

AValiação DO EMPREGO DO MÉTODo ELL-PBT PARA DETERMINAÇÃO DE CARBOFURANO EM CALDO DE CANA

Rogério P. Rodrigues¹(PQ), Yuri A. Oliveira²(FM), Roberta C. N. Nunes³(EG), Simone M. Goulart³(PQ), Adilson C. Goulart³(PQ), João Paulo V. Santos³(PQ)

¹Bp Bioenergia Itumbiara S. A

²Colégio Estadual Pastor José Antero

³Instituto Federal de Goiás, Campus Itumbiara.

Área do Conhecimento: Ciências Exatas e da Terra

O Carbofurano pertence à classe química carbamatos e possui classe toxicológica I, sendo extremamente tóxico aos seres vivos e muito perigoso ao meio ambiente. Este agrotóxico é utilizado principalmente em culturas de café, batata e cana-de-açúcar. O uso indiscriminado destes compostos promove a contaminação do meio ambiente, trazendo impactos severos à fauna, flora e aos recursos hídricos. É importante o monitoramento desses resíduos de agrotóxicos nos alimentos para a manutenção da qualidade e segurança alimentar. No Brasil este monitoramento é realizado pelo Programa de Análise de Resíduos de Agrotóxicos coordenado pela Agência Nacional de Vigilância Sanitária. O caldo de cana também conhecido como garapa, é uma bebida da moagem da cana-de-açúcar, típica do Brasil e encontrada, geralmente, em barracas de feiras livres, mercados populares e vendedores ambulantes que possuem moendas de extração. Neste trabalho buscou-se aplicar o método Extração Líquido-Líquido com partição à baixa temperatura (ELL-PBT) na determinação de carbofurano em caldo de cana. Este método é simples e eficaz, consumindo pequenas quantidades de solventes e apresenta vantagens em relação às demais técnicas de extração, como praticidade e baixo consumo de amostra e solvente orgânico. A porcentagem de extração do carbofurano através da ELL-PBT foi de 102,19% com coeficientes de variação inferiores à 2,0%, valores considerados ótimos para métodos de extração de agrotóxicos. O método ELL-PBT pode ser aplicado em matrizes de caldo de cana em função da extração, além disso, o método é simples e com elevada eficiência.

Palavras-chave: Análise de Agrotóxicos, Caldo de Cana; Carbofurano; ELL-PBT

Introdução

O setor sucroalcooleiro da região de Itumbiara-GO, vem crescendo de forma acelerada. O município localiza-se no interior do estado de Goiás, na divisa com o estado de Minas Gerais. A região apresenta grandes usinas sucroalcooleiras que produzem açúcar e álcool, além de empresas que fabricam óleos, lácteos, processamento de cereais e diversas outras áreas que possibilitam a utilização de agrotóxicos.

Outro produto que se destaca na comercialização da região, é o de caldo de cana, conhecido popularmente como Garapa. É um líquido extraído da moagem da cana-de-açúcar, sendo uma bebida típica do Brasil e encontrada, geralmente, em barracas de feiras livres, mercados populares e vendedores ambulantes que possuem moendas de extração (Prado et al., 2010).

Para garantir a qualidade produtiva, os produtores de cana-de-açúcar necessitam investir na utilização de agrotóxicos para controlar e eliminar pragas, ervas daninhas e fungos que podem acarretar na perda em suas lavouras. Uma das classes de agrotóxicos muito utilizados para o controle, são os carbamatos, devido sua eficiência e baixo custo. O carbofurano é um agrotóxico autorizado para culturas de cana-de-açúcar com o modo de aplicação diretamente ao solo (BRASIL, 2015).

Em se tratando de segurança alimentar, faz-se necessário o constante monitoramento destes compostos em alimentos. No Brasil o monitoramento é realizado pela Agência Nacional de

Vigilância Sanitária (ANVISA) por meio do Programa de Análise de Resíduos de Agrotóxicos em Alimentos (PARA). Várias técnicas estão disponíveis para a determinação de resíduos de agrotóxicos em alimentos, entretanto, a maioria dos métodos gera resíduos químicos e impactos ambientais. As técnicas para análise de agrotóxicos em alimentos evoluíram significativamente em termos de simplificação e melhoria de extração. A Técnica utilizada pela ANVISA é o método multirresíduo QuEChERS (Lozowicka et al., 2016). Outra técnica que vem sendo estudada e utilizada para análises de agrotóxicos em alimentos é o método de Extração Líquido-Líquido e Sólido-Líquido com Partição à Baixa Temperatura (ELL-PBT e ESL-PBT) é um método simples e eficiente e mostrou-se eficaz na extração de agrotóxicos em bebidas como água (Silvério et al., 2012), café bebida (Alves, 2010), e alimentos sólidos como a cana-de-açúcar (Silva et al., 2017).

