

# Síntese e aplicação do óxido de grafeno-maghemita para determinação ultratraço de agrotóxicos por HPLC-DAD

Luciana R. Marcelo<sup>1</sup> (PG), Deborah V. Cesar<sup>1</sup> (PQ), Jefferson S. Gois<sup>1\*</sup> (PQ)

<sup>1</sup>Universidade do Estado do Rio de Janeiro (UERJ), Rua São Francisco Xavier, 524. Maracanã - Rio de Janeiro  
\*jeffersonsgois@gmail.com

Palavras Chave: adsorvente magnético, pré-concentração.

## Introdução

O Brasil é um dos maiores consumidores de agrotóxicos do mundo,<sup>1</sup> cuja presença em matrizes aquosas tem sido relatada na literatura.<sup>2,3</sup> Como os agrotóxicos encontram-se em baixas concentrações em amostras de água, a etapa de pré-concentração se faz necessária para a quantificação dessas substâncias.<sup>4</sup> Os nanocompósitos magnéticos à base de grafeno tem sido sugeridos como adsorventes empregados na técnica de microextração em fase sólida magnética (MSPE).<sup>5</sup> Logo, o objetivo desse trabalho foi sintetizar e aplicar o óxido de grafeno-maghemita (GO/ $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) como adsorvente para a pré-concentração de agrotóxicos em água e determinação por cromatografia líquida de alta eficiência com detecção por arranjo de diodos (HPLC-DAD).

metanol-ácido acético 9:1 v/v), a solução metanol-ácido acético (9:1 v/v) proporcionou maiores valores de % recuperação. Para todos analitos, a % de recuperação aumentou quando o volume de eluente aumentou de 0,5 mL para 1,0 mL, porém, não houve diferença significativa entres os valores de 1,0 e 1,5 mL. Sendo assim, definiu-se o volume de eluente de 1,0 mL. A presença de NaCl na amostra provocou um aumento na eficiência de extração, contudo, para valores maiores de % de NaCl (acima de 2,5% m/v), houve uma queda do valor de % recuperação. Logo, a concentração de 1% m/v de NaCl foi a escolhida. A exatidão do método foi avaliada através de ensaios de recuperação, que variaram dentro da faixa aceitável de 80-120%. Os Limites de detecção obtidos, em  $\mu\text{g L}^{-1}$ , foram 0,13 (ACT), 0,19 (ATZ), 0,84 (DIU), 0,20 (ICL), 0,31 (TCL) e 0,34 (TMX).

## Resultados e Discussão

O nanocompósito magnético óxido de grafeno-maghemita foi sintetizado pelo método de coprecipitação *in situ* de acordo com a metodologia descrita por Ferreira et al.<sup>6</sup> Para a caracterização, os resultados de difração de raios - X mostraram a formação da fase maghemita, confirmado pela presença das bandas de absorção típicas de ligações Fe-O na estrutura  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> em torno de 628, 580 e 447  $\text{cm}^{-1}$  no espectro de infravermelho. A otimização MSPE foi realizada em uma amostra de água de rio enriquecida com seis agrotóxicos, sendo eles: acetamiprido (ACT), atrazina (ATZ), diurom (DIU), imidacloprido (ICL), tiacloprido (TCL) e tiametoxam (TMX). Os níveis dos fatores massa de adsorvente, tempo de extração e pH foram otimizados utilizando planejamento composto central, consistindo em oito pontos na parte do planejamento completo (2<sup>3</sup>), seis pontos na parte axial e seis repetições no ponto central, totalizando 20 experimentos. Os modelos do planejamento indicaram que as condições ótimas de adsorção foram 115 mg de adsorvente, tempo de extração 84 min e pH 5,4. Os valores máximos de % adsorção variaram de 46,5 a 92,0%. A composição e o volume da solução de eluição e o efeito da força iônica no processo de adsorção também foram avaliados. Entre os eluentes testados (acetona, acetonitrila, acetonitrila-água pH 3, metanol e

## Conclusões

O nanocompósito magnético GO/ $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> exibe potencial para ser empregado como adsorvente para a pré-concentração de agrotóxicos em água. A partir das condições de extração otimizadas, foi possível limite de detecção para determinação ultratraço simultaneamente dos seis agrotóxicos em água superficial por HPLC-DAD.

## Agradecimentos

UERJ, IFRJ, CNPq, FAPERJ, CAPES.

<sup>1</sup>Caldas, S. S. et al. *J. Braz. Chem. Soc.* **2019**, 30, 71.

<sup>2</sup>Montagner, C. C. et al. *Anal. Methods* **2014**, 6, 6668.

<sup>3</sup>Albuquerque, A. F. et al. *Environ. Sci.: Processes Impacts* **2016**, 18, 779.

<sup>4</sup>Samsidar, A.; Siddiquee, S.; Shaarani, S. M. *Trends in Food Science and Technology* **2018**, 71, 201.

<sup>5</sup>Xie, L. et al. *Anal Bioanal Chem* **2014**, 406, 377.

<sup>6</sup>Ferreira, F. N. et al. *Microchemical Journal* **2020**, 157, 1.