

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
INSTITUTO DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS – ICIAG
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUALIDADE AMBIENTAL**

ADILSON CORREIA GOULART

**OTIMIZAÇÃO E APLICAÇÃO DA EXTRAÇÃO SÓLIDO LÍQUIDO COM PARTIÇÃO A
BAIXA TEMPERATURA PARA DETERMINAÇÃO DE CARBOFURANO EM SOLO**

**UBERLÂNDIA
2017**

ADILSON CORREIA GOULART

OTIMIZAÇÃO E APLICAÇÃO DA EXTRAÇÃO SÓLIDO LÍQUIDO COM PARTIÇÃO A
BAIXA TEMPERATURA PARA DETERMINAÇÃO DE CARBOFURANO EM SOLO

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Uberlândia,
como parte das exigências do Programa de Pós-graduação em
Qualidade Ambiental – Mestrado, área de concentração em Meio
Ambiente e Qualidade Ambiental, para obtenção do título de
“Mestre”.

Orientador: Prof. Dr. Beno Wendling
Co-orientadora: Prof^a. Dr^a. Simone Machado Goulart

UBERLÂNDIA

2017

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Sistema de Bibliotecas da UFU, MG, Brasil.

G694o Goulart, Adilson Correia, 1985 -
2017 Otimização e aplicação da extração sólido líquido com partição a baixa temperatura para determinação de carbofurano em solo / Adilson Correia Goulart. - 2017.
99 f. : il.

Orientador: Beno Wendling.
Coorientadora: Simone Machado Goulart.
Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Uberlândia,
Programa de Pós-Graduação em Qualidade Ambiental.
Inclui bibliografia.

1. Qualidade ambiental - Teses. 2. Carbofurano - Aspectos ambientais - Teses. 3. Latossolos - Teses. I. Wendling, Beno. II. Goulart, Simone Machado. III. Universidade Federal de Uberlândia. Programa de Pós-Graduação em Qualidade Ambiental. IV. Título.

CDU: 502.75

ADILSON CORREIA GOULART

OTIMIZAÇÃO E APLICAÇÃO DA EXTRAÇÃO SÓLIDO LÍQUIDO COM PARTIÇÃO A
BAIXA TEMPERATURA PARA DETERMINAÇÃO DE CARBOFURANO EM SOLO

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Uberlândia, como parte das exigências do Programa de Pós-graduação em Qualidade Ambiental – Mestrado, área de concentração em Meio Ambiente e Qualidade Ambiental, para obtenção do título de “Mestre”.

Aprovado em 16 de fevereiro de 2017.

Prof. Dr. Anizio Marcio de Faria

UFU

Prof. Dr.^a Blyeny Hatalita Pereira Alves

IFG – *Campus Itumbiara*

Prof. Dr. Beno Wendling
INSTITUTO DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS-UFU
(orientador)

Dedico esta conquista a toda minha família. Em especial aos meus pais Valter Correia Goulart (infelizmente in memorian) e Elenir Ferreira Goulart que mesmo sem qualquer grau de estudo sempre me mostraram a importância do conhecimento na vida de uma pessoa.

AGRADECIMENTOS

Nestes dois anos em que me preparei para obtenção do título de mestre em meio ambiente e qualidade ambiental tive o prazer e o privilégio de contar com seres humanos excepcionais. De fato as palavras aqui deixadas serão capazes de demonstrar os meus sinceros agradecimentos a todos vocês, no entanto elas não serão capazes de mensurar o tamanho da minha gratidão pela ajuda, orientação, companheirismo e força que recebi para a realização de mais uma meta estabelecida em minha vida. A todos vocês professores, companheiros de classe, técnicos administrativos e de laboratórios da Universidade Federal de Uberlândia e Instituto Federal de Goiás o meu sincero obrigado!

Quero agradecer principalmente a Deus e especialmente: A Professora Simone Machado Goulart não somente pela excelente orientação, mas principalmente pela humildade, atenção e amizade. Com certeza sem os seus ensinamentos os tropeços teriam sido bem mais dolorosos; A minha amiga Maraína Souza Medeiros pelo companheirismo nos estudos preparatórios para o ingresso no mestrado, agradeço ainda pela união de forças para alcançar a aprovação nas disciplinas e reciprocidade na leitura e correção da escrita de nossas dissertações; Ao professor Giovani Aud Lourenço pela força nos estudos iniciais sobre planejamento fatorial que foi essencial para o tratamento dos dados analisados nesta pesquisa; Ao Instituto Federal de Goiás – *Campus Itumbiara* pela adequação de horários de trabalho; E por fim a Pró-Reitoria de Pesquisa e Pós-Graduação do Instituto Federal de Goiás pela concessão da bolsa de estudos disponibilizada.

SUMÁRIO

RESUMO GERAL.....	i
GENERAL ABSTRACT	ii
CAPÍTULO 1.....	1
1. INTRODUÇÃO GERAL.....	1
2. REFERENCIAL TEÓRICO.....	4
2.1. Agrotóxicos: Definição e Breve Histórico.....	4
2.2. Consumo de Agrotóxicos no Brasil	5
2.3. Classificação dos Agrotóxicos	7
2.4. Carbamatos.....	7
2.5. Latossolos Vermelhos	8
2.3. Métodos analíticos para análise de agrotóxicos.....	9
3. REFERÊNCIAS.....	11
CAPÍTULO 2: Contaminação ambiental por carbofurano: Análise das propriedades físico-químicas e potencial de contaminação dos recursos hídricos	15
RESUMO.....	15
ABSTRACT.....	16
1. INTRODUÇÃO.....	17
2. MATERIAIS E MÉTODOS	20
2.1 Águas subterrâneas – Índice de GUS.....	20
2.2 Águas Subterrâneas – Método de Screening proposto pela EPA.....	21
2.3 Águas superficiais – Método de GOSS.....	21
3. RESULTADOS E DISCUSSÕES	23
3.1 Propriedades físico-químicas do carbofurano.....	23
3.2 Análise das propriedades físico-químicas do carbofurano.....	24
3.3 Avaliação do potencial de contaminação do carbofurano em águas subterrâneas.....	26
3.4 Avaliação do potencial de contaminação do carbofurano em águas superficiais.....	28
3.5 Toxicidade do carbofurano à vida aquática.....	29
4. CONCLUSÃO.....	30
5. REFERÊNCIAS.....	31

CAPÍTULO 3: Otimização da Técnica de Extração Sólido-Líquido com partição a Baixa Temperatura para determinação de Carbofurano em Matrizes de Latossolo vermelho.	36
RESUMO	36
ABSTRACT	37
1. INTRODUÇÃO.....	38
2. REFERENCIAL TEÓRICO.....	40
2.1 Extração sólido-líquido com partição a baixa temperatura ESL-PBT.....	40
2.2 Planejamento Fatorial.....	40
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	42
3.1 Equipamentos e condições cromatográficas.....	42
3.2 Reagentes.....	42
3.3 Preparo da solução estoque do padrão carbofurano.....	42
3.4 Coleta e tratamento da amostra de latossolo vermelho.....	42
3.5 Preparo das amostras de latossolo vermelho fortificadas.....	43
3.6 Análise qualitativa e quantitativa do carbofurano.....	43
3.7 Otimização do método de ESL-PBT.....	43
3.7.1 Planejamento fatorial completo 2^2	44
3.7.2 Planejamento fatorial completo 2^3	45
3.7.3 Avaliação do tempo de partição na eficiência da ESL-PBT	46
3.7.4 Limite de detecção e limite de quantificação do método otimizado.....	46
3.7.5 Tratamento estatístico dos dados.....	46
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	48
4.1 Análise cromatográfica.....	48
4.2 Atributos físico-químicos e texturais da amostra de latossolo vermelho.....	49
4.3 Otimização da técnica de ESL-PBT.....	50
4.3.1 Avaliação da eficiência de diferentes solventes orgânicos	50
4.3.2 Planejamento fatorial 2^2	52
4.3.3 Planejamento fatorial 2^3	55
4.3.4 Avaliação do tempo de partição na eficiência da ESL-PBT	59
4.3.5 Método de ESL-PBT otimizado.....	60
4.3.5.1 Linearidade das respostas do detector e do método otimizado.....	60
4.3.5.2 Limite de detecção e limite de quantificação do método otimizado.....	62

4.4 Vantagens do Método Otimizado	64
5. CONCLUSÃO	65
6. REFERÊNCIAS.....	66
CAPÍTULO 4: Aplicação do método de ESL-PBT otimizado, para determinação de carbofurano em amostras reais de latossolo vermelho provenientes do cultivo de cana de açúcar	69
RESUMO.....	69
ABSTRACT.....	70
1. INTRODUÇÃO	71
2. MATERIAIS E MÉTODOS	74
2.1 Coleta e preparo das matrizes de latossolo vermelho	74
2.2 Análise das amostras de latossolo vermelho.....	75
3. RESULTADOS E DISCUSSÕES	77
3.1 Análise de carbofurano nas amostras de latossolo vermelho	77
3.2 Avaliação da eficiência da ESL-PBT nas amostras reais fortificadas	78
4. CONCLUSÃO	79
5. REFERÊNCIAS.....	80
TRABALHOS FUTUROS	82
REFERÊNCIAS.....	83
APÊNDICE	84
Figura 1A: Consulta ao sistema eletrônico de serviço de informações EMBRAPA	84
Figura 2A: Análise do latossolo vermelho realizado pelo laboratório Terra LTDA.	85

LISTA DE FIGURAS

CAPÍTULO 1

FIGURA 1: Consumo nacional e regional de agrotóxicos no Brasil de 2010 a 2014. 6

CAPÍTULO 2

FIGURA 2: Estrutura química do carbofurano. 23

CAPÍTULO 3

FIGURA 3: Cromatograma de (A) solução padrão de carbofurano a $5,0 \text{ mg L}^{-1}$ em acetonitrila; (B) ESL-PBT em amostra de latossolo vermelho fortificada a $5,0 \text{ mg L}^{-1}$ 48

FIGURA 4: Cromatograma obtido no branco da matriz (—) em comparativo com uma solução padrão de carbofurano em acetonitrila a 5 mg L^{-1} (—) $t_r = 5,3$ 49

FIGURA 5: Extração do carbofurano com solvente diclorometano..... 51

FIGURA 6: Extração do carbofurano com solvente acetato de etila 51

FIGURA 7: Cromatogramas obtidos pela ESL-PBT do carbofurano em matrizes de latossolo vermelho empregando os solventes orgânicos (A) acetonitrila; (B) metanol 52

FIGURA 8: Porcentagens de recuperação da extração do carbofurano em matrizes de latossolo vermelho, aplicando o planejamento fatorial 2^2 53

FIGURA 9: Diagrama para interpretação da interação dos efeitos na ESL-PBT de carbofurano em latossolo vermelho, obtidos nos ensaios do planejamento fatorial 2^2 54

FIGURA 10: Diagrama de Pareto dos efeitos dos fatores tempo de agitação, adição de NaCl e proporção $\text{H}_2\text{O:ACN}$ sobre a extração do carbofurano em latossolo vermelho 57

FIGURA 11: Porcentagens de recuperação do carbofurano em matrizes de latossolo vermelho, empregando a técnica ESL-PBT, em diferentes tempos de partição. Médias de recuperação seguidas de letras iguais não diferem entre si pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade..... 59

FIGURA 12: Curva analítica dos extratos obtidos através de soluções preparadas com acetonitrila em diferentes concentrações de padrão carbofurano 61

FIGURA 13: Curva analítica dos extratos obtidos através da fortificação do branco da matriz com diferentes concentrações do padrão carbofurano 61

FIGURA 14: Curva analítica obtida através da fortificação do branco da matriz em diferentes concentrações, para estimativa dos coeficientes linear (s) e angular (S) utilizados na estimativa do LD e LQ 63

CAPÍTULO 4

FIGURA 15: Local de coleta das amostras reais de latossolo vermelho para verificação de contaminação por carbofurano 75

FIGURA 16: Cromatogramas obtidos pela ESL-PBT em amostras reais de latossolo vermelho provenientes do cultivo de cana de açúcar, onde a figura (A) corresponde às análises ocorridas no mês de maio e (B) representa as avaliações feitas em novembro 77

FIGURA 17: (A) Cromatograma obtido pela ESL-PBT em amostra real fortificada a $0,2 \text{ mg L}^{-1}$; (B) Comparativo entre a ESL-PBT na matriz (—) e amostras reais (—) ambas fortificadas 5 mg L^{-1} 78

LISTA DE TABELAS

CAPÍTULO 2

TABELA 1: Parâmetros utilizados pelo método de GOSS para avaliação do potencial de contaminação de águas superficiais 22

TABELA 2: Propriedades físicas e químicas do agrotóxico carbofurano 23

TABELA 3: Classificação da volatilidade dos agrotóxicos 24

TABELA 4: Avaliação do potencial de contaminação do carbofurano em água subterrânea segundo critério EPA 27

CAPÍTULO 3

TABELA 5: Planejamento fatorial 2^2 para extração de carbofurano em amostras fortificadas de latossolo vermelho 44

TABELA 6: Planejamento fatorial 2^3 para extração de carbofurano em amostras fortificadas de latossolo vermelho 45

TABELA 7: Atributos químicos e texturais da amostra de latossolo vermelho utilizada na otimização da técnica de ESL-PBT para determinação de carbofurano 49

TABELA 8: Recuperação média, efeitos de cada fator, interação entre os fatores (\pm estimativa do erro experimental) obtido nos ensaios do planejamento fatorial 2^2 54

TABELA 9: Porcentagens de recuperação média e seus respectivos desvios padrão obtidos na extração do carbofurano empregando o planejamento fatorial 2^3 56

TABELA 10: Recuperação média global, efeitos de cada fator, interação entre os fatores (\pm estimativa do erro experimental) referente a extração do carbofurano em matrizes de latossolo vermelho, obtidos nos ensaios do planejamento fatorial 2^3 56

RESUMO GERAL

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 em Meio Ambiente e Qualidade Ambiental) – Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2017¹.

Desde a inserção dos agrotóxicos na agricultura estas substâncias têm proporcionado grande preocupação a respeito dos seus impactos ao meio ambiente e na saúde do homem. Pesquisas comprovam que o uso demasiado e excessivo dos agrotóxicos para o melhoramento das práticas agrícolas tem ocasionado uma contaminação generalizada, tanto na biota quanto em seres humanos, em praticamente todas as regiões brasileiras. A fragilidade na legislação nacional, em relação a comercialização e utilização dessas substâncias, e ainda a pressão por geração de alimentos faz com que o país aceite em seu território uma lista de 14 princípios ativos proibidos ou restritos em outros grandes centros econômicos, como, por exemplo, o agrotóxico carbofurano. Por ser altamente tóxico e suspeita de desregulação no sistema endócrino dos mamíferos, o princípio ativo carbofurano tem o seu uso proibido em duas grandes economias mundiais, Comunidade Europeia e Estados Unidos. No Brasil a Agência Nacional de Vigilância Sanitária ANVISA solicitou a revisão do princípio ativo em 2008. Apesar disso, o agrotóxico ainda continua em utilização em todo o território nacional. Esta pesquisa objetivou colocar em evidência e discussão a temática agrotóxico e meio ambiente, em especial, o carbofurano. Em consulta a periódicos científicos foram encontradas poucas metodologias para análise do carbofurano no solo, desta maneira o propósito principal deste trabalho foi a otimização de um método analítico para determinação e quantificação do agrotóxico carbofurano em matrizes de latossolo vermelho. O trabalho foi estruturado em 4 partes onde a primeira aborda questões históricas, definições e comercialização dos agrotóxicos no Brasil. Na segunda parte é apresentada uma análise de risco aplicando as propriedades físicas e químicas do carbofurano a modelos matemáticos. Na terceira seção foi otimizado um método analítico para determinação do carbofurano em matrizes do tipo latossolo vermelho. Por fim a metodologia otimizada foi empregada para analisar a presença de carbofurano em matrizes reais de latossolo vermelho provenientes do cultivo de cana-de-açúcar. Com a análise de risco foi possível constatar que o carbofurano é um contaminante em potencial do meio ambiente com grandes probabilidades de atingir águas superficiais e subterrâneas. O método otimizado demonstrou alta eficiência na determinação e quantificação do carbofurano nas matrizes de latossolo vermelho. As médias de recuperação do princípio ativo foram superiores a 94%. Além disso, a técnica otimizada apresentou praticidade com número reduzido de etapas. Após a otimização o método foi aplicado para analisar a presença de carbofurano em matrizes de latossolo vermelho provenientes do cultivo de cana-de-açúcar. Nas amostras analisadas não foi encontrada a presença do princípio ativo carbofurano.

Palavras chave: Otimização. Carbofurano. ESL-PBT. Latossolo Vermelho. CLAE-UV.

¹ Comitê Orientador: Beno Wendling – UFU e Simone Machado Goulart - IFG *Campus* Itumbiara

GENERAL ABSTRACT

GOULART, A. C. GOULART, A.C. **Optimization and application of liquid solid extraction with low temperature partition for determining carbofuran in soil.** 2017. 99 f. Dissertation (Mastership on Environment and Environmental Quality) - Federal University of Uberlândia, Uberlândia, 2017.¹

Since the introduction of agrochemicals in agriculture, these substances have given great concern on their impacts on the environment and on human health. The researches proved that the excessive use of pesticides for the improvement of agricultural practices has led to widespread contamination both in biota and in human being, in practically all Brazilian regions. Fragility in national legislation related to the marketing and use of such substances as well the pressure for food generating makes the country accept in its territory a list of 14 active principles which are prohibited or restricted in other major economic centers such as the carbofuran agrotoxic. Because it is highly toxic and due to the suspicion of deregulation in the mammalian endocrine system, carbofuran active principle is forbidden in two major world economies, the European C 208.ommunity and the United States. In Brazil, the National Health Surveillance Agency² requested the revision of the active principle in 2008. Nevertheless, this pesticide is still in use throughout the country. This study aimed to discuss the theme agrotoxic and environment, specially the carbofuran. In consultation to scientific journals, we found few methodologies for the analysis of carbofuran in the soil, so this survey aims to optimize an analytical method for determining and measuring carbofuran in red latosol matrices. This study was structured in four sections. The first one approaches historical questions, definitions and Commercialization of agrochemicals in Brazil. The second one presents a risk analysis applying the physical and chemical properties of carbofuran to mathematical models. In the third section, we optimized an analytic method for determining carbofuran in red latosol matrices. Finally, we applied the optimized methodology to analyze the carbofuran presence in real red latosol matrices from the sugar cane cultivation. The risk analysis allowed us to verify that carbofuran is a potential poisoning to the environment with high probability to reach surface and ground water. The optimized method showed high efficacy in determining and measuring carbofuran in red latosol matrices. The recovering averages of the active principle were greater than 94%. In addition, the optimized technique showed to be practical with a reduced number of steps. After the optimization, the method was applied to analyze the carbofuran presence in red latosol matrices from the sugar cane production. In the analyzed samples the presence of the active principle carbofuran was not found.

Keywords: Optimization. Carbofuran. ESL-PBT. Red latosol. CLAE-UV.

¹ Guiding Committee: Beno Wendling – UFU and Simone Machado Goulart - IFG *Campus* Itumbiara

² In Brazil, ANVISA – Agência Nacional de Vigilância Sanitária.

1. INTRODUÇÃO GERAL

A racionabilidade proporcionou ao ser humano, a vantagem da capacidade de promover alterações no meio ambiente em favor do seu conforto e melhores condições de vida. No entanto os hábitos humanos, descompromissados com o bem-estar do planeta, tem propiciado a degradação do seu próprio *habitat*, ocasionando diversos problemas e desequilíbrios aos ecossistemas terrestres. Esta afirmação pode ser mensurada tomando como exemplo o uso intensivo e indiscriminado dos agrotóxicos (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE SAÚDE COLETIVA - ABRASCO, 2015).

Desde a inserção dos agrotóxicos na agricultura estas substâncias têm proporcionado grande preocupação a respeito dos seus impactos ao meio ambiente e na saúde do homem. Em 1962, Rachel Carson¹ publicou o primeiro clamor contra o uso excessivo dos agrotóxicos. Em seu livro a cientista coloca em evidência os efeitos negativos dos tóxicos sintéticos ao meio ambiente. Para tal obra não caberia melhor intitulação, se não, “Primavera Silenciosa” reportando-se, entre outros, ao calar dos pássaros em decorrência da extermínio em massa de aves silvestres. Até então, a introdução dos compostos sintéticos na agricultura, era vista apenas com olhares benéficos ao homem. A obra de Carson foi um marco não somente pela denúncia dos efeitos maléficos a saúde e bem estar social, mas também por introduzir o debate em meio à sociedade (BONZI, 2013; SOARES, 2010).

A principal delação de Primavera Silenciosa foi a demasiada aplicação do inseticida diclorodifeniltricloroetano (DDT) um organoclorado. O seu uso na agricultura se deu por volta da década de 1945, quando o composto começa a ser produzido em larga escala. O DDT não se restringia apenas para fins agrícolas. Foi utilizado demasiadamente no combate a vetores transmissores de doenças. Um exemplo clássico foi o, *Nopheles Gambiae*, mosquito transmissor da malária. Alguns dos problemas dos organoclorados são a alta persistência do composto no ambiente e sua capacidade de acumulação ao longo da cadeia alimentar. A comprovação da persistência do DDT teve como consequência a proibição da fabricação do agrotóxico e a limitação quanto ao uso de compostos clorados (AMATO; TORRES; MALM, 2002).

A busca por compostos menos persistentes, resultou no desenvolvimento dos organofosforados e carbamatos (SILVIA; FAY, 2004). Com a descoberta dos novos

¹ Rachel Carson foi escritora, cientista, bióloga marinha e ecologista. Ajudou a difundir a consciência ambiental quando o tema ainda era pouco abordado. Para a publicação do livro Primavera Silenciosa foram necessários quatro anos de estudo juntamente com cientistas de outras áreas. Além da luta travada contra o DDT, a cientista foi pioneira no alerta sobre a contaminação de águas superficiais e subterrâneas incluindo águas marinhas (MOURA, 2009).

compostos, a questão da longevidade das moléculas no ambiente havia sido resolvida. Entretanto, o caráter instável destas substâncias configura um alto grau de toxicidade tanto a seres invertebrados quanto vertebrados, em especial, aos mamíferos, podendo atingir espécies que não são alvos (HAAL et al., 2004).

Mesmo diante das evidências nefastas dos agrotóxicos, a eminência da necessidade dessas substâncias se difundiu mundialmente com o discurso da necessidade de fornecimento de alimentos para uma população mundialmente crescente. Seguindo os passos mundiais, o Brasil começou a alavancar a utilização de agrotóxicos em larga escala em 1960, e desde então, o consumo tem aumentado significativamente a cada ano. Em 2008 o país foi o maior consumidor de agrotóxico em todo o mundo ultrapassando os Estados Unidos e permanecendo, até então, em primeiro lugar no *Ranking* mundial de consumo de produtos desta natureza (LONDRES, 2011; ABRASCO, 2015).

O uso intensivo e em excesso dos agrotóxicos para o melhoramento das práticas agrícolas no Brasil tem ocasionado uma contaminação generalizada tanto na biota quanto em seres humanos. Em seus estudos no Estado de Mato Grosso, Moreira e colaboradores (2012) analisaram amostras de plasmas sanguíneos de anfíbios, do total de amostras 50% continham resíduos de agrotóxicos como endolsulfan e outros organoclorados. Palma (2011) em seus estudos analisou o leite materno de 62 mulheres na cidade de Lucas do Rio Verde (MT), em todas as amostras foi detectada a presença de algum princípio ativo. Mattos e colaboradores (2011) ao monitorarem a utilização de agrotóxicos em áreas de cultivo de arroz irrigado no Rio Grande do Sul, nos anos de 2007 e 2008, detectaram resíduos de dezoito princípios ativos em concentrações acima dos limites estabelecidos pelo Conselho Nacional do Meio Ambiente.

Os trabalhos mencionados acima, assim como outras centenas deles, encontrados tanto na literatura nacional quanto internacional, são evidências da necessidade de elaboração e aplicação de legislações minuciosamente pensadas para o lançamento dessas substâncias no meio ambiente (LONDRES, 2011). No entanto, verifica-se uma corrente que sugere o contrário, como, por exemplo, membros do congresso nacional, os quais tentam instituir medidas mais facilitadoras para o registro de agrotóxicos originários de outros países. Esta fragilidade na legislação brasileira e ainda a pressão por geração de alimentos faz com que o país aceite em seu território uma lista de 14 princípios ativos proibidos ou restritos em outros países (ABRASCO, 2012).

Por ser classificado como extremamente tóxico e existirem suspeita de desregulação do sistema endócrino, o princípio ativo carbofurano, classe química dos carbamatos, tem o

seu uso proibido em duas grandes economias mundiais, Comunidade Europeia e Estados Unidos. No Brasil, a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) solicitou a revisão do princípio ativo em 2008 e, apesar disso, o agrotóxico ainda continua em utilização em todo o território nacional (ANVISA, 2012; IBAMA, 2016). Além disso, mesmo em pequenas concentrações, entre 0,71 e 0,004 mg kg⁻¹, o carbofurano apresenta enormes riscos às aves, a fauna aquática e aos mamíferos (ANVISA, 2016; UNIVERSITY OF HERTFORDSHIRE, 2016).

