



XIII Congresso Nacional de **MEIO AMBIENTE**

de Poços de Caldas

XIII CONGRESSO NACIONAL DE MEIO AMBIENTE DE POÇOS DE CALDAS

21, 22 E 23 DE SETEMBRO DE 2016 www.pocos.com.br

DETERMINAÇÃO DE CARBOFURANO EM SOLO UTILIZANDO A EXTRAÇÃO SÓLIDO LÍQUIDO E PARTIÇÃO A BAIXA TEMPERATURA

**Adilson Correia Goulart⁽¹⁾; Simone Machado Goulart⁽²⁾; Beno Wendling⁽³⁾ Maraína Souza
Medeiros⁽⁴⁾**

(1) Estudante de pós-graduação; Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia-MG; adilson.agoulart@hotmail.com; (2) Professora e Pesquisadora; Departamento de Áreas Acadêmicas/Química; Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Goiás; Itumbiara-GO; simone.goulart@ifg.edu.br; (3) Professor Pesquisador na Universidade Federal de Uberlândia; Diretor do Instituto de Ciências Agrárias da Universidade Federal de Uberlândia; beno@iciag.ufu.br; (4) Estudante de pós-graduação; Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia-MG; maraliss@hotmail.com.

Eixo temático: Saúde, Segurança e Meio Ambiente.

RESUMO – A crescente utilização de agrotóxicos tem contribuído para a contaminação do meio ambiente. Assim sendo, pesquisas que visem relacionar a utilização dos agrotóxicos com a consequente contaminação ambiental ou que visem ao desenvolvimento de metodologias para quantificar níveis de resíduos de agrotóxicos se tornam cada vez mais indispensáveis. O carbofurano é um agrotóxico da classe dos carbamatos de classe toxicológica I, sendo extremamente tóxico, e sua utilização é ampla em culturas de cana-de-açúcar, café e batata. Esta pesquisa teve como objetivo realizar um estudo comparativo da eficiência dos solventes acetonitrila e metanol na determinação do carbofurano em solo, empregando-se análise multivariada. A técnica de extração foi Sólido Líquido com Partição a Baixa Temperatura (ESL-PBT). Foram utilizadas matrizes de solo isentas de agrotóxicos. As matrizes foram fortificadas com solução padrão de carbofurano para se obter no extrato final uma concentração de 5 ppm. O processo de extração iniciou com a adição de 1 mL de água deionizada em todas as matrizes e, posteriormente, adicionados 4 mL dos solventes extratores, acetonitrila ou metanol. As matrizes foram agitadas 30 ou 60 segundos obedecendo ao planejamento fatorial. Após a etapa de partição, em condições ideais de temperatura e tempo, foi analisado o sobrenadante das matrizes de solo por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE). A técnica escolhida e as condições de análises utilizadas demonstraram ser eficientes na recuperação do carbofurano em matrizes de solo, haja vista que acetonitrila e o metanol, tiveram médias de recuperação acima de 85%.

Palavras-chave: Agrotóxicos. ESL-PBT. Contaminação ambiental.

ABSTRACT – The increasing use of pesticides has contributed to the contamination of the environment. Therefore, research aimed at relating the use of pesticides with the consequent environmental contamination or aimed at the development of methodologies to quantify levels of residues of pesticides become increasingly indispensable. The carbofuran pesticide is one of the class of carbamates of toxicological class I, being extremely toxic, and its use is widespread in cultures of



XIII Congresso Nacional de **MEIO AMBIENTE** de Poços de Caldas

XIII CONGRESSO NACIONAL DE MEIO AMBIENTE DE POÇOS DE CALDAS

21, 22 E 23 DE SETEMBRO DE 2016 pocos.com.br

sugarcane, coffee and potato. This research aimed to carry out a comparative study of the efficiency of the acetonitrile and methanol solvents in determination of carbofuran in soil, using multivariate analysis. The extraction technique was Solid Liquid with Low Temperature Partition (SLE-LTP). Were used arrays of ground free of pesticides. The arrays were fortified with standard carbofuran solution to obtain the final extract a concentration of 5 ppm. The extraction process began with the addition of 1 mL of deionized water in all arrays and later added 4 mL of extractors solvent, acetonitrile or methanol. The arrays were shaken 30 or 60 seconds following the factorial planning. After the partition, in optimal conditions of temperature and time, was analyzed the supernatant of the arrays of soil by High Performance Liquid Chromatography (HPLC). The technique chosen and conditions of analysis used have proven effective in recovery of carbofuran in soil matrices, acetonitrile and methanol, had averages above 85% recovery.

