

# Extração sólido-líquido com partição à baixa temperatura para determinação de carbaril em banana prata (*Musa sapientum* L.) por cromatografia líquida de alta eficiência

*Low temperature partition solid-liquid extraction to determine carbaryl in silver banana (*Musa sapientum* L.) for high performance liquid chromatography*

Alessandra Timóteo Cardoso<sup>a</sup>, Adilson Correia Goulart<sup>b</sup>, João Paulo Victorino Santos<sup>b</sup>,  
Mansuêmia Alves Couto de Oliveira<sup>c</sup>, Simone Machado Goulart<sup>b\*</sup>

<sup>a</sup>Universidade Federal de Goiás, Goiânia - GO, Brasil

<sup>b</sup>Instituto Federal de Goiás, Itumbiara – GO, Brasil

<sup>c</sup>Agência Goiana de Defesa Agropecuária – AGRODEFESA - GO, Brasil

\*simone.goulart@ifg.edu.br

**Submetido em 19/01/2021; Versão revisada em 25/02/2021; Aceito em 08/03/2021**

**Resumo:** Pesquisas recentes têm utilizado o método de Extração Sólido-Líquido com Partição à Baixa Temperatura (ESL-PBT) por apresentar alta aplicabilidade e seletividade. O objetivo desse trabalho foi otimizar o método ESL-PBT para determinação de carbaril em bananas em pontos de comércio e lavouras comerciais de Itumbiara-GO, Brasil. Para otimização dos parâmetros de análise, foi empregado um planejamento fatorial 2<sup>3</sup>, e para separação, identificação e quantificação de carbaril, foi utilizada a técnica de Cromatografia Líquida de Alta Eficiência com detector Ultravioleta (CLAE-UV). O valor da taxa de recuperação do agrotóxico pesquisado foi de 111,4 ± 3,05%. A pesquisa se mostrou eficiente para a análise do carbaril em banana, pois a ESL-PBT possui boa seletividade, fácil execução e simplicidade. Amostras provenientes das plantações não apresentaram presença de carbaril. Em uma das amostras obtidas no comércio a contaminação por carbaril foi de 0,49 mg/Kg, quase três vezes acima do limite máximo permitido. A ESL-PBT de carbaril em banana otimizada foi eficaz, e pôde ser aplicada em amostras reais. Essa pesquisa, realizada em conjunto com órgão de fiscalização, é importante para alertar à toda comunidade científica, bem como toda a sociedade quanto aos perigos do uso indiscriminado de agrotóxicos.

**Palavras-chave:** Banana, Carbaril, ESL-PBT.

**Abstract:** Recent research has used the method of solid-liquid extraction with low-temperature partitioning (SLE-LTP) because it has high applicability and selectivity. The aim of the work was to optimize the SLE-LTP method for determining carbaryl in bananas from local market and commercial crops of crops in Itumbiara-GO, Brazil. For optimization of the analysis parameters, a complete 2<sup>3</sup> factorial design was employed and for the separation, identification and quantification of carbaryl, High Performance Liquid Chromatography with UV detector (HPLC-UV) was used. The value of the rate of recovery of the surveyed pesticide was 111.4 ±3,05%. The research proves to be efficient for the analysis of the carbaryl in banana, because the SLE-LTP has good selectivity, easy execution, simplicity and low cost. Samples from plantations do not contain carbaryl. In one of the commercial samples, contamination by carbaryl was 0.49 mg/Kg, almost three times above the maximum allowed limit. This research, carried out in conjunction with the supervisory agency, is important to alert the entire scientific community, as well as the entire society, to the dangers of the indiscriminate use of pesticides.

**Keywords:** Banana, Carbaryl, SLE-LTP.

## INTRODUÇÃO

O uso excessivo de agrotóxicos e seus efeitos vêm sendo discutidos há alguns anos, tanto por órgãos fiscalizadores, quanto por pesquisadores da área. De acordo com Lopes e Albuquerque (2018) entre os anos de 2008 a 2018, o Brasil expandiu em 190% o mercado de agrotóxicos, o que colocou o país em primeiro lugar no *ranking* mundial de consumo desde 2008.

Andrade e colaboradores (2020), entrevistaram produtores rurais de culturas de banana em um município do interior de Goiás acerca do uso de agrotóxico em suas plantações. Os autores retratam em sua pesquisa que a maioria dos trabalhadores não faz a leitura da bula dos agrotóxicos. Dessa forma, eles apresentam um conhecimento empírico sobre o tema, no que se refere ao respeito do período de carência dos pesticidas e forma de aplicação dos agrotóxicos, pois o que sabem sobre o assunto é por meio de conversas com outros produtores rurais, ou de acordo com orientações do vendedor. Para tanto, ações que visem avaliar se o uso destes agrotóxicos está de acordo com os limites aceitáveis para cada tipo de cultura, bem como, os cuidados necessários, como tempo de coleta dos alimentos e descarte correto das embalagens se tornam cada vez mais necessárias.

