Extração sólido-líquido com partição a baixa temperatura e análise cromatográfica: Avaliação da contaminação por carbaril em solo proveniente do cultivo de banana.

Solid-liquid extraction with low temperature partitioning and chromatographic analysis: Evaluation of contamination by carbaryl in soil from banana cultivation

[1]Levy Silva Ribeiro, [1]Adilson Correia Goulart*, [1]João Paulo Victorino Santos, [1]Simone Machado Goulart e [2]Mansuêmia Alves Couto de Oliveira

[1]Instituto Federal de Goiás, Av. de Furnas, 55, Village Imperial, Itumbiara – GO, Brasil.

[2]Agência Goiana de Defesa Agropecuária – AGRODEFESA - Rua Rio Verde, 300 - St. Santos Dumont, Itumbiara - GO, Brasil.

*adilson.goulart@ifg.edu.br*br*l

Submetido em 15/04/2021; Versão revisada em 15/11/2021; Aceito em 20/11/2021

Resumo

O carbaril é um agrotóxico classificado quimicamente como Carbamato, é altamente tóxico para os seres humanos. Sua aplicação é foliar, no entanto ao ser aplicado grande parte do princípio ativo entra em contato com o solo podendo contaminar águas de superfície e águas subterrâneas. Esta pesquisa objetivou analisar solo proveniente do cultivo de banana, quanto a contaminação por carbaril. Para o estudo, o método ESL-PBT foi otimizado seguindo um planeamento fatorial 2^3. As amostras de solo foram coletadas em duas fazendas localizadas no município de Itumbiara – GO. As porcentagens de recuperação obtidas na otimização ficaram entre 108% e 115%, demonstrando que o método é eficiente para analisar carbaril no solo. As amostras dos bananais não apresentaram pico no tempo de retenção do carbaril. Desta forma, acredita-se que as amostras não estavam contaminadas ou a concentração do princípio ativo estava abaixo do limite de detecção do método, a ponto de não ser detectada pelo cromatógrafo.

Palavras-chave: Contaminação por agrotóxicos, Carbamatos, ESL-PBT em solo.

Abstract

Carbaryl is a pesticide chemically classified as Carbamate. It is highly toxic to humans. Its application is foliar, however, when applied, a large part of the active ingredient comes into contact with the soil and can contaminate surface water and groundwater. This research aimed to analyze soil from banana cultivation, for contamination by carbaryl. For the study, the Solid-liquid extraction with low temperature partitioning (SLE-LTP) was optimized following a factorial planning 2^3. The soil samples were collected from two farms located in the municipality of Itumbiara - GO. The percentages of recovery obtained in the optimization were between 108% and 115%, demonstrating that the method is efficient to analyze carbaryl in the soil. The banana tree samples did not show a peak in the retention time of the carbaryl. It is possible that the samples were not contaminated or the concentration of the active ingredient was too low to the point of not being detected by the chromatograph.

Keywords: Contamination by pesticides, Carbamates, SLE-LTP in soil.

INTRODUÇÃO

Os agrotóxicos são produtos manufaturados com o intuito de proteger os ecossistemas, sejam eles agrícolas ou urbanos, da interferência danosa de seres considerados perniciosos a este meio (BRASIL, 2002). A aplicação dos agrotóxicos visa maximizar a produção agrícola, aumentar a resistência das plantações referente ao clima, otimizar a produtividade e ainda minimizar os custos de produção (SILVIA e FAY, 2004). É sabido que a prática agrícola é uma atividade empregada desde a pré-história. Tal fato, ocorre principalmente devido ao abandono do modo de vida nômade para o modo de vida sedentário (SIRVINSKAS, 2013). Sabe-se também que desde os primórdios da agricultura o homem utiliza compostos com a finalidade de proteger e aumentar a sua produção de alimentos. Compostos de origem natural, como, por exemplo, enxofre, mercúrio e extratos de plantas eram utilizados desde 1000 a.C (SILVIA e FAY, 2004).

O desenvolvimento tecnológico e científico trouxe consigo a modernização de vários meios de produção e isso não foi diferente com os agrotóxicos. O período contemporâneo dos agrotóxicos ocorre devido a sintetização de vários compostos orgânicos sintéticos no início do século XX. A principal finalidade destes compostos, nesta época, não eram fins agrícolas e sim para fins bélicos. A necessidade de proteger a vida dos soldados de vetores que transmitiam doenças e o desenvolvimento de armas químicas foram os principais elementos que alavancaram a pesquisa para o aprimoramento dos agrotóxicos (SPARKS, 2013). Ao findar a Segunda Guerra Mundial, a indústria química, se viu obrigada a buscar outra alternativa de consumo para sua produção e foi na agricultura que as empresas observaram um perfeito consumidor para os seus produtos. O novo modelo de cultivo foi chamado de "*Green Revolution*" e foi estimulado maciçamente pelos governantes da época (MOSELEY; COLLEGE e PAUL, 2015).

