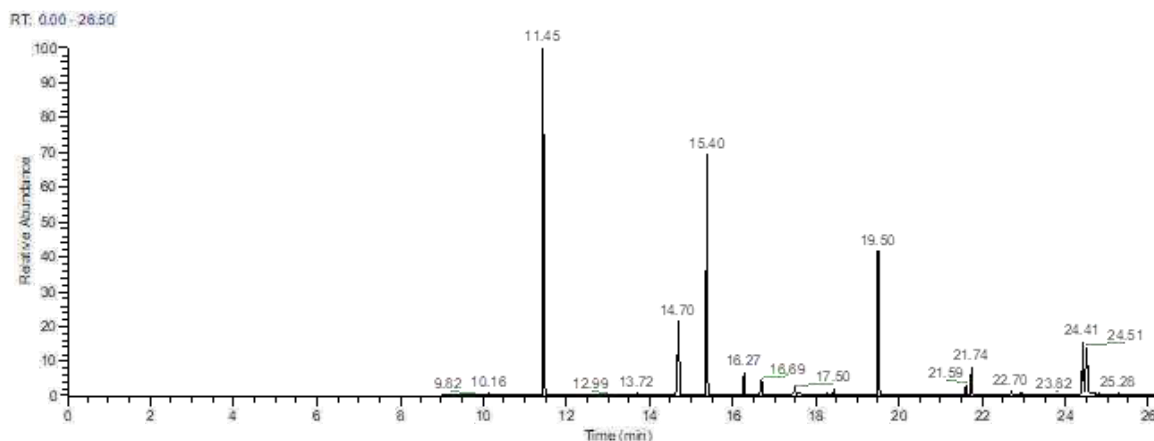
Observando os cromatogramas nota-se que o mesmo composto apresenta intensidade bem diferentes de acordo com a técnica de extração como é visto para a trifluralina, outros apresentaram intensidade mais próximas, evidenciando que cada técnica de extração afeta diretamente a quantificação de cada composto. A seguir apresentam-se os cromatogramas obtidos para as técnicas de SPE, SPME-Poliacrilato e SPME-PDMS-DVB na concentração de  $20 \mu\text{g L}^{-1}$  nas Figuras 11, 12 e 13 respectivamente.

Figura 11- Cromatogramas para bifentrina (19,50), molinato (10,14), pendimetalina (15,39), trifluralina (11,43) extraídos pela técnica SPE na concentração de  $20 \mu\text{g L}^{-1}$ .



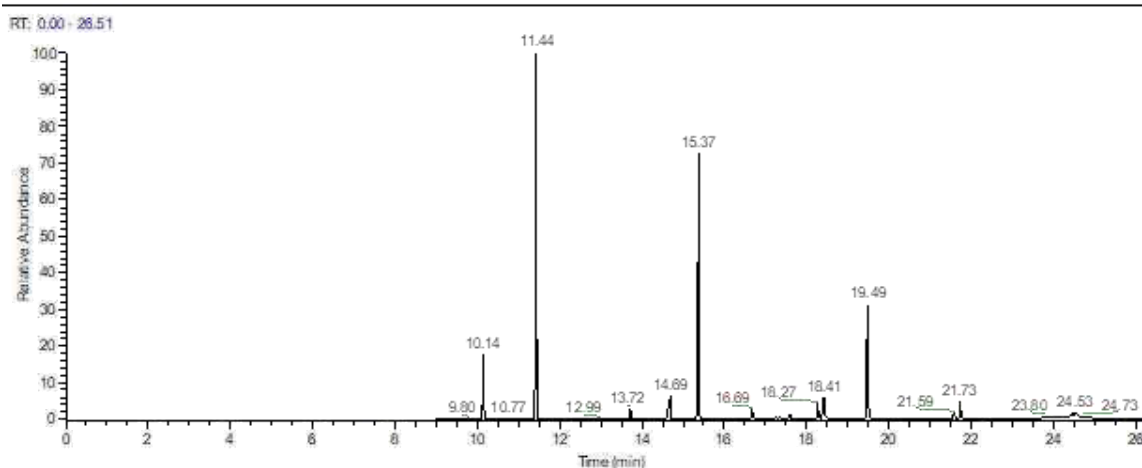
Fonte: autora

Figura 12- Cromatogramas para bifentrina (19,50), molinato (10,16), pendimetalina (15,40), trifluralina (11,45) extraídos pela técnicas de SPME-poliacrilato na concentração de  $20 \mu\text{g L}^{-1}$ .



