

ANÁLISE DA CONTAMINAÇÃO POR CARBARIL EM SOLO PROVENIENTE DO CULTIVO DE BANANA.

Levy Silva Ribeiro¹

Adilson Correia Goulart²

João Paulo Victorino Santos³

Mansuêmia Alves Couto de Oliveira⁴

Simone Machado Goulart⁵

Química Ambiental

Resumo

O Carbaril é um agrotóxico da classe química dos carbamatos, sendo um produto classificado como muito perigoso ao meio ambiente. Sua aplicação é foliar, no entanto grande parte do agrotóxico ao ser aplicado nas folhas das culturas atinge o solo. Desta forma, o princípio ativo pode contaminar este compartimento ambiental podendo afetar a fertilidade do solo e ainda pode contaminar águas de superfície e subterrâneas por escoamento superficial e lixiviação. À vista disso, o objetivo neste trabalho foi analisar amostras de solo, cultivadas com plantação de banana, quanto à contaminação por carbaril. Para este estudo, o método de Extração Sólido-Líquido com Partição à Baixa Temperatura (ESL-PBT) foi otimizado, a otimização seguiu um planejamento fatorial 2³, e as análises foram realizadas por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE-UV). As amostras reais de solo foram coletadas em uma fazenda cultivada com plantação de banana, situada na região de Itumbiara – GO. As porcentagens de recuperação obtidas na otimização do método ficaram entre 108% e 115%, demonstrando que a técnica de extração aplicada é eficiente para determinação do carbaril no solo cultivado com banana. As análises cromatográficas realizadas nas amostras reais do bananal não apresentaram pico no tempo de retenção do princípio ativo carbaril. Com base nos resultados analíticos, é possível inferir que as amostras de solo avaliadas não estavam contaminadas com o agrotóxico carbaril ou a concentração do princípio ativo existente nestas amostras estavam abaixo do limite de detecção do aparelho cromatográfico.

Palavras-chave: Otimização de método; Cromatografia líquida; Agrotóxico Carbamato; ESL-PBT em solo.

¹Graduando em Licenciatura em Química; IFG-Câmpus Itumbiara, levysilvaribeiro@hotmail.com.

²Auxiliar em Administração e Mestre em Meio Ambiente e Qualidade Ambiental; Departamento de Áreas Acadêmicas – IFG/Câmpus Itumbiara; adilson.agoulart@hotmail.com.

³Prof. Dr.; Departamento de Áreas Acadêmicas – IFG/Câmpus Itumbiara; joao.santos1@ifg.edu.br

⁴Agência Goiana de Defesa Agropecuária; Unidade Local Itumbiara; mansuemia@gmail.com

⁵ Prof. Dr.; Departamento de Áreas Acadêmicas – IFG/Câmpus Itumbiara; simone.goulart@ifg.edu.br

INTRODUÇÃO

Os agrotóxicos tem sido motivo de muita preocupação, isso porque a utilização em excesso traz inúmeros malefícios a toda biota, inclusive, aos seres humanos. A contaminação do ambiente por agrotóxicos acontece pela mobilidade dos princípios ativos como, por exemplo, a lixiviação e o escoamento superficial o que coloca o compartimento solo como uma importante via de poluição ambiental (ABRASCO, 2015).

A banana é uma das frutas mais consumidas em todo o mundo. Nacionalmente fica em segundo lugar de frutas cultivadas exigindo uma área cultivável bem extensa (MORENO et al., 2016). Para garantir esta alta demanda, a maioria dos produtores recorrem ao uso de insumos, como os agrotóxicos. Um dos agrotóxicos liberados para esta cultura é o carbaril, o qual pertence à classe química dos Carbamatos. Este inseticida é altamente tóxico aos seres humanos e considerado muito perigoso ao meio ambiente. Sua aplicação é foliar, no entanto, grande parte do princípio ativo ao ser aplicado atinge o solo (ANVISA, 2020).

O método de extração sólido-líquido com partição à baixa temperatura (ESL-PBT) possui várias vantagens como, por exemplo, a necessidade de menores etapas de análise, baixo volume de solvente extrator e ainda apresenta alta eficiência em diferentes tipos de matrizes. À vista disso, o objetivo neste trabalho foi analisar amostras de solo, cultivadas com plantação de banana, quanto à contaminação por carbaril. Para a extração foi utilizado a ESL-PBT e as análises foram realizadas em cromatógrafo a líquido de alta eficiência.

METODOLOGIA

As amostras reais para avaliação da contaminação de carbaril no solo foram coletadas em uma fazenda cultivada com plantação de banana localizada em Itumbiara-GO. As amostras foram coletadas na profundidade de 0-30 cm, em 4 pontos diferentes, no formato zigue-zague, seguindo o declive do terreno (FILIZOLA et al., 2006).

