

ANÁLISE DOS PRODUTOS DE DEGRADAÇÃO DO ESFENVALERATO POR SBSE/CLAE-UV/DAD UTILIZANDO PLANEJAMENTO FATORIAL FRACIONÁRIO

Renata Colombo^{*a}, Janete H. Yariwake^b e Marcos R. V. Lanza^b^aEscola de Artes, Ciências e Humanidades, Universidade de São Paulo, 03828-000 São Paulo – SP, Brasil^bDepartamento de Química e Física Molecular, Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, CP 780, 13560-970 São Carlos – SP, Brasil

Recebido em 24/04/2013; aceito em 01/11/2013; publicado na web em 10/02/2014

ANALYSIS OF DEGRADATION PRODUCTS OF ESFENVALERATE BY SBSE/HPLC-UV/DAD USING FRACTIONAL FACTORIAL DESIGN. A simple procedure based on stir bar sorptive extraction and high-performance liquid chromatography–ultraviolet/photodiode array detection (SBSE/LC–UV/PAD) to determine intermediates and by-products of esfenvalerate is described. The influence of organic modifier, ionic strength, extraction time, temperature and pH were simultaneously evaluated by using a factorial experimental design. The utilization of different organic solvents and desorption times were also investigated to establish the optimal conditions for SBSE liquid desorption. Among the ten different peaks (intermediates and by-products) detected after degradation of esfenvalerate, eight (including 3-phenoxybenzoic acid and 3-phenoxybenzaldehyde) were successfully extracted by SBSE under the optimized conditions.

Keywords: esfenvalerate; SBSE/LC-UV/PAD; factorial experimental design.

INTRODUÇÃO

Piretrinas e piretróides são potentes inseticidas que, nas últimas décadas, estão substituindo os organoclorados devido à sua relativa baixa toxicidade humana, atividade inseticida seletiva e baixa persistência no meio ambiente.¹ Embora os piretróides sejam considerados seguros para a saúde humana, eles são altamente tóxicos para organismos aquáticos mesmo em baixas concentrações (< 0,5 µg L⁻¹ em água), abelhas, artrópodes aquáticos, pássaros e mamíferos, além de apresentarem potenciais propriedades carcinogênicas em roedores (ratos e camundongos).²⁻⁶ Após a exposição de seres humanos aos piretróides, alguns sintomas reversíveis de envenenamento e efeito supressivo do sistema imunológico foram observados.⁷ Adicionalmente, alguns piretróides estão incluídos na lista de produtos químicos suspeitos de apresentarem efeito disruptor endócrino, elaborada pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (EPA).⁸⁻⁹

O esfenvalerato [nome IUPAC: (S)-α-ciano-3-fenoxibenzil-(S)-2-(4-clorofenil)-3-metilbutirato] é uma substância da classe dos piretróides, pertencente à classe II – altamente tóxico (Figura 1). No Brasil, o esfenvalerato faz parte da formulação de diversos inseticidas comerciais, com os nomes de Pirephos CE[®], Sumidan 150 SC[®], Sumidan 25 CE[®] e Sumigranplus[®],¹⁰ sendo registrado para uso agrícola em diversos tipos de cultura, dentre as quais: algodão, arroz, batata, café, cebola, citrus, feijão, fumo, milho, soja, tomate, trigo e flores (rosa e crisântemo).¹¹

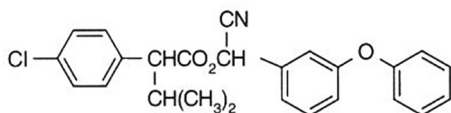


Figura 1. Fórmula estrutural do esfenvalerato

Estudos publicados na literatura demonstram que na oxidação química do esfenvalerato em presença de peróxido de hidrogênio

é possível a formação de uma grande variedade de produtos intermediários e finais,¹²⁻¹⁴ alguns dos quais relatados na literatura como possíveis disruptores endócrinos.¹⁵⁻¹⁶

A determinação do esfenvalerato, seus metabólitos e produtos de degradação no meio ambiente tem sido alvo de diversos estudos nos últimos anos devido ao seu potencial impacto para o meio ambiente e à saúde humana, sua persistência e tendência de bioacumulação.¹⁷⁻²² Recentemente, métodos sortivos de extração como a microextração em fase sólida (SPME) e a extração sortiva em barra de agitação (SBSE) tem sido aplicados com sucesso para a determinação de piretróides (inclusive o esfenvalerato) e de pesticidas em geral, em diversas matrizes ambientais (água, solo e sedimentos), alimentos e bebidas (chás).²³⁻²⁷ Estas técnicas sortivas são simples, rápidas (permitem a extração e a concentração em uma única etapa) e apresentam alto poder de concentração, pois as substâncias extraídas (na fibra ou na barra de agitação) podem ser dessorvidas diretamente em um cromatógrafo à gás ou utilizando um pequeno volume de solvente (na ordem de µL). Isso facilita a introdução do material extraído para o cromatógrafo, adequando estas técnicas com a sensibilidade dos detectores cromatográficos.