Dessa forma, esta pesquisa objetivou colocar em evidência e discussão a temática agrotóxico e meio ambiente, em especial, o carbofurano. Devido à verificação da ausência de metodologias específicas para análise do princípio ativo no solo, componente onde o mesmo é empregado, o propósito principal deste trabalho foi a otimização de um método analítico para identificação e quantificação do agrotóxico carbofurano em matrizes de latossolo vermelho. Para tanto, a elaboração deste trabalho foi dividida em 4 capítulos: No Capítulo introdutório foi apresentada a definição de agrotóxico, assim como o histórico da implementação destas substâncias no país. Outro aspecto importante evidenciado foi um panorama sobre a aplicação nacional e regional dessas substâncias num período que compreende de 2010 a 2014.

No Capítulo 2 foi realizado um estudo teórico das principais propriedades físico-químicas do carbofurano e sua movimentação no ambiente, avaliando o potencial de contaminação do princípio ativo em águas superficiais e subterrâneas, por meio dos processos de lixiviação e escoamento superficial. Para a investigação foram utilizados os métodos de GOSS, *Environmental Protection Agency* (EPA) e o índice de GUS.

Visando o desenvolvimento de um método para identificar e quantificar a presença de carbofurano em matrizes de latossolo vermelho, no Capítulo 3 foi otimizada a Técnica de Extração Sólido Líquido com Partição a Baixa Temperatura (ESL – PBT) seguida de análise em Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE). As variáveis foram selecionadas de acordo com a eficiência de extração do analito na matriz e para maior confiabilidade dos resultados os estudos foram auxiliados pela aplicação de estatística multivariada.

Por fim, no Capítulo 4, foi aplicada a técnica otimizada. Para tanto, foi realizada uma investigação para verificar a existência de contaminação em amostras reais de latossolo vermelho proveniente do cultivo de cana-de-açúcar em área localizada entre a divisa dos Estados de Goiás e Minas Gerais. Com a realização deste trabalho pretende-se contribuir para um melhor entendimento a respeito do agrotóxico carbofurano e auxiliar no monitoramento de eventuais contaminações em latossolo vermelho, e em matrizes provenientes de diferentes culturas que fazem o uso desta substância.

2. REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 Agrotóxicos: Definição e Breve Histórico

Os agrotóxicos são compostos manufaturados com o propósito de prevenir ecossistemas urbanos, rurais, agrícolas e aquáticos da ação danosa de seres considerados nocivos ao sistema (BRASIL, 2002). A utilização destas substâncias tem como principais finalidades: Aumentar a produtividade das culturas; Melhorar a qualidade e resistências dos produtos, em relação ao clima e; Diminuir os custos de produção (SILVIA; FAY, 2004).

No senso comum e até mesmo em trabalhos científicos não é difícil encontrar outros nomes para substituição do termo agrotóxico. São eles: Defensivo agrícola; Praguicidas; Veneno; Pesticidas, dentre outros (PERES; MOREIRA; DUBOIS, 2003). Entretanto, oficialmente a legislação brasileira amparada pela Lei Federal 7.802 de 1986, conhecida popularmente como a lei dos agrotóxicos, regulamentada pelo Decreto 4.074 de 2002, regimenta que a correta nomenclatura para estes produtos deva ser agrotóxico. Ademais outras atribuições para substâncias com tamanha periculosidade, seria sem dúvida uma tentativa de eufemismo para a denominação destes produtos tóxicos.

O uso de substâncias químicas na agricultura é uma prática utilizada desde a antiguidade quando os primeiros cultivos de monoculturas foram explorados em prol da alimentação e do bem estar humano. Os compostos aplicados eram de ocorrência natural, o enxofre, por exemplo, era utilizado há cerca de 1000 a.C. no combate a insetos e doenças nas plantações. Outros exemplos de ingredientes, no combate as pragas da época, eram o mercúrio e alguns extratos de plantas, as mais utilizadas eram a *nicotina* e o *piretro* (SILVIA; FAY, 2004; NEWMAN, 1979 *apud* NETO; VAZ; CRESTANA, 2007).

Embora a agricultura seja uma prática milenar, a utilização de meios alternativos para o melhoramento na produtividade começou a ganhar forças no final do século XIX. Na época, várias lavouras em importantes centros econômicos, como Europa e Estados Unidos, vinham sendo atacadas por diferentes tipos de pragas. O período foi marcado por intensas investigações. Os estudos objetivavam encontrar substâncias capazes de amenizar os danos causados nas lavouras, obtendo como resultado o processo de sintetização de vários compostos. As principais substâncias utilizadas no trato das lavouras eram de composição inorgânica, tais como, sulfato de cobre, arsenito de cobre e misturas a base de óxido de cálcio (GOODMAN et al., 1990; STETTER, 1993).

A era contemporânea dos agrotóxicos na agricultura, pode ser representada pela inserção dos compostos sintéticos orgânicos, ocorrida no início do século XX. A exploração dos xenobióticos tem a sua ascensão em 1940, durante a Segunda Guerra Mundial (GOODMAN; SORJ; WILLKNSON, 1990). A elaboração de armas químicas e a urgência em resguardar a saúde dos soldados, contra vetores transmissores de doenças, foram fatores primordiais na elevação da produção de substâncias tóxicas. A ampla necessidade da indústria bélica iniciou um mercado voltado especificamente para a produção de compostos químicos, dando origem a empresas voltadas especificamente para a pesquisa e comercialização desses produtos, que mais tarde viriam a ser utilizados na agricultura (SPARKS, 2013).

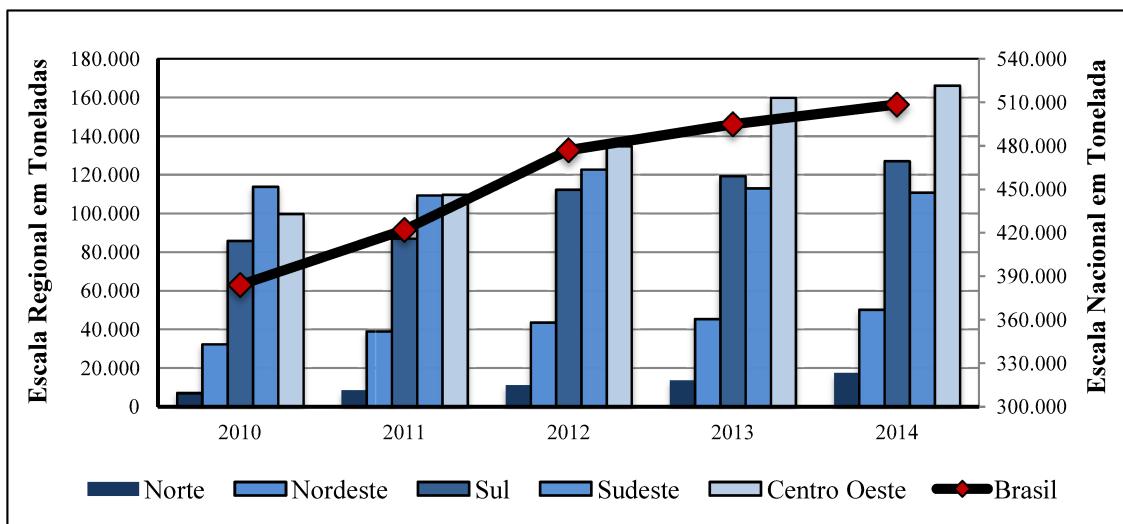
Com o fim da Segunda Guerra Mundial, as indústrias químicas percebem no setor agrícola, um mercado promissor para ampliação de capital e, com isso, começam a incentivar maciçamente o uso de compostos tóxicos sintéticos (GOODMAN; SORJ; WILLKNSON, 1990). O estímulo foi um dos elementos principais para a implantação de um novo modelo agrícola, fundamentado especialmente na aplicação de agrotóxicos e fertilizantes sintéticos. O novo modelo tecnológico, intitulado de “*Green Revolution*”, foi consolidado inicialmente nos Estados Unidos, surgindo com a premissa de suprir as necessidades alimentares de uma população exponencialmente crescente. Aos poucos, a agricultura tradicional começa a ser substituída globalmente ampliando a produção, a comercialização e uso intensivo dos agrotóxicos em todo o mundo (MOSELEY; COLLEGE; PAUL, 2015).

2.2 Consumo de Agrotóxicos no Brasil

O processo de modernização da agricultura brasileira aconteceu na década de 1960. A introdução da “Revolução Verde” proporcionou um aumento significativo na produção agrícola, permitindo ao país alcançar altos índices econômicos o que contribuiu, consequentemente, para o desenvolvimento nacional. Apesar dos índices positivos na economia, a inserção da agricultura moderna, ocasionou um aumento expressivo na utilização de agrotóxicos (RAMPAZZO, 1997; TEIXEIRA, 2005). A amplificação no uso desses compostos acontece devido a fatores como, por exemplo: Investimentos financeiros do Governo; Facilitação de linhas de créditos rurais; Incentivos fiscais, como a isenção de taxas e impostos e; A implantação de um mercado nacional voltado para a produção de insumos agrícolas. Os incentivos para a adoção da agricultura moderna no país, fez do Brasil um mercado promissor e, desde então, se tornou um dos maiores e principais mercados para a indústria de agrotóxicos no mundo (SORJ, 1998; SOARES, 2010).

No ano 2000, o Instituto Brasileiro de Meio Ambiente (IBAMA) criou um sistema de dados que visa acompanhar anualmente a produção, importação, exportação e vendas de agrotóxicos no país. A mais recente atualização do sistema foi no ano de 2014. Na Figura 1 é apresentado o histórico do consumo de agrotóxicos no Brasil entre os anos de 2010 a 2014.

FIGURA 1: Consumo nacional e regional de agrotóxicos no Brasil de 2010 a 2014.



Fonte: Adaptado IBAMA/MMA (2016).

Conforme aponta a Figura 1, desde o ano de 2010 o consumo nacional de agrotóxicos é superior a 300 mil toneladas. Essa quantidade de produtos comercializados confere ao país o título de maior consumidor de agrotóxicos no mundo, marca alcançada desde 2008 (IBAMA, 2015). Mediante análise dos dados apontados, é possível afirmar que o crescimento anual no consumo de agrotóxicos foi de aproximadamente 6%. Em termos percentuais, o número aparenta ser irrisório, porém se analisado em unidade de toneladas, são aproximadamente 125 mil toneladas de agrotóxicos consumidas a mais no mesmo período em apreço (2010 a 2014).

Analizando os dados por região, observa-se que as regiões norte e nordeste destacam-se no consumo reduzido de agrotóxicos, cerca de 40 mil toneladas na série de dados analisados. Em contrapartida, as regiões Sul, Sudeste e Centro Oeste são as maiores consumidoras nacionais. Em 2010 a região que mais consumia agrotóxico no país era a Sudeste, porém em 2011 a região Centro Oeste alcançou sua marca e se manteve como a maior região consumidora nacional de agrotóxico (IBAMA, 2015).

2.3 Classificação dos Agrotóxicos

No Brasil, cerca de 300 princípios ativos são utilizados para a produção de mais de 2 mil diferentes formulações de agrotóxicos (BRASIL, 2016). Com esta vasta gama de produtos, consequentemente, existem várias maneiras de classificá-los e categorizá-los. As classes mais importantes e mais citadas na literatura é o agrupamento pela periculosidade ambiental, toxicologia, estrutura química e tipo de uso (SAVOY, 2001).

No país, compete ao Ministério do Meio Ambiente (MMA) avaliar e classificar o comportamento dos agrotóxicos no ambiente (BRASIL, 2002). A classificação do risco ambiental é realizada mediante a avaliação do potencial de periculosidade ambiental (PPA). Os parâmetros analisados pelo PPA são transporte, persistência, bioacumulação, toxicidade, dentre outros. Quanto à periculosidade ambiental, os agrotóxicos classificam-se em: Classe I – Produto Extremamente Perigoso; Classe II – Produto Muito Perigoso; Classe III – Produto Perigoso; IV – Produto Pouco Perigoso ao Meio Ambiente (IBAMA, 1996).

A incumbência acerca da classificação toxicológica fica a cargo do Ministério da Saúde (MS). O órgão é responsável também por estabelecer os limites máximos de resíduos de agrotóxicos remanescentes ou existentes em alimentos e também no meio ambiente. A classificação é realizada mediante ao poder da dose letal do princípio ativo. As classes toxicológicas se dividem em: Classe I – Produtos Extremamente Tóxicos; Classe II – Produtos Altamente Tóxicos; Classe III – Produtos Medianamente Tóxicos; Classe IV – Produtos Pouco Tóxicos (BRASIL, 2002).

Quanto à estrutura química, classificam-se em inorgânicos e orgânicos, sendo que o segundo grupo é dividido em vários outros grupos. Os mais utilizados são: Organoclorados, que são substâncias de carbono e cloro; Organofosforados, que são compostos formados por átomos de carbono e fósforo e derivado dos ácidos fosfórico, trifosfórico, fosfônico ou ditiofosfórico; Piretróides, cuja fórmula se assemelha ao piretro natural, composto encontrado em flores do gênero *pyrethrum* e; Carbamatos, que são compostos derivados do ácido carbâmico (SAVOY, 2001; HALL et al., 2004).

2.4 Carbamatos

A estrutura química geral dos carbamatos (H_2NCOOH) foi proposta na década de 1950, quando foi descoberto o princípio ativo carbaril. O grupo químico corresponde a ésteres do ácido carbâmico. Sua configuração química permite a substituição de dois hidrogênios por

ramificações de grupos orgânicos, assim sendo, os carbamatos são considerados o grupo mais diversificados de agrotóxicos sendo utilizado como acaricida, bactericida, fungicida, herbicida e inseticida. Os agrotóxicos pertencentes a família dos carbamatos atuam inibindo a enzima acetilcolinesterase no sistema nervoso, esta ação impede a degradação da acetilcolina provocando a intoxicação do sistema (HALL et al., 2004).

De maneira geral os carbamatos possuem baixa persistência no ambiente e alta solubilidade em água. Entretanto, suas características podem ser influenciadas por algumas propriedades físico-químicas como, por exemplo, a temperatura e pH. Não são bioacumulativos em organismos vivos, no entanto, são altamente tóxicos a aves, mamíferos e peixes mesmo que em concentrações traço (WINTER, 2005). Os agrotóxicos pertencentes a classe dos carbamatos possuem alta eficiência no controle dos organismos alvos, entretanto o uso demasiado e constante pode ocasionar a resistência das pragas resultando no aumento gradativo das doses a serem aplicadas. Outra preocupação relevante quanto ao uso dos carbamatos em relação ao meio ambiente é o fato de que os produtos de degradação das moléculas dos agrotóxicos, na maioria das vezes, resultam em compostos mais prejudiciais ao ambiente do que os próprios princípios ativos (SANTOS, 2002). Alguns exemplos de princípios ativos produzidos a partir do grupo químico carbamato são aldicarbe, carbaril, carbosulfan, carbofuran, entre outros.

O carbofuran é utilizado no controle de insetos, cupins e nematoides, é registrado para diversificados tipos de culturas como: Algodão; Arroz; Amendoim; Batata; Café; Cana de açúcar; Milho; Repolho; Tabaco; Tomate; Trigo e; Uva. É aplicado diretamente no solo ou no tratamento de sementes (ANVISA, 2016). Toxicologicamente classifica-se como extremamente tóxico (classe I). Quanto à periculosidade ambiental é visto como uma substância muito perigosa ao meio ambiente (classe II) (BRASIL, 2016). Outros aspectos em relação a periculosidade e contaminação ambiental do agrotóxico carbofuran serão abordados ao longo de todo o trabalho.

2.5 Latossolo Vermelho

A palavra solo tem origem do Latim *solum* cuja tradução para a língua portuguesa expressa base, superfície ou suporte. Na literatura, são encontrados basicamente quatro conceitos para definição deste componente: Solo como meio para o desenvolvimento de plantas; Solo como regolito, sendo considerado como a porção superior da crosta terrestre ou litosfera; Solo como corpo natural organizado, reconhecido como resultado da interação entre

todos os sistemas terrestres e; Solo como sistema aberto, compreendido como compartimento terrestre onde ocorrem as interações entre o solo, relevo, sistemas terrestres e organismos vivos, de modo que a modificação de um deles afeta todos os outros (MILLER, 1993; KER et al., 2012).

A formação e característica do solo é resultado dos diferentes materiais de origem, relevo, clima, vegetação, organismos do solo e ação antrópica (KER et al., 2012). A paisagem brasileira possui 13 classes de solos, dentre elas, destaca-se a classe dos latossolos pela sua extensa superfície que correspondem a aproximadamente 32% de todo território nacional (EMBRAPA, 2007), ocupando aproximadamente 41% território Amazônico e cerca de 46% e 21% do Cerrado e Semiárido respectivamente (JACOMINE, 1996; RODRIGUES, 1996). De forma generalizada, os latossolos normalmente são solos bem drenados, profundos, porosos, não hidromórficos, muito intemperizados e possuem baixa reserva de nutrientes naturais. Aproximadamente 95% de todos os latossolos apresentam potencial hidrogeniônico ácido na faixa de 4,0 e 5,5. Grande parte destes latossolos apresenta relevo plano a suave ondulado o que facilita o processo de mecanização agrícola (SOUZA; LOBATO, 2016).

Devido aos diferentes materiais de origem, os latossolos podem ser divididos em diferentes tipos, que por sua vez são classificados em diferentes subclasse, a exemplo delas encontra-se o latossolo vermelho. Esta subclasse forma-se por meio de arenitos, calcários, gnaisses, materiais retrabalhados e pré intemperizados, o que o faz possuir variados tipos de textura e fertilidade. Dessa maneira, podem ser encontrados como sendo distróficos, álicos e eutróficos com textura variando de franco arenoso a muito argiloso (KER, 1997). Os latossolos vermelhos são profundos e possuem boa drenagem. As suas boas condições físicas como, por exemplo, o relevo plano facilita o uso de maquinário agrícola e boa adaptação a diferentes tipos de cultivo. São encontrados amplamente nas regiões Centro Oeste, Sul e Sudeste do país (AGEITEC, 2016; KER, 1997).

2.6 Métodos analíticos para análise de agrotóxicos

Como já mencionado, a utilização dos agrotóxicos aumenta significativamente a cada ano, desta maneira, a necessidade de monitoramento quanto a contaminação dos ambientes terrestres torna-se cada vez mais indispensável. A análise de resíduos de agrotóxicos em amostras ambientais não é uma tarefa fácil, isso porque cada agrotóxico possui propriedades físico-químicas particulares. Devido a esta singularidade cada princípio ativo responde de maneira distinta aos métodos analíticos, assim sendo, em muitos casos o monitoramento dos

agrotóxicos resulta em técnicas laboriosas e utilização de equipamentos sofisticados (FARIA, 2003).

Na literatura são encontradas diversas metodologias aplicáveis para análise de agrotóxicos, na maioria delas o equipamento utilizado para determinação e quantificação é o cromatógrafo líquido ou a gás, diferenciando apenas o método de extração do princípio ativo da matriz. A extração é a etapa de maior importância em um método analítico, isso porque é nessa fase que o analito é transferido para o solvente que posteriormente será injetado no equipamento. São inúmeros os métodos utilizados para extração de resíduos, os mais empregados são a extração por soxhlet, extração por fluido supercrítico, QuEChERS, agitação mecânica, banho ultrassônico, extração sólido-líquido e líquido-líquido com partição a baixa temperatura, dentre outras (CABRERA et al., 2012; HAWTHOME et al., 2000).

Ao escolher uma técnica de análise é imprescindível observar a eficiência, os limites de detecção e quantificação do método. No entanto a preocupação com o meio ambiente e ainda pensando na viabilidade econômica, é imprescindível a observação das quantidades de solventes e matrizes utilizadas para determinação do analito de interesse. Os métodos convencionais são utilizados há vários anos para determinação de resíduos como, por exemplo, os agrotóxicos. Uma das principais vantagens dos métodos convencionais é a capacidade multirresidual, ou seja, a capacidade de determinação de vários resíduos distintos, entretanto, além da necessidade de várias etapas são utilizados grandes quantidades de solvente orgânico e matrizes, como é o caso do método QuEChERS que necessita de diferentes tipos de solvente para extração e purificação dos extratos e ainda elevadas quantidades de amostra (PRESTES; ADAIME; ZANELLA, 2011; CALDAS et al., 2011).

A extração sólido líquido com partição a baixa temperatura é considerado um método alternativo para extração de resíduos, tem sido muito empregada na extração de diversos tipos de agrotóxicos em diferentes tipos de matrizes. Neste método são necessárias poucas quantidades de matrizes e solventes, com números reduzidos de etapas, além de apresenta alta frequência analítica e baixos valores de detecção e quantificação. A partição dos extratos em baixa temperatura apresenta alta eficiência sem a necessidade de etapas de filtração ou outro tipo de purificação (GOULART, 2010; HELENO, 2014; FREITAS et al., 2014).

REFERÊNCIAS

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE SAÚDE COLETIVA. **Dossiê ABRASCO**: um alerta sobre os impactos dos agrotóxicos na saúde. Rio de Janeiro, 2012. 98 p. Comissão executiva do documento: Carneiro, F F; Pignati, W; Rigotto, R M; Augusto, L G S. Rizollo, A; Muller, N M; Alexandre, V P. Friedrich, K; Mello, M S C.

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.

AGÊNCIA EMBRAPA DE INFORMAÇÃO TECNOLÓGICA. **Latossolos vermelhos**. [2016]. Disponível em: <http://www.agencia.cnptia.embrapa.br/gestor/solos_tropicais/arvore/CONT000fzyjaywi02wx5ok0q43a0r9rz3uhk.html>. Acesso em: 12 out. 2016.

AMATO, C. D; TORRES, J. P. M; MALM, O. DDT (Dicloro Difenil Tricloroetano): toxicidade e contaminação ambiental – uma revisão. **Química Nova**, São Paulo, v. 25, n. 6, p. 995-1002, 2002.

AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA (Brasil). **Monografias de agrotóxicos**. Disponível em: <<http://portal.anvisa.gov.br>>. Acesso em: 27 maio 2016.

BRASIL. **Lei nº 7.802, de 11 de julho de 1989**. Dispõe sobre a pesquisa, a experimentação, a produção, a embalagem e rotulagem, o transporte, o armazenamento, a comercialização, a propaganda comercial, a utilização, a importação, a exportação, o destino final dos resíduos e embalagens, o registro, a classificação, o controle, a inspeção e a fiscalização de agrotóxicos, seus componentes e afins, e dá outras providências. Disponível em: <http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/leis/17802.htm>. Acesso em: 15 abr. 2015.

Decreto nº 4.074, de 4 de janeiro de 2002. Regulamenta a Lei nº 7.802, de 11 de julho de 1989. Disponível em: <http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/decreto/2002/d4074.htm>. Acesso em: 20 abr. 2015.

BONZI, R. S. Meio século de Primavera silenciosa: um livro que mudou o mundo. **Desenvolvimento e Meio Ambiente**, Curitiba, n. 28, p. 207-215, jul./dez. 2013.

CABRERA, L. C.; MARTINS, M. L.; PRIMEL, E. G.; PRESTES, O. D.; ADAIME, M. B.; ZANELLA, R. Extração em fase dispersiva na determinação de resíduos e contaminantes em alimentos. Instituto Internacional de Cromatografia. **Scientia Chromatographica**, São Carlos, v. 4, n. 3, p. 227-240, 2012.

CALDAS, S.S.; GONÇALVES, F. F.; PRIMEL, E.G.; PRESTES, O.D.; MARTINS, M.L.; ZANELLA, R. Principais técnicas de preparo de amostras para a determinação de resíduos de agrotóxicos em água por cromatografia líquida com detecção por arranjo de diodos e por espectrometria de massas. **Química Nova**, São Paulo, v. 34, n. 9, p. 1604-1617, 2011.

EMBRAPA. Sistema brasileiro de classificação do solo. Brasília, DF: EMBRAPA, 2007.

FARIA, M.V.C. Avaliação de ambientes e produtos contaminados por agrotóxicos. In: PERES, F.; MOREIRA, J. C. **É veneno ou é remédio: agrotóxicos, saúde e ambiente.** Rio de Janeiro, FIOCRUZ, 2003. p.177-209.

FREITAS, S. F.; QUEIROZ, M. E. L. R.; FARONI, L. R. D'A.; HELENO, F. F.; MOURA, V. V. Desenvolvimento do método de extração sólido-líquido com partição em baixa temperatura para determinação de inseticidas em grãos de milho ozonizados. **Química Nova**, São Paulo, v. 37, n. 2, p. 238-243, 2014.

GOODMAN, D; SORJ, B; WILKINSON, J. **Da lavoura às biotecnologias.** Rio de Janeiro: Centro Edelstein de Pesquisas Sociais. 1990.