Assim como vários outros países do mundo, o Brasil adotou esse novo modelo de agricultura (MOSELEY; COLLEGE e PAUL, 2015). O país é um dos maiores produtores agrícolas do mundo e, portanto, um grande consumidor de agrotóxicos em larga escala. Desde 2008 o Brasil ultrapassou os Estados Unidos em consumo de agrotóxicos, posto que vem mantendo até o momento (ABRASCO, 2015; BRASIL, 2021a). No ano de 2017, o mercado nacional de agroquímicos movimentou 540 mil toneladas de agrotóxicos. A região que mais consumiu foi o Centro-Oeste totalizando 178 mil toneladas de agrotóxicos e o estado do Mato Grosso o que mais consumiu em todo território nacional (BRASIL, 2021a).

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 Carbaril (1-naftil metilcarbamato) é um agrotóxico do grupo químico dos carbamatos, pertencente a classe dos inseticidas e possui classificação toxicológico altamente tóxico para humanos. Sua aplicação principal é foliar podendo ser feita por pulverização humana ou por tratores e aviões agrícolas (BRASIL, 2021b).

O uso do carbaril em agriculturas pode contaminar a água e o solo devido a ação do vento, interação com partículas do solo ou o escoamento de águas superficiais. O agrotóxico geralmente não persiste no meio ambiente aquático devido a sua instabilidade e tendência a sofrer hidrólise em águas mais alcalinas, porém em meio ácido ele pode persistir por mais tempo. Já a persistência do carbaril no solo e na vegetação, depende das condições climáticas, uma vez que em altas temperaturas ele se decompõe formando outros compostos tóxicos (GABERLLINI e ULIANNA, 2007). Assim como a maioria dos agrotóxicos, mesmo o carbaril tendo sua aplicação foliar grande parte do produto aplicado nas folhas das

bananeiras tem como destino final o solo (SILVIA e FAY, 2004). Desta forma, faz se necessário um monitoramento do ambiente acerca da contaminação por este princípio ativo.

O tipo de solo predominante na região de Itumbiara-GO e em grande parte do Brasil é o latossolo vermelho. Sendo assim, grande parte da área cultivada na região, em especial, a bananicultura, é cultivada em solo do tipo latossolo vermelho (BRASIL, 2007; BRASIL, 2021c). A extração sólido-líquido com partição a baixa temperatura – ESL-PBT é uma técnica de baixo custo, pois utiliza menos reagentes e possui poucas etapas de análise, o que a faz ser bastante empregada em diversas matrizes (RODRIGUES et al., 2018; GOULART et al., 2018; HELENO et al., 2014).

Desta forma, esse trabalho teve como objetivo otimizar a extração sólido líquido com partição a baixa temperatura (ESL-PBT) para verificar a ocorrência de contaminação por carbaril em amostras de solo, do tipo latossolo vermelho, proveniente do cultivo de banana.

MATERIAIS E MÉTODOS

Reagentes e Equipamentos

Os reagentes utilizados foram acetonitrila (ACN) (99,5% v/v), metanol (grau HPLC) e cloreto de sódio (99,5% m/m). Os equipamentos utilizados foram o banho ultrassónico – B.U., Vortex (Biomixer, velocidade 2800 rpm com potência de 60 W) freezer vertical (modelo CVU20GB Consul), cromatógrafo líquido de alta eficiência (Shimadzu® LC) com detector UV-VIS Shimadzu® SPD. Como programa para a leitura dos dados e configuração das condições cromatográficas foi utilizado o LabSolutions Shimadzu®.

Análises cromatográficas

As condições cromatográficas foram: vazão da fase móvel em 0,8 mL por minuto de acetonitrila e água na concentração de 35:65, numa pressão constante de 98 Kgf, coluna cromatográfica (Kinetex® 5 µm EVO C18 – 150 x 4,6 mm), detector ultravioleta ajustado para 213 nm de frequência e temperatura constante de 35 °C. O tempo de corrida cromatográfica das amostras foi de 10 minutos.

Seletividade, Identificação e quantificação do carbaril nas amostras

A seletividade e identificação do carbaril foi realizada por meio do seu tempo de retenção. Para a verificação do tempo de retenção do carbaril foi injetada uma solução do padrão carbaril com concentração de 5 mg L^{-1}. Para verificar a seletividade, fortificou-se uma amostra de solo com uma solução do padrão carbaril na mesma concentração, em seguida, esta amostra foi submetida a ESL-PBT. Os dois cromatogramas resultantes foram comparados com uma extração realizada no branco da matriz. Para a quantificação do carbaril nas amostras de solo foi construída uma curva analítica, com solução do padrão carbaril, nas concentrações de 1,0 mg L^{-1}, 3,0 mg L^{-1}, 5,0 mg L^{-1}, 8,0 mg L^{-1}, 10,0 mg L^{-1}.