No entanto, em razão do pequeno volume da fase extratora utilizado em SPME (≤ 0,5 µL), os métodos analíticos utilizando a SBSE (que utiliza aproximadamente 50-300 µL de fase extratora) tem apresentado melhor desempenho analítico, com maiores valores de recuperação e maior sensibilidade.^{24,28} A recuperação em SBSE usando como fase sortiva o polidimetilsiloxano (PDMS) é usualmente estimada através do coeficiente de distribuição da substância em octanol-água (K_{ow}): substâncias hidrofóbicas, com alto K_{ow} (> 5,0), são extraídas com grandes valores de recuperação, enquanto que substâncias hidrofílicas, com baixo K_{ow} (< 2,5), costumam apresentar baixos valores de recuperação.^{29,30} No entanto, a recuperação em SBSE pode ser melhorada para substâncias hidrofílicas alterando parâmetros tais como a força iônica, através de adição de sais inertes, e/ou pela adição de modificadores orgânicos, como o metanol.

O objetivo deste estudo foi otimizar as condições de extração por SBSE com dessorção líquida para a análise cromatográfica (CLAE-UV/DAD) dos produtos (intermediários e finais) gerados na degradação química do esfenvalerato. Vários parâmetros que influenciam a eficiência

*e-mail: colombo@iqsc.usp.br

de extração e dessorção foram avaliados e a eficiência do método SBSE foi avaliada em termos da recuperação das substâncias estudadas.

EXPERIMENTAL

Padrões e reagentes

Foram utilizados como padrões analíticos esfenvalerato (pureza: 97%), 3-ácido fenoxibenzóico (pureza: 98%) e 3-fenoxibenzaldeído (pureza: 98%), todos Sigma-Aldrich (St. Louis, MO, USA). Todos os reagentes utilizados foram de grau analítico: utilizou-se metanol, acetonitrila, ácido clorídrico, cloreto de sódio e hidróxido de sódio, provenientes da Mallinckrodt (Xalostoc, Edomex, Mexico); sulfito de sódio, da Synth (Diadema, SP, Brasil); ácido fórmico, da Merck (Darmstadt, Germany) e solução 30% (v/v) de peróxido de hidrogênio, da Ecibra (São Paulo, SP, Brasil). Água ultrapura (resistividade 18,2 M Ω cm) foi obtida através do sistema de purificação de água Milli-Q, Millipore (Eschborn, Germany).

Processo de oxidação química

Os produtos intermediários e finais do esfenvalerato foram obtidos através de um processo de oxidação química descrito na literatura,¹² realizado em escala laboratorial. Para a realização desta etapa, inicialmente preparou-se uma solução estoque de esfenvalerato (90 mg L⁻¹), através da dissolução de 9,3 mg do padrão em 1 mL de metanol p.a. e posteriormente diluindo a solução metanólica com 99 mL de água ultrapura (proporção 1:99 v/v). Uma alíquota de 50 mL desta solução estoque de esfenvalerato foi então diluída com 50 mL de metanol (proporção de 1:1 v/v), obtendo-se a solução hidrometanólica de esfenvalerato (45 mg L⁻¹) utilizada para o processo de oxidação química. O pH desta solução hidrometanólica foi ajustado para 10,95 (com solução de hidróxido de sódio, concentração 0,01 mol L⁻¹) e a mistura reacional foi submetida a degradação com 25 mg L⁻¹ de peróxido de hidrogênio, sob agitação magnética por 4 horas em temperatura ambiente (25 °C). Após o referido período, a reação de oxidação foi interrompida imediatamente pela adição de sulfito de sódio.