Keywords: Pesticides. SLE-LTP. Environmental contamination.

Introdução

O uso intensivo e indiscriminado de substâncias químicas como, por exemplo, os agrotóxicos, resultam em graves consequências à saúde humana e ao meio ambiente. A crescente produção e utilização de insumos, juntamente com as atividades antrópicas, têm gerado no meio científico e sociedade em geral, uma preocupação enfática em entender as relações entre as alterações na qualidade do meio ambiente e suas consequências para a biota e saúde humana (ABRASCO, 2015). O uso em larga escala de agrotóxico no Brasil começou na década de 1970 e, desde então, o consumo tem aumentado significativamente a cada ano. Em 2008, o Brasil foi o país que mais consumiu agrotóxico no mundo e, desde então, se tornou um dos líderes mundiais no consumo de produtos desta natureza (LONDRES, 2011).

A utilização de agrotóxicos e afins tem a sua importância para suprir as necessidades econômicas e alimentícias da população e do país. Com o modelo de agricultura atual, que visa principalmente quantidade produzida, seria utópico pensar que a produtividade no campo seria a mesma sem o uso destes produtos ou com o uso de compostos naturais. Entretanto, é urgente a necessidade de políticas de controle e uso destas substâncias. A falta de fiscalização e a fragilidade da legislação tornam comuns problemas envolvendo a venda, o registro e a utilização de agrotóxicos no Brasil. Devido ao demasiado grau de toxicidade dos princípios ativos, a vulnerabilidade de contaminação do meio ambiente acompanha o produto durante todo o seu ciclo de vida, começando pela produção até a destinação final das embalagens vazias de agrotóxicos (PERES; MOREIRA; DUBOIS, 2003).

A ampla utilização dos agrotóxicos, o desrespeito às normas de segurança e a livre comercialização têm funcionado como alavanca para a elevação dos níveis de contaminação de seres humanos e do meio ambiente (ABRASCO, 2015). O solo é o componente que tem maior risco de sofrer contaminação, isso acontece porque independente da forma de aplicação, as moléculas do princípio ativo sempre entrarão em contato com a camada superficial do terreno. Uma vez contaminado,



XIII Congresso Nacional de **MEIO AMBIENTE** de Poços de Caldas

XIII CONGRESSO NACIONAL DE MEIO AMBIENTE DE POÇOS DE CALDAS

21, 22 E 23 DE SETEMBRO DE 2016 pocos.com.br

este funciona como via de contaminação dos recursos hídricos, contaminando águas superficiais e subterrâneas. A locomoção dos agrotóxicos no solo acontece, principalmente, pelos processos de lixiviação e escoamento superficial (MELO et al., 2010).

Os agrotóxicos podem ser classificados em função do seu grau de toxicologia, grupo químico e finalidade de uso. Quanto ao grau de toxicidade, são divididos em: Extremamente tóxico; Altamente tóxicos; Medianamente tóxicos e Pouco tóxicos. Quanto à estrutura química, classificam-se em inorgânicos e orgânicos. O segundo grupo é dividido em vários outros grupos, sendo estes os principais: Organoclorados; Piretróides; Carbamatos e; Organofosforados. As principais classes de agrotóxico quanto à finalidade de uso são os: Inseticidas, utilizados no controle de insetos; Fungicidas, para controle ou exterminação de fungos e; os Herbicidas, utilizados no combate às plantas indesejáveis (SAVOY, 2011).

O carbofurano é um agrotóxico utilizado como inseticida, cupinicida e nematicida. Quimicamente é nomeado como (2,3-dihydro-2,2-dimethylbenzofuran-7-ylmethylcarbamate) e se classifica como um carbamato. Toxicologicamente é classificado como extremamente tóxico. Possui duas formas de aplicação, para as culturas de algodão, arroz, feijão, milho e trigo o inseticida pode ser empregado tanto no solo quanto nas sementes. Já no cultivo de amendoim, banana, batata, café, cana-de-açúcar, cenoura, fumo, repolho e tomate a modalidade de emprego se restringe ao solo (ANVISA, 2015).