Coleta e preparo da amostra de solo para otimização do método

A amostra de solo utilizada para a otimização do método e branco da matriz foi do tipo latossolo vermelho com o pH de 4,8 e foi coletado no Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Goiás, campus Itumbiara, onde não há registros do cultivo ou aplicação de agrotóxicos. Na figura 1 é apresentado a figura do local de coleta, as coordenadas geográficas são: Latitude - 18°26'10.82"S e Longitude - 49°12'43.96"O.

Figura 1: Local de coleta da amostra de solo isenta de agrotóxico para otimização da ESL-PBT.

IA coleta foi realizada numa profundidade de 0-30 cm da superfície. A amostra de solo, foi peneirada em uma peneira de malha 2 mm para a remoção de pedras e galhos e posteriormente seca em temperatura ambiente e acondicionada num recipiente coberto para evitar contaminações (GOULART, 2017).

Otimização da ESL-PBT nas amostras de solo.

A extração sólido-líquido com partição a baixa temperatura – ESL-PBT é uma técnica de baixo custo, pois utiliza menos reagentes e possui poucas etapas de análise, o que a faz ser bastante empregada em diversas matrizes. Os parâmetros utilizados na otimização do método foram adaptados da metodologia de Goulart (2018). Para a otimização do método foi utilizado um planejamento fatorial 2^3 para verificar as variáveis Tipo de solvente (Acetonitrila ou Metanol), Modo de agitação (Banho ultrassônico, 10 minutos ou Vortex, 1 minuto) e Adição de força iônica (NaCl). O planejamento é apresentado na Tabela 1.

Tabela 1
Fatores avaliados no planejamento fatorial 2^3 para otimização da ESL-PBT em amostras de solo.

Fatores Codificados				Fatores de variação		
Ensaios	F(1)	F(2)	F(3)	(1) Tipo de Solvente	(2) Modo de Agitação	(3) Força Iônica (%m/v)
1 e 2	-	-	-	Acetonitrila	Banho Ultrassônico	0
3 e 4	+	-	-	Metanol	Banho Ultrassônico	0
5 e 6	-	+	-	Acetonitrila	Vortex	0
7 e 8	+	+	-	Metanol	Vortex	0
9 e 10	-	-	+	Acetonitrila	Banho Ultrassônico	1,5
11 e 12	+	-	+	Metanol	Banho Ultrassônico	1,5
13 e 14	-	+	+	Acetonitrila	Vortex	1,5
15 e 16	+	+	+	Metanol	Vortex	1,5

Fonte: Os autores (2021)

Foram avaliados simultaneamente três fatores em dois níveis diferentes. Para a preparação dos 16 ensaios foi pesado 1,0000 grama de solo, do tipo latossolo vermelho, isento de agrotóxico, em 16 *vials*. 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. Todos os ensaios, incluindo o branco da matriz, foram realizados em duplicatas.

Limite de detecção e Limite de Quantificação do método otimizado

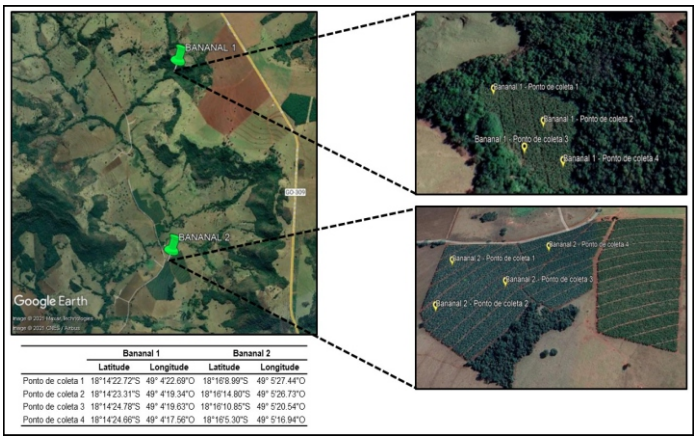
Para estimar o limite de detecção (LD) e o limite de quantificação (LQ) do carbaril, nas amostras de solo, foi empregado o método sinal-ruído. Para isso, matrizes isentas de agrotóxicos foram fortificadas com solução do padrão carbaril em concentrações decrescentes. Posterior à fortificação, as matrizes foram submetidas a ESL-PBT e injetadas no cromatógrafo a liquido de alta eficiência. Os limites LD e LQ foram obtidos como 3:1 e 10:1 vezes, nesta ordem, a relação sinal-ruído (RIBEIRO et al., 2008).

Tratamento estatístico dos dados

Para o tratamento estatísticos dos dados obtidos na otimização do método ESL-PBT na análise de carbaril em solo, foram utilizados os programas Statistica 7® e Action 2.9®. Uma planilha desenvolvida por Teófilo e Ferreira (2006), especificamente para tratamento de cálculos de planejamento fatorial, foi utilizada como suporte.