No entanto, não há na literatura trabalhos realizados com o uso da ELL-PBT para extração de agrotóxicos em caldo de cana. O método é prático, número de etapas é menor se comparado à outras técnicas, a frequência analítica é significativa e principalmente com baixo consumo de solventes orgânicos e de amostra. Sendo assim, o delimitado projeto objetivou-se em avaliar o emprego do método ELL-PBT para determinação de carbofurano em caldo de cana.

Material e Métodos

Para o estudo foram utilizadas matrizes de caldo de cana adquiridas no comércio de Itumbiara-GO. Após a aquisição das matrizes, estas foram preparadas para análises no Laboratório de Análise de Química Instrumental do IFG – Campus Itumbiara. Posteriormente, a matriz foi homogeneizada e dividida em duas porções. Uma delas destinada à extração e verificação da presença de carbofurano para então ser considerada “branco da matriz” e a outra fração para fortificação com princípio ativo carbofurano para posterior verificação da porcentagem de recuperação.

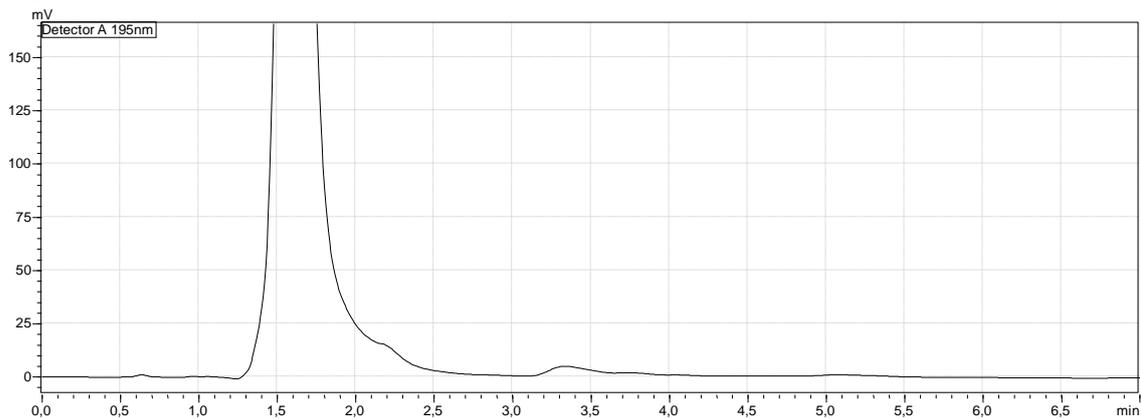
Para o processo de fortificação adicionou-se 2,00 mL de caldo de cana em frasco de vidro transparente com tampa e septo de Teflon® com capacidade de 22 mL. Em seguida a amostra foi fortificada com 40,0 µL de solução padrão de carbofurano a 5,0 mg L⁻¹. Posteriormente, inseriu 4,0 mL de Acetonitrila (ACN), como solvente extrator. A mistura foi submetida a uma agitação durante 60s em vórtex e deixado em freezer à temperatura de -20 °C por cerca de 3 horas para o congelamento da fase aquosa. Posteriormente foi coletado 1,0 mL do sobrenadante e transferido para vial de injeção e realizada a análise cromatográfica.

A porcentagem de recuperação do carbofurano após fortificação do caldo de cana a 5,0 mg L⁻¹ foi calculada pela curva analítica construída em acetonitrila. A faixa de concentração da curva foi de 0,1 mg L⁻¹ a 10 mg L⁻¹. A análise dos extratos foi realizada por CLAE-UV em um cromatógrafo modelo LC-20AT, Shimadzu, acoplado a um detector ultravioleta (λ : 195 nm) faixa espectral de máxima absorção de carbofurano, com temperatura de 35 °C da coluna Kinetex 5µm EVO C 18 – 150 X 4,6 mm. A fase móvel utilizada foi acetonitrila:água purificada na proporção 35:65 v:v; vazão da fase móvel: 0,8 mL min⁻¹; volume de injeção 20µL e pressão da bomba: 67 Kgf.