Algumas pesquisas mostraram que o transporte do carbofurano está propenso a acontecer, aumentando, assim, as chances de incidência de contaminação no meio ambiente. Serafin (2009), em sua pesquisa sobre a contaminação ambiental por agrotóxicos em corpos hídricos, relatou que o carbofurano foi o ingrediente ativo mais detectado durante o monitoramento das águas. Ribeiro e Dores (2013), em suas avaliações de pesticidas em águas superficiais, detectaram elevadas concentrações do inseticida durante os meses de maior precipitação. Em contrapartida, Vieira et al. (2009) avaliaram a contaminação do carbofurano no solo com cultivo de banana. Apesar de concluírem que não houve uma contaminação extensiva do solo, suas análises encontraram resíduos do agrotóxico a uma profundidade de 60 cm em algumas amostras, constatando, assim, que a penetração das moléculas no solo pode acontecer em alguns casos.

Novas metodologias de análise de agrotóxicos em diversas matrizes como solo, água e alimentos devem ser desenvolvidas pensando na qualidade, eficiência e facilidade de aplicação do método. Ademais, é imprescindível pensar na questão ambiental. A geração de resíduos sólidos, líquidos e gasosos são oriundas do processo de extração que é uma etapa indispensável para os métodos analíticos. Na literatura, são muitas as técnicas de extração difundidas, todavia a maioria delas é geradora de resíduos que poderiam ser evitados diminuindo os impactos causados ao meio ambiente.

A técnica de Extração Sólido-Líquido com Partição a Baixa Temperatura (ESL-PBT) é um método prático, tem número reduzido de etapas, alta frequência analítica e com baixo consumo de amostras e solventes orgânicos. Desta forma,



XIII Congresso Nacional de **MEIO AMBIENTE**

de Poços de Caldas

XIII CONGRESSO NACIONAL DE MEIO AMBIENTE DE POÇOS DE CALDAS

21, 22 E 23 DE SETEMBRO DE 2016 www.pocos.com.br

diminui o custo de análise e minimiza os riscos ambientais devido a pouca geração de resíduos (GOULART, 2010). Tomando como base esses estudos o presente trabalho teve como objetivo realizar um estudo preliminar e quantitativo para comparar a eficiência dos solventes acetonitrila e metanol no processo de extração do carbofurano em matrizes de solo. Para facilitar a melhor tomada de decisão, neste trabalho foi desenvolvido, previamente, uma análise multivariada com um planejamento fatorial (2^2) que é uma das formas mais eficientes de se avaliar a influência simultânea de diferentes fatores nas respostas analíticas estudadas. Para os procedimentos de “*clean-up*” foi empregada a técnica de partição a baixa temperatura. Os resultados desta pesquisa servirão de base para novos testes e, assim, favorecerá a otimização de uma metodologia que seja capaz de determinar carbofurano em matrizes de solo.

Material e Métodos

Para a análise da extração e recuperação do carbofurano pelos solventes, foram utilizadas matrizes de solo isentas de agrotóxicos. As matrizes foram fortificadas com 200 μ L de uma solução padrão, do composto carbofurano, para se obter uma concentração de 5 ppm no extrato final de análise. Após a fortificação, o sistema foi deixado em repouso em temperatura ambiente por um período de três horas. Para a ESL-PBT do carbofurano no solo, foram feitos experimentos obedecendo ao planejamento fatorial 2^2 . Essa análise multivariada foi realizada para estudar o comportamento simultâneo do tempo de agitação e da solução extratora. Os níveis utilizados podem ser observados na Tabela 1.

Tabela 1. Planejamento fatorial 2^2 para matrizes de solo fortificadas.

Ensaio	Fatores Codificados		Fatores originais	
	1	2	T.G	S.E
1 e 2	-	-	30	ACN
3 e 4	+	-	60	ACN
5 e 6	-	+	30	MET
7 e 8	+	+	60	MET

T.G= Tempo de Agitação; S.E= Solução extratora; ACN= Acetonitrila; MET= Metanol

Fonte: Os autores (2016).

Extração do carbofurano nas matrizes de solo: Um grama das matrizes de solo foi pesada em frascos de vidro transparente com capacidade de 22 mL e tampa septo de teflon. Em seguida, foram fortificadas como descrito no parágrafo anterior. O processo de extração iniciou com a adição de 1 mL de água deionizada em todos os frascos contendo as matrizes estudadas e, posteriormente, foram adicionados 4 mL de acetonitrila ou metanol seguindo-se o planejamento disposto na Tabela 1. Finalizando o processo de extração, os frascos foram agitados em agitador tipo Vórtex por 30 ou 60 segundos (Tabela 1). Após agitação, os frascos foram colocados em freezer em uma temperatura de aproximadamente -20 °C, por um período de 15 horas. Após o período de partição, foi retirada uma alíquota de 2