No final do ano de 2017, o Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística - IBGE divulgou um Levantamento Sistemático da Produção Agrícola – LSPA, o qual mostrava o acompanhamento das safras agrícolas no ano civil para diversas culturas de ciclo curto ou médio e culturas de ciclo longo ou permanentes. Dentre as culturas de ciclo longo estava a banana, que é uma das frutas mais plantadas e comercializadas no estado de Goiás, tanto pelo seu valor nutritivo, quanto pelo seu baixo custo. Para a banana, o LSPA mostrou que no ano de 2017, a área plantada foi de 486.766 hectares, gerando um rendimento de 14.763 kg/ha, 2,5% a mais que no ano de 2016 (BRASIL, 2017).

Na cultura da banana, alguns fatores como temperatura e umidade podem influenciar na

ocorrência de várias pragas e doenças que atacam a plantação (MORENO, SILVA e SILVA, 2016). Dentre alguns métodos de controle como limpeza e desbaste do bananal, está o uso de agrotóxicos. Diversos agrotóxicos são autorizados para a banana por órgãos de fiscalização como o Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento – MAPA. Uma das principais classes de agrotóxicos químicos utilizados em todo o mundo são os carbamatos. Seu crescente consumo na produção agrícola é devido a sua persistência no meio ambiente ser mais curta, e apresentar eficiência no combate a pragas (SILVA, *et al.*, 2017).

Dentre os carbamatos que podem ser aplicados no cultivo da banana, o 1-naftilil metilcarbamato (Figura 1), mais comumente chamado de carbaril, é um dos mais utilizados. O carbaril é um inseticida, que é utilizado para combater pragas de 14 culturas, dentre elas banana, batata, feijão, tomate, maçã e abacaxi, sendo indicada como modalidade de emprego foliar. O carbaril pertence à classe toxicológica II, sendo considerado altamente tóxico. A Ingestão Diária Aceitável (IDA) de resíduos de carbaril é de 0,003 mg/kg (miligramas de carbaril por peso corpóreo) (BRASIL, 2013).

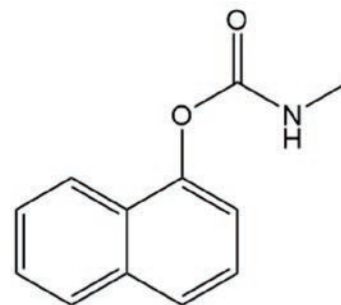


Figura 1 - Estrutura química do carbaril.

O limite máximo de resíduo de carbaril permitido para essa cultura é de 0,2 mg de agrotóxico por kg de banana com um intervalo de segurança entre a aplicação até colheita de 14 dias. Limites acima dessa concentração podem causar danos, não só ao consumidor, mas também ao meio ambiente (BRASIL, 2013).

Sendo assim, é de extrema importância que haja um monitoramento quanto a aplicação dos

agrotóxicos, pois há uma ampla utilização destes, na produção de alimentos, e quando usados irregularmente, podem causar danos severos à saúde, com desenvolvimento de doenças crônicas como o câncer (LOPES e ALBUQUERQUE, 2018). Por isso, uma necessidade emergente é o desenvolvimento de métodos de análise cada vez mais rápidos, de custo baixo, que utilizem menores quantidades de solventes e, em contrapartida, que apresentem resultados precisos e englobem o maior número de compostos possíveis em uma única análise (MEIRA, 2015).

Várias metodologias analíticas têm sido utilizadas para extração de agrotóxicos em alimentos, e bebidas, como a Extração por Fase Sólida – EFS (VIEIRA, 2007), Extração Acelerada por Solvente – ASE, Extração por Líquido Pressurizado - PLE (MEIRA, 2015). Além desses, o método que utiliza extração sólido-líquido com partição em baixa temperatura (ESL-PBT) tem sido aplicado com sucesso em várias matrizes para extração de diferentes classes de agrotóxicos, apresentando dentre várias vantagens, a seletividade e aplicabilidade (COSTA, 2014; HELENO *et al.*, 2013; NUNES *et al.*; 2019).

Um estudo feito por Rodrigues e colaboradores (2018) mostra que na extração do agrotóxico carbofurano, também pertencente à classe dos carbamatos, em matrizes de abobrinha, a ESL-PBT se mostrou seletiva, simples e de custo baixo, pois consumiu pequenas quantidades de solventes e amostras, com porcentagens de recuperação de 75,88%.

Assim, frente a esses relatos, esse trabalho se faz necessário, pois é importante que haja um monitoramento do uso de agrotóxicos nesta cultura visando avaliar se os produtores rurais estão respeitando os limites de aplicação, o que acarreta em uma segurança alimentar da população. Sendo assim, o objetivo desta pesquisa foi otimizar o método de Extração ESL-PBT para extração de carbaril em banana e posterior aplicação da técnica na análise de carbaril em amostras de banana prata (*Musa sapientum L.*) plantadas e comercializadas na região

de Itumbiara-GO.