Otimização das variáveis da extração por SBSE

O processo de extração por SBSE dos produtos intermediários e finais do esfenvalerato foi realizado utilizando barras de SBSE Twister® (Gerstel, Mülheim an der Ruhr, Germany), com filme de polidimetilsiloxano (10 mm de comprimento e 0,5 mm de espessura; volume da fase de PDMS = 63 μ L). Antes do uso as barras foram submetidas ao processo de pré-condicionamento, que consiste na agitação da barra com uma mistura de metanol/diclorometano (1:1 v/v) por 3 dias (trocando a mistura de solventes diariamente), secagem da barra com papel absorvente e posterior aquecimento da barra a 300 °C, sob fluxo de nitrogênio (50 mL min⁻¹) por 1 hora. A extração dos produtos de degradação do esfenvalerato foi otimizada por meio

de análise quimiométrica: os parâmetros porcentagem de modificador orgânico (metanol), força iônica (porcentagem de NaCl), pH, temperatura e tempo de extração foram avaliados simultaneamente através de um planejamento fatorial fracionário 2⁵⁻², elaborado utilizando o software Minitab® (MinitabInc, USA), versão 13. Cada um dos parâmetros foi considerado como fator no modelo experimental e para cada um destes fatores foram estudados os dois níveis mais extremos possíveis (Tabela 1). Os níveis máximos e mínimos de cada fator foram definidos com base em experimentos preliminares.

Para execução dos experimentos do planejamento fatorial fracionário, uma alíquota de 0,6 mL da solução de esfenvalerato (50% metanol e pH 10,95), submetida ao processo de oxidação química, foi diluída com volume adequado de água ultrapura (para preparar a amostra em 40% de metanol, a alíquota foi diluída para 0,75 mL e para preparar a amostra de 15% de metanol, a alíquota foi diluída para 2 mL). Posteriormente, todas as amostras foram diluídas para 5 mL, com misturas metanol-água nas mesmas proporções das amostras (15 ou 40%), para que a concentração final das substâncias estudadas permanecesse constante nos diferentes experimentos. Em seguida, ajustou-se a força iônica (pela adição de 0,25 g de NaCl para chegar à condição de 5% de NaCl e 0,6 g de NaCl para a condição de 12% de NaCl) e o pH [adicionando-se alguns μ L de solução de ácido clorídrico 20% (v/v), até chegar-se ao pH=1,50 ou de solução de hidróxido de sódio 0,01 mol L⁻¹ para ajuste do pH até 10,95].

O processo de extração foi realizado sob agitação magnética constante de 700 rpm. Após o processo de extração, a barra de SBSE foi retirada do frasco de extração, lavada com água ultrapura e seca com papel absorvente que não solta fiapos, seguindo procedimento recomendado pelo fabricante (Gerstel).

O processo de dessorção foi realizado em banho de ultrassom, sob temperatura ambiente, com inserção da barra de SBSE em um “vial” contendo 1 mL de solvente (para assegurar completa imersão da barra no solvente). A etapa de dessorção dos compostos extraídos por SBSE também foi otimizada, avaliando-se o melhor solvente orgânico e o melhor tempo de dessorção: as barras de SBSE foram inseridas em “vials” com 1 mL de metanol, etanol ou acetonitrila e sonicadas em banho de ultrassom por diferentes tempos (15, 30, 60, 90 e 120 minutos). Ao final de cada um dos referidos procedimentos, a barra de SBSE foi retirada e uma alíquota foi diretamente analisada por CLAE.

Análises cromatográficas CLAE-UV/DAD

O esfenvalerato e os seus produtos intermediários e finais foram analisados por CLAE, usando um sistema de cromatografia líquida Waters Alliance 2695 acoplado com detector de arranjo de diodos (DAD) 2996 e um sistema de processamento de dados Empower Pro® versão 5.0 (todos Waters, Milford, MA, USA). A separação foi realizada em uma coluna Supelcosil C-18 de 250 mm de comprimento \times 4,6 mm d.i.; 5 μ m de tamanho de partícula (Supelco; Bellefonte, PA, USA), protegida por uma coluna de guarda Supelcosil C-18, de 20 mm de comprimento \times 4,6 mm d.i.; 5 μ m de tamanho de partícula

Tabela 1. Matriz de experimentos (fatores e seus respectivos níveis) do planejamento fatorial fracionário 2⁵⁻²

Ordem Experimental	Porcentagem de MeOH (%)	Porcentagem de NaCl (%)	Temperatura (°C)	Tempo (min)	pH
1	15	5	60	120	1,50
3	15	5	25	120	10,95
6	40	12	25	120	1,50
4	40	5	60	30	10,95
2	40	5	25	30	1,50
5	15	12	60	30	1,50
7	15	12	25	30	10,95
8	40	12	60	120	10,95

(Supelco; Bellefonte, PA, USA). Como fase móvel, utilizou-se água (solvente A) e acetonitrila (solvente B), ambas acidificadas com 0,5% (v/v) de ácido fórmico. A programação de eluição foi: 0 – 10 min, 60% B (isocrático); 10 – 11 min, 60 a 90% B (gradiente linear); 11 – 30 min, 90% B (isocrático). A temperatura do forno foi de 25 °C; fluxo de 1,0 mL min⁻¹; o volume de injeção foi de 20 µL, utilizando-se “loop” (Rheodyne) e a detecção no UV foi feita em 277 nm.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Após o processo de oxidação química constatou-se a presença de dez produtos de degradação do esfenvalerato (picos 1-10), sendo o pico 3 referente ao ácido 3-fenoxibenzóico e o pico 5 referente ao 3-fenoxibenzaldeído (Figura 2). A identificação destes picos foi feita através da comparação do tempo de retenção e dos espectros UV/DAD com os dos respectivos padrões analíticos.