XIII Congresso Nacional de **MEIO AMBIENTE** de Poços de Caldas

XIII CONGRESSO NACIONAL DE MEIO AMBIENTE DE POÇOS DE CALDAS

21, 22 E 23 DE SETEMBRO DE 2016 www.pocos.com.br

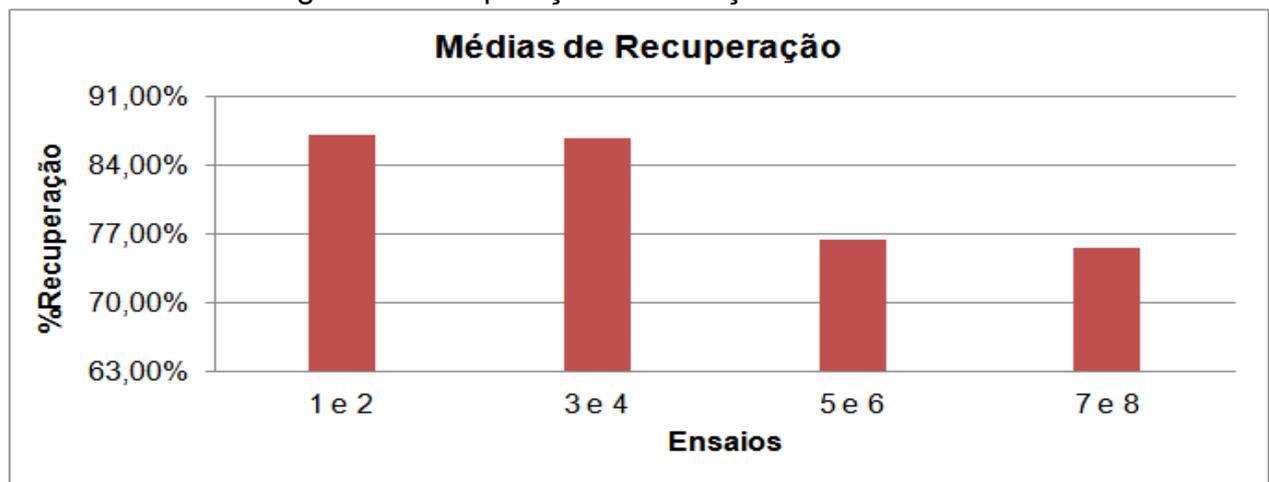
mL da fase orgânica líquida (sobrenadante) e, em seguida, o mesmo foi analisado por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE) utilizando-se um detector de ultra-violeta (UV).

Condições cromatográficas: Foi utilizado um cromatógrafo a líquido Shimadzu LC com detector UV/VIS Shimadzu SPD. As condições cromatográficas foram: Detector de UV a 195 nm; Coluna Kinetex 5 μ m EVO C 18 - 150 X 4,6 mm; fase móvel: água deionizada: acetonitrila 65:35 v:v, vazão da fase móvel: 0,8 mL min⁻¹, temperatura da coluna: 35 °C e volume de injeção: 20 μ L.

Resultados e Discussão

No Gráfico 1 podemos observar que em todos os ensaios foram alcançados ótimos valores de recuperação. Tanto o solvente acetonitrila quanto o solvente metanol, em ambos os tempos de agitação, tiveram médias de recuperação aceitáveis, ficando dentro da faixa de 70 a 120% de recuperação conforme proposto pela Associação Grupo de Analistas de Resíduos de Pesticidas (GARP, 1999). Verifica-se porcentagens acima de 85% de recuperação nos ensaios 1e 2 e ensaios 3 e 4, o que torna a metodologia aplicável para análise de carbofurano em solo.

Gráfico 1. Porcentagens de recuperação da extração do carbofurano em solo



Fonte: Os autores (2016).

Na Tabela 2 são apresentados os efeitos dos fatores em estudo e a interação entre eles. A tabela dispõe também dos erros experimentais. Os efeitos e suas interações, assim como os erros associados, foram estimados pelo teste t com 5% de significância e 95% de confiança.

Tabela 2. Efeito e interação entre os fatores, erro experimental e p-Valor.