## PARTE EXPERIMENTAL

### Aplicabilidade da técnica ESL-PBT nas amostras vegetais

Primeiramente, foi realizada a metodologia de extração do carbaril da banana utilizando a técnica ESL-PBT, seguida de análise por CLAE-UV. Nesta fase, foi verificada a seletividade e aplicabilidade da técnica ESL-PBT em matrizes de banana empregando o método proposto por Goulart e colaboradores (2010).

Para a verificação da aplicabilidade do método, foram obtidos frutos de banana prata cultivadas sem aplicação de nenhum tipo de agrotóxico. Após liquidificar a casca e polpa da banana até completa homogeneização, foi pesada 1 g de amostra de banana e colocada em frascos de vidro transparentes (22 mL). Posteriormente, as amostras foram fortificadas com 40,0 µL de solução-padrão contendo o agrotóxico carbaril a 5,0 mg L<sup>-1</sup> e homogeneizadas. Após fortificação, as matrizes, em duplicata, foram submetidas à extração ESL-PBT. Também, foi feito um “branco da banana”, ou seja, uma duplicata sem adição do padrão, para verificar a seletividade da ESL-PBT em comparação com as amostras fortificadas.

A extração pelo método ESL-PBT se deu da seguinte forma nas amostras fortificadas: foram adicionados 2 mL de água purificada, 4 mL de acetonitrila, e homogeneização por 60 segundos em vórtex. Após essa etapa, as amostras foram resfriadas a -20°C por 3 horas em freezer para partição à baixa temperatura, e passado esse tempo, houve a retirada de 1 mL de fase orgânica para análise cromatográfica.

Para essa parte do experimento foi utilizado um cromatógrafo líquido Shimadzu LC-20AT com detector UV/VIS Shimadzu SPD. As condições cromatográficas foram: coluna cromatográfica C18 (Modelo Coluna KINETEX® 5µ EVO C18 100A 150 x 4,6 mm); fase móvel: água purificada: acetonitrila 65:35 (v:v), vazão da fase móvel: 0,8 mL min<sup>-1</sup>; temperatura da coluna: 35°C e volume de injeção: 20 µL; detector

UV ( $\lambda$ : 213 nm); tempo de análise: 10 min.

### Otimização da técnica utilizando o planejamento fatorial $2^3$

O processo de otimização do método seguiu o planejamento fatorial completo  $2^3$  para avaliação do comportamento simultâneo de três fatores em dois níveis: relação entre volume de água e solvente extrator (1:1 ou 1:2), concentração salina (1,5% m/m ou 0 m/m) e tipo de solvente extrator (acetonitrila - ACN ou acetonitrila: acetato de etila - ACN/ACE - 81,25:18,75 (v/v)). O planejamento fatorial  $2^3$  está apresentado na Tabela 1. As análises foram realizadas em duplicata.

**Tabela 1**

Planejamento fatorial  $2^3$  realizado para estabelecer melhores condições analíticas do método na extração de carbaril em amostras de banana.

| Ensaio | Fatores Codificados |      |      | Fatores Originais                        |                            |                       |
|--------|---------------------|------|------|--|----------------------------|-----------------------|
|        | F(1)                | F(2) | F(3) | (1) Relação do volume de água e extrator | (2) Adição NaCl (1,5% m/m) | (3) Solução Extratora |
| 1      | -                   | -    | -    | 1:1                                      | 0                          | ACN                   |
| 2      | +                   | -    | -    | 1:2                                      | 0                          | ACN                   |
| 3      | -                   | +    | -    | 1:1                                      | 1,5                        | ACN                   |
| 4      | +                   | +    | -    | 1:2                                      | 1,5                        | ACN                   |
| 5      | -                   | -    | +    | 1:1                                      | 0                          | ACN/ACE               |
| 6      | +                   | -    | +    | 1:2                                      | 0                          | ACN/ACE               |
| 7      | -                   | +    | +    | 1:1                                      | 1,5                        | ACN/ACE               |
| 8      | +                   | +    | +    | 1:2                                      | 1,5                        | ACN/ACE               |

Os experimentos foram realizados separadamente com as cascas e com a polpa, a fim de se verificar a presença de carbaril nas duas partes da fruta. O processo de otimização seguiu o planejamento fatorial, respeitando os fatores e níveis estabelecidos. Os resultados obtidos foram analisados estatisticamente pelo teste de *t-Student* ao nível de 95% de confiança e 5% de significância. Os resultados das combinações dos fatores foram registrados para análise e interpretação em planilhas eletrônicas construídas no Excel<sup>®</sup> disponibilizadas pela Universidade Estadual de Campinas UNICAMP. Essas planilhas possibilitaram uma interpretação rápida e eficiente na escolha das melhores condições para otimização da técnica ESL-PBT (TEÓFILO e FERREIRA, 2006).