Coleta das amostras em solo proveniente do cultivo de banana para

As amostras foram coletadas em duas fazendas que possuem culturas de banana situadas na região de Itumbiara – GO (Sudeste goiano). As amostras foram coletadas no período após as chuvas no primeiro trimestre de 2019 (janeiro a março). É importante ressaltar que a ação da chuva tem influência na lixiviação do agrotóxico, portanto as coletas foram feitas numa profundidade de 0-30 cm sendo repetidas no sentido do declive do terreno. Na Figura 2 são apresentados os pontos de coletas nos dois banais 1 e 2, bem como suas respectivas coordenadas geográficas.



	Bananal 1		Bananal 2	
	Latitude	Longitude	Latitude	Longitude
Ponto de coleta 1	18°14'22.72"S	49° 4'22.69"O	18°16'8.99"S	49° 5'27.44"O
Ponto de coleta 2	18°14'23.31"S	49° 4'19.34"O	18°16'14.80"S	49° 5'26.73"O
Ponto de coleta 3	18°14'24.78"S	49° 4'19.63"O	18°16'10.85"S	49° 5'20.54"O
Ponto de coleta 4	18°14'24.66"S	49° 4'17.56"O	18°16'5.30"S	49° 5'16.94"O

Figura 2: Pontos de coleta das amostras de solo dos bananais para análise de carbaril.

Foram coletadas 4 amostras em pontos distintos em sentido de zigue-zague de cada bananal (FILIZOLA; GOMES e SOUZA, 2006). As amostras foram coletadas com o auxílio de trado manual e acondicionadas em embalagens plásticas escura. Cada embalagem foi identificada considerando o bananal e o ponto em que foi coletado.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Otimização da ESL-PBT na determinação de carbaril em solo

Seletividade do método e Identificação do carbaril

Tanto a seletividade do método quanto a identificação do carbaril na amostra de solo foram realizados por meio da comparação de cromatogramas. Na Figura 3 é apresentado 3 cromatogramas, onde (—) resulta de uma solução do padrão carbaril a 5 mg L^{-1}, (—) extração de uma amostra de solo fortificada a 5 mg L^{-1} com solução do

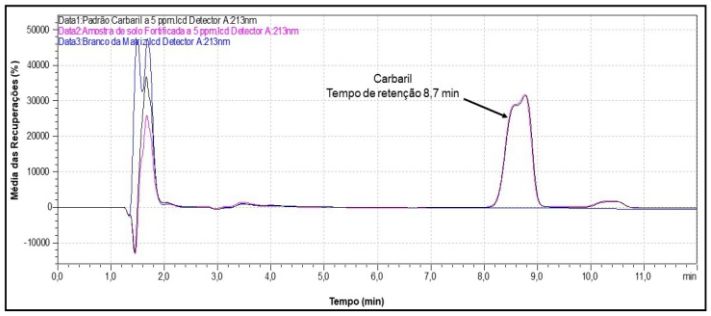


Figura 3: Cromatogramas obtidos por meio da ESL-PBT em solo fortificado e branco da matriz em comparativo com uma solução do padrão carbaril a 5 mg L^{-1}.

Como visto na Figura 3 o tempo de retenção do carbaril foi de 8,7 minutos. Na imagem observa-se também, que na linha correspondente a injeção da extração realizada no branco da amostra (—), não houve pico no tempo de retenção do carbaril demonstrando a seletividade do método aplicado. A ESL-PBT tem demonstrado seletividade para diferentes tipos de matrizes e vários princípios ativos. Nunes e colaboradores (2019) aplicando o método ESL-PBT, para análise de carbaril em amostras de abacaxi pérola, obtiveram ótimos resultado no que se refere a seletividade, para esta matriz o carbaril apresentou um tempo de retenção de 5,8 minutos e não foi verificado interferentes no tempo de retenção do carbaril. Cardoso e colaboradores (2017) aplicando o mesmo método de extração, em matrizes de banana, relatam excelente seletividade para o analito carbaril.

Quantificação do carbaril nas amostras e linearidade do detector

A quantificação do carbaril nas amostras de solo foi realizada por meio da padronização externa. Para isso, foi construída uma curva analítica com solução do padrão de carbaril nas concentrações de 1,0 mg L^{-1}, 3,0 mg L^{-1}, 5,0 mg L^{-1}, 8,0 mg L^{-1}, 10,0 mg L^{-1}. Para estabelecer as estas concentrações, levou-se em consideração a concentração da calda do produto comercial Sevin 850 WP que é autorizado para a cultura de banana. Segundo a bula do produto comercial, a concentração da calda deve ser aplicada em uma concentração de aproximadamente 1 g L^{-1} (AGROLINK, 2021). Levando-se em consideração que na aplicação dos agrotóxicos apenas uma parte do princípio ativo entra em contato com solo foi estabelecido as concentrações utilizadas na elaboração da curva analítica para quantificação do carbaril nas matrizes de solo (SILVA; FAY, 2004). A Figura 4 mostra a equação da reta resultante da curva analítica, bem como seu coeficiente de correlação (r) e coeficiente de determinação (R^2).