Os parâmetros utilizados na otimização do método foram adaptados da metodologia de Goulart et al. (2018). Para a preparação dos 8 ensaios foi pesado 1,0 grama de solo, do tipo latossolo vermelho, isento de agrotóxico, em 8 *vails*. Posteriormente, foram adicionados 200 µL de solução do padrão carbaril, preparada em Acetonitrila com

concentração de 100 mg L^{-1} . Após a fortificação foi aguardado um período de 3 horas para a extração. Por fim, as amostras fortificadas foram submetidas ao processo de extração seguindo o planejamento fatorial 2^3 descrito na Tabela 1.

Tabela 1: Fatores avaliados no planejamento fatorial 2^3 para otimização da ESL-PBT

Ensaio	Solvente (Fator 1)	Agitação (Fator 2)	Força Iônica (Fator 3)
1	ACN 4 mL + 1,5 mL H ₂ O	Banho Ultrassônico 10 min.	0,0% (0,00g NaCl)
2	MET 4 mL + 1,5 mL H ₂ O	Banho Ultrassônico 10 min.	0,0% (0,00g NaCl)
3	ACN 4 mL + 1,5 mL H ₂ O	Vortex 60 segundos	0,0% (0,00g NaCl)
4	MET 4 mL + 1,5 mL H ₂ O	Vortex 60 segundos	0,0% (0,00g NaCl)
5	ACN 4 mL + 1,5 mL H ₂ O	Banho Ultrassônico 10 min.	1,5% (0,015g NaCl)
6	MET 4 mL + 1,5 mL H ₂ O	Banho Ultrassônico 10 min.	1,5% (0,015g NaCl)
7	ACN 4 mL + 1,5 mL H ₂ O	Vortex 60 segundos	1,5% (0,015g NaCl)
8	MET 4 mL + 1,5 mL H ₂ O	Vortex 60 segundos	1,5% (0,015g NaCl)

ACN = Acetonitrila; MET = Metanol; Min. = Minutos.

As variáveis analisadas no planejamento fatorial foram: Solvente extrator; Tipo de agitação e presença ou ausência de força iônica, conforme mostra a Tabela 1. Os efeitos de cada fator, a interação entre eles, os erros experimentais e o p-Valor foram calculados pelo teste t de *Student* ao nível de 5% de significância.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Segundo o guia SANTE 11813/2017, métodos analíticos devem apresentar porcentagens de recuperação entre 70% a 120% para serem considerados aceitáveis. Na Figura 1, observa-se que todos os ensaios tiveram ótimas porcentagens de recuperação ficando entre a faixa estabelecida.

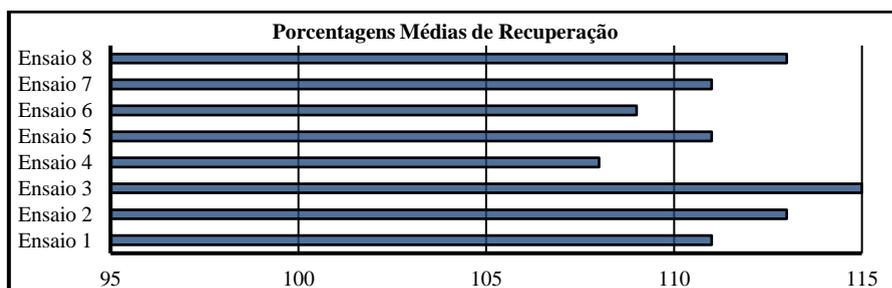


Figura 1: Porcentagens médias de recuperação do carbaril em matrizes de solo.

Os dados apresentados na Figura 1 apontam que o método ESL-PBT é uma boa alternativa para extração do carbaril na matriz estudada. Como visto, todos os ensaios

proporcionaram porcentagens acima de 100% de recuperação do analito. A Tabela 2 apresenta a análise estatística calculada com as porcentagens de recuperação.

Tabela 2: Análise estatística realizada nas porcentagens de recuperação dos ensaios

Fatores	Efeitos	Erros	p-Valor
Fator 1	-1,25 ±	3,25	0,76
Fator 2	0,75 ±	3,25	0,85
Fator 3	-0,75 ±	3,25	0,85
Interação fator 1 e 2	-1,25 ±	3,25	0,76
Interação fator 1 e 3	1,25 ±	3,25	0,76
Interação fator 2 e 3	1,25 ±	3,25	0,76
Interação fator 1,2 e 3	3,25 ±	-	-