### Limite de detecção e limite de quantificação

Os limites de detecção (LOD) e os limites de quantificação (LOQ) do método proposto foram determinados pela fortificação dos extratos de banana (livres de carbaril) nas concentrações mais baixas possíveis. LOD e LOQ foram considerados como três e dez vezes, respectivamente, o sinal de ruído de linha de base obtido para essas amostras fortificadas. Os extratos de banana foram obtidos submetendo-se o branco ao método ESL-PBT otimizado nesse trabalho. Foram realizadas várias injeções dos extratos de banana, fortificados em concentrações decrescentes. A faixa analisada foi de 0,01 mg kg<sup>-1</sup> à 0,2 mg kg<sup>-1</sup>.

### Análise de amostras de banana comercializadas e plantadas em Itumbiara-GO e região

Após otimização da técnica, análise dos resultados, e escolha do melhor ensaio, foram estabelecidos os locais de coleta. Os pontos escolhidos foram duas lavouras comerciais de banana na região de Itumbiara, próximas a cidade de Buriti-Alegre. Nas duas lavouras, traçou-se quatro pontos na diagonal (um no início, dois pontos no meio e um ponto no final da plantação) para possibilitar a verificação das amostras de mais de um ponto ao longo das plantações. As amostras foram acondicionadas em sacos plásticos e encaminhadas no mesmo dia para o laboratório, onde foram armazenadas e mantidas à -18°C até o momento do preparo para extração.

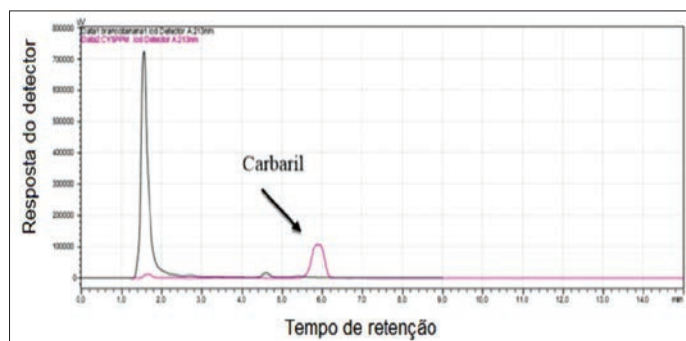
Também foram adquiridas comercialmente amostras de quatro estabelecimentos comerciais, em Itumbiara-GO e região. As análises foram realizadas em duplicata e a quantificação do carbaril nas amostras de banana foi realizada usando o método da padronização externa.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### Seletividade e aplicabilidade do método ESL-PBT proposto para casca e polpa de banana

A seletividade do método foi comprovada por comparação dos cromatogramas obtidos a 213 nm

de extratos de banana prata fortificadas com os extratos de amostras livres de carbaril. Todas as extrações (branco e extrato fortificado) foram realizadas em duplicata. Verifica-se na Figura 2, que o carbaril apresenta um tempo de retenção de 5,99 min.



**Figura 2** – Comparação dos dois cromatogramas do extrato de banana, isenta de carbaril (–) e fortificado com 5 mg L<sup>-1</sup> de carbaril (–).

Comparando os cromatogramas, foi verificado que os extratos de banana livres de carbaril não apresentaram picos nos tempos de retenção do agrotóxico, mostrando a seletividade da técnica ESL-PBT para matrizes de banana. Isso vai ao encontro da afirmação de Paschoal e colaboradores (2008) em sua pesquisa, quando explica que para os métodos cromatográficos a seletividade se dá quando o pico de resposta do analito (agrotóxico pesquisado), é proveniente exclusivamente do mesmo e não de outros compostos interferentes, como por exemplo pigmentos presentes na amostra. Sendo assim, pode se comprovar que o método ESL-PBT na análise de carbaril em banana apresenta seletividade.

Com o intuito de verificar a aplicabilidade do método ESL-PBT em matrizes de banana uma curva analítica foi construída utilizando o padrão carbaril em acetonitrila nas concentrações 0,1 mg L<sup>-1</sup>; 0,5 mg L<sup>-1</sup>; 1,0 mg L<sup>-1</sup>; 2,0 mg L<sup>-1</sup>; 5,0 mg L<sup>-1</sup> e 10 mg L<sup>-1</sup>. A equação da reta obtida foi  $y = 471718x - 45334$  com coeficiente de correlação de 0,9953.

A ANVISA em sua resolução que estabelece critérios para a validação de métodos analíticos 166/2017, define que o coeficiente de correlação deve estar acima de 0,990 (BRASIL, 2017). Portanto, o

coeficiente de correlação obtido na equação da reta pode ser considerado um valor significativo, indicando a linearidade da resposta do detector na faixa de concentração estudada. No cálculo da porcentagem média de recuperação obteve-se 111,4% de carbaril recuperado em banana, a partir da técnica ESL-PBT, e o coeficiente de variação, também chamado de desvio padrão relativo, de 3,05%. De acordo com o “*European Commission*” no Guia SANTE 11813/2017 recuperações de 70 a 120% são aceitáveis para extração de agrotóxicos (EUROPEAN COMMISSION, 2017).