A curva analítica obtida, por meio das injeções de soluções do padrão de carbaril, apresentou

excelentes coeficientes de correlação e determinação. Como visto na Figura 4 os valores de R^2 e r foram superiores a 0,99. Desta forma, é possível constatar a linearidade nas respostas do detector e a correlação entre os dados observados conforme a recomendação da Agencia Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA), O Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia (INMETRO) e Guia SANTE (BRASIL, 2017; BRASIL, 2010; SANTE, 2017). Para a quantificação do carbaril nas amostras de solo, foi utilizada a equação da reta resultante da regressão linear que se encontra disposta na Figura 4.

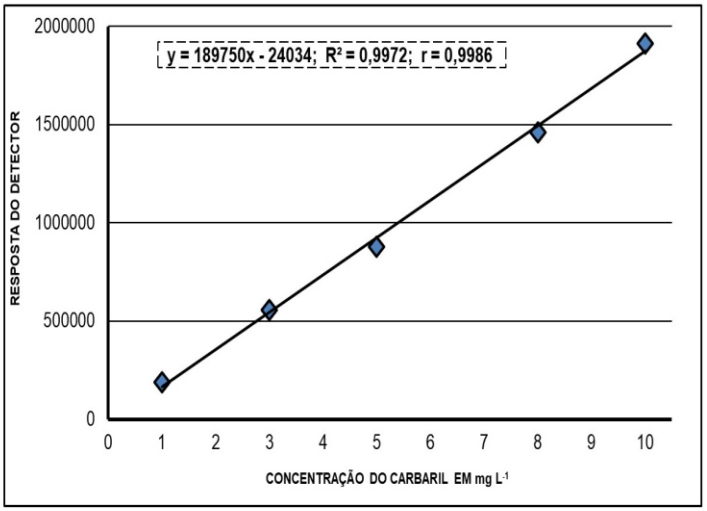


Figura 4: Curva analítica preparada com solução do padrão carbaril em diferentes concentrações.

Planejamento Fatorial 2^3.

Com o intuito de selecionar as melhores variáveis para a extração do carbaril nas amostras de solo foi utilizado um planejamento fatorial completo 2^3. No planejamento foram estudados três fatores e dois níveis (1) Tipo de solvente extrator, Acetonitrila ou Metanol, (2) Modo de agitação, Banho Ultrassônico (10 minutos) ou Vortex (1 minuto), e adição de (3) Força Iônica NaCl. Segundo a resolução 166/2017 da ANVISA, A orientação técnica sobre validação de método DOC-CGCRE-008 do INMETRO e guia SANTE 11813/2017, métodos analíticos devem apresentar porcentagens de recuperação entre 70% a 120% para serem considerados aceitáveis (BRASIL, 2017; BRASIL, 2010; SANTE, 2017). A Figura 5 mostras as 8 médias resultante das 16 extrações realizadas seguindo o planejamento fatorial.

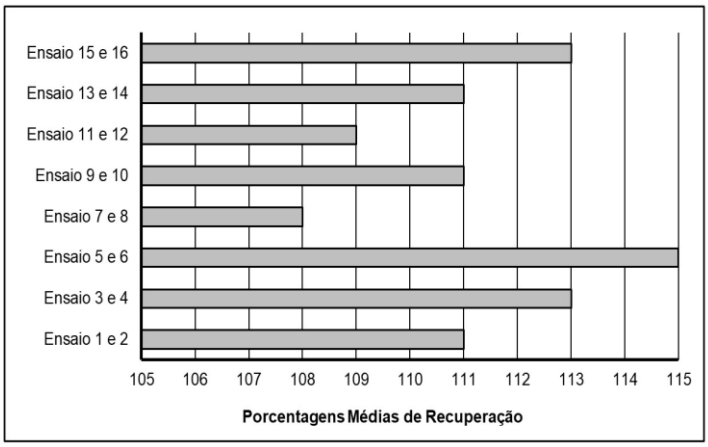


Figura 5: Porcentagens médias de recuperação obtidas por meio da ESL-PBT seguindo o planejamento fatorial 2^3.

Como visto na Figura 5 em todos os ensaios foram obtidas ótimas porcentagens de recuperação, ficando entre a faixa estabelecida pela ANVISA, INMETRO e guia SANTE. Vários estudos que aplicaram a ESL-PBT na determinação de agrotóxicos em diferentes tipos de matrizes sólidas obtiveram resultados semelhantes ao encontrado nesta pesquisa. Rodrigues et al. (2018) conseguiu médias de recuperação acima de 73% na extração de carbofurano em amostras de abobrinha. Costa et al. (2015) obteve porcentagens de recuperação entre 72% e 103%. Em amostras de solo Assis et al. (2011) obtiveram médias de recuperação superiores a 90%, Goulart (2017) obteve porcentagens de recuperação entre 84% e 94%. Como visto, a ESL-PBT é uma técnica que vem ganhando destaque e credibilidade como método alternativo na determinação e quantificação de agrotóxicos.