Dados na literatura mostram que, para o esfenvalerato, a faixa de recuperação da extração por SBSE com filme de PDMS e dessorção líquida é em torno de 20-35%,²³⁻²⁵ porém devido às suas características hidrofóbicas (log K_{ow} 6,76) e de acordo com a porcentagem de recuperação teórica prevista (100%, usando o software Twister Recovery Calculator 1.0.4.1), melhores porcentagens de recuperação podem ser obtidas. No caso dos produtos de degradação química do esfenvalerato, alguns deles, como o ácido 3-fenoxibenzóico (log K_{ow} 3,91) e o ácido 3-fenoxibenzaldeído (log K_{ow} 3,38) também apresentam características hidrofóbicas e a recuperação teórica prevista (usando o software Twister Recovery Calculator 1.0.4.1) é de 83,0% e de 59,0%, respectivamente. Desta forma, para obter melhor recuperação e menor tempo de extração, as variáveis indicadas como responsáveis por auxiliar na sorção (porcentagem de modificador orgânico, pH, temperatura, tempo de extração e força iônica da amostra) foram otimizadas.^{31,32} A velocidade de agitação da barra de SBSE também pode influenciar no processo de extração, aumentando as taxas de transferência de massa. No entanto, observa-se que o aumento da velocidade de agitação magnética pode resultar em danos físicos à fase extratora, devido ao contato direto da barra com a parede de vidro do frasco contendo a amostra. A velocidade de agitação empregada em SBSE usualmente é entre 500 a 750 rpm, e valores superiores resultam em um aumento pouco significativo das taxas de recuperação; portanto, neste estudo, esta variável foi fixada em 700 rpm.^{31,32}

Devido ao grande número de variáveis que são potencialmente importantes na extração por SBSE, bem como a diferença nas características físico-químicas dos compostos presentes no meio estudado, a otimização das variáveis foi realizada utilizando um modelo experimental quimiométrico. O modelo fatorial fracionário foi escolhido, pois está entre os modelos mais utilizados em experimentos de triagem

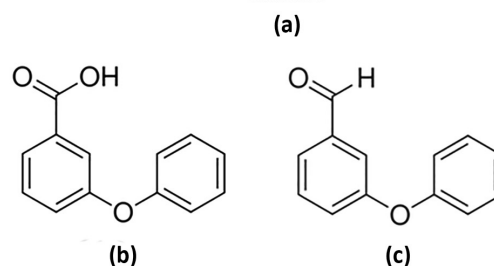
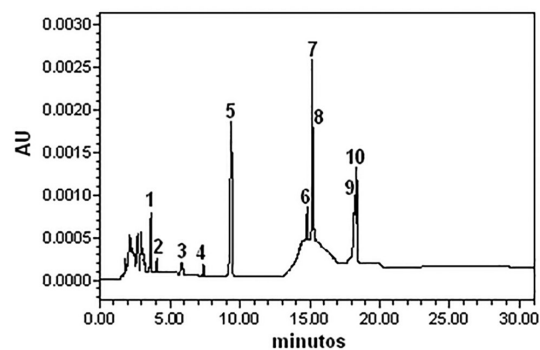


Figura 2. Cromatograma CLAE-UV/DAD da solução de esfenvalerato após 4 horas de oxidação química (a) e fórmula estrutural do ácido 3-fenoxibenzóico (b) e 3-fenoxibenzaldeído (c)

que envolvem vários fatores, uma vez que permite identificar com um número reduzido de experimentos quais fatores possuem efeitos significativos e quais podem ser considerados com pouco ou nenhum efeito sobre a resposta.³³⁻³⁶