GOULART, S. M.; ALVES, R. D.; NEVES, A. A.; QUEIROZ, J.H.; ASSIS, T.C.; QUEIROZ, M.E.L.R. Optimization and validation of liquid-liquid extraction with low temperature partitioning for determination of carbamates in water. **Analytica Chimica Acta**, Amsterdam, v. 671, n. 1-2, p. 41-7, jun. 2010.

HALL, N.; SANTOS, P. S.; ALVES, O.L.; PASQUINI, C.; AZZELLINI, G. C. **Neoquímica: A química moderna e suas aplicações.** Porto Alegre: Bookman, 2004.

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 difenaconalzol em morangos após múltiplas aplicações. **Química Nova**, São Paulo, v. 37, n. 1, p. 153-157, 2014.

HAWTHOME, S. B.; GRABANSKI, C. B.; MARTIN, E.; MILLER, D. J. Comparisons of Soxhlet extraction, pressurized liquid extraction, supercritical fluid extraction and subcritical water extraction for environmental solids: recovery, selectivity and effects on sample matrix. **Journal of Chromatography A**, Amsterdam, v. 892, n.1/2, p. 421–433, 2000.

IBAMA. **Relatório de comercialização de agrotóxicos:** boletim anual de produção, importação, exportação e vendas de agrotóxicos no Brasil. 2016. Disponível em: <http://ibama.gov.br/index.php?option=com_content&view=article&id=594&Itemid=546>. Acesso em: 05 nov. 2016.

_____ **Portaria Normativa N° 84, de 15 de outubro de 1996.** Estabelece procedimentos a serem adotados junto ao Instituto Brasileiro do meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis - IBAMA, para efeito do registro e avaliação do potencial de periculosidade, ambiental - (ppa) de agrotóxicos, seus componentes e afins. Ano? Disponível em: <https://servicos.ibama.gov.br/ctf/manual/html/Portaria_84.pdf>. Acesso em: 07 maio 2016.

JACOMINE, P. K. T. Solos sob caatingas - características e uso agrícola. In: ALVAREZ, V. H. V.; FONTES, L. E. F.; FONTES, M. P. F. **Os solos nos grandes domínios morfoclimáticos do Brasil e o desenvolvimento sustentado.** Viçosa: SBCS/UFV, 1996. p. 95-112.

KER, J. C. Latossolos do Brasil: Uma revisão. **Geonomos**, Belo Horizonte, v.5, n. 1 p. 17-40, 1997. Disponível em: <http://general.igc.ufmg.br/geonomos/PDFs/5_1_17_40_Ker.pdf>. Acesso em: 18 out. 2016.

KER, J. C.; CURI, N.; SAHAEFER, C. E. G. R.; VIDAL-TORRADO, P. **Pedologia: fundamentos**. 1. ed. Viçosa, MG: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2012. 343p.

LONDRES, F. **Agrotóxicos no Brasil**: um guia para ação em defesa da vida. Rio de Janeiro: AS-PTA, 2011. 190 p.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. **Informações sobre agrotóxicos fitossanitários registrados no Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento**. 2016 Disponível em: < <http://www.agricultura.gov.br/acesso-a-informacao/cartas-de-servico/defesa-agropecuaria-agrotoxicos/agrotoxicos-registrados-no-agrofit>>. Acesso em: 07 maio 2016.

MATTOS, M. L. T.; MARTINS, J. F. S.; NUNES, C. D. M.; MOURA NETO, F. P.; MAGALHÃES JÚNIOR, A.; PETRINI, J. A.; SANTOS, I. B. **Monitoramento de agrotóxicos em áreas piloto da produção integrada de arroz irrigado na planície costeira externa e fronteira oeste do Rio Grande do Sul**. Pelotas: Embrapa Clima Temperado, 2011. 4 p. (Embrapa Clima Temperado. Documentos, 197).

MILLER, F. P. Soil science: A scope broader than its identity. **Soil Science Society of American Journal**, Madson, v. 57, p. 299-564, 1993.

MOURA, R.M. Rachel Carson e os agrotóxicos 45 anos após primavera silenciosa. **Anais da Academia Pernambucana de Ciência Agronômica**, Recife, v. 5/6, p. 44-52, 2008-2009.

MOREIRA, J.C; PERES, F; PIGNATI, W.A; DORES, E.C; VIEIRA, S.N; STRUSSMANN, C. Contaminação de águas superficiais e de chuva por agrotóxicos em uma região do estado do Mato Grosso. **Ciência & Saúde Coletiva**, Rio de Janeiro, v. 17, n. 6, p. 1557-1568, 2012.

MOSELEY, W. G; COLLEGE, M; PAUL, S. Food Security and 'Green Revolution. **International encyclopedia of the social & behavioral sciences**. 2nd ed. Amsterdam: Elsevier, 2015. v. 9.

NETO, L.M.; VAZ, M.P; CRESTANA, S. **Instrumentação avançada em ciência do solo**. São Carlos: Embrapa Instrumentação Agropecuária, 2007. 438 p.

NEWMAN, J. F. Pesticides. In: PESTICIDES application methods. Singapore: Logman & Technical. 1979. cap 1. p. 1-16.

PALMA, D. C. A. **Agrotóxicos em leite humano de mães residentes em Lucas do Rio Verde, MT**. 2011. 104 f. Dissertação (Mestrado em Saúde Coletiva) - Universidade Federal de Mato Grosso, Cuiabá, 2011.

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

UNIVERSITY OF HERTFORDSHIRE. **PPDB**: pesticide properties data base. Hertfordshire, 2016. Disponível em < <http://sitem.herts.ac.uk/aeru/ppdb/en/Reports/118.htm>>. Acesso em: 03 dez. 2016.

PRESTES, O. D.; ADAIME, M. B.; ZANELLA, R. QuEChERS: possibilidades e tendências no preparo de amostra para determinação multirresíduo de pesticidas em alimentos. **Scientia Chromatographica**, São Carlos, v. 3, n. 1, p. 51-64, 2011.

RAMPAZZO, S. E. A questão ambiental no contexto do desenvolvimento econômico. In: BECKER, D. F. (Org.). **Desenvolvimento sustentável: necessidade e/ou possibilidade?** Santa Cruz do Sul: EDUNISC, 1997.

RODRIGUES, T. E. Solos da Amazônia. In: ALVAREZ, V. H. V.; FONTES, L. E. F.; FONTES, M. P. F. (Ed.). **Os solos nos grandes domínios morfoclimáticos do Brasil e o desenvolvimento sustentado**. Viçosa, MG: SBCS/UFV, 1996. p. 16-60.

SANTOS, S. P. dos. A Química dos inseticidas (Parte I). **ChemPhysChem**, Weinheim, v. 3, n. 2, p. 43-47, 2002.

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

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

SOUZA, D. M. G.; LOBATO, E. **Latossolos**. Brasília, DF: EMBRAPA, [2017]. Disponível em: <http://www.agencia.cnptia.embrapa.br/Agencia16/AG01/arvore/AG01_96_10112005101956.html>. Acesso em: 18 de out. 2016.

STETTER, J. Trends in the future development of pest and weed control: a industrial point view. **Regulatory Toxicology and Pharmacology**, Duluth, v. 17, n. 3, p. 346-370, 1993.

SORJ, B. **Estado e classes sociais na agricultura brasileira**. 2. ed. Rio de Janeiro: Guanabara, 1998. 135 p.

SPARKS, T. C. Insecticide discovery: an evaluation and analysis. **Pesticide Biochemistry and Physiology**, San Diego, v. 107, n. 1, p. 8–17, May 2013.

SOARES, L. S. **Uso dos agrotóxicos e seus impactos à saúde e ao ambiente: uma avaliação integrada entre a economia, a saúde pública, a ecologia e a agricultura**. Rio de Janeiro: FIOCRUS. 2010. 150 p

TEIXEIRA, J. C. Modernização da agricultura no Brasil: impactos econômicos, sociais e ambientais. **Revista Eletrônica da Associação dos Geógrafos Brasileiro – Seção Três Lagoas**, Três Lagoas, v. 2, n. 2, p.21-42, set. 2005

Winter C. K. Pesticides in Food. In: DĄBROWSKI; W. M.; SIKORSKI, Z. E. (Ed.). **Toxins in Food**. Boca Raton: CRC Press LLC, 2005. p. 251-267.

CAPÍTULO 2

CONTAMINAÇÃO AMBIENTAL POR CARBOFURANO: ANÁLISE DAS PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS E POTENCIAL DE CONTAMINAÇÃO DOS RECURSOS HÍDRICOS

RESUMO

GOULART, A. C. **Contaminação ambiental por carbofurano:** análise das propriedades físico-químicas e potencial de contaminação dos recursos hídricos. 2017. 99 f. Dissertação (Mestrado em Meio Ambiente e Qualidade Ambiental) – Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2017¹.

Segundo dados apontados pelo relatório de saneamento do Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística, os agrotóxicos são a segunda maior fonte de contaminação hídrica no país. No que diz respeito à contaminação de corpos d'água, os fatores que determinam a dinâmica dos agrotóxicos no ambiente são a forma de aplicação do produto, características ambientais e propriedades físico-químicas do princípio ativo. O carbofurano é um dos quatorze princípios ativos na lista da Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) para reavaliação e possível proibição no Brasil, é extremamente tóxico aos seres vivos e altamente perigoso ao meio ambiente. À vista disso, a proposta deste capítulo foi avaliar o potencial de contaminação do agrotóxico carbofurano em águas de superfície e subterrâneas por meio da aplicação de suas propriedades físico-químicas em modelos matemáticos, como, por exemplo, método de GOSS, índice de GUS e de critérios estabelecidos pela *Environmental Protection Agency* (USEPA). Aplicando as propriedades físico-químicas do carbofurano ao índice de vulnerabilidade de águas subterrâneas – GUS, obteve-se como resultado o valor de 4,725. Segundo a faixa classificatória do método, índices $> 2,8$ classificam os princípios ativos como compostos provavelmente lixiviados. Com a análise realizada utilizando os critérios da USEPA foi possível constatar que o princípio ativo atende a maioria dos critérios estabelecidos pela agência de proteção ambiental americana, não atendendo somente o tempo de meia-vida, assim sendo com base nos critérios estabelecidos, é possível afirmar que o carbofurano é um composto com potencial de contaminação das águas subterrâneas. A avaliação do potencial de contaminação do carbofurano em águas superficiais, utilizando o método proposto por GOSS, demonstra que o carbofurano possui potencialidade de escoamento superficial tanto adsorvido ao sedimento quanto dissolvido na água. Com base nas propriedades físicas e químicas do agrotóxico carbofurano citadas em diversas literaturas, foi possível avaliar a capacidade de contaminação do princípio ativo em águas superficiais e subterrâneas. Os modelos matemáticos indicaram que o agrotóxico carbofurano é um composto com grande probabilidade de contaminar o ambiente, em especial, águas superficiais e subterrâneas.

Palavras-chaves: Método GOSS, Índice de GUS, Agrotóxico em água.

¹ Comitê Orientador: Beno Wendling – UFU e Simone Machado Goulart - IFG *Campus Itumbiara*

ABSTRACT

GOULART, A. C. **Environmental contamination by carbofuran: analysis of physical and chemical properties and potential contamination of water resources.** 2017. 99 f. Dissertation (Mastership on Environment and Environmental Quality) - Federal University of Uberlândia, Uberlândia, 2017¹.

According to data from the Sanitation report of Geography and Statistics Brazilian Institute, the pesticides are the second greater sources of water contamination in our country. Regarding to water bodies contamination, the factors that determine the pesticide dynamics in the environment are the way of applying the product, the environmental characteristics and the physical and chemical properties of the active principle. Carbofuran is one of the 14 active principles in the list of the National Health Surveillance Agency (ANVISA) for reassessment and possible prohibition in Brazil, because it is extremely toxic and highly dangerous for the environment. So, the proposal of this study was to evaluate the contaminating potential of carbofuran in superficial and ground waters through the application of their physical and chemical properties to mathematical models, such as the method GOSS, the GUS index and established criteria from Environmental Protection Agency (USEPA). When we applied the physical and chemical properties of carbofuran to the Groundwater vulnerability index -GUS, we obtained the value of 4.725. Per the classification range of the method, >2.8 indexes classify the active principles as probably Leachate composed ones. When we analyzed using the USEPA criteria, we stated that the active principle fills most of the criteria from the American agency of environment protection, because it accomplishes not only the half-life time and it is possible to affirm that carbofuran is a compound with potential for contaminating ground waters. The evaluation of the contaminating potential of carbofuran in surface waters, using GOSS method shows that the carbofuran has potential of surface flow both adsorbed to the sediment and dissolved in water. Based on the physical and chemical properties of carbofuran, often cited in literature, we could analyze the active principle's contaminating capacity in surface and ground waters. Mathematical models indicated that that the agrochemical carbofuran is a compound with a high probability of contaminating the environment, especially surface and ground waters.

Keywords: GOSS method. GUS Index. Agrochemical in water.

¹ Guiding Committee: Beno Wendling – UFU and Simone Machado Goulart - IFG *Campus* Itumbiara

1. INTRODUÇÃO

O discurso para o uso dos agrotóxicos é a garantia da eficácia agronômica, por meio do combate de espécies alvos, com impactos diminutos aos seres não alvos. No entanto, a retórica não é verdadeira uma vez que vários estudos científicos têm mostrado o quanto nocivo os agrotóxicos são para a biosfera e, principalmente, à saúde humana (LONDRES, 2011; ANJOS, 2014). Segundo dados apontados pelo relatório de saneamento do Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística, os agrotóxicos são a segunda maior fonte de contaminação hídrica no país (IBGE, 2011). A agressividade dos princípios ativos utilizados na produção destas substâncias, mesmo em níveis traço, são fatídicos tanto para organismos considerados nocivos, quanto a seres essenciais para sobrevivência e equilíbrio do planeta (ABRASCO, 2015; SILVA; FAY, 2004). Portanto, o uso demais de agrotóxicos aliado à sua toxicidade pode apresentar atividade mutagênica, carcinogênica, teratogênica e mimetizadoras de hormônios (VIANNA, 2015).

No que diz respeito à contaminação de corpos d'água, os fatores que determinam a dinâmica dos agrotóxicos no ambiente são a forma de aplicação do produto, características ambientais e propriedades físico-químicas do princípio ativo. Nesse sentido, a possibilidade de contaminação ambiental está diretamente relacionada às propriedades físico-químicas inerentes a esses compostos, pois quanto mais hidrossolúvel maior é a probabilidade de transporte dessas substâncias até rios, cursos de água e águas subterrâneas. Aliado a essas propriedades, fatores como presença de solos mais arenosos, áreas de relevo planáltico e alta incidência de chuvas favorecem a existência de agrotóxicos em recursos hídricos brasileiros (LAVORENTI; PRATA; REGITANO, 2003). Segundo Dellamatrice e Monteiro (2014), cobertura vegetal, mata ciliar e manejo agrícola adequado são possíveis medidas de mitigação dos níveis de contaminação hídrica por agrotóxicos. Ademais, a alternativa de agricultura sem agrotóxicos com base ecológica promove e realça a saúde humana e do meio ambiente, preservando a biodiversidade, os ciclos e as atividades biológicas do solo (PORTO; SOARES, 2012).

O Brasil está em primeiro lugar na aplicação de agrotóxicos em todo planeta. Em 2014, o consumo ultrapassou a marca de 500 mil toneladas (IBAMA, 2015). Além do uso para fins agrícolas, os agrotóxicos também são utilizados em campanhas sanitárias, em domicílios e em produtos veterinários (DUAVID et al., 2015). Concomitantemente ao consumo elevado e aos diversos fins, acrescenta-se a preocupante utilização de princípios ativos já banidos em outros países. Estas substâncias tiveram a sua proibição consumada devido a

problemas de toxicidade aguda e indícios de possíveis interferências nos sistemas reprodutivos e endócrinos de seres humanos, como é o caso do acefato, abamectina, paraquate, dentre outros (ANVISA, 2012; ABRASCO, 2012).

O carbofuran é um dos quatorze princípios ativos na lista da Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) para reavaliação e possível proibição no Brasil. O princípio ativo tem o seu uso proibido em importantes centros urbanos, quais sejam a Comunidade Europeia e os Estados Unidos. Os inconvenientes apontados em detrimento da utilização desta substância são a alta toxicidade aguda, suspeita de desregulação endócrina, entre outros. Infelizmente, o processo de reavaliação do composto supracitado encontra-se parado devido a ações judiciais que impedem a conclusão da reavaliação. Tal fato contribui para que o país continue a importar e produzir substâncias comprovadamente maléficas ao meio ambiente e ao próprio ser humano como é o caso do carbofuran (ANVISA, 2012; ABRASCO, 2012).

O carbofuran é um composto classificado como extremamente tóxico aos seres vivos. Ele apresenta dose letal média oral (DL_{50}) de 8 a 14 mg/Kg em ratos e 19 mg/Kg em cachorros (ESTRELA et al., 2016). Quanto à periculosidade ambiental é um produto classificado como muito perigoso ao meio ambiente. Possui duas formas de aplicação, sendo que para as culturas de algodão, arroz, feijão, milho e trigo o agrotóxico é empregado tanto no solo quanto nas sementes. Já para os cultivos de amendoim, banana, batata, café, cana-de-açúcar, cenoura, fumo, repolho e tomate a modalidade de emprego é apenas no solo (ANVISA, 2016).

A vulnerabilidade de contaminação de águas superficiais e subterrâneas pode ser verificada e avaliada por meio de experimentos a campo, em laboratórios, e também, por meio de modelos matemáticos, entretanto o monitoramento de resíduos de agrotóxicos e avaliações de risco são escassos em grande parte das regiões brasileiras, sobretudo para agrotóxicos específicos quanto a contaminação de recursos hídricos (GOMES, 2014). Para águas subterrâneas, a quantidade de agrotóxicos lixiviados depende do tempo necessário que o princípio ativo leva para percorrer desde a superfície até certa profundidade do perfil do solo, além disso, a movimentação do composto pode ser reduzida ou retardada dependendo das características de cada tipo de solo (BEDMAR et al., 2015). Já o aporte dos princípios ativos em águas superficiais, em sua maioria, depende da dinâmica destes compostos com o solo, uma vez que processos de carreamento do agrotóxico com posterior precipitação contribuem significativamente para sua entrada no meio aquático (AMÉRICO et al., 2015). Os experimentos científicos são indispensáveis para tomada de decisões definitivas. Entretanto, os modelos matemáticos vêm sendo bastante utilizados, na literatura, como indicadores da

contaminação ambiental por agrotóxicos e explorados como estudos preliminares de pesquisas mais aprofundadas. Além disso, resultados de trabalhos analíticos realizados em laboratório e a campo, quando comparados com a previsão de equações matemáticas, despontaram em resultados bem próximos (LINDAHL; BOCKSTALLER, 2012).

Na literatura alguns trabalhos apontam a presença de resíduos do princípio ativo carbofurano em diferentes ambientes, como no solo (VIEIRA et al., 2009), em águas superficiais (RIBEIRO; DORES, 2013) e águas subterrâneas (SOUZA et al., 2004). Com isso, uma avaliação do potencial de contaminação dos recursos hídricos, pelo princípio ativo em questão, torna-se de fundamental importância e relevância ambiental. Diante disso, este capítulo teve como objetivo fazer uma análise detalhada das principais propriedades físico-químicas do carbofurano e avaliar o potencial de contaminação que o princípio ativo possui em relação a águas superficiais e subterrâneas, com base em modelos matemáticos.

Para avaliação do potencial de contaminação, foram coletados dados físicos e químicos do princípio ativo carbofurano na literatura científica da área e, posteriormente, aplicados aos critérios de avaliação da *Environmental Protection Agency* (EPA), método de GOSS e índice de GUS. Os métodos supracitados são indicadores que avaliam especificamente a mobilidade dos agrotóxicos no solo possibilitando a avaliação do risco de contaminação dos recursos hídricos por essas substâncias.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

Devido às diferentes configurações químicas como, por exemplo, números de átomos e fórmula estrutural, cada agrotóxico possui a sua singularidade, mesmo aqueles pertencentes ao mesmo grupo químico (HALL et al., 2004). Assim sendo, cada agrotóxico irá interagir de forma particular com o ambiente. As propriedades físico-químicas essenciais para avaliação do comportamento de um agrotóxico no ambiente são: Solubilidade em água; Pressão de vapor; Coeficiente de partição octanol-água (K_{ow}); Constante de adsorção ao carbono orgânico (K_{oc}); Tempo de meia vida no solo (DT50); Tempo de meia vida na água e; Constante de Henry (K_H) (WEBER, 1994; LAVORENTI; PRATA; REGITANO, 2003; OLIVEIRA; BRIGHENTI, 2011).

Desta forma, com o intuito de avaliar o potencial de contaminação do carbofurano em águas superficiais e subterrâneas, foi realizado um levantamento das principais propriedades físico-químicas do princípio ativo mencionado. As informações foram obtidas através de pesquisas bibliográficas em periódicos científicos. Para avaliação do potencial de contaminação das águas subterrâneas, foram utilizados dois modelos de avaliação difundidos pela literatura, sendo eles: O método de GUS (*Groundwater Ubiquity Score*) e o método de *screening*, proposto pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos – EPA. Para avaliação do risco de contaminação de águas de superfície o método utilizado foi o proposto por GOSS (1992). Segundo Vieira (2012), o uso de modeladores matemáticos é uma importante ferramenta de trabalho para predizer o potencial contaminante de um agrotóxico para o meio ambiente, bem como a sua toxicidade para diferentes organismos a partir de propriedades físico-químicas dessas substâncias.

2.1 Águas subterrâneas - Índice GUS

A contaminação de águas subterrâneas acontece devido ao processo de lixiviação dos agrotóxicos. A lixiviação consiste em um processo físico de deslocamento vertical da molécula do princípio ativo no perfil do solo. A maior parte dos agrotóxicos é aplicada acima da camada superficial do solo, porém independente da forma de aplicação, as moléculas sempre entrarão em contato com a camada superficial do terreno (OLIVEIRA; BRIGHENTI, 2011). Dependendo das características físicas e químicas, tanto do solo quanto do princípio

ativo, esses compostos poderão alcançar camadas profundas do solo, percolando até o lençol freático e contaminando as águas subterrâneas (CHENG, 1990).

O modelo matemático comumente utilizado e citado na literatura científica para avaliação do potencial de contaminação de águas subterrâneas, em especial, pelos agrotóxicos, é o índice de GUS (PESSOA, 1997; REBELO; CALDAS, 2014). A Equação 1 apresenta o modelo matemático para verificação do potencial de lixiviação (GUSTAFSON, 1989).

$$GUS = [\log (DT50)]. [4 - \log (K_{oc})] \quad (\text{Equação 1})$$

Para a verificação do potencial de contaminação de um agrotóxico, faz-se necessário comparar o resultado obtido com a faixa de potencial de lixiviação de GUS. Segundo o índice de GUS, as faixas classificatórias quanto ao potencial de lixiviação são: **GUS < 1,8 – Baixo potencial de lixiviação**; **1,8 ≤ GUS ≤ 2,8 – Faixa de Transição** e **GUS > 2,8 – Provável Lixiviação** (GUSTAFSON, 1989).

2.2 Águas Subterrâneas – Método de Screening proposto pela EPA

A Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos EPA é um órgão Federal dos Estados Unidos cuja finalidade é a proteção do meio ambiente e da saúde humana. Os critérios utilizados pela EPA para avaliar o potencial de contaminação de águas subterrâneas são: Coeficiente de adsorção à matéria orgânica do solo (K_{oc}) $< 300 - 500 \text{ mL.g}^{-1}$; Constante da Lei de Henry (K_H) $< 10^{-2} \text{ Pa.m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$; Solubilidade em água (S) $> 30 \text{ mg.L}^{-1}$; Meia-vida no solo > 14 a 21 dias; Meia-vida na água > 175 dias. Princípios ativos cujas propriedades físico-químicas se enquadrem nos critérios estabelecidos pela EPA possuem maior propensão ao deslocamento vertical e, portanto, são classificados como potenciais contaminantes de águas subterrâneas (COCHEN, 1995; REBELO; CALDAS, 2014).

2.3 Águas superficiais - Método de GOSS

A avaliação do potencial de contaminação de águas superficiais proposto por Goss (1992) utiliza os parâmetros tempo de meia-vida no solo, coeficiente de adsorção à matéria orgânica e a solubilidade dos princípios ativos. Para a verificação do potencial de contaminação, as propriedades descritas são confrontadas com um conjunto de regras, as

quais foram obtidas por meio de estudos matemáticos. A classificação do princípio ativo é feita tanto para o transporte dissolvido em água quanto adsorvido a sedimentos. O método define os agrotóxicos em alto, médio ou baixo potencial de transporte (GOSS, 1992). Na Tabela 1 é apresentado o conjunto de regras, as propriedades necessárias para avaliação e a classificação segundo o método citado.

TABELA 1: Parâmetros utilizados pelo método de GOSS para avaliação do potencial de contaminação de águas superficiais.