### Otimização do método ESL-PBT para extração de carbaril em banana

No processo de otimização do método foi empregado um planejamento fatorial completo 2<sup>3</sup>, para avaliação do comportamento simultâneo de três fatores. Os resultados das combinações dos fatores foram registrados para análise e interpretação em planilhas eletrônicas construídas no Excel®.

A otimização das condições experimentais para aplicação da técnica ESL-PBT favorece melhores resultados, levando a maior frequência analítica (agilidade nas análises por unidade de tempo) e menor custo porque utiliza apenas 4 mL de solvente orgânico. Os resultados do planejamento fatorial são apresentados na Tabela 2.

Para verificação da significância dos dados apresentados na Tabela 2, foi aplicado o teste t de *t-Student* ao nível de 95% de confiança e 5% significância, como estabelece a ANVISA na resolução 166/2017 (BRASIL, 2017). Seriam considerados significativos os efeitos cujo o p-valor fosse menor que 0,05. Como visto na Tabela 2, não existe nenhum p-valor < 0,05. Portanto os fatores não são significativos para interferir no aumento ou diminuição das porcentagens de recuperação do carbaril em banana.

Entretanto, a fim de selecionar o melhor ensaio para determinação e quantificação desse agrotóxico na matriz investigada é importante discutir cada fator no processo.

**Tabela 2**  
Resultados do planejamento fatorial para extração de carbaril em amostras de banana.

| Ensaios | Fator (1) | Fator (2) | Fator (3) | %RM    | Efeitos         | Erros          | p-valor |
|---------|-----------|-----------|-----------|--------|-----------------|----------------|---------|
| 1       | 01:01     | 0         | ACN       | 102,97 | Fator 1         | 2,188 ± 1,662  | 0,22    |
| 2       | 01:02     | 0         | ACN       | 108,18 | Fator 2         | -2,28 ± 1,662  | 0,17    |
| 3       | 01:01     | 1,5       | ACN       | 102,3  | Fator 3         | -3,513 ± 1,662 | 0,07    |
| 4       | 01:02     | 1,5       | ACN       | 105,2  | Interação 1x2   | -1,173 ± 1,662 | 0,50    |
| 5       | 01:01     | 0         | ACN/ACE   | 108,99 | Interação 1x3   | -1,865 ± 1,662 | 0,30    |
| 6       | 01:02     | 0         | ACN/ACE   | 110,5  | Interação 2x3   | -0,657 ± 1,662 | 0,70    |
| 7       | 01:01     | 1,5       | ACN/ACE   | 107,4  | Interação 1x2x3 | -0,02 ± 1,662  | 1,00    |
| 8       | 01:02     | 1,5       | ACN/ACE   | 106,17 |                 |                |         |

%RM: porcentagem de recuperação média

Observando-se a relação do Fator 1, relação do volume de água e solução extratora (1:1 ou 1:2), foi verificado que elevando o volume de solvente extrator de 2 mL para 4 mL houve um aumento de recuperação do carbaril de 2,19%. De acordo com Vieira e colaboradores (2007), maiores volumes de solvente extrator podem facilitar a migração dos agrotóxicos para a fase orgânica.

A adição de NaCl ao sistema foi o fator que diminuiu as porcentagens de recuperação com o aumento da força iônica no sistema, observando-se uma diminuição de 2,48% na eficiência da extração. Dependendo da matriz, a adição de sal pode dificultar a formação de fase única, diminuindo a porcentagem de extração dos agrotóxicos (KRUIVE *et al.*, 2008). A não adição de sal também pode ser associada a uma rapidez no tempo de análise, pois implica em uma etapa a menos na etapa de preparo de amostra.

Com relação à solução extratora, observou-se que nos ensaios em que foi empregada a mistura acetoneitrila: acetato de etila (81,25: 18,75 – (v/v)) obteve-se um aumento da extração do carbaril em 3,51%. Resultados semelhantes foram obtidos na determinação de agrotóxicos em tomates realizada por Pinho e colaboradores (2010), quando empregaram a combinação de dois solventes.

Entretanto, esse aumento não é estatisticamente significativo. Além da eficiência de extração outros fatores devem ser avaliados para escolha do melhor solvente extrator, entre eles a viabilidade econômica, a facilidade de execução do método de extração e o descarte dos resíduos dos solventes orgânicos.

Como as médias de recuperação estatisticamente

não diferem entre si, optou-se por utilizar apenas a acetoneitrila, uma vez que ela é miscível em água e facilita a partição à temperatura baixa em função do ponto de fusão baixo (- 44°C). A acetoneitrila é considerada um dos melhores solventes extratores para a análise de agrotóxicos, pois geralmente apresenta compatibilidade com o analito (PINHO, 2010). Além disso, o fato de usar apenas um solvente no processo de extração de agrotóxico proporciona maior frequência analítica, com etapas reduzidas do processo de preparo de amostra.