Fonte: autora

Figura 13- Cromatogramas para bifentrina (19,49), molinato (10,14), pendimentalina (15,37), trifluralina (11,44) extraídos pela técnicas de SPME-PDMS-DVB ambos na concentração de  $20 \mu\text{g L}^{-1}$ .



Fonte: autora

### 5.3 Análise do coeficiente de variação para as técnicas SPE e SPME

Um dos parâmetros avaliados no teste comparativo foi o coeficiente de variação para cada técnica estudada. A partir do coeficiente de variação (CV%) avaliou-se a precisão pela repetibilidade. Segundo o MAPA, 2012, os valores de CV% tidos como confiáveis utilizando os critérios de repetibilidade deve ser menor ou igual a 20%, para análises de traços.

Os valores de CV% estão expressos na Tabela 3, onde se apresenta os CV% para três níveis de concentração analisados, para cada composto.

Tabela 4- Coeficiente de variação em três níveis de concentrações.

| Agrotóxico     | Técnica           | CV%                    |                       |                       |
|----------------|-------------------|------------------------|-----------------------|-----------------------|
|                |                   | 0,5 µg L <sup>-1</sup> | 10 µg L <sup>-1</sup> | 20 µg L <sup>-1</sup> |
| Bifentrina     | SPE               | 39,47                  | 10,11                 | 18,55                 |
|                | SPME-Poliacrilato | 0,03                   | 33,52                 | 44,76                 |
|                | SPME-PMSD-DVB     | -                      | -                     | -                     |
| Molinato       | SPE               | 43,10                  | 6,30                  | 3,05                  |
|                | SPME-Poliacrilato | 5,45                   | 7,50                  | 8,72                  |
|                | SPME-PMSD-DVB     | 12,80                  | 41,13                 | 1,22                  |
| Pendimentalina | SPE               | 5,76                   | 18,99                 | 32,51                 |
|                | SPME-Poliacrilato | 16,59                  | 7,30                  | 7,36                  |
|                | SPME-PMSD-DVB     | 7,08                   | 1,15                  | 2,23                  |
| Trifluralina   | SPE               | 9,18                   | 3,81                  | 12,73                 |
|                | SPME-Poliacrilato | 17,31                  | 7,87                  | 20,43                 |
|                | SPME-PMSD-DVB     | 18,91                  | 7,06                  | 3,82                  |

Fonte: elaborada pela autora

A partir destes dados inferiu-se que a SPE não obteve um bom desempenho para um nível de concentração de 0,5 µg L<sup>-1</sup> para a bifentrina e molinato. Isto evidencia que a técnica, por conter mais etapas de procedimento como fatores como vazão, volume de eluição e solvente de eluição, podem interferir na repetibilidade. Para a pendimentalina, na concentração de 20,0 µg L<sup>-1</sup> observa-se um valor de CV% de 32,15%, valor que está acima do permitido (20%), sugerindo que os fatores acima mencionados afetam a repetibilidade. Para as análises por SPME-poliacrilato observou-se que o valor de CV% ultrapassou o permitido, para a quantificação da bifentrina, 32,52 e 44,76% para concentrações de 5,0 e 20,0 µg L<sup>-1</sup>, respectivamente, evidenciando não houve boa repetibilidade para estas concentrações. A SPME-PMSD-DVB apresentou CV% acima do permitido apenas na concentração de 10 µg L<sup>-1</sup> para o molinato (41,13%), esse resultado sugere um erro experimental, constatando que diante dos resultados exposto esse composto normalmente não teve problema de interação com o sorvente, devido a limitações de recurso não se pode repetir o experimento.