I Potencial de transporte adsorvido a sedimento			
	DT50 (d)	K_{oc} (mL g⁻¹)	S (mg L⁻¹)
APT	Regra 1	≥ 40	≥ 1000
	Regra 2	≥ 40	≥ 500
BPT	Regra 1	< 1	-
	Regra 2	≤ 2	≤ 500
BPT	Regra 3	≤ 4	≤ 900
	Regra 4	≤ 40	≤ 500
	Regra 5	≤ 40	≤ 900
MPT	Caso não atenda a nenhuma das regras anteriores		
II Potencial de transporte dissolvido em água			
	DT50 (d)	K_{oc} (mL g⁻¹)	S (mg L⁻¹)
APT	Regra 1	> 35	< 100000
	Regra 2	< 35	≤ 700
BPT	Regra 1	-	≥ 100000
	Regra 2	≤ 1	≥ 1000
	Regra 3	< 35	-
MPT	Caso não atenda a nenhuma das regras anteriores		

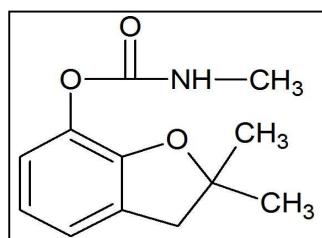
Fonte: Adaptado de Goss (1992). (APT= Alto potencial de transporte; BPT= Baixo potencial de transporte; MPT= Médio potencial de transporte; DT50 = Tempo de meia-vida no solo; K_{oc} = coeficiente de adsorção à matéria orgânica; S=solubilidade em água).

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1 Propriedades físico-químicas do carbofurano

O carbofurano é um composto utilizado como inseticida, cupinicida e nematicida. Quimicamente é nomeado como (2,3-dihidro-2,2-dimetilbenzofurano-7-metilcarbamato) e pertence à classe dos carbamatos (ANVISA, 2015; IUPAC, 2016). A Figura 2 apresenta a fórmula estrutural da molécula do carbofurano.

FIGURA 2: Estrutura química do carbofurano.



Fonte: O autor (2016)

Observa-se, na Figura 2, que a molécula do carbofurano possui em sua estrutura grupos funcionais orgânicos (éster, amina e éter) contendo oxigênio e nitrogênio. A presença de tais elementos químicos atribui a estes compostos maiores sítios de reatividade e, consequentemente, inúmeras configurações físico-químicas (HALL et al., 2004). A Tabela 2 traz as informações de algumas das principais propriedades físico-químicas do princípio ativo carbofurano.

TABELA 2: Propriedades físicas e químicas do agrotóxico carbofurano.

Propriedade	Valores
Fórmula Molecular	$C_{12}H_{15}NO_3$
Solubilidade em Água (S)	320 mg L^{-1} a 20°C ; 351 mg L^{-1} a 25°C
Pressão de Vapor (P)	$6 \cdot 10^{-7} \text{ mm Hg}$ (25°C); $0,072 \text{ mPa}$
Constante de Henry (K_H)	$5 \cdot 10^{-4} \text{ Pa} \cdot \text{m}^3 \text{ mol}^{-1}$; $3,9 \times 10^{-9} \text{ atm m}^3 \text{ mol}^{-1}$
Coef. partição octanol-água (K_{ow})	$\text{Log } K_{ow} = 1,52$ (20°C)
Coef. adsorção mat. orgânica (K_{oc})	22 mL g^{-1}
Tempo de meia-vida no solo (DT50)	30 a 60 dias
Tempo de meia-vida na água	121 dias (pH 7)

Fonte: CABRERA et al. (2008); EMBRAPA (2007); EVER (2002); IUPAC (2016); TOMLIN (2000).

3.2 Análise das propriedades físico-químicas do carbofurano

A **solubilidade** é uma das principais propriedades que interfere no comportamento de um agrotóxico no ambiente, sobretudo no solo. Isso se deve ao fato de que na maioria das vezes agrotóxicos com solubilidade alta possuem médios ou baixos coeficientes de sorção em solos e sedimentos. Sendo assim, agrotóxicos com baixa retenção ao solo estão mais propensos a serem carreados verticalmente no perfil do solo (GEBLER; SPADOTTO, 2004). É visto na Tabela 2 que o agrotóxico carbofurano apresenta uma alta solubilidade em água (351 mg L^{-1} a 25°C), o que atribui ao princípio ativo maior probabilidade de ser carreado por precipitação ou águas de irrigação podendo ter como destino final as águas de superfície.

Pressão de vapor (P) e constante da lei de Henry (K_H) são propriedades que estão relacionadas com a volatilização do agrotóxico no ambiente. A pressão de vapor mensura a capacidade que um agrotóxico tem de volatilizar em seu estado puro, enquanto K_H refere-se ao coeficiente de partição ar-líquido ou vapor-líquido, levando em conta a massa molecular, a solubilidade e pressão de vapor, com isso, esta propriedade é capaz de indicar o grau de volatilização de um agrotóxico em solução (OLIVEIRA; BRIGHENTI, 2011). A Tabela 3 dispõe sobre as faixas classificatórias de volatilização dos agrotóxicos em função do valor da pressão de vapor e K_H .

TABELA 3: Classificação da volatilidade dos agrotóxicos.

Classificação	Pressão vapor (mm Hg)	Lei de Henry ($\text{atm m}^3 \text{ mol}^{-1}$)
Não volátil	$P < 10^{-8}$	$K_H < 10^{-7}$
Baixa Volatilidade	$10^{-7} \leq P \leq 10^{-5}$	$10^{-7} < K_H < 10^{-5}$
Volatilidade Moderada	$10^{-4} \leq P \leq 10^{-3}$	$10^{-5} < K_H < 10^{-3}$
Alta Volatilidade	$P > 10^{-2}$	$K_H > 10^{-3}$

Fonte: LAVORENTI; PRATA e REGITANO (2003).

Na Tabela 2, propriedades físico-químicas, são verificados baixos valores tanto para pressão de vapor ($6 \cdot 10^{-7} \text{ mm Hg}$) quanto para constante de Henry ($3,9 \cdot 10^{-9} \text{ atm m}^3 \text{ mol}^{-1}$) para o carbofurano. Estas características configuram ao agrotóxico uma baixa tendência de volatilização no ambiente em seu estado puro e também em solução. Contudo, esta baixa volatilidade pode ocasionar ao composto uma maior estabilidade nos ambientes aquáticos, proporcionando ao princípio ativo maior tempo de contato com o ambiente e, com isso, aumentar as chances de propagação da contaminação ambiental.

A estimativa do **Coeficiente de partição octanol-água (K_{ow})** é verificada medindo a distribuição de um agrotóxico entre as fases octanol e água. Com isso, este coeficiente consegue prever se um princípio ativo possui maior predominância de ser hidrofílico ou hidrofóbico (LAVORENTI; PRATA; REGITANO, 2003). Os agrotóxicos com características lipofílicas ($\text{Log } K_{\text{ow}} > 4,0$) possuem maior afinidade com a matéria orgânica do solo e gordura animal. Assim sendo, agrotóxicos que excederem a este valor, em sua maioria, apresentam baixa mobilidade e maior tendência ao acúmulo no solo, sedimento e biota. Os agrotóxicos classificados como hidrofílicos ($\text{Log } K_{\text{ow}} < 1,0$) possuem maior atração por moléculas de água e, consequentemente, menor afinidade com as propriedades do solo facilitando o arraste superficial ou escoamento vertical do princípio ativo (MONTGOMERY, 1997; OLIVEIRA; BRIGHENTI, 2011). Em consulta à Tabela 2, verifica-se que o carbofurano possui $\text{log } K_{\text{ow}}=1,52$ que é um valor intermediário a faixa classificatória encontrada na literatura. Dessa forma pode se dizer que o princípio ativo possui maior possibilidade de ser hidrofílico, o que atribui ao composto pouca afinidade com os componentes do solo e maior afinidade com a água. Esta propriedade atribui ao princípio ativo risco de percolação e/ou escoamento superficial resultando na contaminação destes ambientes.

O **coeficiente de adsorção a matéria orgânica (K_{oc})**, indica a capacidade que um agrotóxico tem de ser adsorvido pelo carbono orgânico do solo. Compostos com altos valores de K_{oc} estão mais propensos a se fixarem à matéria orgânica do solo, fazendo com que pouca quantidade do princípio ativo seja transportada no ambiente. Em contrapartida, substâncias que apresentem menores valores de K_{oc} possuem menores tendências de interação com a matéria orgânica e maiores incidências de movimentação no ambiente (OLIVEIRA; BRIGHENTI, 2011). Segundo Gebler e Spadotto (2004) a adsorção dos agrotóxicos, pela matéria orgânica do solo, pode ser dividida em: Muito forte ($K_{\text{oc}} > 5000$); Forte ($600 \leq K_{\text{oc}} \leq 4.999$); Moderada ($100 \leq K_{\text{oc}} \leq 599$); Fraca ($0,5 \leq K_{\text{oc}} \leq 99$). O carbofurano apresenta baixo índice de retenção ($K_{\text{oc}} = 22 \text{ mL g}^{-1}$) demonstrando que o princípio ativo possui baixo potencial de retenção e maior facilidade de ser carreado e aportar em cursos d'água. Silva et al. (2009), por exemplo, monitoraram a ocorrência de agrotóxicos em águas superficiais de sete regiões no sul do Brasil. O princípio ativo carbofurano foi detectado em todas as regiões onde predominava a cultura do arroz durante o cultivo do grão. Os autores atribuíram esta maior frequência de detecção à alta solubilidade em água e, principalmente, ao baixo coeficiente de adsorção do carbofurano à matéria orgânica.

Tempo de meia vida (DT50) indica o tempo necessário para que metade da concentração total do agrotóxico seja degradada no solo ou na água. É um parâmetro importante porque indica a persistência do princípio ativo no ambiente. A dissipação dos agrotóxicos no ambiente depende das características de cada princípio ativo, além disso, as condições ambientais como clima, temperatura, incidência solar, pH, tipo de solo, podem retardar ou acelerar a degradação dos compostos no ambiente (GEBLER; SPADOTTO, 2004). Para a EPA, compostos com tempo de meia vida acima de 14 dias no solo e 175 dias na água possuem maior probabilidade de contaminação ambiental. Em seus estudos Tomlin (2000) constatou que o potencial hidrogeniônico interfere na degradação do princípio ativo carbofurano. Segundo o autor, em meio básico (pH 9), a degradação acontece em aproximadamente 31 horas, já em meio ácido (pH 4), a degradação ocorre em torno de 1 ano e em meio neutro a degradação intercorre em 121 dias. Morales et al. (2012) chegaram a uma conclusão bem próximas, verificando que a taxa de degradação do carbofurano é duas vezes mais rápida em meios básicos. Para Cartagena et al. (2013), o menor tempo de meia-vida do carbofurano em condições alcalinas provavelmente se justifica pela presença de uma amida protonada e desprotonada que, por conseguinte, o torna mais vulnerável à hidrólise alcalina. Mesmo com um tempo de meia vida relativamente curto, em meio ácido, os transtornos trazidos pela presença de carbofurano no meio aquático é inevitável, isso porque, independente da taxa de degradação, ainda que em baixas concentrações, o composto apresenta alta toxicidade aguda para microrganismos, fauna aquática, aves e mamíferos em geral (ANVISA, 2016).

3.3 Avaliação do Potencial de contaminação do carbofurano em águas subterrâneas.

Aplicando as propriedades físico-químicas do carbofurano ao índice de vulnerabilidade de águas subterrâneas – GUS (equação 1), obteve-se como resultado o valor de 4,725. Segundo a faixa classificatória do método, índices $> 2,8$ classificam os princípios ativos como compostos provavelmente lixiviados. Vale destacar ainda que o índice encontrado para o carbofurano foi aproximadamente o dobro desta faixa classificatória, o que reforça o alerta para os efeitos causados pelo princípio ativo.

A avaliação da vulnerabilidade de contaminação em águas subterrâneas, segundo critérios sugeridos pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos – EPA, está organizada na Tabela 4.

TABELA 4: Avaliação do potencial de contaminação do carbofurano em água subterrânea segundo critério EPA.

Propriedade	Carbofurano	Critério EPA	Atende Critério
K_{oc}	22 mL g^{-1}	$< 300 - 500 \text{ mL.g}^{-1}$	Sim
K_H	$5 \cdot 10^{-4} \text{ Pa.m}^3 \text{ mol}^{-1}$	$< 10^{-2} \text{ Pa.m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	Sim
Solubilidade	351 mg L^{-1}	$> 30 \text{ mg.L}^{-1}$	Sim
Meia vida solo	30 a 60 dias	$> 14 \text{ a } 21 \text{ dias}$	Sim
Meia vida água	121 dias (pH 7)	$> 175 \text{ dias}$	Não

Fonte: O autor (2016)

Com base nos critérios estabelecidos, é possível afirmar que o carbofurano é um composto com potencial de contaminação das águas subterrâneas. Como pode ser observado na Tabela 4, o princípio ativo analisado atende a maioria dos critérios sugeridos pela EPA, não atendendo apenas ao tempo de meia-vida na água. Entretanto, é importante salientar que esta propriedade é dependente do potencial hidrogeniônico, com isso, em outras faixas de valores de pH, esta condição poderá ser atendida. São notórias as discrepâncias entre as propriedades do carbofurano com os critérios sugeridos pela EPA como, por exemplo, a solubilidade (S). Para esta propriedade compostos com $S > 30 \text{ mg L}^{-1}$ são contaminantes em potencial de águas subterrâneas. Para o carbofurano observa-se uma $S = 351 \text{ mg L}^{-1}$, ou seja, 10 vezes maior do que o parâmetro inicial.

Santos e Leite (2016) utilizaram outra técnica para avaliação do potencial de contaminação do carbofurano em águas subterrâneas. Fazendo uso do Fator de Retardação (FR) que se refere ao tempo de deslocamento do carbono orgânico em relação ao tempo de deslocamento da água no solo e Fator de Atenuação (FA) que indica a capacidade que um agrotóxico tem de lixivar em diferentes profundidades no perfil do solo. Estes modelos levam em consideração não só as características físico-químicas do agrotóxico estudado, mas também as características do solo e as condições geoclimáticas da área de estudo, analisaram as propriedades físico-químicas do princípio ativo, os dados pedológicos e as condições geoclimáticas da área de estudo, Oeste da Bahia, e obtiveram os seguintes valores de FR e FA em duas profundidades de solo, respectivamente: 7,64 na profundidade de 0-10 cm e 7,95 na profundidade de 10-20 cm; 0,35 na profundidade 0-10 cm e 0,26 na profundidade 10-20 cm. Segundo os autores, quanto à mobilidade, o carbofurano foi classificado como moderadamente imóvel no perfil do solo de 0 a 20 cm, conforme modelo FR. Já quanto ao potencial de contaminação este apresentou, nas condições analisadas, provável potencial de

contaminação de águas subterrâneas. Com isso, os autores sugerem estudos mais completos quanto à contaminação de águas subterrâneas nessa região em função das estimativas obtidas no modelo FA, as características físico-químicas do carbofurano, a estimativa de lixiviação do carbofurano de 9,1% pelos 20 cm do perfil do solo e a vulnerabilidade natural do latossolo.

Alguns trabalhos científicos comprovam a avaliação teórica realizada nesta pesquisa. Souza et al. (2004) analisaram água de poços tubulares em áreas de cultivo de algodão em Primavera do Leste no Mato Grosso. Dentre os agrotóxicos analisados foi detectada concentração de carbofurano a $1,08 \text{ }\mu\text{g L}^{-1}$ nas amostras. Vieira et al. (2009), em contrapartida, comprovaram a lixiviação do carbofurano mediante análises cromatográficas em matrizes de solo oriundo do cultivo de banana, no norte de Minas Gerais. Embora a conclusão do trabalho tenha sido a não ocorrência de contaminação extensiva do solo, resíduos do princípio ativo foram encontrados em profundidade de 60 cm, o que demonstra a capacidade de deslocamento vertical do composto.

3.4 Avaliação do potencial de contaminação do carbofurano em águas superficiais

A avaliação do potencial de contaminação do carbofurano em águas superficiais, utilizando o método proposto por GOSS, demonstra que o carbofurano possui potencialidade de escoamento superficial tanto adsorvido ao sedimento quanto dissolvido na água. Para o transporte adsorvido ao sedimento as propriedades físico-químicas do carbofurano não se enquadram nas regras propostas pelo método, classificando o composto como médio potencial de transporte adsorvido ao sedimento. Em contrapartida para o transporte dissolvido em água foi detectado um alto potencial de transporte dissolvido em água devido ao tempo de meia vida $DT50 > 35$ dias, $K_{oc} = 22 \text{ mg L}^{-1}$ e a alta solubilidade em água 351 mg L^{-1} .

Na literatura existe um banco de dados considerável a respeito de águas superficiais contaminadas por resíduos de carbofurano. Serafim (2009) em sua investigação em corpos hídricos, no Vale do Ribeira\SP, relatou que o carbofurano foi o ingrediente ativo mais detectado durante o monitoramento. Ribeiro e Dores (2013) detectaram elevadas concentrações do inseticida durante os meses de maior precipitação em águas superficiais no Rio São Lourenço em MT. Já Grutzmacher et al. (2008), em seus estudos, monitoraram dois mananciais hídricos no sul do Brasil. Um dos resíduos de maior reincidência encontrados nas amostras analisadas em laboratório foi o carbofurano.

3.5 Toxicidade do carbofuran à vida aquática

Devido à alta toxicidade do carbofuran, é necessária uma baixa concentração do princípio ativo para que haja efeito letal em organismos aquáticos. Estudos avaliaram a toxicidade aguda do carbofuran em diferentes espécies da fauna aquática e comprovaram que baixas concentrações do princípio ativo na água podem provocar estresse oxidativo ou a mortandade destes organismos.

Clasen e colaboradores (2014) analisaram os efeitos do carbofuran em carpas (*Cyprinus carpio*), para o estudo os peixes foram expostos a uma concentração de 50 $\mu\text{g.L}^{-1}$ de carbofuran durante 7 e 30 dias, em condições naturais, campo de arroz irrigado, e em condições laboratoriais. Em ambos os ambientes houve estresse oxidativo no fígado e diminuição da acetilcolinesterase no cérebro, interferindo nos impulsos nervosos da espécie estudada.

Frello (2008) analisou a toxicidade do composto em peixes das espécies *Poecilia reticulata* e *Daphnia magna*. O estudo relatou concentrações letais de 166,73 e 20,91 $\mu\text{g.L}^{-1}$, respectivamente, para as espécies. Nakagome e colaboradores (2007) avaliaram a toxidez na espécie *Danio rerio* e constataram dose letal de 1,3 mg.L^{-1} . Mansano et al. (2013) avaliaram a toxicidade no crustáceo *Ceriodaphnia silvestrii* e constataram uma dose letal de 0,75 $\mu\text{g.L}^{-1}$.

Pinheiro (2015) avaliou a toxicologia do carbofuran em organismos aquáticos em diferentes níveis tróficos. As espécies avaliadas foram *Daphnia magna*, *Oreochromis niloticus*, *Lemna minor* e *Pomacea canaliculata*. O estudo constatou que o carbofuran é extremamente tóxico para a primeira espécie, altamente tóxico para a segunda e pouco tóxico para a terceira e quarta espécie estudadas. Sobre a toxicidade do carbofuran, Yang e colaboradores (2014) relataram que este agrotóxico é um potente inibidor da colinesterase (enzima importante para regular os impulsos nervosos através da degradação da acetilcolina no sangue), pois o átomo de carbono presente na estrutura química do princípio ativo é responsável por atacar a enzima destruidora da acetilcolina (BUCCI, 2015). Portanto, o carbofuran apresenta alto potencial de toxicidade para seres humanos e animais, além de seus resíduos serem encontrados no ar, solo, água e alimentos. Sem dúvida alguma as pesquisas aqui citadas são indicativas do quanto perigoso e nocivo o carbofuran é para os organismos aquáticos quando detectado em águas superficiais.

4. CONCLUSÃO

Com base nas propriedades físicas e químicas do agrotóxico carbofurano citadas em diversas literaturas, foi possível avaliar a capacidade de contaminação do princípio ativo em águas superficiais e subterrâneas com auxílio de métodos matemáticos (equações matemáticas). Assim, com a avaliação comparativa dos resultados encontrados nas equações matemáticas com os dados analíticos (análises químicas) da literatura científica citada, é possível verificar que a substância avaliada possui alta propensão de contaminação do meio ambiente. As referências aqui mencionadas são indícios de que o carbofurano é uma substância perigosa aos organismos aquáticos mesmo em concentrações a níveis de traço, evidenciando a necessidade da reavaliação a respeito de sua utilização e mais estudos que enriqueçam o conhecimento acerca do desequilíbrio provocado por esse agrotóxico.

REFERÊNCIAS

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE SAÚDE COLETIVA. **Dossiê ABRASCO** um alerta sobre os impactos dos agrotóxicos na saúde, Rio de Janeiro, 2012. 98 p. Comissão executiva do documento : Carneiro, F F; Pignati, W; Rigotto, R M; Augusto, L G S. Rizollo, A; Muller, N M; Alexandre, V P. Friedrich, K; Mello, M S C.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE SAÚDE COLETIVA. **Dossiê ABRASCO:** um alerta sobre os impactos dos agrotóxicos na saúde. Rio de Janeiro: EPSJV; São Paulo: Expressão Popular, 2015. 628 p. Comissão executiva do documento: Fernando Ferreira Carneiro, Lia Giraldo da Silva Augusto, Raquel Maria Rigotto, Karen Friedrich e André Campos Búrigo.

AMÉRICO, J. H. P.; MANOEL, L. de O.; TORRES, N. H.; FERREIRA, L. F. R. O uso de agrotóxicos e os impactos nos ecossistemas aquáticos. **Revista Científica ANAP Brasil**, v. 08, n. 13, p. 101-115, 2015.

ANJOS, J. P. dos. **Desenvolvimento e aplicação de método multirresíduo por SDME/GC-MS para a determinação de 19 pesticidas em amostras de água de coco e vinho branco.** 2016. 82 f. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2016.

AGÊNCIA BRASILEIRA DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA (Brasil); UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ. **Seminário de mercado de agrotóxico e regulação.** Brasília, DF: ANVISA, 2012.

_____. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. **Monografias de agrotóxicos.** [2016]. Disponível em: <<http://portal.anvisa.gov.br>>. Acesso em: 27 de jan. 2016.

BEDMAR, F.; GIANELLI, V.; ANGELINI, H.; VIGLIANCHINO, L. Riesgo de contaminación del agua subterránea con plaguicidas en la cuenca del arroyo El Cardalito, Argentina. **RIA**, v. 41, n. 01, p. 70-82, 2015.

BUCCI, M. M. H. S. **Estudo da qualidade da água na represa Dr. João Penido:** metais, agrotóxicos, índices de qualidade da água e de estado trófico (Juiz de Fora, MG). Tese (Doutorado em Ecologia Aplicada ao Manejo e Conservação de Recursos Naturais), Universidade Federal de Juiz de Fora, Minas Gerais, Brasil. 165 p.

CABRERA, L.; COSTA, F. P.; PRIMEL, E. G. Estimativa de risco de contaminação das águas por pesticidas na região sul do estado RS. **Química Nova**, v. 31, n. 8, p. 1982-1986, 2008.

CARTAGENA, C. J.; AGUIRRE, A. L. G.; PÉREZ, D. E. L.; MESA, G. A. P. Degradación fotolítica del carbofurano en aguas del río Ríonegro y en agua ultrapura bajo diferentes condiciones de pH. **Producción + limpia**, v. 08, n. 02, p. 39-50, 2013.

COHEN, S. Z.; WAUCHOPE, R. D.; KLEIN, A. W.; EADSFORTH, C. V.; GRANEY, R. Offsite transport of pesticides in water mathematical models of pesticide leaching and runoff. **International Union of Pure and Applied Chemistry**, v. 67, n. 12, p. 2109-2148, 1995.

CHENG, H. H. (Ed.). Pesticides in the soil environment: Processes, impact and modeling. **Madison: Soil Science Society of America**, 1990. 168 p.

CLASEN, B.; LEITEMPERGER, J.; MURUSSI,C.; PRETTO, A.; MENEZES, C.; DALABONA, F.; MARCHEZAN,E.; MARTHA, B.A.; ZANELLA, R.; LORO, V.L. Carbofuran promotes biochemical changes in carp exposed to Rice Field and laboratory conditions. **Ecotoxicology and Environmental Safety** 101 (2014) 77–82.

DELLAMATRICE, P. M.; MONTEIRO, R. T. R. Principais aspectos da poluição de rios brasileiros por pesticidas. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola. Ambiental**, v. 18, n. 12, p. 1296-1301, 2014.

DUAVÍ, W. C.; GAMA, A. F.; MORAIS, P. C. V.; OLIVEIRA, A. H. B. de; NASCIMENTO, R. F. do; CAVALCANTE, R. M. Contaminação de ambientes aquáticos por “agrotóxicos urbanos”: o caso dos rios Cocó e Ceará, Fortaleza – Ceará, Brasil. **Química Nova**, v. 38, n. 05, p. 622-630, 2015.