Devido aos diferentes valores de log K_{ow} dos produtos de degradação do esfenvalerato, a interação com a fase de PDMS e consequentemente a recuperação de cada um dos produtos foi diferenciada, em cada uma das condições testadas. Desta forma, considerando o objetivo deste estudo de desenvolver uma metodologia única de extração por SBSE, que apresente maior recuperação para o maior número possível desses produtos, a resposta utilizada para avaliar o modelo experimental foi a média da recuperação dos produtos de degradação do esfenvalerato em cada uma das condições testadas (Tabela 2). Como não havia informações sobre a identidade de todos os picos cromatográficos e portanto dos padrões comerciais correspondentes, não foi possível realizar uma quantificação analítica usual (métodos de normalização, padronização interna ou externa ou adição de padrão).^{37,38} Por isso, para os cálculos de recuperação trabalhou-se com a razão de área dos picos: uma análise prévia por CLAE-UV foi realizada na amostra a ser submetida ao processo de extração por SBSE, para a determinação da área inicial dos picos correspondentes

Tabela 2. Recuperação de extração dos produtos de degradação por SBSE executando o Planejamento Fatorial 2⁵⁻²

Ordem Experimental	Recuperação dos Produtos de Degradação ¹ (%)								Média de Recuperação ² (%)
	Pico 1	Pico 2	Pico 3	Pico 4	Pico 5	Pico 6	Pico 7+8	Pico 9+10	
1	0,00	0,00	5,17	10,44	39,84	50,07	62,30	75,70	30,44
2	0,00	0,00	0,00	0,00	72,55	75,66	56,60	22,62	28,43
3	0,00	0,00	0,80	1,21	12,10	42,71	5,09	47,89	13,73
4	0,00	0,00	0,00	0,00	5,14	24,28	0,38	21,10	6,36
5	0,00	0,00	1,04	0,00	11,89	32,90	2,20	19,60	8,45
6	0,00	0,00	13,89	24,69	69,73	69,21	57,57	15,16	31,28
7	0,00	0,00	0,00	0,00	70,96	59,65	5,27	5,03	17,61
8	0,00	0,00	0,00	0,00	5,56	44,99	0,83	10,33	7,71

¹Recuperação obtida pela média de três determinações ($n = 3$). ²Desvio padrão relativo (DPR) das três determinações ($n = 3$): 0,002% para os experimentos 1 e 6; 0,004% para os experimentos 2 e 4; 0,003% para o experimento 3 e 0,001% para os experimentos 5, 7 e 8.

aos produtos de degradação (a área destes picos foi considerada como 100% nos cálculos de recuperação). Após o processo de extração por SBSE a amostra extraída foi analisada por CLAE-UV e a razão das áreas dos picos correspondentes aos produtos de degradação antes e após a extração forneceu a porcentagem de recuperação dos produtos de degradação por SBSE.

Os resultados da análise quimiométrica estão representados nos diagramas de Pareto ($p=0,05$) e de Efeitos Principais ($p=0,05$), nas Figuras 3 e 4. O gráfico de Pareto é um gráfico de barras horizontais, no qual o comprimento de cada barra e seus sinais são proporcionais ao valor absoluto do seu efeito estimado associado ou do efeito padronizado. Sinais positivos indicam que a recuperação das substâncias aumenta com o aumento do valor da respectiva variável, dentro da faixa estudada. Valores negativos indicam que a recuperação é favorável com o decréscimo do valor da variável. O gráfico inclui uma linha vertical que indica a significância estatística e que, neste estudo, corresponde ao limite de 95%. Portanto, os fatores avaliados são significativos se a barra correspondente cruzar esta linha vertical. O gráfico de Pareto para a recuperação dos produtos de degradação do esfenvalerato mostrou que somente a quantidade de metanol presente na amostra foi significativa, no nível mínimo (15% de metanol) e no nível de confiança de 95%. Para substâncias com baixo K_{ow} ($< 2,5$), o modificador orgânico pode diminuir a recuperação. Porém, para substâncias com alto K_{ow} ($> 5,0$), como o esfenvalerato, o metanol previne a adsorção destes compostos na parede de vidro do frasco de extração, melhorando a recuperação. O modelo mostrou que o pH e a % NaCl são fatores não significantes, porém os sinais negativos demonstram que os melhores valores de pH e % NaCl estão nos níveis mínimos. A fase extratora de PDMS extrai os analitos principalmente na sua forma não ionizada, e o pH da amostra provavelmente influencia as taxas de recuperação das substâncias que possuem grupos ionizáveis dependentes do pH do meio. O NaCl modificou a força iônica da amostra auxiliando, em especial, na recuperação das substâncias hidrofóbicas.

O modelo mostrou também que os fatores tempo e temperatura não são significantes mas, ao contrário do pH e % NaCl, os sinais positivos mostram que as melhores condições de extração estão no nível máximo. Esses resultados demonstraram que o aumento da temperatura favorece a difusão dos analitos, diminuindo o tempo necessário para atingir o equilíbrio de partição sem, no entanto, diminuir o coeficiente de distribuição dos analitos com a fase extratora. O maior tempo de extração influenciou no equilíbrio de partição e na constante de distribuição do analito entre a fase extratora de PDMS e a amostra, aumentando a quantidade de massa extraída.