Assim, o ensaio dois, com eficiência de extração de 108,18%, com o Fator 1 (Relação do volume de água e solução extratora de 1:2), Fator 2 (sem adição de NaCl) e Fator 3 (ACN como solvente extrator) foram escolhidos para dar continuidade ao trabalho. Verificou-se que em todos os ensaios os resultados das porcentagens de recuperação ficaram dentro da faixa de aceitação de 70 a 120% conforme estabelecido no Guia SANTE 11813/2017 (EUROPEAN COMMISSION, 2017).

Porcentagens de recuperação acima de 100% indicam um efeito de matriz na extração do agrotóxico na matriz banana. Segundo Pinho e colaboradores (2010) esse efeito de matriz também conhecido como “aumento da resposta cromatográfica induzida pela matriz”, é usado para explicar as taxas de recuperação de agrotóxicos que excederem 100% e a precisão baixa de resultados, avaliando os componentes da matriz que interferem no sinal analítico.

### Limite de detecção e limite de quantificação

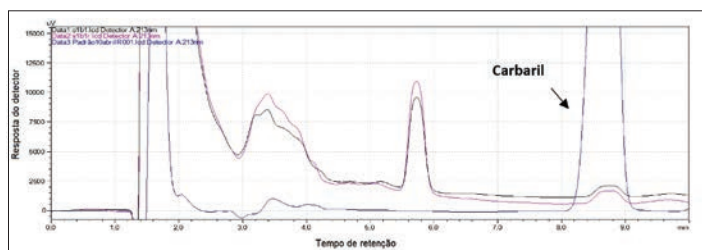
O ensaio 2 foi utilizado para verificação dos LOD e LOQ do método proposto, considerados como três e dez vezes, respectivamente, o sinal de ruído de linha de base obtido para as amostras livres de carbaril (em branco). A faixa analisada foi de 0,01 mg kg<sup>-1</sup> à 0,2 mg kg<sup>-1</sup>. Os resultados foram 0,04 mg kg<sup>-1</sup> e 0,13 mg kg<sup>-1</sup>, respectivamente. Resultados semelhantes (0,04 mg kg<sup>-1</sup> e 0,13 mg kg<sup>-1</sup>), foram obtidos por Rodrigues e colaboradores (2018) utilizando a ESL na extração de carbofurano em abobrinha.

## Análises das amostras reais de banana

As amostras de banana plantadas e comercializadas no município de Itumbiara e região, coletadas e processadas conforme descrito anteriormente, foram submetidas ao ensaio 2 do planejamento para determinação de carbaril, devido ao menor consumo de reagente empregado. A fim de comparação dos tempos de retenção do carbaril e das matrizes pesquisadas, um padrão de carbaril em acetonitrila na concentração de  $5 \text{ mg L}^{-1}$  foi preparado e injetado juntamente com amostras.

Fazendo o comparativo entre as amostras reais de banana e o padrão de carbaril a  $5,0 \text{ mg L}^{-1}$ , não foi evidenciada a presença de carbaril dentro da faixa de detecção do método em nenhuma das amostras dos pontos 1 e 4 dos dois bananais avaliados. Para as amostras coletadas em três pontos comerciais da cidade de Itumbiara, todas apresentaram a ausência do agrotóxico carbaril, não demonstrando picos no tempo de retenção do padrão analítico comparativo.

Entretanto, uma das amostras de um dos pontos comerciais, apresentaram picos nos mesmos tempos de retenção do padrão, como observado na Figura 3.



**Figura 3** - Comparação das amostras coletadas no ponto comercial 1 (—) e replicata (---) no mesmo tempo de retenção do padrão de carbaril a  $5,0 \text{ mg L}^{-1}$  (—).

Na etapa de quantificação das amostras comerciais de banana, a concentração encontrada foi de  $0,49 \text{ mg}$  de carbaril por  $\text{Kg}$  de banana. Esse resultado indicou um dado preocupante sobre o produto no comércio local, pois está acima do limite máximo permitido pela ANVISA, que é de  $0,20 \text{ mg}$  de carbaril por  $\text{kg}$  de banana. No caso das amostras analisadas, a concentração de carbaril está quase três vezes acima do limite máximo permitido.

Sobre os efeitos do uso irregular de agrotóxicos,

corroboram com essa pesquisa Neves e colaboradores (2020), que fizeram um levantamento sobre os casos de intoxicações de 2005 até 2015 no estado de Goiás. Os autores revelam, que nesse período, no estado, foram notificadas 2.987 intoxicações por agrotóxicos, sendo que o município de Itumbiara apresentou 21 notificações (1 caso a cada 4.835 habitantes), e que grande parte destas intoxicações aconteceram pela ingestão próprios agrotóxicos ou de alimentos intoxicados. Assim, os efeitos do uso incorreto de agrotóxicos no que se refere não só a questão ambiental, mas também a saúde humana, necessita de certa atenção da comunidade científica.

Desse modo, os resultados dessa pesquisa se mostram importantes, para alertar a população acerca da qualidade dos produtos que estão sendo comercializados na cidade de Itumbiara e região, bem como, informar os órgãos fiscalizadores locais como a AGRODEFESA para facilitar o monitoramento acerca das plantações e fornecimento de frutas para os comércios locais.