EMBRAPA. **Avaliação do potencial de transporte de agrotóxicos usados no Brasil por modelos Screening e Planilha Eletrônica**. São Paulo: EMBRAPA Meio Ambiente, 2007. (Boletim de Pesquisa e Desenvolvimento, 44).

UNITED STATES. Environmental Protection Agency. **Thecnical background document for soil screening guidance**. Draft review. Washington, 1994 (EPA/540/R-94/106).

ESTRELA, T. dos S.; RODRIGUES, I. A.; MIRANDA, J. A. de; BRAGA, V. S. Remoção de carbofuran em água empregando resíduos agroindustriais como adsorventes. **Orbital: Electronic J. Chemical**, v. 08, n. 01, p. 36-43, 2016.

EVER, S. **Environmental fate of carbofuran**: environmental monitoring branch. Sacramento: Departament of Pesticide Regulation, 2002. Disponível em: <<http://www.cdpr.ca.gov/docs/emon/pubs/fatememo/carbofuran.pdf>>. Acesso em: 18 mai. 2016.

FRELLO, C. P. **Avaliação da toxicidade aguda do agrotóxico carbofuran utilizando reativos biológicos**: Poecila reticulata e Daphnia magna. 1998. 96p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) - Universidade Federal de Santa Catarina, Brasil.

GBELER, L.; SPADOTTO, C. A. **Comportamento ambiental dos herbicidas**. In VARGAS, L.; ROMAN, E. S. Manual de manejo e controle de plantas daninhas. Bento Gonçalves, Embrapa Uva e Vinho, 2004. p. 59.

GOSS, D.W. **Screening procedure for soils and pesticides for potential water quality impacts**. Weed Technology, Champaign, v.6, n.4, p.701-708, 1992.

GOMES, M. A. F. **Panorama da contaminação ambiental por agrotóxicos e nitrato de origem agrícola no Brasil**: cenário 1992/2011. Embrapa Meio Ambiente: São Paulo, 2014. 35 p.

GUSTAFSON, D. I. Groundwater ubiquity score: a simple method for assessing pesticide leachability. **Environmental Toxicology and Chemistry**, Elmsford, v. 8, n. 4, p. 339-357, 1989.

GRÜTZMACHER, D. D.; GRÜTZMACHER, A. D.; AGOSTINETTO, D.; LOECK, A. E.; ROMAN, R.; PEIXOTO, S. C.; ZANELLA, R. **Monitoramento de agrotóxicos em dois mananciais hídricos no sul do Brasil**. Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental, v.12, n.6, p. 632- 637, 2008.

HALL, N.; SANTOS, P. S.; ALVES, O. L.; PASQUINI, C.; AZZELLINI, G. C. **Neoquímica: A química moderna e suas aplicações**. Bookman, Porto Alegre, 2004, 392p.

IBAMA/MMA. **Relatório de Comercialização de Agrotóxicos** – Boletim Anual de Produção, Importação, Exportação e Vendas de Agrotóxicos no Brasil. 2015. Disponível em: <<http://www.ibama.gov.br/areas-tematicas-qa/relatorios-de-comercializacao-de-agrotoxicos/pagina-3>>. Acesso em: 15 mai. 2016.

IBGE. **Atlas de Saneamento**, 2011. Disponível em <http://www.ibge.gov.br/home/estatistica/populacao/atlas_saneamento/default_zip.shtml>. Acesso em: maio 2016.

INTERNATIONAL UNION OF PURE AND APPLIED CHEMISTRY. Footprint pesticides properties database. Disponível em: <<http://sitem.herts.ac.uk/aeru/iupac/Reports/118.htm>>. Acesso em 20 jun. 2016.

LAVORENTI, A.; PRATA, F.; REGITANO, J. B. **Comportamento de pesticidas em solos: fundamentos**. In: CURI, N., MARQUES, J.J., GUILHERME, L.R.G., LIMA, J.M., LOPES, A.S., ALVAREZ V, V.H. (Org.). Tópicos especiais em ciência do solo. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2003. v. 3, p. 335- 400.

LINDAHAL, A. M. L; BOCKSTALLER, C. An indicator of pesticide leaching risk to groundwater. **Ecological Indicators**, 23 (2012), p. 95–108.

LONDRES, F. **Agrotóxicos no Brasil: um guia para ação em defesa da vida**. Rio de Janeiro: AS-PTA, 2011, 190 p.

MANSANO, A. S.; MOREIRA, R. A.; ROCHA, O. Toxicidade aguda do agrotóxico carbofuran ao cladócero Ceriodaphnia silvestrii daday. **Fórum Ambiental da Alta Paulista**, v. 9, n. 11, p. 91-103, 2013.

MORALES, J., MANSO, J. A., CID, A., LODEIRO, C., MEJUTO, J. C., 2012. **Degradation of carbofuran derivatives in restricted water environments: basic hydrolysis in AOT-based microemulsions**. J. Colloid Interf. Sci. 372, 113–120.

MONTGOMERY, J. H. **Agrochemicals, desk reference**. 2 ed., Boca Raton, Lewis Publishers, 1997, 656 p.

NAKAGOME, F.K.; NOLDIN, J.A.; RESGALLA JR, CHARRID. **Toxicidade aguda de alguns herbicidas e inseticidas utilizados em lavouras de arroz irrigado sobre o peixe *Danio rerio***. Pesticidas: r. ecotoxicol. e meio ambiente, Curitiba, v. 17, p. 117-122, jan./dez. 2007.

OLIVEIRA, M. F.; BRIGHENTI, A. M. **Comportamento dos herbicidas no ambiente** In: OLIVEIRA J. R.; CONSTANTIN, J.; INOUE, M. H. (Ed.). Biologia e Manejo de Plantas Daninhas. Curitiba-PR: Omnipax, 2011. p. 263-304.

PESSOA, M. C. P. Y.; LUCHIARI JR., A.; FERNANDES, E. N.; LIMA M. de. **Principais modelos e simuladores usados em análise de impacto ambiental da agricultura.** Jaguariúna: Embrapa-CNPMA, 1997. 87 p. (Embrapa-CNPMA. Documentos, 8).

PINHEIRO, J. H. P. A. **Toxicidade de imidacloprid e carbofuran para organismos aquáticos de diferentes níveis tróficos.** 2015. 106 p. Tese (Doutorado em Aquicultura). Universidade Estadual Paulista – UNESP, Jaboticabal.

PORTO, M. F.; SOARES, W. L. Modelo de desenvolvimento, agrotóxicos e saúde: um panorama da realidade agrícola brasileira e propostas para uma agenda de pesquisa inovadora. **Rev. Bras. Saúde Ocup.**, v. 37, n. 125, p. 17-50, 2012.

REBELO, R.M.; CALDAS, E.D. Avaliação de risco ambiental de ambientes aquáticos afetados pelo uso de agrotóxicos. **Química Nova**, Vol. 37, No. 7, 1199-1208, 2014.

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: Validação de método por extração em fase sólida e cromatografia líquida. **Química Nova**, v. 36, n. 2, p. 284-290, 2013.

SANTOS, J. L. O.; LEITE, O. D. Avaliação do risco de contaminação de águas subterrâneas na região oeste da Bahia pelo inseticida carbofuran, empregando os modelos de Attenuation Factor (AF) e Retardation Factor (RF). **Orbital: Electron. J. Chem.**, v. 08, n. 01, p. 28-35, 2016.

SERAFIN, F. G. **Contaminação ambiental por agrotóxicos em áreas de cultivo de cultivo de banana, no vale do Ribeira (SP).** Curso de Pós-Graduação em Sanidade, Segurança Alimentar e Ambiental. Instituto Biológico, da Agência Paulista de Tecnologia dos Agronegócios, São Paulo, 2009.

SILVA, C. M. M.S; FAY, E. F. **Agrotóxicos e ambiente.** Brasília: Embrapa Informação. Tecnológica, 2004. 400 p. ISBN 85-7383-282-7.

SILVA, D.R.O.; AVILA, L.A.; AGOSTINETTO D.; MAGRO, T.D.; OLIVEIRA , E.; ZANELLA, R.; NOLDIN, J.A. **Monitoramento de agrotóxicos em águas superficiais de regiões orizícolas no sul do Brasil.** Ciência Rural, v.39, n. 9, p. 2383-2389, 2009.

SOUZA, V.; CARBO, L.; DORES, E. F. G. C.; RIBEIRA, M. L.; VECCHIATO, A. B.; WEBER, O. L. S.; PINTO, A. A.; SPADOTTO, C. A.; CUNHA, M. L. F. Determinação de pesticidas em água de poços tubulares em áreas de cultura de algodão na microrregião de Primavera do Leste, Mato Grosso. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE AGUAS SUBTERRÂNEAS, 13., 2004, Cuiabá. **Livro de resumos.** São Paulo: ABAS, 2004. Disponível em: <file:///C:/Users/1938714/ Downloads/23431-84872-1-PB.pdf>. Acesso em: 26 maio 2016.

TOMLIN, C. D. S. (Ed.). **The pesticide manual**. 11th ed. Farnham, Surrey, UK: British Crop Protection Council, 2000. USEPA - United States Environmental Protection Agency. **Pesticides Fact Sheet**. 24p.

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

VIEIRA, E. **Impacto ambiental em área com aplicação de agrotóxicos no município de Brotas-SP**. Tese (Doutorado em Agronomia – Proteção de Plantas), Universidade Estadual de São Paulo – UNESP, Botucatu, São Paulo, Brasil. 2012, 114 p.

VIANNA, A. M. Poluição ambiental, um problema de urbanização e crescimento desordenado das cidades. **Revista SUSTINERE**, v. 03, n. 01, p. 22-42, 2015.

WEBER, J. B. **Properties and behavior of pesticides in soil**. In: HONEYCUTT, R. C.; SCHABACKER, D. J. **Mecanisms of pesticide movement into ground water**. Lewis Publishers. chap.2, p. 15-41, 1994.

YANG, J.Y.; ZHANG, Y.; WANG, H.; XU, Z.L.; EREMIN, S. A.; SHEN, Y.D.; WU, Q.; LEI, H-T.; SUN, Y-M. Development of fluorescence polarisation immunoassay for carbofuran in food and environmental water samples. **Food and Agricultural Immunology**, Abingdon, v.26, n.3 p. 340-355.

CAPÍTULO 3

OTIMIZAÇÃO DA TÉCNICA DE EXTRAÇÃO SÓLIDO-LÍQUIDO COM PARTIÇÃO A BAIXA TEMPERATURA PARA ANÁLISE DE CARBOFURANO EM LATOSSOLO VERMELHO

RESUMO

GOULART, A. C. **Otimização da técnica de extração sólido-líquido com partição a baixa temperatura para análise de carbofurano em matrizes de latossolo vermelho.** 2017. 99 f. Dissertação (Mestrado em Meio Ambiente e Qualidade Ambiental) – Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2017¹.

A crescente utilização de agrotóxicos, assim como a falta de fiscalização e acompanhamento técnico na compra e aplicação destas substâncias, tem contribuído para a constante contaminação do meio ambiente. Dessa forma, pesquisas que intencionam relacionar a utilização dos agrotóxicos com a consequente contaminação ambiental e/ou que visem o desenvolvimento de metodologias para quantificar níveis de resíduos de agrotóxicos, nos sistemas terrestres, se tornam cada vez mais indispensáveis. Assim sendo, o objetivo principal deste trabalho foi a otimização de um método analítico, empregando a extração sólido líquido com partição a baixa temperatura (ESL-PBT) seguida de análise quantitativa por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE) UV-VIS para determinação e quantificação do agrotóxico carbofurano em matrizes de latossolo vermelho. O carbofurano é um agrotóxico extremamente tóxico para o meio ambiente e aplicado diretamente no solo ou no tratamento de sementes. Os fatores avaliados no processo de otimização foram solvente extrator, tempo de agitação e influência da força iônica. Para conduzir as etapas, foram elaborados dois planejamentos fatoriais, 2² e 2³, nos quais os fatores foram avaliados de forma simultânea em dois níveis distintos. O método otimizado para determinação de carbofurano em matrizes de latossolo vermelho consiste na adição de 1,5 mL de água deionizada e 4 mL de acetonitrila em 1,0000 grama de amostra de solo. Esta solução é agitada por 30 segundos em agitador de tubos do tipo vortex. Posterior a agitação, o sistema foi levado ao freezer em temperatura aproximadamente de -20 °C por um período de 2 horas. Após o tempo de partição é retirada uma alíquota de 20 µL do extrato sobrenadante, fase orgânica, para análise em CLAE – UV. O método otimizado demonstrou alta eficiência analítica, com médias acima de 94% de recuperação. Além disso, a técnica demonstrou praticidade, com número reduzido de etapas e baixo consumo de solventes e amostras, resultando em um método viável para análise do agrotóxico carbofurano em matrizes de latossolo vermelho.

Palavras-chave: Agrotóxico, carbofurano, otimização de análise, solo, planejamento fatorial, partição a baixa temperatura.

¹ Comitê Orientador: Beno Wendling – UFU e Simone Machado Goulart - IFG *Campus Itumbiara*

ABSTRACT

GOULART, A.C. **Optimization of liquid solid extraction with low temperature for determining carbofuran in red latosol.** 2017. 99 f. Dissertation (Mastership on Environment and Environmental Quality. Federal University of Uberlândia, Uberlândia, 2017¹.

The increasing use of agrochemicals, as well as the lack of supervision and technical monitoring in the purchase and application of these substances, have contributed to the constant contamination of the environment. So, researches that aim to relate the agrochemical use to the environmental contamination and/or the development of methodologies to quantify levels of pesticide residues in terrestrial systems become increasingly indispensable. So, the aim of this study was to optimize an analytical method, applying the solid liquid extraction with low temperature partition (ESL-PBT) followed by the quantitative analysis by High Efficacy Liquid Chromatography (CLAE) UV-VIS) for determining and quantifying carbofuran agrochemical in red latosol matrices. Carbofuran is a pesticide extremely toxic for the environment when applied directly to the soil or in seed treatments. The evaluated factors in the optimizing process were solvent extractor, agitation time and ionic force influence. To conduce the phases, we made two factorial arranges, 2^2 e 2^3 , in which the factors were evaluated simultaneously in two distinct levels. The optimized method for determininf carbofuran in red latosol matrices consists in adding 1.5 mL of deionized water and 4 mL of acetonitrile in 1.000 grams of soil sample. This solution is stirred for 30 seconds on a vortex type tube shaker. After stirring, the system was taken to the freezer at approximately -20 ° C for a period of 2 hours. After the partitioning time an aliquot of 20 μ L of the supernatant extract, organic phase, is withdrawn for analysis in CLAE – UV. The optimized method showed high analytic efficacy with averages up to 94% of recovery. |In addition, the technique showed practice, with low number of phases and low consumption of solvents and samples, resulting in a in a viable method for analyzing the agrotoxic carbofuran in red latosol matrices.

Keywords: Agrochemical. Carbofuran. Analysis optmizing. Soil. Factorial planning. Low temperature partitioning.

¹ Guiding Commitee: Beno Wendling – UFU and Simone Machado Goulart - IFG *Campus* Itumbiara

1. INTRODUÇÃO

Desde que foram introduzidos na agricultura os agrotóxicos tem sido motivo de grande preocupação ambiental e de saúde pública. A problemática que envolve a utilização destes compostos sintéticos ocorre, principalmente, pelos resíduos deixados no ambiente e também pela adsorção destas substâncias em alimentos que serão consumidos pelo homem. O uso exagerado dos agrotóxicos, juntamente com a falta de acompanhamento técnico, são os principais fatores que ocasionam a geração de poluentes, desta natureza, no meio ambiente. Essas moléculas têm interferido na qualidade ambiental, sobretudo na saúde humana, uma vez que são fontes expressivas de contaminação de todos os sistemas terrestres (MELO et al., 2010).

A utilização de agrotóxicos e afins tem sua relevância para suprir as necessidades econômicas e alimentícias do país e da população. Com o modelo de agricultura vigente, 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 alto grau de toxicidade dos princípios ativos, a vulnerabilidade de contaminação do meio ambiente acompanha o produto durante todo o seu ciclo de vida (PERES; MOREIRA; DUBOIS, 2003).

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, 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). Mesmo em pequenas concentrações, os resíduos de agrotóxicos podem ocasionar efeitos nocivos aos seres vivos e ao ambiente (SILVA; FAY, 2004). Por esse motivo é imprescindível estudos que visem o desenvolvimento de ferramentas e metodologias capazes de identificar e quantificar a presença destas moléculas no ambiente mesmo em pequenas concentrações (NETO; VAZ; CRESTANA, 2007).

O carbofuran é um agrotóxico classificado quimicamente como carbamato. Segundo a ANVISA é extremamente tóxico e considerado um produto altamente perigoso pela Organização Mundial de Saúde. É utilizado no tratamento de sementes ou aplicado diretamente no solo contra a ação de nematóides, cupins e insetos. Devido as suas propriedades físico-

químicas apresenta alto risco de contaminação ambiental, em especial, dos corpos d'água (TOMLIN, 2000).

A tecnologia trouxe consigo vários avanços para a área da Química Analítica. Tais avanços devem ser aproveitados na busca de métodos mais eficientes para determinação de poluentes no meio ambiente. A exemplo desses avanços podemos citar a Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE). Esta técnica emprega pequenas colunas, recheadas de materiais especialmente preparados em uma coluna e uma fase móvel é eluída sobre altas pressões. Apresenta alta precisão, excelente resolução, boa eficiência e sensibilidade (SKOOG; HOLLER; CROUCH, 2009).

Novas metodologias devem ser desenvolvidas pensando na qualidade, eficiência e facilidade de aplicação do método. Além disso, é imprescindível pensar na questão ambiental. A geração de resíduos sólidos, líquidos e gasosos são produtos oriundos do processo de extração que é uma etapa indispensável para os métodos analíticos. Na literatura, são muitas as técnicas de extração citadas, todavia a maioria delas é geradora de resíduos que poderiam ser evitados, diminuindo, assim, os impactos causados ao meio ambiente. A Extração Sólido-Líquido com Partição em Baixa Temperatura (ESL-PBT) é um método prático, tem número reduzido de etapas, alta frequência analítica e apresenta baixo consumo de matrizes e solventes orgânicos. Desse modo, o uso da técnica diminui o custo de análise e gera poucas quantidades de resíduos, minimizando, assim, os riscos de possíveis impactos ao meio ambiente (GOULART, 2010).

Grande parte das investigações, em se tratando de contaminação de agrotóxicos no ambiente, são realizadas em águas superficiais. Em consequência disso os métodos analíticos desenvolvidos para as análises são em matrizes desta natureza. Em pesquisa realizada nos principais periódicos de busca de artigos foram encontrados diversos métodos para determinação e quantificação dessas substâncias em água. Entretanto, foi verificado um déficit de metodologias para matrizes de solo, em especial para agrotóxicos específicos, como, por exemplo, o carbofurano.

Desta forma o objetivo principal deste capítulo foi a otimização de um método analítico, empregando a ESL-PBT seguida de análise quantitativa por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência, para análise do agrotóxico carbofurano em matrizes de latossolo vermelho. Os fatores e níveis avaliados na otimização da técnica foram estudados através da análise factorial e as variáveis foram selecionadas em função da eficiência da extração do carbofurano na matriz de latossolo vermelho.

2. REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 Extração Sólido-Líquido com Partição a Baixa Temperatura (ESL-PBT)

A extração sólido-líquido consiste na transferência do analito de interesse, presente em matriz sólida, para um solvente líquido onde este possa ser analisado em aparelhos analíticos, como, por exemplo, o cromatógrafo a líquido de alta eficiência. A partição a baixa temperatura é a etapa de purificação da análise, na qual as amostras são deixadas no freezer a uma temperatura abaixo de zero. Isso se faz necessário porque na etapa de agitação, na maioria das vezes, o sistema apresenta formação de mistura que mesmo heterogênea necessita de um tempo para a purificação dos extratos que serão analisados (GOULART et al., 2010).

Por ser um método prático, apresentando poucas etapas de análises e baixos volumes de solventes orgânicos e matrizes, a ESL-PBT tem sido muito empregada para determinação de diversos analitos em diferentes tipos de amostras. Pinho (2007) fez uso da técnica para determinação e quantificação de piretróides em amostras de tomate. Já Bittencourt (2008) utilizou o método para monitoramento de clorpirifós e tiametoxam em tubérculos e solo com cultivo voltado para plantação de batatas. Costa (2010) otimizou o método para análise multirresidual de diferentes agrotóxicos em amostras de abacaxi. Magalhães (2012) desenvolveu um método para determinação das drogas diazepam, clonazepam, lorazepam, oxazepam e bromazepam em amostras de urina para interesse forense. Souza et al. (2014) otimizou e utilizou o método para análise de organoclorados e poluentes orgânicos persistentes em ovos de jacaré. Costa et al. (2015) otimizou o método para determinação de nove agrotóxicos em matrizes de alface. Como visto, a ESL-PBT tem sido utilizada para determinação de diversos compostos orgânicos em diferentes tipos de matrizes. Observa-se, portanto, que há uma aplicação do método especialmente na verificação de contaminação ambiental por agrotóxicos, o que reforça a escolha da técnica para determinação e quantificação do carbofuran em latossolo vermelho.

2.2 Planejamento fatorial

Nos processos de otimização de metodologias são vários os fatores que podem interferir de forma positiva ou negativa na qualidade do resultado final que se espera alcançar. Dessa forma, é indispensável que a delimitação e o controle das variáveis sejam feitos de forma planejada. Assim sendo, o planejamento fatorial se torna uma ferramenta estatística relevante no desenvolvimento dos ensaios a serem realizados. Para elaboração de um

planejamento fatorial, primeiramente se faz necessário a determinação dos fatores e em quais níveis estes elementos serão estudados. Dessa forma, considerando um estudo com k fatores, onde este será avaliado em dois níveis distintos, este planejamento fatorial será composto de 2^k ensaios diferentes (BARROS; SACARMINIO; BRUNS, 2002).

A elaboração de um planejamento fatorial na otimização de qualquer experimento apresenta algumas vantagens, tais como: Avaliação de diferentes fatores em níveis variados de forma simultânea; Estudo dos efeitos de cada fator e a interação entre eles, apontando a significância de cada um na resposta final; Funciona como um roteiro prático e objetivo na realização dos experimentos dentro do laboratório, além de evitar a realização de experimentos desnecessários, reduzindo o gasto de solventes e matrizes, o que contribui para a redução da geração de resíduos e ainda o custo final do processo de otimização (CUNICO et al., 2008).

É importante salientar que para o sucesso das respostas de um planejamento fatorial é imprescindível a realização de experimentos em réplicas, como, por exemplo, os ensaios feitos em duplicatas ou triplicatas. Isso se faz necessário para determinação do cálculo do erro experimental nas respostas estudadas, o que possibilita uma maior confiabilidade na tomada de decisão. O erro é dado pela equação $ERRO = \sqrt{VAR(efeito)}$, a variação do efeito é calculada por $VAR(efeito) = (4 \div n)\sigma^2$ onde n corresponde ao número total de experimentos, inclusive as réplicas, e a variância total σ^2 corresponde ao somatório da variância individual de cada corrida $\sum(X_1 - \bar{X}) \div n - 1$, de forma que X_1 equivale a cada resposta individual, \bar{X} a média de todas as respostas individuais referente a cada corrida e n corresponde ao número total de réplicas. Após efetuar a estimativa do erro experimental para decidir se os efeitos ou as interações dos efeitos são significativos emprega-se um teste t de *Student* onde o nível de significância é definido de acordo com as necessidades de cada analista e o grau de liberdade corresponde ao número de corridas do planejamento fatorial. Serão considerados significativos os efeitos cujo valor exceder ao resultado da equação $(0 + t_{tabelado} \times erro\ calculado)$. A título de exemplo, em um experimento 2^3 , ao nível de 95% de confiança e 5% de significância, o grau de liberdade será 8, e o $t_{tabelado}$ de *Student* equivalente a 2,306, logo serão significativos valores excedente ao resultado da equação $(0 + 2,306 \times erro\ calculado)$ (BARROS; SACARMINIO e BRUNS, 2002).

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Equipamentos e condições cromatográficas

Os equipamentos utilizados para extração e quantificação do princípio ativo carbofurano em matrizes de latossolo vermelho foram: Agitador de tubos vortex (Biomixer, velocidade 2.800 rpm, potencia 60 W; Freezer vertical (Modelo CVU20GB Consul); Balança analítica de precisão com capela (Shimadzu ATX224, capacidade 220g); Cromatógrafo a líquido Shimadzu LC com detector UV-VIS Shimadzu SPD; sistema de operação LabSolutions Shimadzu. As condições cromatográficas adotadas foram: Detector de UV a 195 nm; Coluna Kinetex 5 μ m EVO C 18 - 150 X 4,6 mm; fase móvel (modo isocrático); Acetonitrila:Água deionizada 35:65 v/v; Vazão da fase móvel: 0,8 mL min⁻¹; Temperatura da coluna: 35 °C; Volume de injeção: 20 μ L; e Tempo de análise: 7 minutos.