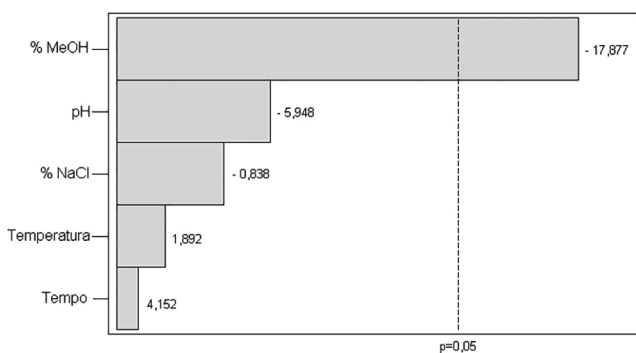


Figura 3. Gráfico de Pareto para visualização dos efeitos das variáveis químicas sobre a extração por SBSE dos produtos de degradação do esfenvalerato

A Figura 4 mostra o gráfico de Efeitos Principais, no qual é possível confirmar que o rendimento na extração dos compostos de degradação por SBSE muda drasticamente em função da porcentagem

de metanol, sendo que os melhores resultados de recuperação são obtidos com menor porcentagem de metanol. Em relação ao pH, quanto maior a acidez da matriz, maior a recuperação. A alteração na % NaCl não resultou em grandes efeitos de variação, porém menores % NaCl acarretam um ligeiro aumento da recuperação. Para a temperatura e o tempo de extração, os valores mais altos destas variáveis melhoram a taxa de recuperação.

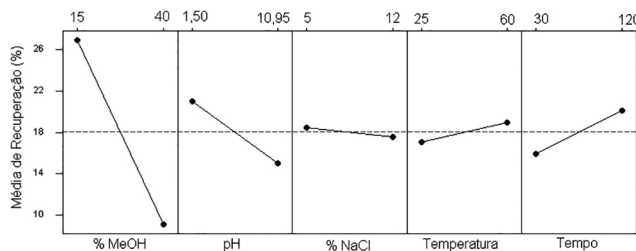


Figura 4. Gráfico dos Efeitos Principais para visualização da influência dos níveis das variáveis químicas sobre a extração por SBSE dos produtos de degradação do esfenvalerato

Desta forma, a melhor condição para a extração dos produtos de degradação foi definida utilizando-se 15% de metanol; pH 1,50; 5% de NaCl; 60 °C e 120 minutos de extração. Estas condições foram utilizadas na otimização da dessorção para SBSE. Para o cálculo de recuperação uma análise prévia por CLAE-UV foi realizada na amostra a ser submetida ao processo de extração por SBSE, para a determinação da porcentagem inicial dos produtos de degradação (a área dos picos cromatográficos de cada um destes produtos foi considerada como 100% no cálculo de recuperação). Após o processo de dessorção por SBSE o solvente contendo os produtos dessorvidos foi analisado por CLAE-UV para a determinação da porcentagem final dos produtos de degradação. Devido a diferença de volumes da amostra inicial (5 mL) e do solvente utilizado para a dessorção (1 mL) um fator de correção ($f=5$) foi aplicado nas áreas dos picos cromatográficos dos produtos de degradação e o cálculo de recuperação realizado, em cada uma das condições testadas.

Para a determinação do melhor tempo de dessorção, foi realizado um estudo da cinética da dessorção para todos os solventes testados (Figura 5). Os resultados mostram que, para todos os solventes, ocorre um aumento considerável da recuperação quanto maior é o tempo de sonicação e que a partir de 90 minutos de sonicação todas as substâncias já foram dessorvidas. Portanto, o melhor tempo para a dessorção dos produtos de degradação do esfenvalerato é de 90 minutos.