Como visto, nenhum dos fatores ou interação entre eles foram estatisticamente significativos. Observa-se que com a mudança do solvente extrator - Acetonitrila para Metanol (Fator 1) - aconteceu uma diminuição nas porcentagens de recuperação do carbaril em -1,25%. Verifica-se que a alteração no modo de agitação - do Vortex para o Banho Ultrassônico (Fator 2) - proporcionou um aumento de +0,75% nas porcentagens de recuperação do princípio ativo. Já a adição de força iônica ao sistema (Fator 3) causou uma redução de -0,75% nas porcentagens de recuperação do analito. Desta forma, o ensaio 1 (solvente extrator Acetonitrila, modo de agitação Banho Ultrassônico e ausência de força iônica) foi escolhido para analisar as amostras reais provenientes do bananal. O Banho Ultrassônico foi escolhido como método de agitação devido à sua praticidade de agitar várias amostras ao mesmo tempo, agilizando o processo de extração do carbaril. As amostras de solo do bananal foram analisadas por comparação de cromatogramas considerando o tempo de retenção. A Figura 2 apresenta todas as análises realizadas nas amostras sendo comparadas com uma solução do padrão carbaril a 5 mg L⁻¹.

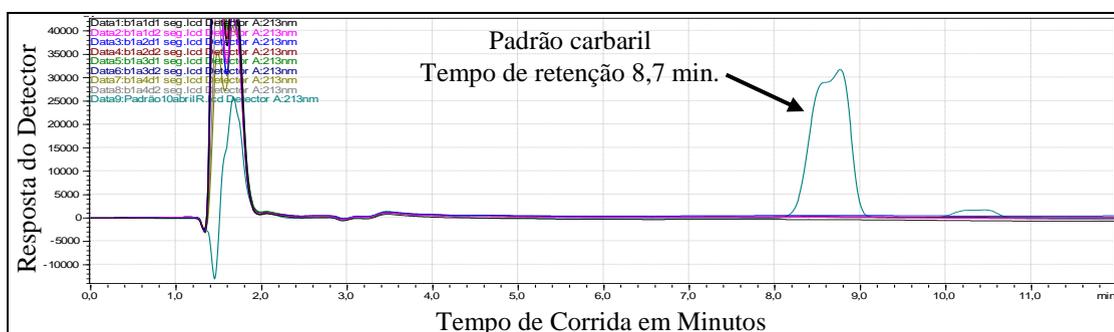


Figura 2: Análise realizada nas amostras do bananal em comparativo com padrão carbaril.

O tempo de retenção do carbaril foi de 8,7 minutos. Como visto na Figura 2, não foi observado nenhum pico nas linhas correspondentes as análises realizadas no solo proveniente do bananal, demonstrando que as amostras não estavam contaminadas pelo agrotóxico carbaril ou este estava abaixo do limite de detecção do equipamento utilizado.

CONCLUSÕES

A otimização do método e a análise estatística demonstraram que a ESL-PBT é uma boa opção para análise de carbaril em matriz solo. Em todos os ensaios realizados foram obtidas excelentes porcentagens de recuperação do analito. As amostras coletadas no bananal não apresentaram indícios de contaminação por carbaril haja visto que não foram identificados picos no tempo de retenção do mesmo. Desta forma, provavelmente o solo analisado não estava contaminado ou a concentração do princípio ativo estava muito baixa a ponto de não ser detectada pelo equipamento.

AGRADECIMENTOS

À Agência Goiana de Defesa Agropecuária-AGRODEFESA, ao IFG-Campus Itumbiara e ao Núcleo de pesquisa NUPEQUI.

REFERÊNCIAS

- AGÊNCIA DE VIGILANCA SANITÁRIA. ANVISA. **Monografias de agrotóxicos**. Disponível em: <<http://portal.anvisa.gov.br>>. Acesso em: 01 Jul. 2020.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE SAÚDE COLETIVA. **Dossiê ABRASCO**: um alerta sobre os impactos dos agrotóxicos na saúde. Organização de Fernando Ferreira Carneiro et al. Rio de Janeiro: EPSJV; São Paulo: Expressão Popular, 2015.
- FILIZOLA, H. F.; GOMES, M. A. F.; SOUZA, M. D. de (Ed.). **Manual de Procedimentos de coleta de amostras em áreas agrícolas para análise da qualidade ambiental**: Solo, Água e Sedimentos. Jaguariúna: Embrapa, 2006.
- GOULART, A. C.; GOULART, S. M.; MEDEIROS, M.S.; SANTOS, J. P. V. Avaliação da contaminação ambiental por Carbofurano em solo proveniente do cultivo de cana-de-açúcar. **Tecno-lógica**, Santa Cruz do Sul, v. 22, n. 2, p.187-193, dez. 2018.
- MORENO, N. B. C.; SILVA, A. A.; SILVA, D. F. Análise de variáveis meteorológicas para indicação de áreas agrícolas aptas para banana e caju no Estado do Ceará. **Revista Brasileira de Geografia Física**, v. 9, n. 1, p. 01 - 15, 2016.
- SANTE/11813/2017 (Safety of the food chain pesticides and biocides): **Guidance document on analytical quality control and method validation procedures for pesticide residues and analysis in food and feed**. [s.i.]: European Commission, 2018. 46 p.