A Tabela 2 apresenta a análise estatística calculada com as porcentagens de recuperação dos 16 ensaios realizados. 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 e 95% de confiança. Onde os Valores de $p < 0,05$ indicam fatores significativos, já os valores de $p > 0,05$ indicam fatores não significativos (TEÓFILO e FERREIRA, 2006).

Tabela 2
Recuperação média, efeito dos fatores e interação referente a extração do carbaril em amostra de solo seguindo planejamento fatorial 2^3.

Fatores	Efeitos	Erros	p-Valor
(1) Tipo de Solvente	-1,25	± 3,25	0,76
(2) Modo de Agitação	0,75	± 3,25	0,85
(3) Força Iônica	-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	± -	-

Fonte: Os autores (2021)

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%. O solvente extrator Acetonitrila tem mostrado eficiência na extração de diversos tipos de agrotóxicos em diferentes tipos de matrizes. Heleno et al. (2014) utilizando Acetonitrila na extração de Difenoconazol em morangos conseguiram porcentagens de recuperação acima de 98%. Goulart (2017) na extração de carbofurano em solo ao variar o solvente extrator Acetonitrila para Metanol percebeu uma diminuição significativa de mais de 11% na recuperação do analito na matriz.

A adição de força iônica ao sistema (Fator 3) causou uma redução de -0,75% nas porcentagens de recuperação do analito. Segundo Hercegová et al. (2007) a adição de força iônica ao processo de extração tem como propósito facilitar a transferência do analito que está presente na matriz para a fase orgânica, por meio da solvatação dos ións pelas moléculas de água. Entretanto, os resultados obtidos nos ensaios contrariam o pressuposto inicial. Outras pesquisas com este mesmo segmento tiveram resultados semelhantes. Alves (2010) por exemplo, não obteve diferença significativa ao adicionar força iônica na extração de aldicarbe e carbofurano em matrizes de café. Já Vieira (2005) ao acrescentar força iônica na extração de vários piretroídes em água e solo, observou uma diminuição de 2,4% na recuperação dos agrotóxicos nas matrizes estudadas.

Verifica-se na Tabela 2, que a alteração do modo de agitação, do Vortex para o Banho Ultrassônico (Fator 2), proporcionou um aumento de +0,75% nas porcentagens de recuperação do princípio ativo, porém estatisticamente esse valor não é significativo, ou seja, não interfere na recuperação do carbaril na matriz estudada. Desta forma, por apresentar algumas vantagens, como por exemplo, agitação de várias amostras ao mesmo tempo, foi definido o banho ultrassônico como modo de agitação. Sendo assim, o ensaio 1 (solvente extrator Acetonitrila, modo de agitação Banho Ultrassônico e ausência de força iônica) foi selecionado para analisar as amostras provenientes dos dois bananais.

Limite de detecção e limite de quantificação

Para a determinação dos limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) amostras de solo isentas de agrotóxicos foram fortificadas com solução do padrão carbaril em várias concentrações. Após a fortificação, as amostras dopadas foram submetidas ao método ESL-PBT e os extratos foram injetados no cromatógrafo a liquido de alta eficiência. A menor concentração de carbaril detectada foi 0,06 mg Kg^{-1}. Já a menor concentração de carbaril, passível de quantificação foi de 0,15 mg Kg^{-1}.

Não foram encontrados documentos, a nível federal, que estabelecem o limite máximo de resíduos de carbaril no solo, no entanto a Companhia Ambiental do Estado de São Paulo – CETESB, por meio do documento CETESB 6530 – Lista holandesa de valores de qualidade do solo e da água subterrânea aponta como valor de alerta concentrações de 2,5 mg Kg^{-1}, desta forma LD e LQ estabelecidos estão abaixo do valor estabelecido pela companhia ambiental validando LD e LQ (CETESB, 1999).

rO método ESL-PBT tem apresentado baixos limites de detecção e quantificação na extração de vários agrotóxicos em diferentes matrizes. Na extração de carbaril em matrizes de abacaxi (NUNES et al., 2019) e extração de carbofurano em amostras de abobrinha (RODRIGUES et al., 2018). Nesses dois estudos, os autores obtiveram limite de detecção de 0,04 mg kg^{-1} e limite de quantificação de 0,13 mg kg^{-1}.

Análise do carbaril em amostras provenientes do cultivo de banana.