Fatores	Efeitos \pm Erro	p-valor
Fator 1	-0,61 \pm 0,068	9.10 ⁻⁴
Fator 2	-10,9 \pm 0,068	9.10 ⁻⁹
Interação Fator 12	-0,296 \pm 0,068	0,0121



XIII Congresso Nacional de MEIO AMBIENTE

de Poços de Caldas

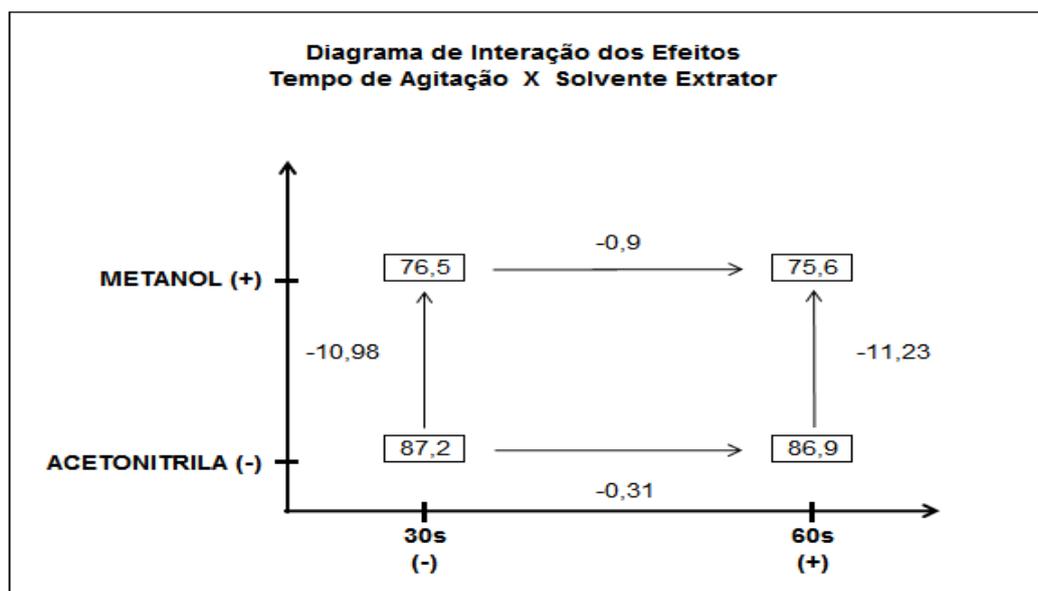
XIII CONGRESSO NACIONAL DE MEIO AMBIENTE DE POÇOS DE CALDAS

21, 22 E 23 DE SETEMBRO DE 2016 www.pocos.com.br

Fonte: Os autores (2016).

Analisando os cálculos dos efeitos dos fatores, apresentados na Tabela 2, foi possível inferir que todos os fatores são significativos, ao nível de 95% de confiança. Essa afirmação pode ser comprovada através da verificação do p-valor, onde valores de ($p < 0,05$) são significativos. A verificação do efeito de interação entre os fatores, avaliados estatisticamente pelo teste t, implica na interpretação simultânea entre eles. A Figura 1 mostra o efeito simultâneo entre os fatores que serão discutidos logo abaixo.

Figura 1. Diagrama dos efeitos de interação dos fatores no planejamento fatorial 2^2 .



Fonte: Os autores (2016)

Examinando o diagrama é possível verificar que: A elevação do tempo de agitação de 30 para 60 segundos ocasionou a diminuição na porcentagem de recuperação, porém esse efeito é maior quando se utiliza o solvente metanol (-0,9 metanol contra 0,31 acetonitrila); A mudança do solvente acetonitrila para metanol provoca menores porcentagens de recuperação, no entanto esse efeito é mais pronunciado quando o sistema é agitado no nível mais alto – 60 segundos (-11,23 quando agitado por 60 s contra -10,98 quando agitado por 30 s) e; Verifica-se ainda que a maior média de recuperação foi obtida quando se utilizou acetonitrila, como solvente extrator, e 30 segundos, como tempo de agitação.

Vieira (2005) na otimização de metodologia para extração de piretróides em solo, utilizando a ESL-PBT, obteve maiores médias de recuperação quando utilizou o solvente ACN. Heleno e colaboradores (2014) ao otimizarem um método para determinação de difenoconazol em morangos, fazendo uso da mesma técnica de extração, também obtiveram maiores médias aplicando a ACN. Os resultados



XIII Congresso Nacional de **MEIO AMBIENTE** de Poços de Caldas

XIII CONGRESSO NACIONAL DE MEIO AMBIENTE DE POÇOS DE CALDAS

21, 22 E 23 DE SETEMBRO DE 2016 www.pocos.com.br

obtidos neste trabalho permitem inferir que a técnica ESL-PBT desenvolvida demonstrou ser eficiente na recuperação do carbofurano em matrizes de solo. Novos fatores analíticos estão sendo estudados na otimização da metodologia proposta nesse trabalho, espera-se cada vez mais reduzir custos, tempo e resíduos.