Resultados e Discussão

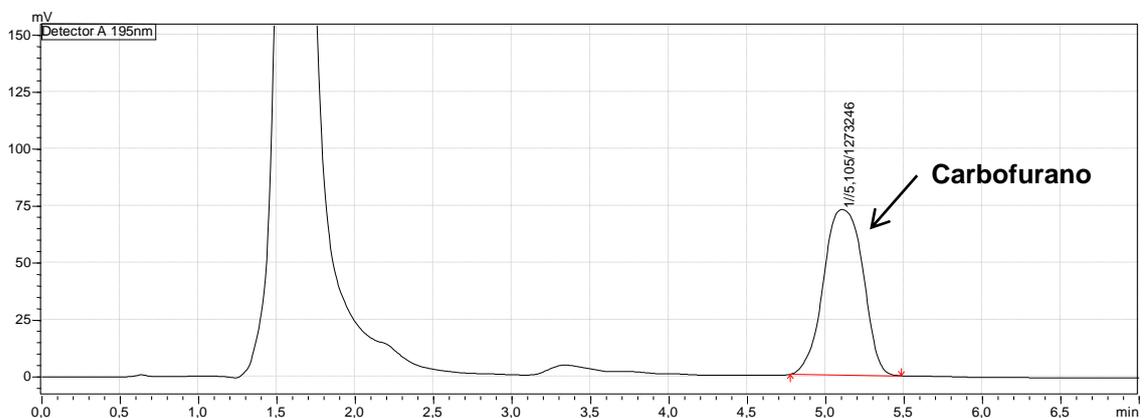
Para a certificação da isenção de resíduos de carbofurano na amostra de caldo de cana, realizou-se a análise por CLAE-UV. Nota-se na Figura 1 que não há pico no tempo de retenção do carbofurano da amostra analisada, quando comparada com a figura 2, a qual refere-se à injeção de padrão de carbofurano.

Figura 1. Amostra de caldo de cana isenta de Carbofurano



Fonte: Autores

Figura 2. Injeção do Padrão de Carbofurano (Tr=5,105 min)



Fonte: Autores

A equação da reta obtida na curva analítica foi $y=251313x-3262,7$ e coeficiente de correlação de 0,99 indicando a linearidade das respostas do detector na faixa de concentração estudada.

Avaliou-se o efeito da aplicação do método ELL-PBT em caldo de cana na porcentagem de recuperação do carbofurano. As porcentagens de recuperação (%R) obtidas e os Coeficientes de Variação (CV) estão apresentados na Tabela 1. Foi alcançada uma porcentagem média de recuperação aceitável ficando dentro da faixa de 70 a 120% conforme sugerido pelo “European Commission” no guia SANTE/11945/2015. O coeficiente de variação de 1,90% obtido é bem menor que o aceitável para amostras complexas que podem ser até 20% (Ribani et al., 2004).

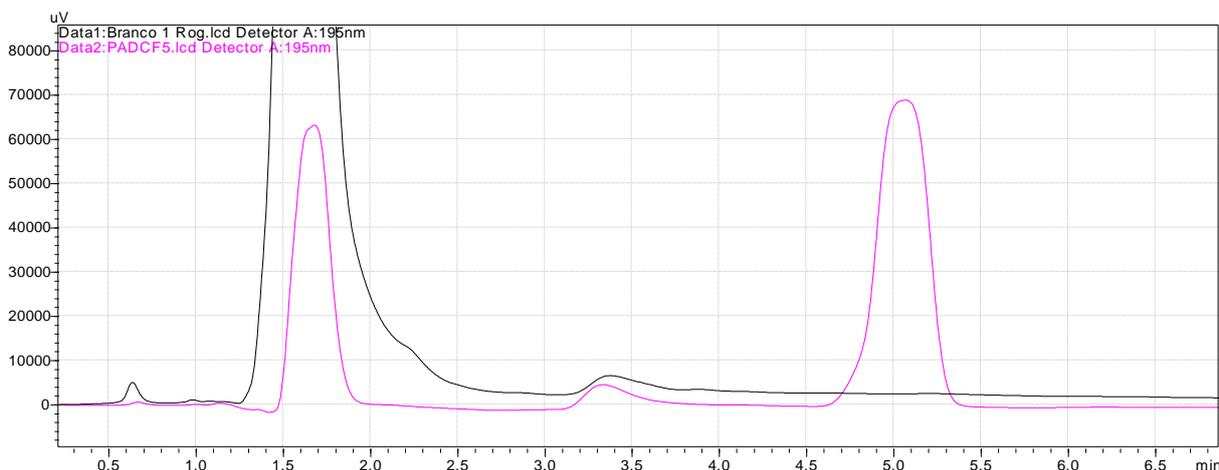
Tabela 1. Porcentagens de Recuperação (%R) e CV(%), obtidos da aplicação do método ELL-PBT