As amostras de solo coletadas nos bananais foram preparadas e submetidas em duplicata a técnica ESL-PBT otimizada. As amostras foram analisadas por comparação de cromatogramas considerando o tempo de retenção do carbaril. A Figura 6 apresenta todas as análises realizadas nas amostras dos dois banais sendo (A) as amostras do banal 1 e (B) amostras do banal 2. Os cromatogramas resultantes da ESL-PBT nas amostras de solo dos bananais foram comparados um cromatograma resultante da injeção de uma solução do padrão carbaril a 5 mg L^{-1}.

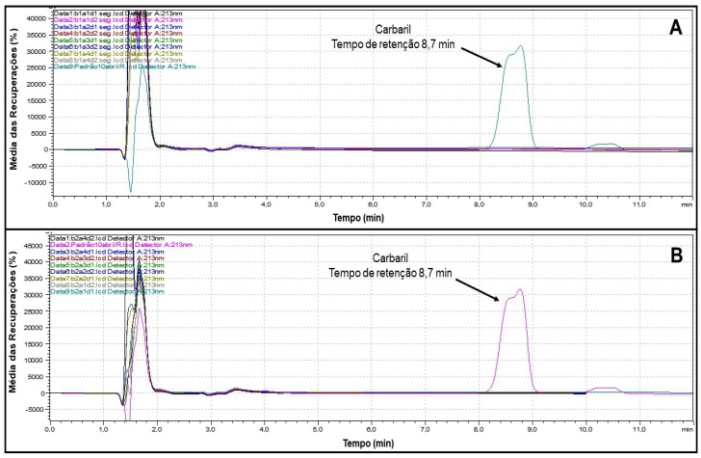


Figura 6: Análise realizada nas amostras do bananal em comparativo com padrão carbaril concentração 5 mg L^{-1}.

Como visto na Figura 6, o tempo de retenção do carbaril foi de 8,7 minutos. Observa-se também que não existe pico nas linhas correspondentes as extrações realizadas nas amostras dos dois bananais. Assim sendo, observa-se que, nas condições analíticas utilizadas e dentro do limite de detecção do método, que é de 0,06 mg Kg^{-1}, as amostras coletadas nos dois bananais não estavam contaminadas com carbaril ou a concentração do princípio ativo nas amostras estava abaixo do limite de detecção do método.

CONCLUSÕES

O método de extração sólido-líquido com partição a baixa temperatura demonstrou-se excelente na extração do carbaril em amostras de solo. Como visto na otimização da metodologia, em todos os ensaios foram obtidas porcentagens médias entre 108% e 115% ficando dentro da faixa estabelecida pelos órgãos competentes. Além disso, o método demonstrou muita praticidade uma vez que foram necessárias poucas etapas para extrair o analito carbaril da matriz solo. Foram necessários poucos volumes de solvente extrator e poucas quantidades de amostras. Desta forma, o método aqui proposto se torna uma excelente alternativa para a analisar a contaminação de solos.

As amostras coletadas nos dois bananais não apresentaram indícios de contaminação por carbaril, haja visto que não foram identificados picos no tempo de retenção do princípio ativo. Desta forma, provavelmente o solo analisado não estava contaminado ou a concentração do princípio ativo estava abaixo do limite de detecção do método, 0,06 mg Kg^{-1}, não sendo capaz de ser detectado pelo cromatógrafo. Mesmo as amostras analisadas não apontando contaminação do solo por carbaril, outros estudos, em outras culturas e até mesmo em outros bananais se tornam indispensáveis devido à grande utilização de carbaril e também em razão da sua alta toxicidade ao ambiente e ser humano.

AGRADECIMENTOS

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

REFERÊNCIAS

AGROLINK. Bula Sevin 850 WP. 2021. Disponível em: https://www.agrolink.com.br/agrolinkfito/produto/sevin-850-wp_7626.html. Acesso em: 06 nov. 2021.

ALVES, R. D. Otimização e validação de metodologia para determinação de aldicarbe e carbofurano em matrizes de café bebida. 2010.133 f. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG, 2010.

ASSIS, E. C.; SILVA, A. A.; BARBOSA, L. C.; QUEIROZ, M. E. L. R.; D'ANTONINO, L.; GONÇALVES, V. A. Optimization and validation of the solid-liquid extraction technique for determination of picloram in soils by high Performance liquid chromatography. Planta Daninha, v. 29, n. 3, p. 683-696, 2011.

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.

BRASIL. AGEITEC. Agência Emprapa de Informação e Tecnologia. Latossolos vermelhos. Disponível em: http://www.agencia.cnptia.embrapa.br/gestor/solos_tropicais/arvore/CONT000fzyjaywi02wx5ok0q43a0r9rz3uhk.html. Acesso em: 12 janeiro. 2021.

BRASIL. ANVISA. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Monografia do Carbaril. Brasília, 2013. Disponível em:http://portal.anvisa.gov.br/wps/portal/anvisa/home. Acesso em: 01 fevereiro 2021.