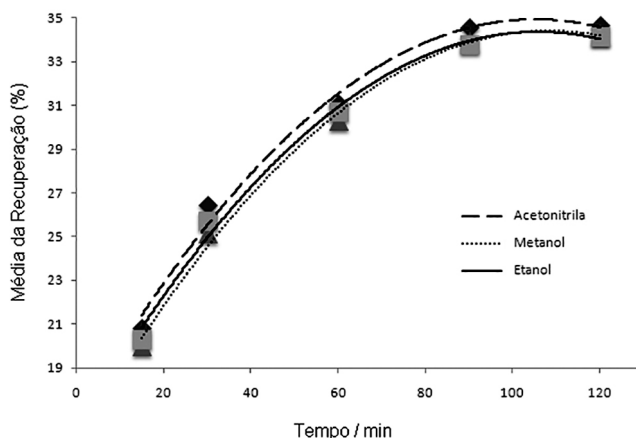


Figura 5. Gráfico da média de recuperação dos produtos de degradação do esfenvalerato por SBSE (com dessorção líquida usando diferentes solventes) em função dos diferentes tempos de dessorção no ultrassom

Tabela 3. Recuperação dos produtos de degradação do esfenvalerato pela dessorção líquida da SBSE com diferentes solventes e 90 minutos de sonicação

Solvente	Recuperação dos Produtos de Degradação ¹ (%)								Média de Recuperação ² (%)
	Pico 1	Pico 2	Pico 3	Pico 4	Pico 5	Pico 6	Pico 7+8	Pico 9+10	
MeOH	0,00	0,00	6,02	11,43	44,05	54,5	73,1	81,02	33,77
EtOH	0,00	0,00	5,67	10,56	43,78	54,10	75,20	82,40	33,96
ACN	0,00	0,00	7,88	13,64	46,76	55,26	72,41	80,50	34,56

MeOH: metanol; EtOH: etanol e ACN: acetonitrila. ¹Recuperação obtida pela média de três determinações ($n = 3$). ²Desvio padrão relativo (DPR) das três determinações ($n = 3$): 0,002% para os três solventes.

Quanto aos diferentes solventes avaliados, não houve diferenças consideráveis na porcentagem média de recuperação entre eles, porém com 90 minutos de sonicação a acetonitrila apresentou melhor resultado (Tabela 3). Desta forma, a acetonitrila foi escolhida como melhor solvente para a dessorção dos produtos de degradação do esfenvalerato.

CONCLUSÕES

A utilização do planejamento fatorial possibilitou definir, com reduzido número de experimentos, quais parâmetros, dentre os selecionados, afetam de forma mais significativa a eficiência de extração por SBSE dos produtos de degradação do esfenvalerato. A otimização das variáveis foi bem sucedida, pois obteve-se as condições ideais para a determinação simultânea das substâncias estudadas, mesmo estas tendo características diferentes entre si, principalmente em relação à hidrofobicidade.

O método SBSE/CLAE-UV-DAD proposto para a determinação dos produtos de degradação do esfenvalerato é simples, relativamente rápido (aproximadamente 3 h para a análise simultânea de 10 produtos de degradação) e permite baixo consumo de solventes, com redução dos custos em comparação com procedimentos fundamentados em técnicas tradicionais (sobretudo a extração líquido-líquido e a extração em fase sólida). O método SBSE/CLAE-UV/DAD apresenta ainda o diferencial de ser adequado para a análise de substâncias menos voláteis em relação aos procedimentos usuais de SPME^{39,40} (geralmente combinados a técnicas de cromatografia a gás, devido ao volume significativamente menor de fase extratora e às dificuldades técnicas de dessorção por solventes).

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à FAPESP (Processos 2007/08314-3, 2007/04759-0 e 2010/05711-4) e ao CNPq (Processos 150772/2010-6 e 500200/2010-6) pelo auxílio financeiro e bolsa de pós-doutorado para R. Colombo.

REFERÊNCIAS

1. Feo, M. L.; Eljarrat, E.; Barceló, D. A.; *J. Chromatogr. A* **2010**, *1217*, 2248.
2. Viran, R.; Erkoç, F. Ü.; Polat, H.; Koçak, O.; *Ecotoxicol. Environ. Saf.* **2003**, *55*, 82.
3. Narahashi, T.; *Pharmacol. Toxicol.* **1996**, *79*, 1.
4. Santos, M. A. T.; Areas, M. A.; Reyes, F. G. R.; *Alim. Nutr.* **2007**, *18*, 339.
5. Laskowski, D. A.; *Rev. Environ. Contam. Toxicol.* **2002**, *174*, 49.
6. Waring, H.; Harris, R. M.; *Mol. Cell. Endocrinol.* **2005**, *244*, 2.
7. Mak, S. K.; Shan, G.; Lee, H. J.; Watanabe, T.; Stoutamire, D. W.; Gee, S. J.; Hammock, B. D.; *Anal. Chim. Acta* **2005**, *534*, 109.
8. http://www.epa.gov/endo/pubs/edsp_orders_status.pdf, acessada em Janeiro 2014.