3.2 Reagentes

Os solventes testados na extração do analito carbofurano na matriz de interesse foram: Hexano (grau 95% N- Hexano HPLC); Diclorometano (grau 99,8% HPLC); Acetato de Etila (grau 99, 6% HPLC); Acetonitrila (grau 99, 9% HPLC) e; Metanol (grau 99, 9% HPLC). Com o intuito de verificar a interferência da força iônica nas porcentagens de recuperação foi adicionado em alguns sistemas Cloreto de sódio (NaCl). Foi utilizado o padrão analítico contendo o princípio ativo carbofurano com grau de pureza 99,9%.

3.3 Preparo da solução estoque do padrão de carbofurano

A solução estoque foi preparada com acetonitrila em balão volumétrico de 50 mL, com concentração de 100,0 mg L⁻¹ de carbofurano e acondicionada em freezer até a hora da utilização. A partir da solução estoque foram preparadas soluções de trabalho nas concentrações desejadas.

3.4 Coleta e tratamento da amostra de latossolo vermelho

A amostra de latossolo vermelho (LV) foi coletada na região de Itumbiara-GO. Para minimizar as chances de o solo padrão estar contaminado com algum princípio ativo, a coleta foi realizada em área onde não existiam registros de cultivo ou aplicação de agrotóxicos.

Após remoção de galhos, pedras e vegetação a amostra de LV foi coletada na profundidade de 0-40 cm totalizando $\pm 1,5$ Kg de amostra e acondicionada em saco plástico. Após a coleta, o solo foi seco a temperatura ambiente, peneirado em peneira aço inox malha 2 mm de abertura e acondicionado em caixa acrílica com tampa até o momento da utilização. A fim de se obter maiores informações a respeito da matriz latossolo vermelho, parte da amostra, aproximadamente 400 gramas, foram enviadas para caracterização da textura e atributos físico-químicos em laboratório especializado em análise de solo.

3.5 Preparo das amostras de latossolo vermelho fortificadas

Para o preparo das amostras fortificadas, 1,0000 grama de latossolo vermelho, isento de agrotóxico, foi pesado diretamente em frascos de vidro transparente com tampa rosqueável e capacidade de 22 mL. Após a pesagem, foram adicionados 0,2 mL de solução padrão, contendo o agrotóxico carbofurano na concentração de 100,0 mg L^{-1} , a fim de se obter nos extratos finais uma concentração de 5 mg L^{-1} . Em seguida, as amostras repousaram em temperatura ambiente por 3 horas, para evaporação da acetonitrila e, posteriormente, foram submetidas ao processo de extração.

3.6 Análise qualitativa e quantitativa do carbofurano

A identificação do carbofurano foi realizada por comparação com o tempo de retenção do padrão no cromatograma, a quantificação do carbofurano nas matrizes de latossolo vermelho foram obtidas através da padronização externa. Desta maneira, a partir da solução estoque padrão (item 3.3), foram preparadas soluções contendo o padrão carbofurano em diferentes concentrações abarcando uma faixa de 0,1 a 5 mg L^{-1} . As soluções foram injetadas e após a aferição das áreas cromatográficas foi elaborada uma curva analítica para obtenção da equação da reta, a qual possibilitou o cálculo das porcentagens de recuperação da concentração das matrizes fortificadas.

3.7 Otimização do método de ESL-PBT.

A metodologia utilizada na otimização da ESL-PBT para determinação de carbofurano em latossolo vermelho foi adaptada dos trabalhos de Vieira (2005), determinação de piretróides em água e solo, e Goulart et al. (2010), determinação de carbamatos em água, entre eles, o carbofurano. De forma genérica, a técnica de extração possui quatro etapas

distintas e essenciais: Acrescentar água até a cobertura da matriz de interesse e, posteriormente, adicionar o solvente orgânico; Agitar por um determinado tempo; Deixar em Freezer para purificação do extrato e particionamento das fases e, por fim, após a partição; Retirar uma alíquota do sobrenadante para determinação e quantificação do analito investigado.

Antes do planejamento fatorial para otimização da técnica, realizou-se previamente testes com diferentes solventes orgânicos. Para os testes preliminares a metodologia seguida consistiu em pesar 1,0000 grama de amostra, fortificá-la conforme (item 3.5.), adicionar 1 mL de água deionizada, 4 mL de um dos solventes testados (hexano, diclorometano, acetato de etila, acetonitrila ou metanol), agitar por 60 segundos em agitador de tubos vortex e, posteriormente, deixar em freezer para purificação por ± 12 horas a uma temperatura de aproximadamente -20 °C. Após o tempo de partição, o sobrenadante foi analisado em cromatógrafo a líquido de alta eficiência. A concentração dos extratos foi quantificada de acordo com o item 3.6. Para todos os solventes testados foram feitas 3 repetições em triplicata na ausência e presença de cloreto de sódio NaCl, para verificação da interferência da força iônica nas porcentagens de recuperação.

Para auxiliar nas etapas seguintes do processo de otimização da ESL-PBT na determinação do princípio ativo carbofuran em latossolo vermelho, foram elaborados dois planejamentos fatoriais, sendo o primeiro 2^2 e o segundo 2^3 .

3.7.1 Planejamento Fatorial Completo 2^2

A elaboração do planejamento fatorial 2^2 teve como objetivo avaliar a eficiência e o comportamento simultâneo do tempo de agitação e tipo de solvente extrator. Cada ensaio foi realizado em duplicata e os resultados avaliados segundo as melhores respostas cromatográficas. Os níveis testados para cada fator podem ser observados na Tabela 5.

TABELA 5: Planejamento fatorial 2^2 para extração de carbofuran em amostras fortificadas de latossolo vermelho.

Ensaios	Fatores e níveis codificados		Fatores e níveis originais	
	F(1)	F(2)	(1)Tempo Agitação	(2)Solvente Extrator
1 e 2	-	-	30	Acetonitrila
3 e 4	+	-	60	Acetonitrila
5 e 6	-	+	30	Metanol
7 e 8	+	+	60	Metanol

Fonte: O autor (2016)

Para os ensaios foram utilizados 8 frascos de vidro transparente com tampa rosqueável e capacidade de 22 mL. Em cada frasco foi pesado 1,0000 g de solo. Em seguida, as amostras foram fortificadas conforme descrito no item 3.5. No processo de extração foram adicionados 1 mL de água em todas as matrizes e, posteriormente, 4 mL do solvente orgânico, sendo eles acetonitrila ou metanol como indicado no planejamento da Tabela 5. Após a adição do solvente orgânico, os sistemas foram agitados em agitador de tubos vortex, por 30 ou 60 segundos, obedecendo ao planejamento fatorial. Posteriormente, as amostras foram deixadas em freezer por \pm 12 horas a uma temperatura de aproximadamente -20 °C. Por fim, os extratos foram submetidos à análise cromatográfica e a quantificação avaliada conforme descrito no item 3.6.

3.7.2 Planejamento fatorial 2³

Com o propósito de alcançar um método ainda mais eficiente na determinação e quantificação do carbofuran em latossolo vermelho, foi elaborado um planejamento fatorial 2³ para estudar o comportamento simultâneo de três fatores: Tempo de agitação; Adição de força iônica NaCl e; Proporção entre volume de água e acetonitrila. Os fatores foram estudados em dois níveis e os ensaios realizados em triplicata. Na Tabela 6 são apresentadas as informações do planejamento fatorial 2³.

TABELA 6: Planejamento fatorial 2³ para extração de carbofuran em amostras fortificadas de latossolo vermelho.

Ensaios	Fatores codificados			Fatores originais		
	F(1)	F(2)	F(3)	(1) Tempo Agitação (s)	(2) Adição NaCl (% m/v)	(3) Proporção H ₂ O:ACN (mL)
1, 2 e 3	-	-	-	30	0,0	1,0:4,0
4, 5 e 6	+	-	-	60	0,0	1,0:4,0
7, 8 e 9	-	+	-	30	1,5	1,0:4,0
10, 11 e 12	+	+	-	60	1,5	1,0:4,0
13, 14 e 15	-	-	+	30	0,0	1,5:4,0
16, 17 e 18	+	-	+	60	0,0	1,5:4,0
19, 20 e 21	-	+	+	30	1,5	1,5:4,0
22, 23 e 24	+	+	+	60	1,5	1,5:4,0

Fonte: O autor (2016)

O processo de extração foi realizado condescendente ao planejamento fatorial da Tabela 6, no qual matrizes na presença e ausência de NaCl, foram adicionados 1 ou 1,5 mL de água, 4 mL do solvente orgânico acetonitrila, agitados por 30 ou 60 segundos em agitador de tubos vortex e finalmente colocados em repouso no freezer para partição por um tempo de ± 12 horas, em temperatura de aproximadamente -20 °C. Para a quantificação dos extratos o método utilizado foi o mesmo citado no item 3.6.

3.7.3 Avaliação do tempo de partição na eficiência da ESL-PBT.

Para a técnica de extração sólido líquido com partição a baixa temperatura, o tempo de partição é um fator determinante na eficiência do método a ser otimizado, isso porque, é nesta fase que ocorre o processo de purificação dos extratos a serem quantificados. O tempo de congelamento modifica-se em função da matriz de interesse e da escolha do solvente extrator, assim sendo, esta é uma etapa que pode influenciar de forma considerável nas porcentagens de recuperação do analito estudado (VIEIRA, 2005; GOULART et al., 2010).

Com a finalidade de avaliar o tempo de partição, na otimização da técnica de extração do carbofurano em matrizes de latossolo vermelho, as amostras de solo, após processo de extração, foram deixadas em freezer a uma temperatura de aproximadamente -20 °C por um período de 1, 2, 4, 6, 8, 12 e 24 horas. Cada tempo foi analisado em triplicata. Após o tempo estabelecido para cada ensaio as amostras foram quantificadas equitativamente ao item 3.6.

3.7.4 Limite de detecção e limite de quantificação do método otimizado

O limite de detecção (LD) e limite de quantificação (LQ), do método de ESL-PBT para determinação de carbofurano em matrizes de latossolo vermelho, foi estabelecido pelo método da curva analítica, onde ($LD = 3 \times s \div S$) e ($LQ = 10 \times s \div S$) em que (s e S) equivalem, respectivamente, a estimativa do coeficiente linear e angular da curva analítica (BRITO et al., 2003; RIBANI et al., 2004). Para obtenção da curva analítica, matrizes isentas de agrotóxicos foram fortificadas, com solução padrão de carbofurano. A extração do carbofurano foi realizada utilizando o método otimizado.

3.7.5 Tratamento estatístico dos dados

A otimização de métodos analíticos é fundamentada principalmente por medidas quantitativas. É sabido que as análises laboratoriais são passíveis de erros e que, por sua vez,

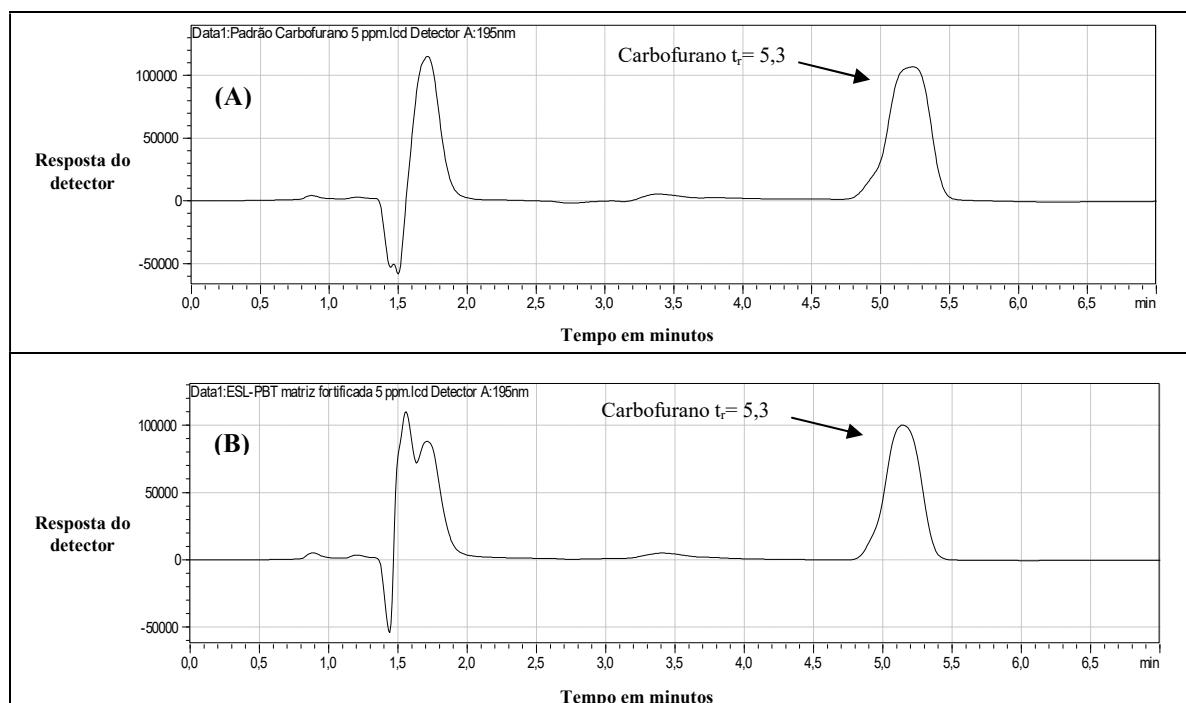
gera certo grau de incerteza. Na Química Analítica, para a obtenção de um método eficaz é de suma importância manter esta incerteza nos níveis toleráveis para que os resultados sejam de total confiabilidade. Para melhor aceitação ou não dos resultados obtidos, a maneira mais segura e confiável é submeter os dados obtidos a tratamentos estatísticos. Assim sendo, todos os dados obtidos na otimização do método de extração de carbofurano em matrizes de latossolo vermelho foram tratados no sistema Statistica 7 e Action 2.9. Como suporte auxiliar, foi utilizado algumas planilhas eletrônicas, elaboradas por Teófilo e Ferreira (2005), desenvolvidas especificamente para tratamentos de cálculos de planejamentos experimentais.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Análise cromatográfica

Os parâmetros cromatográficos para determinação do carbofurano na matriz de latossolo vermelho foram ajustados a partir da técnica de Goulart (2010). Na Figura 3 são apresentados dois cromatogramas nos quais: (A) corresponde a injeção de uma solução padrão a 5 mg L^{-1} em acetonitrila e (B) refere-se a um extrato obtido a partir da ESL-PBT em matriz de latossolo vermelho, fortificado com $200 \mu\text{L}$ de solução padrão a 100 mg L^{-1} .

FIGURA 3: Cromatograma de (A) solução padrão de carbofurano a $5,0 \text{ mg L}^{-1}$ em acetonitrila; (B) ESL-PBT em amostra de latossolo vermelho fortificada a $5,0 \text{ mg L}^{-1}$



Fonte: O autor (2016)

Como visto na Figura 3, as condições cromatográficas estabelecidas se mostraram excelentes na determinação e quantificação do analito em questão. O carbofurano foi identificado por meio de seu tempo de retenção, 5,3 minutos, e a quantificação da concentração foi verificada como descrito no item 3.6.

4.2 Atributos físico-químicos e texturais da matriz de latossolo vermelho

As análises químicas, físicas e texturais da matriz de latossolo vermelho foram realizadas no Laboratório Terra Análises para Agropecuária LTDA. Na Tabela 7 são apresentados alguns atributos da amostra.

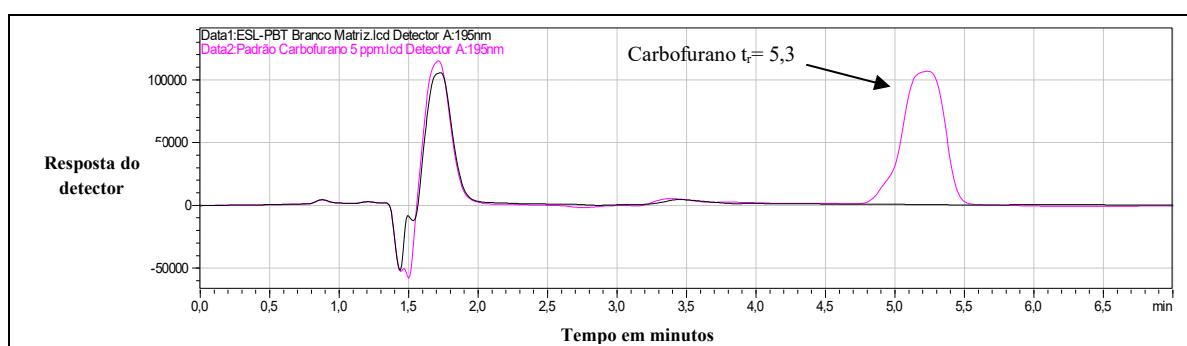
TABELA 7: Atributos químicos e texturais da amostra de latossolo vermelho utilizada na otimização da técnica de ESL-PBT para determinação de carbofuran.

Atributos	pH	Matéria Orgânica (%)	*CTC (cmol _c dm ³)	Silte (%)	Areia (%)	Argila (%)
Valores	4,8	2,3%	6,78	37	10	53

Fonte: Laboratório Terra LTDA. Análise realizada segundo método padrão de análise EMBRAPA, 1997. *CTC – Capacidade de Troca Catiônica.

Conforme exposto no item 3.4., para garantir a isenção de contaminação por agrotóxicos na matriz, a amostra de latossolo vermelho foi coletada, na cidade de Itumbiara – GO, próximo ao Rio Paranaíba, em local onde não havia histórico de cultivo ou aplicação de agrotóxicos. Na Figura 4 é apresentado o comparativo entre o extrato obtido no branco da matriz com o extrato de uma solução padrão de carbofuran em acetonitrila a 5 mg L⁻¹.

FIGURA 4: Cromatograma obtido no branco da matriz (—) em comparativo com uma solução padrão de carbofuran em acetonitrila a 5 mg L⁻¹ (—) $t_r = 5,3$.



Fonte: O autor (2016)

Como visto na linha correspondente a extração realizada no branco da matriz, nas condições analíticas aplicadas, não existem picos no tempo de retenção do carbofuran. Assim sendo fica evidente a isenção de concentrações do princípio ativo no branco da matriz utilizada para otimização da ESL-PBT.

4.3 Otimização da técnica de ESL-PBT

4.3.1 Avaliação da eficiência de diferentes solventes orgânicos

Com o intuito de selecionar o melhor solvente para o método de extração, verificou-se a eficiência do hexano, diclorometano, acetato de etila, acetonitrila e metanol. Os solventes citados foram escolhidos por apresentarem baixo ponto de fusão, entre -44 e -98 °C, e menor densidade que a água, entre 0,6563 e 0,8942 g/cm³, características indispesáveis para a partição a baixa temperatura. Para testar os solventes, as amostras de latossolo vermelho foram preparadas como descrito no item 3.5 e extraídas conforme item 3.7.

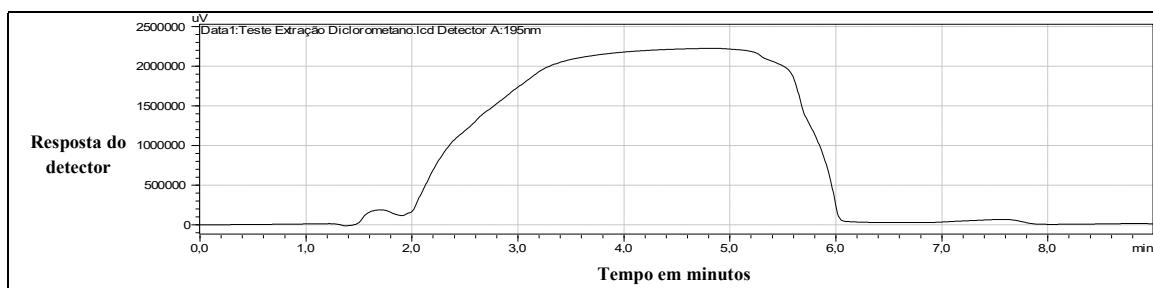
As análises preliminares apontaram que para a extração de carbofurano em matrizes de latossolo vermelho, os melhores solventes orgânicos são a acetonitrila e o metanol. Além de boas porcentagens de recuperação, em média 81%, os extratos obtidos com ambos os solventes apresentaram alíquotas límpidas sem a necessidade de etapas posteriores de *clean up* após o tempo de partição.

Em todos os ensaios realizados com os solventes hexano, diclorometano e acetato de etila, nas condições analíticas estabelecidas, apresentaram algum tipo de impedimento na extração e quantificação do carbofurano nas matrizes de solo. Na sequência são apresentados e discutidos os impedimentos para utilização de cada um dos solventes.

Na extração empregando o hexano foi verificado que no momento de agitação o sistema apresenta formação de fase homogênea, permanecendo assim, mesmo após o período de partição não sendo possível a retirada da alíquota para análise cromatográfica. Goulart (2010) em sua tese, fazendo uso da ESL-PBT, descreve formação de fase única ao acrescentar hexano para extração de carbamatos em matrizes de bolo e brigadeiro, assim como observado neste trabalho.

As análises cromatográficas realizadas com os extratos obtidos a partir do solvente diclorometano apresentaram cromatogramas com pico de área extensa, com tempo de retenção iniciando em 1,5 minutos e finalizando em 6,0 minutos, sobrepondo o tempo de retenção do carbofurano como demonstra a Figura 5.

FIGURA 5: Extração do carbofurano com solvente diclorometano.

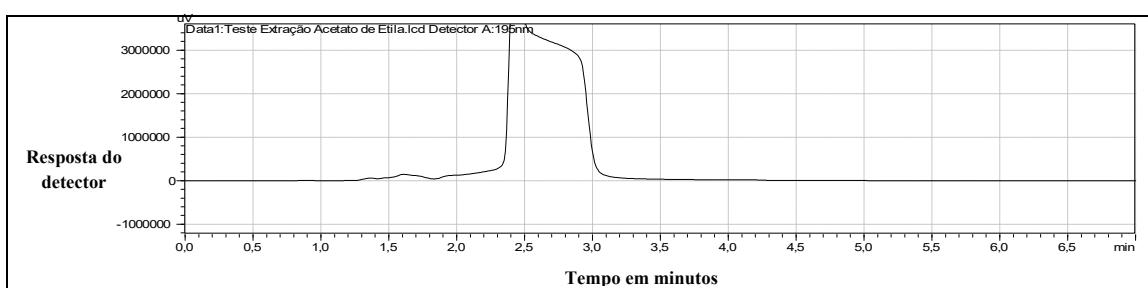


Fonte: O autor (2016)

Dessa forma, não foi possível realizar a identificação e tampouco a quantificação do princípio ativo analisado. Em suas análises, Alves (2010) utilizando a mesma técnica e o mesmo solvente extrator, para extração de carbofurano e aldicarbe em matrizes de café bebida, apontou a mesma problemática inferida nos ensaios deste trabalho. Segundo o autor, a quantificação da concentração de carbofurano nas matrizes analisadas, foi prejudicada devido à proximidade do tempo de retenção do solvente diclorometano e o princípio ativo carbofurano.

O solvente acetato de etila não foi capaz de extrair o analito carbofurano nas matrizes de latossolo vermelho. Ao injetar as alíquotas dos extratos no cromatógrafo, houve apenas a eluição do solvente orgânico, sem ocorrência de picos no tempo de retenção do carbofurano. Na Figura 6 é apresentado o cromatograma da extração realizada com o acetato de etila.

FIGURA 6: Extração do carbofurano com solvente acetato de etila.