Além disso, essa pesquisa permitiu a otimização da ESL-PBT para a extração de carbaril em banana, comprovando a eficácia de sua aplicação em amostras reais. Essa pesquisa pode ser um estudo piloto para futuras pesquisas que envolvam a análise de carbamatos em outras matrizes de alimentos, por meio metodologia de extração otimizada neste trabalho.

## CONCLUSÕES

A agricultura no Brasil avança ano após ano, com isso, aumenta também a diversidade de insetos e doenças que atacam as lavouras. Visando diminuir as consequências, bem como, o prejuízo que essas pragas podem causar aos produtores rurais, os agricultores optam na maioria das vezes por utilizar um método de controle que dará um retorno mais rápido e eficiente, com o uso de insumos agrícolas, como por exemplo, os agrotóxicos.

Entretanto, para a cultura de banana, pesquisas

anteriores revelaram que os produtores rurais ainda têm algumas falhas no que se refere aos cuidados necessários para a aplicação correta destes pesticidas. Pesquisas também apontam que no município de Itumbiara, houve casos de intoxicação por pesticidas através do consumo de alimentos contaminados, provavelmente a cima do limite máximo permitido. Dessa forma, essa pesquisa se fez necessária, tanto para alertar a população e verificar a saúde dos alimentos produzidos ao redor do município de Itumbiara, quanto para a comunidade científica, otimizando e aplicando uma técnica simples e de fácil execução para análise desses resíduos de pesticidas em alimentos.

Nesta pesquisa, verificou-se que na aplicação da técnica ESL-PBT para determinação de carbaril em matrizes de banana obteve-se sucesso, ficando com porcentagens de recuperação de  $111,4 \pm 3,05\%$  dentro da faixa aceitável e recomendável por órgãos como ANVISA e Guia SANTE. Na etapa de otimização do método, escolheu-se o ensaio dois, após comparação com outros ensaios do planejamento fatorial que não apresentaram resultados tão significativos.

Assim o ensaio dois apresentou Fator 1 (relação do volume de água e solução extratora de 1:2), utilizando um volume de água de 2 mL e de solvente de 4 mL. Fator 2 (sem adição de NaCl) e Fator 3 (ACN como solvente extrator), e taxa de recuperação de 108,18%.

Estudos posteriores poderão elucidar quais compostos da banana podem estar interferindo na extração ou na resposta cromatográfica. Para amostras de banana avaliadas nesse trabalho provenientes de lavouras comerciais e três dos quatro pontos de comércio em que foram os frutos foram coletados na cidade de Itumbiara, não foram encontrados resíduos de carbaril, ou os resultados estão abaixo do limite de detecção do método. Entretanto, nas amostras de um dos pontos comerciais, foram encontrados 0,49 mg/kg de carbaril, quase três vezes acima do limite máximo permitido pela ANVISA.

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem o apoio financeiro do PET/FNDE, ao IFG *campus* Itumbiara, ao Núcleo de Pesquisa do IFG, NUPEQUI e à AGRODEFESA.

## REFERÊNCIAS

ANDRADE, A. P. R.; FERREIRA, R. B.; CIRINO, K. F. da. S.; SANTOS, W. S. dos.; SILVA, L. R. Percepção dos produtores rurais sobre o uso de agrotóxicos na cultura de banana-maçã de Itaguara (GO) e região. **Revista Brasileira de Educação Ambiental**, São Paulo, v. 15, n 3, p. 258-273, 2020.

BRASIL. ANVISA. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. **Monografia do Carbaril**. Brasília, 2013. Disponível em: Disponível em: <<http://portal.anvisa.gov.br/wps/portal/anvisa/home>>. Acesso em: 29 de setembro de 2019.

BRASIL. ANVISA. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. **Resolução da diretoria colegiada - RDC nº 166, de 24 de julho de 2017**. Agência Nacional de Vigilância Sanitária, Brasília, 2019. Disponível em: [http://portal.anvisa.gov.br/documents/10181/2721567/RDC\\_166\\_2017\\_COMP.pdf/d5fb92b3-6c6b-4130-8670-4e3263763401](http://portal.anvisa.gov.br/documents/10181/2721567/RDC_166_2017_COMP.pdf/d5fb92b3-6c6b-4130-8670-4e3263763401). Acesso em: 31 de outubro de 2019.

BRASIL. IBGE. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. **Levantamento sistemático da produção agrícola**. Rio de Janeiro, v.30 n.12 p.1-82, 2017. Disponível em: <[http://ftp.ibge.gov.br/Producao\\_Agricola/Levantamento\\_Sistematico\\_da\\_Producao\\_Agricola\\_%5Bmensal%5D/Fasciculo/2017/lspa\\_201712.pdf](http://ftp.ibge.gov.br/Producao_Agricola/Levantamento_Sistematico_da_Producao_Agricola_%5Bmensal%5D/Fasciculo/2017/lspa_201712.pdf)>. Acesso em: 29 set. 2019.