9. <http://www.epa.gov/endo/pubs/prioritysetting/draftlist.htm>, acessada em Janeiro 2014.
10. <http://download.rj.gov.br/documentos/10112/420532/DLFE-51623.pdf/Agrotodos.pdf>, acessada em Janeiro 2014.
11. <http://portal.anvisa.gov.br/wps/wcm/connect/8f4eee804745921a9aa0de3fbc4c6735/e18.pdf?MOD=AJPERES>, acessada em Janeiro 2014.
12. Colombo, R.; Yariwake, J. H.; Lanza, M. R. V.; *J. Liq. Chromatogr. Relat. Technol.* **2012**, *35*, 1081.
13. Katagi, T.; *J. Agric. Food Chem.* **1993**, *41*, 2178.
14. Katagi, T.; *J. Agric. Food Chem.* **1991**, *39*, 1351.
15. Jin, M.; Li, L.; Xu, C.; Wen, Y.; Zhao, M.; *J. Environ. Sci.* **2010**, *22*, 290.
16. Gao, X.; Yu, L.; Castro, L.; Moore, A. B.; Hermon, T.; Bortner, C.; Sifre, M.; Dixon, D.; *Toxicol. Lett.* **2010**, *196*, 133.
17. Mehler, W. T.; Li, H.; Lydy, M. J.; You, J.; *Environ. Sci. Technol.* **2011**, *45*, 1812.
18. Weston, D. P.; Zhang, M.; Lydy, M. J.; *Environ. Toxicol. Chem.* **2008**, *27*, 953.
19. Heinis, L. J.; Knuth, M. L. J.; *Environ. Toxicol. Chem.* **1992**, *11*, 11.
20. Lozano, S. J.; O'Halloran, S. L.; Sargent, K. W.; Brazner, J. C.; *Environ. Toxicol. Chem.* **1992**, *11*, 35.
21. Liess, M.; Schulz, R.; Liess, M. H. D.; Rother, B.; Kreuzig, R.; *Water Res.* **1999**, *33*, 239.
22. Pine, M. D.; Hiney, J. K.; Lee, B.; Dees, W. L.; *Environ. Health Perspect.* **2008**, *116*, 1243.
23. Hoeck, E. V.; David, F.; Sandra, P.; *J. Chromatogr. A* **2007**, *1157*, 1.
24. David, F.; Sandra, P.; *J. Chromatogr. A* **2007**, *1152*, 54.
25. Ochiai, N.; Sasamoto, K.; Kanda, H.; Yamagami, T.; David, F.; Tienpont B.; Sandra, P.; *J. Sep. Sci.* **2005**, *28*, 1083.
26. Xu, H.; Sun, X.; Song, D.; *Anal. Methods* **2012**, *4*, 4161.
27. Feo, M. L.; Eljarrat, E.; Barceló, D.; *TrAC, Trends Anal. Chem.* **2010**, *29*, 705.
28. Shaves, A. R.; Queiroz, M. E. C.; *Quim. Nova* **2008**, *31*, 1814.
29. Serodio, P.; Nogueira, J. M. F.; *Anal. Chim. Acta* **2004**, *517*, 21.
30. Ochiai, N.; Sasamoto, K.; Kanda, H.; *Gerstel AppNote* **2006**, *12*, 1.
31. Prieto, A.; Basauri, O.; Rodil, R.; *J. Chromatogr. A* **2010**, *1217*, 2642.
32. Lanças, F. M.; Queiroz, M. E. C.; Grossi, P.; Olivares, I. R. B.; *J. Sep. Sci.* **2009**, *32*, 813.
33. Montgomery, D. C.; *Design and Analysis of Experiment*, 2nd ed., Wiley: New York, 1984.
34. Santos, L. M. G.; Gonçalves, J. M.; Jacob, S. C. *Quim. Nova* **2008**, *31*, 975.
35. Rufino, J. L.; Weinert, P. L.; Pezza, H. R.; Pezza, L.; *Quim. Nova* **2009**, *32*, 1764.
36. Silva, A. S.; Pezza, L.; Pezza, H. R.; *Quim. Nova*, **2012**, *35*, 114.
37. Collins, C. H.; Braga, G. L.; Bonato, P. S.; *Fundamentos de Cromatografia*, Editora Unicamp: Campinas, 2006.
38. Snyder, L. R.; Kirkland, J. J.; Glajch, J. L.; *Practical HPLC Method Development*, 2nd ed., Wiley: New York, 1997.
39. Silva, D. S.; Brenner, C. G. B.; Mayer, F. M.; Montipó, S.; Martins, A. F.; *J. Sep. Sci.* **2013**, *36*, 362.
40. Camino-Sánchez, F. J.; Zafra-Gómez, A.; Cantarero-Malagón, S.; Vílchez, J. L.; *Talanta* **2012**, *89*, 322.