BRASIL. ANVISA. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução da diretoria colegiada - RDC nº 166, de 24 de julho de 2017. Disponível em: http://www.agencia.cnptia.embrapa.br/gestor/solos_tropicais/arvore/CONT000fzyjaywi02wx5ok0q43a0r9rz3uhk.html. Acesso em: 12 janeiro. 2021.

BRASIL. ANVISA. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Monografia do Carbaril. Brasília, 2013. Disponível em: http://portal.anvisa.gov.br/wps/portal/anvisa/home. Acesso em: 01 fevereiro 2021.

BRASIL. EMBRAPA. Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. Sistema brasileiro de classificação do solo. Brasília, DF: EMBRAPA, 2007.

BRASIL. IBAMA. Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis. Relatórios de comercialização de agrotóxicos. Disponível em: https://www.ibama.gov.br/agrotoxicos/relatorios-de-comercializacao-de-agrotoxicos. Acesso em: 13 fevereiro 2021.

BRASIL. INMETRO. Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia. Orientação sobre a validação de métodos analíticos. Revisão 03, 2010. Disponível em: http://www.inmetro.gov.br/Sidoq/Arquivos/CGCRE/DOQ/DOQ-CGCRE-8_03.pdf. Acesso em: 09 jan. 2021.

CARDOSO, A. T.; RODRIGUES, R. P.; GOULART, S. M.; SANTOS, J. P. V.; GOULART, A. C.; OLIVEIRA, M. A. C. Seletividade da extração sólido-líquido com partição à baixa temperatura na análise de carbaril em banana. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE QUÍMICA, 57, 2017, Gramado. Anais [...]. Gramado: Associação Brasileira de Química, 2017. Disponível em: http://www.abq.org.br/cbq/2017/trabalhos/4/11829-14120.html. Acesso em: 09 de nov. 2021. Acesso em: 09 de nov. 2021.

COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO (CETESB). 6530 Lista Holandesa de Valores de qualidade do solo e da água subterrânea – Valores STI. Projeto CETESB – GTZ. 1999. Disponível em: https://www.casaverdeambiental.com.br/imagens/pdf/legislacao-05.pdf . Acesso em: 08 nov. 2021.

COSTA, A. I. G.; QUEIROZ, M. E. L. R.; NEVES, A. A.; SOUSA, F. A.; ZAMBOLIM, L. Determination of pesticides in lettuce using solid–liquid extraction with low temperature partitioning. Food Chemistry, v. 181, p. 64-71, 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.

GABERLLINI, G. S.; ULIANNA, C. V. Toxidez, degradação no meio ambiente e métodos eletroanalíticos de detecção do pesticida carbaril. Revista de Ecotoxicologia e Meio Ambiente, Curitiba, v. 17, n. 0, p.29-36, dez. 2007.

GOULART, A. C. Otimização e aplicação da extração sólido líquido com partição a baixa temperatura para determinação de carbofurano em solo. 2017. 99 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Meio Ambiente e Qualidade Ambiental, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2017.

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.

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, 2014.

HERCEGOVÁ, A.; DOMOTOROVÁ, M.; MATISOVÁ, E. Sample preparation methods in the analysis of pesticide resudues in baby food with subsequent chromatographic

determination. Joounal of Cromatography A, v. 1153, p. 54-73, 2007.

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.

MOSELEY, W. G; COLLEGE, M; PAUL, S. Food Security and 'Green Revolution.

2nd ed. Amsterdam: International encyclopedia of the social & behavioral sciences. Elsevier, 2015.

NUNES, R. C. N. et al. Avaliação da ESL-PBT na determinação de carbaril em amostras de abacaxi pérola (Ananás comosus) comercializadas no município de Itumbiara. Tecno-Lógica, v. 23, n. 2, p. 100-107, 2019.

RIBEIRO, Fabiana Alves de Lima et al. Planilha de validação: uma nova ferramenta para estimar figuras de mérito na validação de métodos analíticos univariados. Química Nova, v. 31, n. 1, p. 164-171, 2008.

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.

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.

SILVA, C. M. M.S; FAY, E. F. Agrotóxicos e ambiente. Brasília, DF: Embrapa Informação. Tecnológica, 2004. 400 p.

SIRVINSKAS, Luís Paulo. Manual de direito ambiental. São Paulo: Saraiva, 2013.

SPARKS, T. C. Insecticide discovery: an evaluation and analysis. Edição 1, volume 107. San Diego: Pesticide Biochemistry and Physiology. 2013.

TEÓFILO, R. F.; FERREIRA, M. M. C. Quimiometria II: Planilhas Eletrônicas para cálculos de planejamentos experimentais, um tutorial. Química Nova, Vol. 29, n. 2, 338-350, 2006.

VIEIRA, H. P. Otimização e validação da extração simultânea de piretróides em água e solo e análise por cromatografia gasosa. 2005. 65 f. Dissertação (Mestrado em Agroquímica) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG, 2005