COSTA, A. I.; QUEIROZ, M. E. L. R.; NEVES, A. A.; ASSIS, R. C. de.; SOARES, C. E. S. dos.; SILVA, A. A. da.; D'ANTONINO, L.; OLIVEIRA, A. F. de.; BELLATO, C. R. Mobility and persistence of the herbicide fomesafen in soils cultivated with bean plants using SLE/LTP and HPLC/DAD. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 22, p. 3457-3466.



- EUROPEAN COMMISSION. **Guidance document on analytical quality control and method validation procedures for pesticide residues and analysis in food and feed.** Safety SANTE n. 11945, 21-22 de novembro de 2017. Disponível em <[https://ec.europa.eu/food/sites/food/files/plant/docs/pesticides\\_mrl\\_guidelines\\_wrkdoc\\_2017-11813.pdf](https://ec.europa.eu/food/sites/food/files/plant/docs/pesticides_mrl_guidelines_wrkdoc_2017-11813.pdf)>. Acesso em: 26 de maio de 2019.
- GOULART, S.M.; ALVES, R.D.; NEVES, A. A.; QUEIROZ, J.H.; ASSIS, T.C.; QUEIROZ, M. E. L. de, Optimization and validation of liquid-liquid extraction with low temperature partitioning for determination of carbamates in water, **Analytica Chimica Acta**, v. 671, p. 41-47, 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 difenoconazol em morangos após múltiplas aplicações. **Química Nova**, v. 37, n. 1, p. 153-157, 2013.
- KRUBE, A.; KÜNNAPAS, A.; HERODES, K.; LEITO I. Matrix effects in pesticide multi-residue analysis by liquid chromatography-mass spectrometry. **Journal of Chromatography**, v. 11, n. 12 p. 58-66, 2008.
- LOPES, C. V. A.; ALBUQUERQUE, G. S. C. Agrotóxicos e seus impactos na saúde humana e ambiental: uma revisão sistemática. **Saúde em Debate**, v. 42, n. 117, p. 518-534, jun, 2018.
- MEIRA, A. P. G.; Técnicas de análise de resíduos de agrotóxicos em alimentos de origem vegetal: uma revisão. **Segurança Alimentar e Nutricional**, v. 22, n.2, p. 766-777, 2015.
- 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.
- NEVES, P. D. M.; MENDONÇA, M. R.; BELLINI, M. PÔSSAS, I. B. Intoxicação por agrotóxicos agrícolas no estado de Goiás, Brasil, de 2005-2015: análise dos registros nos sistemas oficiais de informação. **Ciência & Saúde Coletiva**, v. 25, n. 7, p. 2743-2754, 2020.
- NUNES, R. C. N.; SANTOS, A.L. R.; RODRIGUES, R. P.; CARDOSO, A. T.; Goulart, A. C.; Santos, J. P.; V. Goulart, S. M. Avaliação da ESL-PBT na determinação de carbaril em amostras de abacaxi pérola (*ananás comosus*) comercializadas no município de Itumbiara. **Tecnológica**, v. 23, n. 10, 2019.
- PASCHOAL, J. A; R; RATH, S; AIROLDI, F. P S; REYES, F. D. R. Validação de métodos cromatográficos para a determinação de resíduos de medicamentos veterinários em alimentos, **Química Nova**, v.31, p. 1190-1198, 2008.
- PINHO, G.P.; NEVES, A.A.; QUEIROZ, M.E.L.R.; SILVÉRIO, F.O. Pesticide determination in tomatoes by solid-liquid extraction with purification at low temperature and gas chromatography. **Food Chemistry**, v. 121, n. 1, p. 251-256, 2010.
- RODRIGUES, R. P.; FARIAS, W, R.; GOULART, S. M; GOULART, A. G.; SANTOS, J. V.; e QUEIROZ, M. E. L. R. Otimização da extração sólido-líquido com partição em baixa temperatura para determinação de carbofurano em *Cucurbita Pepo* L (“abobrinha”) por cromatografia líquida de alta eficiência. **Química Nova**, v. 41, n. 2, p. 213-218, 2018.
- SILVA, M. de. S. e.; CHAVES, T. A. B.; PACHECO, R. R.; GOULART, A. C.; SANTOS, J. P. V. GOULART, S. M. Otimização da extração sólido-líquido com partição em baixa temperatura para determinação de carbofurano em cana-de-açúcar. **Periódico Tchê-Química**. v.14, n. 28, p. 130-139, 2017.
- TEÓFILO, R. F.; FERREIRA, M. M. C. Quimiometria II: Planilhas Eletrônicas para cálculos de planejamentos experimentais, um tutorial. **Química Nova**, v. 29, n. 2, 338-350, 2006.
- VIEIRA, H. P.; NEVES, A. A.; QUEIROZ, M. E. L. R. Otimização e validação da técnica de extração líquido-líquido com partição em baixa temperatura (ELL-PBT) para piretróides em água e análise por CG. **Química Nova**, v. 30, p. 535-540, 2007.