Analisando o tempo de preparo das amostras para a análise, a SPME leva em torno de 30 minutos para preparo do sistema e extração, enquanto a SPE leva em torno de 2 horas levando em consideração também preparo do sistema, extração e vazão ideal para a amostras. A SPE trabalha com quatro etapas até a amostra está pronta para injetar enquanto a SPME



trabalha apenas com uma etapa. Outro fator é o volume de amostra necessário para realizar a análise enquanto a SPE utiliza 200 mL a SPME utiliza 35 mL de amostra. A SPME não utiliza solventes para a extração mas a SPE utiliza solventes orgânicos tóxicos. A praticidade foi outro fator levado em conta, a SPME é uma técnica portátil e de fácil manuseio, a SPE não apresenta praticidade em seu sistema, sendo necessário um maior cuidado para o manuseio desta técnica.

## 6 CONCLUSÃO

Neste trabalho foram avaliados o desempenho de duas técnicas de preparo de amostra, a SPE e a SPME, para amostras de água fortificada com agrotóxicos, bifentrina, molinato, pendimetalina e trifluralina. A curva analítica para a SPE apresentou coeficiente de correlação ( $r$ ) de 0,99 para o molinato, a pendimetalina e a trifluralina, sendo considerado um resultado satisfatório por estar dentro dos limites estipulados da ANVISA, para esse tipo de amostra. A bifentrina apresentou valor de  $r$  de 0,98, estando fora do valor permitido. Esse fato indica que seria necessário novas repetições da análise para avaliar as causas de tal alteração.

Os resultados para o uso da SPME com fibra de poliacrilato apresentou um valor de coeficiente de correlação satisfatório para a bifentrina, o molinato e a pendimetalina. Apenas a trifluralina apresentou um valor de  $r$  de 0,98, sendo portanto insatisfatório. Para a SPME com fibra de polidimetilsiloxano/divinilbenzeno obteve-se resultados satisfatório para molinato, pendimetalina e trifluralina sendo  $r$  de 0,99. A bifentrina não apresentou sinal na análise por GC/MS utilizando essa fibra para o processo de extração.

A análise comparativa das curvas analíticas sugeri que a técnica, SPME utilizando ambas as fibras apresentam boa sensibilidade para análise dos compostos estudados neste trabalho.

A SPE apresenta bons resultados de coeficiente de variação, estando dentro de 20% para pendimetalina e trifluralina, mas para os resultado para bifentrina e molinato, na menor concentração estudada, os valores de CV% ultrapassaram o valor permitido. A SPME-poliacrilato apresenta resultados satisfatórios de CV%, sendo apenas insatisfatório para a bifentrina. A SPME-PMSD-DVB obteve resultados satisfatórios para a maioria dos compostos, sendo que para o molinato em  $10 \mu\text{g L}^{-1}$  os valores de CV% ficam fora do permitido. Observou a SPME-PMSD-DVB foi a técnica que apresentou melhores resultados de repetibilidade.

Em relação aos parâmetros experimentais a técnica mais prática, rápida, sensível e que apresenta melhor relação de custo foi a SPME sendo que dentro desta técnica ainda se descata que ambas as fibras apresentaram boa sensibilidade evidenciando boa relação dos sorventes para os compostos e condições estudadas neste trabalho.

## 7 REFERÊNCIAS

AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA - ANVISA. **Guia para validação de métodos analíticos e bioanalíticos, Resolução RE nº899 de 29/05/2003**. Diário Oficial da República Federativa do Brasil, Brasília, DF, 2003.

AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA (ANVISA). Disponível em: <<https://goo.gl/f9g6Yb>>. Acesso em: 16 de jun de 2019.

ARAÚJO, A. J. et al. Exposição múltipla a agrotóxicos e efeitos à saúde: estudo transversal em amostra de 102 trabalhadores rurais. **Ciêns.saúde coletiva**, Nova Friburgo, RJ v.12, n. 1, p. 115-130, 2007.

BAIRD, C. **Química ambiental**. 2 ed. Porto Alegre: Bookman, 2002.

BARRIUSO, E. et al. Les pesticides et les polluants organiques des sols: transformations et dissipation. **Étude et Gestion des sols**, Ardon, v.3, n.4, p. 279-296, 1996.

BARRIONUEVO, W. R.; LANCAS, F. M. Extração em fase sólida (SPE) e micro extração em fase sólida (SPME) de piretróides em água. **Química Nova**, São Paulo, v. 24, n. 2, p. 172-175, 2001.

BEDOR, C. N. G. et al. Vulnerabilidades e situações de riscos relacionados ao uso de agrotóxicos na fruticultura irrigada. **Rev. Bras Epidemiol**, v.12, p. 39-49, 2009.