Conclusões

Com o estudo foi possível verificar que a técnica de Extração Sólido Líquido com Partição a Baixa Temperatura em matrizes de solo mostrou-se eficiente podendo, portanto, ser aplicada para a determinação do carbofurano nessa matriz. Ambos, acetonitrila e metanol proporcionaram excelentes médias de recuperação do agrotóxico investigado. O método empregado é prático e necessita de quantidades diminutas de matrizes e solvente, sendo uma metodologia viável economicamente e ambientalmente correta.

Agradecimento(s)

Ao Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Goiás – Câmpus Itumbiara (IFG – Câmpus Itumbiara);
À Universidade Federal de Uberlândia (UFU).

Referências Bibliográficas

ABRASCO, 2015. Um alerta sobre os impactos dos agrotóxicos na saúde e meio ambiente. Rio de Janeiro: EPSJV; Expressão Popular: São Paulo, 2015.

ANVISA. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Monografias de agrotóxicos. Disponível em: < <http://portal.anvisa.gov.br>>. Acesso em: 27 de Mar. 2015.

GARP - Associação Grupo de Analistas de Resíduos de Pesticidas. Manual de Resíduos de Pesticidas em Alimentos (apostila), 1999.

GOULART, S. M.; ALVES, R. D.; NEVES, A. A. et al. Optimization and validation of liquid-liquid extraction with low temperature partitioning for determination of carbamates in water. *Analytica Chimica Acta*, v. 671, n. 1-2, p. 41-7, 25 jun 2010.

HELENO, F. F; QUEIROZ, M.E.L.R, NEVES, A.A; OLIVEIRA, A.F. Otimização, validação e aplicação de método para determinação da concentração residual de difenaconazol em morangos após múltiplas aplicações. *Quimica Nova*, Vol. 37, No. 1, 153-157, 2014

LONDRES, F. Agrotóxicos no Brasil: um guia para ação em defesa da vida. – Rio de Janeiro: AS-PTA – Assessoria e Serviços a Projetos em Agricultura Alternativa, 2011.190 p.

MELO R. F. de; BRITO L. T. de L.; GIONGO, V.; ANGELOTTI, F.; MIGUEL, A. A. Pesticidas e seus impactos no meio ambiente. Parte de livro. EMBRAPA. 2010.



XIII Congresso Nacional de **MEIO AMBIENTE** de Poços de Caldas

XIII CONGRESSO NACIONAL DE MEIO AMBIENTE DE POÇOS DE CALDAS

21, 22 E 23 DE SETEMBRO DE 2016 www.pocos.com.br

PERES, F.; MOREIRA, J.C. DUBOIS, S.G. (Ed.). É veneno ou é remédio? Agrotóxicos, saúde e ambiente. FIOCRUZ: Rio de Janeiro, 2003. 384 p.

RIBEIRO, A. C. A.; DORES, E. F. G. C. D. Resíduos de pesticidas em águas superficiais de área de nascente do rio São Lourenço-NT. Química Nova, v. 36, n. 2, p. 284-290, 2013.

SAVOY, V. L. T. Classificação dos agrotóxicos. Biológico. São Paulo, v. 73, n. 1, p. 91-92, 2011.

SERAFIN, F. G. Contaminação ambiental por agrotóxicos em áreas de cultivo de banana, no Vale do Ribeira (SP). 2009. 119 p. Dissertação (Sanidade Vegetal) São Paulo, 2009.

VIEIRA, E. O.; PRATES, H. T.; PEREIRA, R. B.; SILVA, G. F.; DUARTE, F. V.; NERES, M. P. Avaliação da contaminação do carbofurano nos solos do Distrito de Irrigação do Gorutuba. Rev. Bras. Eng. Agrícola e Ambiental, v.13, n. 3, p. 250–256, 2009.

VIEIRA, H.P. Otimização e Validação da Extração Simultânea de piretróides em água e solo e análise por cromatografia gasosa. 2005. 75 folhas. Dissertação (Mestrado em Agroquímica) Universidade Federal de Viçosa. Viçosa, 2005.