Fonte: O autor (2016)

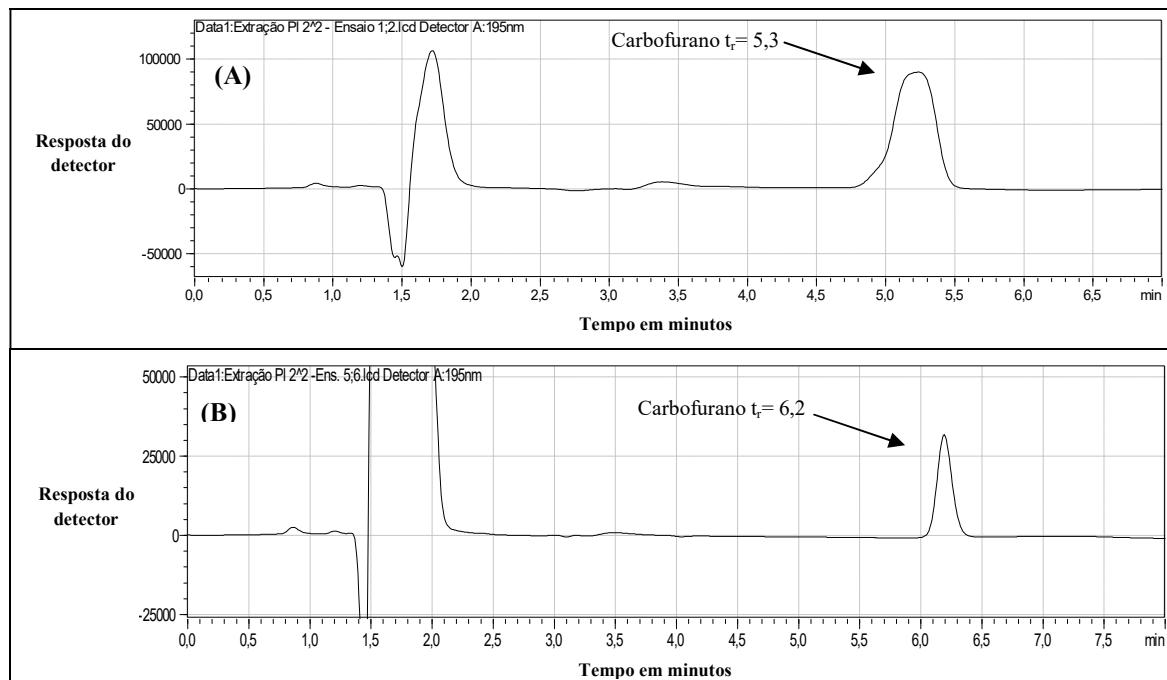
Na literatura, foram encontrados alguns trabalhos que utilizaram a ESL-PBT e que obtiveram eficiência na extração de agrotóxicos em diferentes matrizes, fazendo uso do solvente acetato de etila. Vieira (2005), por exemplo, na extração de piretróides em solo e água; Pussente (2008), na extração de clorpirifós, tiametoxam e deltametrina em maçã e; Costa et al. (2015), na extração de diferentes classes de agrotóxicos em alface. Entretanto, é

importante salientar que em todos os métodos citados, para a obtenção de melhores resultados, os autores fizeram uso do solvente acetato de etila associado a outros solventes orgânicos, como acetonitrila. Em tais situações experimentais, foram aplicadas maiores quantidades de solução extratora, em média 8 mL, e maiores tempos de agitação, em torno de 30 minutos. Assim sendo, a utilização do acetato de etila se torna inviável, uma vez que tais fatores agregam maior valor econômico na realização das análises, além de estenderem o tempo e aumentar as etapas do método analítico.

4.3.2 Planejamento fatorial 2²

Como já mencionado antes, ao final dos ensaios preliminares, foi constatado que os solventes acetonitrila e metanol apresentaram os melhores resultados na extração e quantificação do carbofurano nas matrizes de latossolo vermelho. Dessa maneira, foi elaborado um planejamento fatorial 2² para analisar o comportamento simultâneo do tempo de agitação (30 ou 60 segundos) e solvente extrator (acetonitrila ou metanol) na eficiência da extração do carbofurano na matriz de interesse. Na Figura 7 são apresentados os cromatogramas resultantes da extração do carbofurano com acetonitrila (A) e metanol (B).

FIGURA 7: Cromatogramas obtidos pela ESL-PBT do carbofurano em matrizes de latossolo vermelho empregando os solventes orgânicos (A) acetonitrila; (B) metanol.

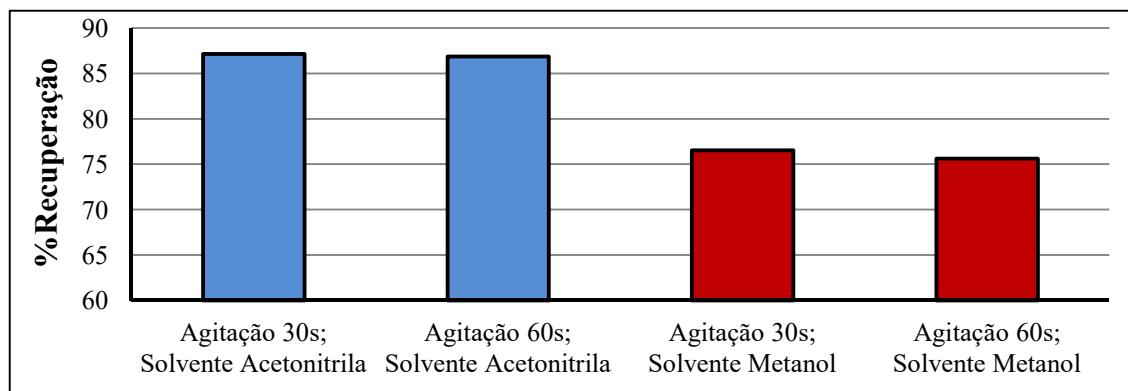


Fonte: O autor (2016)

Como observado na Figura 7, a extração com metanol elevou o tempo de retenção do carbofurano em 0,9 minutos. Essa diferença provavelmente pode ter ocorrido devido à diferença de polaridade entre os solventes orgânicos, uma vez que a acetonitrila possui maior polaridade que o metanol, apresentando menor interação com a fase estacionária eluindo mais rapidamente o analito.

Na Figura 8, são apresentadas as porcentagens de recuperação obtidas na extração do carbofurano em matrizes de latossolo vermelho obedecendo aos níveis e fatores delimitados no planejamento fatorial.

FIGURA 8: Porcentagens de recuperação da extração do carbofurano em matrizes de latossolo vermelho, aplicando o planejamento fatorial 2^2 .



Fonte: O autor (2016)

Observando a Figura 8 é possível constatar que em todos os ensaios foram alcançados ótimos valores de recuperação do carbofurano nas matrizes de latossolo vermelho. 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 recomendado pelas orientações do guia SANTE / 11945/2015 e indicado por Brito e colaboradores (2002).

Cada ensaio do planejamento fatorial foi realizado em duplicata, gerando duas respostas para cada experimento realizado e, com isso, totalizando 8 respostas as quais possibilitaram, com a ajuda do programa Statística 7 e planilhas eletrônicas, realizar a estimativa dos erros experimentais, a porcentagem de recuperação – média global, os efeitos de cada fator, a interação entre eles e o p-valor atribuído a cada um dos cálculos realizados. Todas as estimativas dos erros associados a cada efeito e suas interações foram avaliadas pelo teste *t* com 5% de significância e 95% de confiança. Na Tabela 8, são apresentados os valores obtidos na análise estatística dos dados.

TABELA 8: Recuperação média, efeitos de cada fator, interação entre os fatores (\pm estimativa do erro experimental) obtido nos ensaios do planejamento fatorial 2^2 .

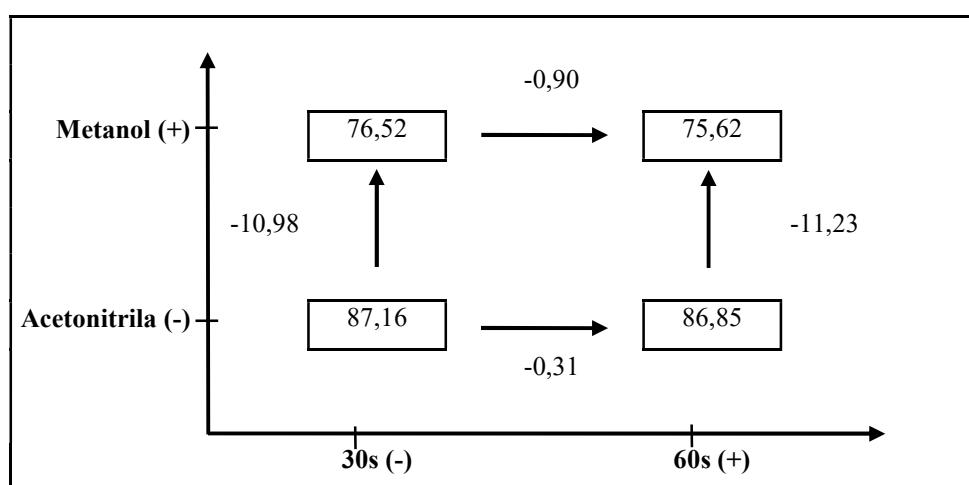
Fatores	Efeitos	Erro	p-valor
Recuperação Média Global	81,536	\pm 0,034	$1,8 \cdot 10^{-13}$
(1) Tempo Agitação	-0,610	\pm 0,068	$9 \cdot 10^{-4}$
(2) Solvente Extrator	-10,932	\pm 0,068	$9 \cdot 10^{-9}$
Interação entre os fatores 1 x 2	-0,296	\pm 0,068	0,0121

Fonte: O autor (2016)

Ao nível de 95% de probabilidade, o valor de t correspondente a 4 graus de liberdade é 2,2776. Assim sendo, serão considerados significativos os efeitos cujo valor exceder a $(0 + 2,2776 \times 0,068) = 0,15$, ou seja, $p\text{-valor} < 0,05$, conforme previsto pelo cálculo estatístico do planejamento fatorial (TEÓFILO; FERREIRA, 2005).

Verifica-se na Tabela 8 que ao nível de 95% de confiança, os dois fatores analisados apresentaram efeitos significativos na extração de carbofurano nas matrizes de latossolo vermelho. Observa-se, ainda, a ocorrência de interação entre o tempo de agitação e o solvente extrator. A afirmação pode ser verificada pela comparação do p-valor do teste estatístico amostral com o nível de significância ($\alpha=0,05$), na qual o p-valor $< 0,05$ é significativo. A existência de interação entre os dois fatores analisados implica na interpretação simultânea dos resultados (TEÓFILO; FERREIRA, 2005). A Figura 9 mostra o efeito simultâneo entre os fatores que serão discorridos logo abaixo.

FIGURA 9: Diagrama para interpretação da interação dos efeitos na ESL-PBT de carbofurano em latossolo vermelho, obtidos nos ensaios do planejamento fatorial 2^2 .



Fonte: O autor (2016)

Analisando o diagrama, é possível verificar que: Ao elevar o tempo de agitação de 30 para 60 segundos, ocorre diminuição nas porcentagens de recuperação. Entretanto, o efeito do tempo de agitação é melhor percebido quando se utiliza o solvente metanol (-0,9 quando se utiliza o metanol, contra -0,31 quando se utiliza a acetonitrila); A troca do solvente extrator acetonitrila pelo solvente extrator metanol, ocasionou uma diminuição significativa nas porcentagens médias de recuperação e esse efeito é mais pronunciado quando o sistema é agitado no nível mais alto (-11,23 quando o sistema é agitado por 60 segundos, contra -10,98 quando agitado por 30 segundos). Constatou-se ainda, que a maior porcentagem média de recuperação (87,16%) é obtida quando o sistema é agitado por 30 segundos aplicando como solvente extrator a acetonitrila.

A acetonitrila tem sido muito utilizada em métodos analíticos para extração de diferentes classes de agrotóxicos em matrizes complexas: Heleno et al. (2014), ao otimizarem um método para determinação de difenoconazol em morangos, fazendo uso da mesma técnica de extração, obtiveram maiores médias aplicando a acetonitrila. Freitas et al. (2014), utilizando a ESL-PBT desenvolveram um método de análise para determinação de bifentrina e primifós-metílico em grãos de milho, e as maiores porcentagens de recuperação dos agrotóxicos nos grãos foram alcançadas empregando como solvente extrator a acetonitrila. Na extração de carbofurano em matrizes de café bebida, segundo Alves (2010), a acetonitrila foi o solvente mais eficiente, proporcionando porcentagens médias de recuperação acima de 100%.

4.3.3 Planejamento fatorial 2³

Como discutido no item 4.3.2. as melhores médias de recuperação foram obtidas empregando o solvente extrator acetonitrila. Com o intuito de melhorar as porcentagens de recuperação da extração do carbofurano na matriz latossolo vermelho, foi elaborado um planejamento fatorial 2³ para avaliar os efeitos simultâneos do tempo de agitação (30 ou 60 segundos), adição de cloreto de sódio NaCl para testar a influência da força iônica (0 ou 1,5% m/v) e, por fim, proporção entre água e solvente extrator acetonitrila (1,0:4,0 ou 1,5:4,0 mL). Na Tabela 9 são apresentadas as recuperações médias obtidas em cada ensaio, assim como seus respectivos desvios padrão.

TABELA 9: Porcentagens de recuperação média e seus respectivos desvios padrão obtidos na extração do carbofurano empregando o planejamento fatorial 2³.

Ensaios	Tempo Agitação (S)	Adição de NaCl (%m/v)	Proporção H ₂ O:ACN (mL)	%Rec ± D.P
1, 2 e 3	30	0	01:04	88,04 ± 0,82
4, 5 e 6	60	0	01:04	87,88 ± 0,40
7, 8 e 9	30	1,5	01:04	84,09 ± 0,33
10, 11 e 12	60	1,5	01:04	86,54 ± 0,37
13, 14 e 15	30	0	1,5:04	94,54 ± 0,76
16, 17 e 18	60	0	1,5:04	94,28 ± 0,19
19, 20 e 21	30	1,5	1,5:04	91,30 ± 0,58
22, 23 e 24	60	1,5	1,5:04	93,18 ± 0,28

Fonte: O autor (2016). (%Rec)= Porcentagens de recuperação; (D.P)= Desvio padrão. Em negrito melhor porcentagem média de recuperação obtida no planejamento fatorial.

Os ensaios realizados em triplicata resultaram em 24 porcentagens de recuperação o que possibilitou, com a assistência do programa Statistica 7 e planilhas eletrônicas, determinar a recuperação média global, os efeitos correspondentes a cada fator, a relação entre eles, a estimativa do erro experimental e, ainda, o p-valor correspondente aos resultados calculados. Verifica-se que os ensaios 13, 14 e 15 proporcionaram as melhores porcentagens de recuperação. A avaliação da significância dos efeitos de cada fator e a interação entre eles foi realizada por meio da aplicação do teste t ao nível de 95% de confiança e 5% de significância. As informações relacionadas à análise estatística dos dados seguem descritas na Tabela 10.

TABELA 10: Recuperação média global, efeitos de cada fator, interação entre os fatores (± estimativa do erro experimental) referente a extração do carbofurano em matrizes de latossolo vermelho, obtidos nos ensaios do planejamento fatorial 2³.

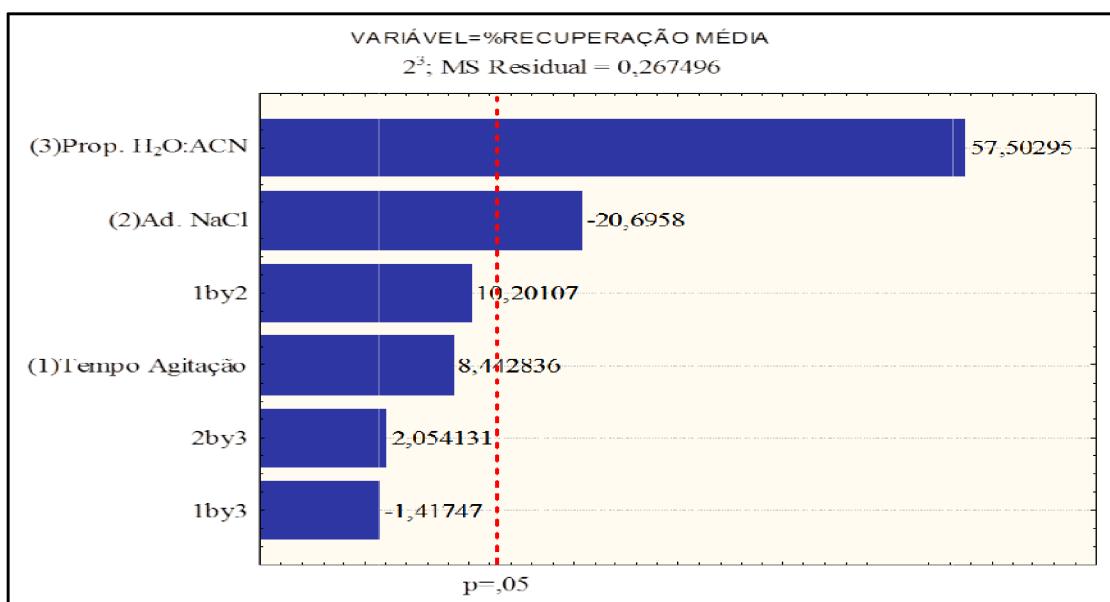
Fatores	Efeitos	Erros	p-valor
Recuperação Média Global	89,981 ± 0,058	0,0004	
(1) Tempo de agitação	0,982 ± 0,116	0,0751	
(2) Adição NaCl	-2,407 ± 0,116	0,0307	
(3) Proporção H ₂ O:ACN	6,688 ± 0,116	0,0111	
Interação entre os fatores 1 x 2	1,186 ± 0,116	0,0622	
Interação entre os fatores 1 x 3	-0,165 ± 0,116	0,3911	
Interação entre os fatores 2 x 3	0,239 ± 0,116	0,2884	

Fonte: O autor (2016). Em negrito são apresentados os efeitos significativos a 95% de confiança pelo teste t.

Em consulta a tabela de distribuição de *t-student* verifica-se que para 8 graus de liberdade, no nível estabelecido, o valor de *t* tabelado corresponde a 2,306. À vista disso, serão considerados significativos apenas os efeitos cujo valor for superior a $(0 + 2,306 \times 0,116) = 0,27$, que corresponde dizer que serão significativos todos os efeitos com *p*-valor < 0,05 (TEÓFILO; FERREIRA, 2005).

O teste de significância, aplicado aos resultados obtidos nas análises cromatográficas, demonstrou que nos níveis estudados, apenas a adição de NaCl e a proporção entre o volume de H₂O:ACN, foram significantes no processo de extração do carbofuran na matriz de latossolo vermelho. Na Figura 10 é apresentado um diagrama de Pareto, o qual ilustra de maneira mais clara as variáveis mais relevantes, assim como, facilita a exploração dos resultados em análise.

FIGURA 10: Diagrama de Pareto dos efeitos dos fatores tempo de agitação, adição de NaCl e proporção H₂O:ACN sobre a extração do carbofuran em latossolo vermelho.



Fonte: O autor (2016)

Nota-se em ambos os instrumentos de análise estatística, Tabela 10 e diagrama de Pareto, a inexistência de interação entre os fatores avaliados. Como não há evidências de relação, as variáveis indicadas como significativas devem ser interpretadas isoladamente, como proposto pela análise multivariada do planejamento fatorial (BARROS; SACARMINIO; BRUNS, 2002).

Ao examinar o diagrama de Pareto constata-se que o fator (3) proporção H₂O:ACN é a variável que mais se destaca dentre os fatores analisados. Observando a Tabela 10 constata-se que o acréscimo de 0,5 mL de água proporciona um aumento de 6,68% nas porcentagens de recuperação do carbofurano na matriz analisada. Goulart (2010), na extração de carbamatos em amostras de bolo e brigadeiro, observou que ao elevar o volume de água de 2 mL para 4 mL obteve um aumento de aproximadamente 18% e 30% na eficiência de extração. Segundo relatos da autora, no método de ESL-PBT, uma das principais finalidades da água é facilitar o transporte do analito, presente na matriz sólida, para a fase orgânica. No caso especial do carbofurano, a atuação das moléculas de água é ainda mais atuante haja vista a alta solubilidade do carbofurano em água.

Como pode ser verificado no diagrama de Pareto, Figura 10, o segundo fator de maior significância na extração do carbofurano foi a adição de NaCl ao processo de extração. A adição de sal ao sistema partiu do pressuposto que a solvatação dos íons, pelas moléculas de água, facilitariam a migração do analito para a fase orgânica, resultando desta forma no aumento das porcentagens de recuperação, como apontado por Hercegová et al. (2007). No entanto, observa-se na Tabela 10 que ao acrescentar NaCl ao sistema acontece uma diminuição de 2,4% nas porcentagens de recuperação, contrariando a hipótese estabelecida inicialmente. Este mesmo resultado foi observado em trabalhos semelhantes, pois Vieira (2005) ao elevar a força iônica através da adição de NaCl obteve uma diminuição de 15,38% em média na extração de piretróides em solo. Alves (2010) não alcançou diferenças significativas nas porcentagens de recuperação ao acrescentar NaCl na determinação de aldicarbe e carbofurano em amostras de café bebida, assim como, Goulart (2010) na extração de carbamatos em amostras de bolo e brigadeiro.

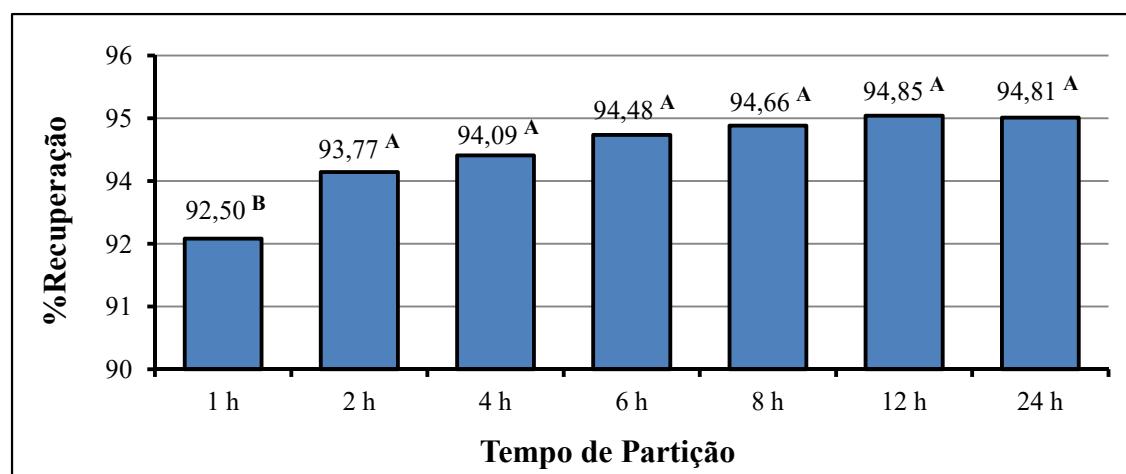
Uma hipótese que pode explicar o resultado contrário ao esperado, é que quando acontece o processo de solvatação, os íons de Na⁺ são atraídos pelo átomo de oxigênio que é a parte negativa da molécula de água, enquanto os íons Cl⁻ são atraídos pelas regiões positivas da molécula que são os átomos de hidrogênio. Esta interação, por sua vez, diminui a quantidade de moléculas de água eletroreativas (PETER; JONES, 2012). Como dito anteriormente, na ESL-PBT a água tem papel fundamental na facilitação da migração do analito para fase orgânica. Assim sendo, esta diminuição de moléculas de água disponíveis pode ser um impedimento à movimentação do analito, no caso o carbofurano, para a fase orgânica do sistema. Entretanto, são necessários estudos específicos para comprovação desta hipótese.

4.3.4 Avaliação do tempo de partição na eficiência da ESL-PBT

Na técnica de ESL-PBT, uma das etapas que demanda maior tempo é o processo de partição entre as fases aquosa e orgânica. Esta etapa é decisória na eficiência do método, uma vez que é nesta etapa que acontece a purificação do sobrenadante a ser analisado no cromatógrafo. Mesmo extratos com baixos índices de impurezas como, por exemplo, fragmentos da matriz, podem gerar resultados equivocados, devido à sensibilidade do detector, ou até mesmo ao comprometimento da parte mecânica do equipamento.

Com o propósito de definir o melhor tempo de partição e ainda verificar a relação entre o tempo de congelamento e as porcentagens de recuperação, as matrizes de latossolo vermelho, obtidas posteriormente a etapa de extração, foram colocadas em repouso no freezer a uma temperatura de aproximadamente -20 °C, por um período de 1, 2, 4, 6, 8, 12 e 24 horas. Para melhor análise dos resultados cada tempo de partição foi realizado em triplicata. Na Figura 11 são apresentadas as médias de recuperação encontradas em cada tempo analisado.

FIGURA 11: Porcentagens de recuperação do carbofurano em matrizes de latossolo vermelho, empregando a técnica ESL-PBT, em diferentes tempos de partição. Médias de recuperação seguidas de letras iguais não diferem entre si pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade.



Fonte: O autor (2016)

Foi observado que a partição acontece somente após um período superior a uma hora de resfriamento. Antes deste período, a fração aquosa do sistema não atinge a total solidificação, dessa forma, fragmentos da matriz podem voltar a entrar em contato com a fase orgânica do processo, inviabilizando a análise cromatográfica ou inclusão de etapas de purificação dos extratos.

Para comparação entre as porcentagens de recuperação, após a verificação da normalidade dos resultados obtidos, foi conduzida uma análise de variância pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade. Como percebido na Figura 11, a menor média de recuperação ocorreu quando o sistema foi deixado por um período de 1 hora para partição. Em contrapartida, um tempo de resfriamento igual há 12 horas demonstrou ser mais eficiente na extração do carbofurano nas matrizes de latossolo vermelho. No entanto, a análise de variância apontou que, com 95% de confiança, estatisticamente não existe diferença significativa entre as médias de recuperação após um período de duas horas de resfriamento. Por esse motivo, com o propósito de diminuir o tempo de análise e facilitar o processo de quantificação do carbofurano na matriz de interesse, foi definido o tempo de 2 horas de resfriamento, a uma temperatura de aproximadamente -20°C, como tempo de partição ótimo do método.