BRASIL. **Decreto nº 4. 074, de 4 de janeiro de 2002**. Disponível em: <<https://goo.gl/yaznTY>>. Acesso em: 06 de jun de 2019.

BRITO, N. M. et al. Validação de métodos analíticos: estratégia e discussão. **Revista Ecotoxicologia e Meio Ambiente**, v. 13, p. 129-146, 2003.

CALDAS, S. S. et al. Principais técnicas de preparo de amostra para a determinação de resíduos de agrotóxicos em água por cromatografia líquida com detecção por arranjo de diodos e por espectrometria de massas. **Química Nova**, São Paulo, v. 34, n. 9, p. 1604-1617, 2011.

CARMO, S. V. et al. Otimização e validação de método analítico para determinação de resíduos de agrotóxicos na cultura de pimentão. **Analytica**, São Paulo, v. 14, n. 83, p. 26-36, jun/jul 2016

CARNEIRO, F. F. et al. **Dossiê ABRASCO: um alerta sobre os impactos dos agrotóxicos na saúde**. Rio de Janeiro: EPSJV; São Paulo: Expressão Popular, 2015. p. 624, 2015.

DEAN, J. R. **Extraction techniques in analytical science**. Newcastle, UK: John Wiley & Sons, 2009, 279 p.

DORS, Giniani C. et al. Distribution of pesticide residues in rice grain and in its coproducts.

**Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 22, n. 10, p. 1921-1930, 2011

INSTITUTO NACIONAL DE METROLOGIA NORMALIZAÇÃO E QUALIDADE INDUSTRIAL - INMETRO. **Orientações sobre validação de métodos de analíticos**. DOQ-CGCRE-008, Revisão 05, 2016.

INTERNATIONAL UNION OF PURE AND APPLIED CHEMISTRY-IUPAC. **Agrotoxic**. Disponível em: <<https://sitem.herts.ac.uk/aeru/iupac/Reports/78.htm>>. Acesso em 26 de jun de 2019.

JARDIM, I. C. S. F. Extração em fase sólida: fundamentos teóricos e novas estratégias para preparação de fases sólidas. **Scientia Chromatographica**, v. 2, n. 1, p. 13-25, 2010.

MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, PECUÁRIA E ABASTECIMENTO-MAPA. **Agrotóxicos**. Disponível em: <<https://goo.gl/EA12b8>>. Acesso em: 06 de jun de 2019.

NASCIMENTO, Ronaldo et al. **Cromatografia gasosa Aspectos teóricos e práticos**. Fortaleza: IUUFC, 2018. p.330.

PERES, F., MOREIRA, J.C., DUBOIS, G.S. Agrotóxicos, saúde e ambiente: uma introdução ao tema, é veneno ou é remédio?. **Fiocruz**, Rio de Janeiro, p. 21-41, 2003.

QUEIROZ, S. C. N.; COLLINS, C. H.; JARDIM, I. C. S. F. Métodos de extração e/ou concentração de compostos encontrados e fluidos biológicos para posterior determinação cromatográfica. **Química Nova**, São Paulo, v. 24, n. 1, p. 68-76, 2001.

RIBANI, M. et al. Validação em métodos cromatográficos e eletroforéticos. **Química nova**, 2004.

SCHMIDT, M. L. G.; GODINHO, P. H. Um breve estudo acerca do cotidiano do trabalho de produtores rurais: intoxicação por agrotóxicos e subnotificações. **Rev. Bras. de Saúde Ocup**, v.31 , n.113, p. 27-40, 2006.

SKOOG, D. A. et al. **Fundamentos de Química Analítica**. 8. ed. Tradução: Marco Grassi. São Paulo: Cengage Learning, 2008.

SOBRINHO, N. N. **Estudo da remoção de agrotóxicos em alface**. 2017. 74 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Departamento de Química Analítica e Físico-Química, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2017.

UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ. Biblioteca Universitária. **Guia de normalização de trabalhos acadêmicos da Universidade Federal do Ceará**. Fortaleza, 2013.

VALENTE, A. L. P.; AUGUSTO, F. Microextração em fase sólida. **Química Nova**, São Paulo, v. 23, n. 4, p. 523-530, 2000.