Replicatas	%R	Média (%)	CV (%)
1	101,58%	102,19%	1,90%
2	102,32%		
3	102,68%		

Fonte: Autores

Na Figura 3 é apresentado a comparação do cromatograma de um extrato obtido a partir de uma amostra de caldo-de-cana (isenta de agrotóxicos) e fortificada com solução padrão de carbofurano à 5,0 mg L⁻¹. Verificou-se que o método foi seletivo, pois o cromatograma do extrato obtido após a ELL-PBT da mesma amostra sem fortificação (branco) não apresentou interferente no mesmo tempo de retenção.

Figura 3. Comparação dos dois cromatogramas do extrato de garapa, isenta de carbofurano (___) e fortificado com 5 mg L⁻¹ de carbofurano (___).



Fonte: Autores

Conclusões

- O método ELL-PBT aplicado em caldo de cana apresentou boa seletividade, porcentagem de recuperação entre 70% e 120%, e o coeficiente de variação menor que 2,0%.
- A principal vantagem da ELL-PBT seguida de análises por CLAE foi o baixo consumo de solvente e menor tempo para a extração dos agrotóxicos, possibilitando a utilização em análise rotineira dos compostos em amostras de caldo de cana.
- Novos projetos estão sendo realizados para otimização multivariada e validação do método ELL-PBT em matrizes de caldo de cana.

Agradecimentos

Ao Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Goiás – Campus Itumbiara, Ao Grupo PET Química: Educação, Ambiente e Sociedade do Curso de Licenciatura em Química, ao MEC/FNDE pela bolsa concedida, e ao Núcleo de Pesquisa e Estudos em Química de Goiás (NuPEQUI).

Referências Bibliográficas

ALVES, R. D. Otimização e validação de metodologia para determinação de aldicarbe e carbofurano em amostras de café bebida. 2010. 153 f. Dissertação (Mestrado em Agroquímica) - Universidade Federal de Viçosa, Minas Gerais, 2010.

BRASIL. Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA). Monografias de agrotóxicos. Disponível em: <<http://portal.anvisa.gov.br>>. Acesso em 25 de Agosto de 2017.

EUROPEAN COMMISSION. Directorate-General for Health and Food Safety. Guidance document on analytical quality control and method validation procedures for pesticides residues analysis in food and feed.

2015. (Safety SANTE/11945/2015). Disponível em
<https://ec.europa.eu/food/sites/food/files/plant/docs/pesticides_mrl_guidelines_wrkdoc_11945.pdf
>. Acesso em 23 Junho de 2017.

LOZOWICKA, B.; IIYASOVA, G.; ZACZNSKI, P.; JANKOWSKA, M.; RUTKOWSKA, E.; HRYNKO, I.; MOJSAK, P.; SZABUNKO, J. Multi-residue methods for the determination of over four hundred pesticides in solid and liquid high sucrose content matrices by tandem mass spectrometry coupled with gas and liquid chromatograph. **Talanta**, v. 151, p. 51-61, 2016.

PRADO, S. P. T.; BERGAMINI, A. M. M.; RIBEIRO, E. G. A.; CASTRO, M. C. S.; OLIVEIRA, M. A. Avaliação do perfil microbiológico e microscópico do caldo de cana in natura comercializado por ambulantes. **Rev. Inst. Adolpho Lutz**, v. 69, n. 1, p. 55-61, 2010.

RIBANI, M.; BOTTOCOLI, C. B. G.; COLLINS, C. H.; JARDIM, I. C. S. F.; MELO, L. F. C. Validação em Métodos Cromatográficos e Eletroforéticos. **Química Nova**, v. 27, n. 5, p. 771-780, 2004.

SILVA, M. S.; 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.

SILVÉRIO, F. O.; SILVA, J. G. S.; AGUIAR, M. C. S.; CACIQUE, A. P.; PINHO, G. P. Análise de Agrotóxicos em Água usando Extração Líquido-Líquido com Partição em Baixa Temperatura por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência. **Química Nova**, v. 35, n. 10, p. 2052-2056, 2012.