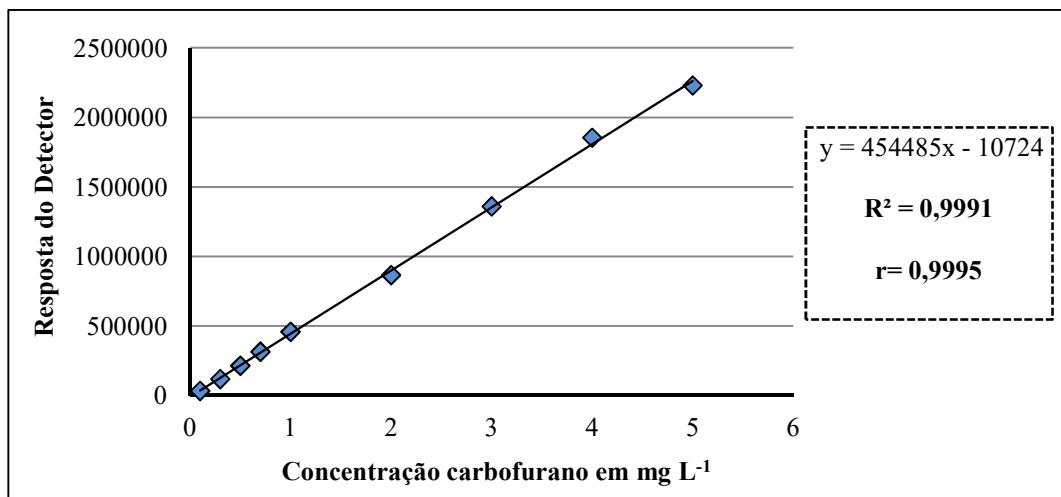
4.3.5 Método de ESL-PBT otimizado

A extração do carbofurano em matrizes de latossolo vermelho consiste em: Pesar 1,0000 grama de amostra em frasco com capacidade volumétrica superior a 10 mL e com tampa; Em seguida são adicionados 1,5 mL de água deionizada; Posteriormente são adicionados 4 mL do solvente extrator acetonitrila; Logo após o sistema é agitado por 30 segundos em agitador de tubos do tipo vortex; E finalmente deixada em freezer por um período de 2 horas a uma temperatura de aproximadamente -20 °C. Ao término do período de partição são retirados 20 µL do sobrenadante, fase orgânica, para análise em cromatógrafo líquido de alta eficiência com detector UV-VIS.

4.3.5.1 Linearidade das respostas do detector e do método otimizado

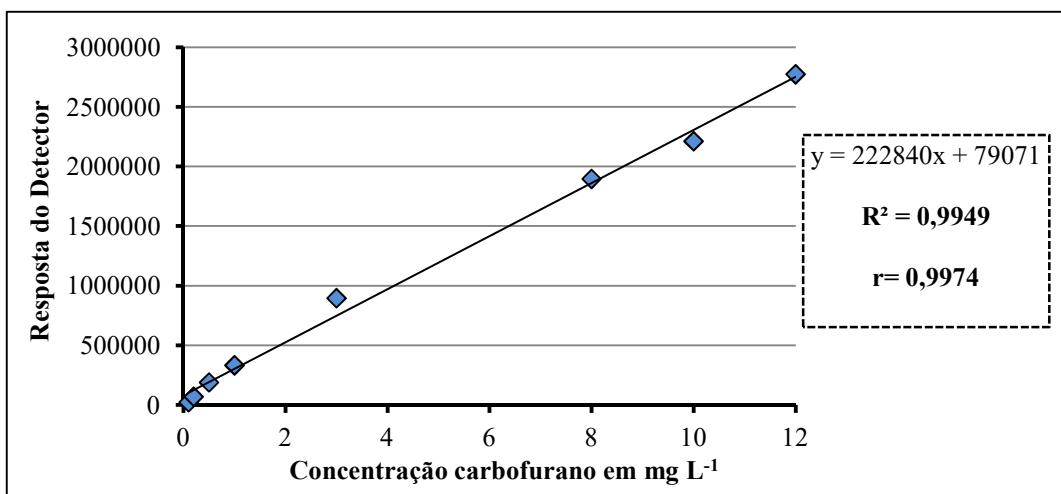
A fim de verificar a linearidade de resposta do detector UV-VIS e do método otimizado foram construídas duas curvas analíticas, sendo uma elaborada a partir de extratos obtidos por meio de soluções preparadas em acetonitrila e outra construída a partir de extratos provenientes da fortificação do branco da matriz. As curvas analíticas foram preparadas em faixas de concentrações que variaram de 0,1 a 12 mg L⁻¹. Nas Figuras 12 e 13 estão apresentadas as curvas analíticas e seus respectivos coeficientes de determinação (R^2) e coeficiente de correlação (r).

FIGURA 12: Curva analítica dos extratos obtidos através de soluções preparadas com acetonitrila em diferentes concentrações de padrão carbofurano.



Fonte: O autor (2016)

FIGURA 13: Curva analítica dos extratos obtidos através da fortificação do branco da matriz com diferentes concentrações do padrão carbofurano.



Fonte: O autor (2016)

O coeficiente de correlação (r) é utilizado para determinar a relação existente entre as variáveis X (diferentes concentrações do carbofurano) e Y (respostas obtidas em função da concentração), pode variar de -1 a 1, e quanto mais próximo de 1 mais forte é a correlação entre X e Y. Segundo a Resolução 899/2003 da Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA), coeficientes de correlação iguais ou superiores a 0,99 evidenciam um ajuste ideal das respostas para a linha de regressão. O coeficiente de determinação (R^2) expressa o

ajustamento do modelo linear aos valores observados. Seus valores variam de 0 a 1 e quanto mais próximo de 1 for o R^2 melhor será o ajustamento dos dados e mais explicativo será o modelo (BRITO et al., 2002; ANVISA, 2003; RIBANI et al., 2004).

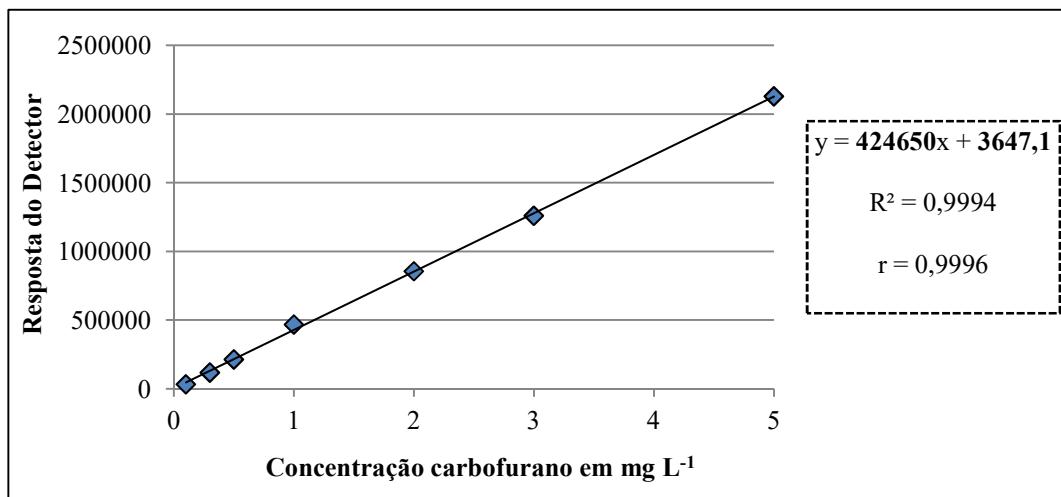
Observa-se nas Figuras 12 e 13, coeficientes de determinação $> 0,99$. Assim sendo, pode-se dizer que a variação das respostas obtidas (recuperação média) é explicada em 99% pela relação com X (diferentes concentrações de carbofurano). Verificam-se também coeficientes de correlação superiores a 0,99, conforme estabelecido pela Resolução 899/2003 da ANVISA. Em consonância a isso, pode-se dizer que a linearidade foi confirmada tanto para os resultados obtidos por meio da injeção de soluções padrão quanto para os extratos do branco da matriz fortificada. Dessa forma, pode-se dizer que na faixa de 0,1 a 12 mg L^{-1} , o detector UV-VIS e o método otimizado são lineares para determinação e quantificação do carbofurano na matriz de latossolo vermelho.

4.3.5.2 Limite de detecção e limite de quantificação do método otimizado

O limite de detecção (LD) corresponde à menor concentração do analito capaz de ser detectada pelo equipamento sem a necessidade de ser quantificado. Já o limite de quantificação (LQ) é o nível mais baixo de concentração do analito que proporciona, com confiança, a quantificação do mesmo (BRITO et al., 2003; RIBANI et al., 2004).

O LD e LQ foram determinados pelo método da curva analítica. Para construção da curva, amostras de latossolo vermelho foram fortificadas com solução padrão, com concentração de 5 e 2 mg L^{-1} de carbofurano, a fim de se obter nos extratos finais as concentrações de 5,0; 3,0; 2,0; 1,0; 0,5; 0,3 e 0,1 mg L^{-1} , e os extratos foram obtidos aplicando o método de extração otimizado, conforme descrito no item 4.3.5. Os valores de LD e LQ foram calculados mediante as equações ($LD = 3 \times s \div S$) e ($LQ = 10 \times s \div S$) em que (s e S) equivalem, respectivamente, à estimativa do coeficiente linear e angular da curva analítica, assim como proposto por Brito et al. (2003) e Ribani et al. (2004). Na Figura 14 é apresentada a curva analítica, a equação da reta, assim como seus respectivos coeficientes angular e linear, que seguem destacados em negrito.

FIGURA 14: Curva analítica obtida através da fortificação do branco da matriz em diferentes concentrações, para estimativa dos coeficientes linear (s) e angular (S) utilizados na estimativa do LD e LQ.



Fonte: O autor (2016)

Efetuando a razão entre os coeficientes linear e angular, seguidos da multiplicação por 3 quando LD e 10 no caso do LQ, foram obtidos, nessa ordem, valores de 0,025 e 0,085 mg L⁻¹. Em suas análises de carbofuran em amostras de café bebida, Alves (2010) obteve valores de LD e LQ bem próximos aos inferidos neste trabalho 0,03 e 0,10 mg L⁻¹. Goulart (2010) na extração de carbofuran em amostras de bolo e brigadeiro aferiu valores de 0,012 mg L⁻¹ e 0,040 mg L⁻¹ para LD e LQ.

Na literatura de referência e nas legislações vigentes no país, não foram encontrados, a nível nacional, documentos que definam o limite máximo de resíduos de carbofuran permissíveis em solo. Em consulta realizada a Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária EMBRAPA, por meio do sistema eletrônico do serviço de informações ao cidadão, foi declarado pelo órgão que os limites máximos de resíduos de agrotóxicos são estabelecidos para as culturas alimentares não se aplicando ao solo. No entanto, em São Paulo a Companhia Ambiental de São Paulo – CETESB, em seu relatório 001/2014, publicado no Diário Oficial do estado de São Paulo em 21/02/2014, orienta como valores de intervenção concentrações de 0,3; 0,7 e 3,8 mg de carbofuran por quilo de solos provindos da agricultura, residências e industriais respectivamente (CETESB, 2014). Desta maneira, verifica-se que tanto o limite de detecção quanto o limite de quantificação observados no método otimizado, são capazes de apontar os níveis de concentração definidos pela CETESB.

4.4 Vantagens do método otimizado

Mesmo em baixas concentrações o método otimizado demonstrou excelente linearidade de resposta. Os limites de detecção e quantificação podem identificar e quantificar resíduos do agrotóxico carbofurano em concentração em partes por milhão (PPM), ou seja, concentrações muito baixas, o que é indispensável para o monitoramento de agrotóxicos. Além disso, o método é prático e rápido com poucas etapas de realização, consome pouca quantidade de amostras e solvente orgânico, gerando pouca quantidade de resíduo e baixo valor econômico. O baixo consumo de solvente não se limita apenas na etapa de extração, isso porque, a fase móvel preparada é composta de 65% de água e 35% de acetonitrila. Vale ressaltar ainda, que a eluição da fase móvel foi ajustada para 0,8 mL por minutos, desta maneira, em 6 minutos de corrida, tempo necessário para análise do analito, serão gerados pouco mais que 4,8 mL de resíduos dos quais apenas 1,68 mL serão solvente orgânico.

5. CONCLUSÃO

O método otimizado para extração de carbofurano em matriz de latossolo vermelho, empregando a técnica de ESL-PBT, seguida de análise por cromatografia líquida de alta eficiência acoplada a detector UV-VIS, demonstrou alta eficiência na determinação e quantificação do agrotóxico. As porcentagens de recuperação foram excelentes apresentando médias superiores a 94%. Além disso, resultou em um método prático, necessitando de pouca quantidade de amostra, 1,0000g e baixo volume de solvente orgânico, apenas 4,00 mL de acetona trila. Assim sendo, conclui-se, com fundamentos nas premissas apontadas, que o método de extração e análise resultou em uma metodologia aceitável podendo ser utilizada para detectar e quantificar o agrotóxico carbofurano em amostras de latossolo vermelho.

REFERÊNCIAS

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.

ANVISA. Agência Nacional de Vigilância Sanitária – ANVISA; RE nº 899, de 29/05/2003: **Guia para validação de métodos analíticos e bioanalíticos**, Ministério da Saúde: Brasil, 2003.

BARROS, B. N.; SACARMINIO, I. S.; BRUNS, R.E. **Como fazer experimentos: pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria.** 2. ed. Campinas: Ed. Unicamp, 2002.

BITTENCOURT, L. M. **Dissipação e monitoramento dos inseticidas clorpirifós e thiamethoxam em tubérculos e solo cultivado com batata (*Solanum tuberosum L.*).** 2008. 98f. Dissertação (Mestrado em agroquímica) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG, 2008.

BRITO, N. M.; AMARANTE JUNIOR, O. P.; POLESE, L.; RIBEIRO, M. L. Validação de Métodos Analíticos: Estratégia e Discussão. **Pesticidas: R. Ecotoxicol. e Meio Ambiente**, v. 13, p. 129-146, 2003.

BRITO, N. M.; AMARANTE JUNIOR, O. P. de; POLESE, L.; SANTOS, T. C. R. dos; RIBEIRO, M. L. Avaliação da exatidão e da precisão de métodos de análise de resíduos de pesticidas mediante ensaios de recuperação. **Pesticidas: R. Ecotoxicol. Meio Ambiente**, v. 12, p. 155-168, 2002.

COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO. Relatório nº 001/2014/E/C/I, de 14.02.2014. Dispõe sobre a aprovação dos Valores Orientadores para Solos e Águas Subterrâneas no Estado de São Paulo. **Diário Oficial Estado de São Paulo**, São Paulo, 21 fev. 2014. Disponível em: <<http://www.cetesb.sp.gov.br/wp-content/uploads/sites/11/2013/11/DD-045-2014-P53.pdf>>. Acesso em: 3 out. 2016.

COSTA, A. I. G.; QUEIROZ, M. E. L. R.; NEVES, A. A.; SOUZA, F. A.; ZAMBOLIM, L. Determination of pesticides in lettuce using solid–liquid extraction with low temperature partitioning. **Food Chemistry**, 181 (2015) 64–71.

COSTA, E. H. **Análise Multirresíduo de Agrotóxicos em Abacaxi por Cromatografia Gasosa.** 2010. 102f. Dissertação (Mestrado em agroquímica) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG, 2010.

CUNICO, M. W. M.; CUNICO, M. M.; MIGUEL, O. G.; ZAWADZKI, S. F.; PERALTA-ZAMORA, P.; VOLPATO, N. **Planejamento Fatorial: Uma ferramenta estatística valiosa para a definição de parâmetros experimentais empregados na pesquisa científica.** Visão Acadêmica, Curitiba, v. 9, n. 1, Jan. - Jun./2008 - ISSN 1518-5192.

FREITAS, S. F.; QUEIROZ, M. E. L. R.; FARONI, L. R. D'A.; HELENO, F. F.; MOURA, V. V. Desenvolvimento do método de extração sólido-líquido com partição em baixa temperatura para determinação de inseticidas em grãos de milho ozonizados. **Química Nova**, v. 37, n. 2, p. 238-243, 2014.

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.

GOULART, S. M. **Avaliação da técnica de extração com partição em baixa temperatura na análise de carbamatos em alimentos e bebidas.** 2010. 158f. Tese (Doutorado em agroquímica) – Universidade Federal de Viçosa. Viçosa – MG. 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 difenaconalzol 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 residues in baby food with subsequent chromatographic determination. **Journal of Chromatography A**, v. 1153, p. 54-73, 2007.

MAGALHÃES, E. J. **Desenvolvimento de métodos para quantificação de drogas em matrizes de interesse forense.** 2012. 152f. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal de Minas Gerais, Instituto de ciências exatas, Departamento de Química. Belo Horizonte, 2012.

MELO R. F. de; BRITO L. T. de L.; GIONGO, V.; ANGELOTTI, F.; MIGUEL, A. A. **Pesticidas e seus impactos no meio ambiente.** EMBRAPA. Cap. 4, p. 101-136, 2010. Disponível em: < <https://www.embrapa.br/busca-de-publicacoes/-/publicacao/875500/pesticidas-e-seus-impactos-no-ambiente> >. Acesso em: 14 de out. 2016.

NETO, L. M.; VAZ, M. P.; CRESTANA, S. **Instrumentação avançada em ciência do solo.** São Carlos: Embrapa Instrumentação Agropecuária, 2007. 438 p. ISBN: 85-86463-14-0.

PETER, A.; JONES, L. **Princípios de química:** Questionando a vida moderna e o meio ambiente. Tradução técnica: Ricardo Bicca. Bookman: Porto alegre, 2012. 874p.

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

PINHO, G. P. **Extração de agrotóxicos em amostras de tomate pelas técnicas: Extração sólido-líquido e purificação em baixa temperatura (ESL-PBT) e dispersão da matriz em fase sólida (DMFS) para análise por cromatografia gasosa.** 2007. 83f. Dissertação (Mestrado em Agroquímica) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2007.

PUSSENTE, I. C. **Extração sólido-líquido e partição em baixa temperatura (ESL-PBT) de clorpififós, thiametoxam e deltametrina em maçã e análise por cromatografia gasosa.** Viçosa: 2008. 62p. Dissertação (Mestrado em Agroquímica) – Universidade Federal de Viçosa, UFV, 2008.

RIBANI, M.; BOTTOLI, C. B. G.; COLLINS, C. H.; JARDIM, I. C. S. F.; MELO, L. F. C. Validação em métodos cromatográficos e eletroforéticos. **Química Nova**, 27(5): 771-780, 2004.

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 fev. 2017.

SILVA, C. M. M. S; FAY, E. F. **Agrotóxicos e ambiente.** Brasília: Embrapa Informação. Tecnológica, 2004. 400 p. ISBN 85-7383-282-7.

SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. **Princípios de Análise Instrumental.** 6^a ed. Editora Bookman: Porto Alegre, 2009. 960p.

SOUZA, D. A.; GONÇALVES, R. M.; HELENO, F. F.; QUEIROZ, M. E. L. R.; MARCHI, M.R.R. Chemometric optimization of solid–liquid extraction with low-temperature partition (SLE-LTP) for determination of persistent organic pollutants in Caiman yacare eggs. **Microchemical Journal**, 114 (2014): 266–272.

TEÓFILO, R. F.; FERREIRA, M. M. C. Quimiometria II: Planilhas Eletrônicas para cálculos de planejamentos experimentais, um tutorial. **Química Nova.** 2006, Vol. 29, No. 2, 338-350, 2006

TOMLIN, C. D. S. (Ed.). **The pesticide manual.** 11th ed. Farnham, Surrey, UK: British Crop Protection Council, 2000. USEPA - United States Environmental Protection Agency. **Pesticides Fact Sheet.** 24p.

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

CAPÍTULO 4

APLICAÇÃO DO MÉTODO DE ESL-PBT OTIMIZADO PARA DETERMINAÇÃO DE CARBOFURANO EM AMOSTRAS REAIS DE LATOSSOLO VERMELHO PROVENIENTES DO CULTIVO DE CANA DE AÇÚCAR.

RESUMO

GOULART, A.C. **Aplicação do método de ESL-PBT otimizado para determinação de carbofuran em amostras reais de latossolo vermelho provenientes do cultivo de cana de açúcar.** 2017. 99 f. Dissertação (Mestrado em Meio Ambiente e Qualidade Ambiental) – Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2017¹.

O objetivo desse trabalho foi a verificação da existência de contaminação do solo por carbofuran em matrizes provenientes do plantio de cana-de-açúcar. Segundo o sindicato nacional da indústria de produtos para defesa vegetal (SINDIVEG), de 2012 a 2014, cerca de 10% do total de agrotóxicos comercializados no Brasil foram destinados para o setor sucroalcooleiro. As principais doenças e pragas observadas nos canaviais de cana-de-açúcar são ocasionadas pela infestação de nematóides e/ou insetos. Conforme banco de monografias da Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA), alguns dos princípios ativos autorizados para o controle de pragas em lavoura de cana-de-açúcar são: Fipronil; Bifentrina; Imidacloprid; Endosulfan e; Carbofuran. Dois produtos formulados a partir do princípio ativo carbofuran são indicados para o controle de insetos e nematóides em culturas de cana-de-açúcar, são eles, o Furadan® 50 GR e Furadan® 100 GR. Segundo relatório do IBAMA, em 2010 e 2013, foram aplicados respectivamente cerca de 2000 e 1700 toneladas de carbofuran em diferentes regiões do Brasil, incluindo os Estados de Goiás e Minas Gerais. A área selecionada para verificar a ocorrência de contaminação por carbofuran no solo localiza-se na divisa dos Estados de Goiás e Minas Gerais onde o cultivo de cana-de-açúcar é cada vez mais predominante. O canavial situa-se às margens do Rio Paranaíba em terreno levemente inclinado, inexistência de barreiras físicas entre a área de cultivo e o rio, e precipitação média anual de 1.489 mm, características favoráveis para os processos de lixiviação ou escoamento superficial. Para a coleta das matrizes, a área analisada foi dividida em 5 subáreas. Para divisão foram medidas 5 distâncias, ao longo do canavial de \pm 100 metros de distância. As amostras foram retiradas em profundidade de 0-20 cm, levando-se em consideração as propriedades físico-químicas do carbofuran conforme aconselhado pelo manual de coleta de análises ambientais. O método analítico utilizado para verificar a existência de contaminação do solo pelo agrotóxico carbofuran foi a extração sólido-líquido com partição a baixa temperatura, seguida de análise por cromatografia líquida de alta eficiência, acoplada a detector ultravioleta CLAE-UV. O método foi especialmente otimizado para a determinação e quantificação do princípio ativo carbofuran em matrizes do tipo latossolo vermelho. Nas condições de análise estabelecidas e dentro do limite de detecção do método aplicado, não foram encontrados indícios de contaminação por carbofuran nas matrizes provindas da área avaliada.

Palavras-chave: Contaminação do Solo. Agrotóxico carbofuran. ESL-PBT Solo.

¹ Comitê Orientador: Beno Wendling – UFU e Simone Machado Goulart - IFG *Campus Itumbiara*

ABSTRACT

GOULART, A.C. **Application of ESL-PBT optimized method for determining carbofuran in real samples of soil from sugar cane cultivation.** 2017. 99 f. Dissertation (Mastership on Environment and Environmental Quality. Federal University of Uberlândia, Uberlândia, 2017¹.

The aim of this study was to verify the existence of soil contamination by carbofuran in matrices coming from sugar cane cultivations. According to the National Trade Union of the Plant Protection Products Industry ((SINDIVEG), from 2012 to 2014, about 10% of the total agrochemicals sold in Brazil were destined for the sugar and alcohol sector. The main diseases and pests observed in cane sugarcane plantations are caused by infestation of nematodes and / or insects. The National Health Surveillance Agency (ANVISA) Bank of monographs states that some of the active principles authorized for the control of pests in sugarcane are: Fipronil; Bifentrin; Imidacloprid; Endosulfan and Carbofuran. Two products formulated from the carbofuran's active principle are indicated to control insects and nematodes in sugar cane cultivations: Furadan® 50 GR and Furadan® 100 GR. The report of the Brazilian Institute of Environment and Renewable Natural Resources (IBAMA), in 2010 and 2013 about 2000 and 1700 tons. Of carbofuran were applied in different Brazilian regions, including the states of Goias and Minas Gerais. The selected area to verify the occurrence of carbofuran contamination is the currency of the states of Goiás and Minas Gerais, where sugar cane cultivation is increasingly predominant. The cane field is situated on the banks of the Paranaíba River on slightly inclined terrain, with no physical barriers between the cultivation area and the river and annual rainfall of 1,489 mm, favorable characteristics to the processes of leaching or surface runoff. To collect the matrices, the analyzed area was divided in five subsection. To divide them, we measured 5 distances along the sugar cane field \pm 100 m of distance. The samples were taken in depth 0-20 cm, taking into account the physical-chemical properties of carbofuran as advised by the environmental analysis manual. The analytical method used to verify the existence of soil contamination by agrotoxic carbofuran was the solid-liquid extraction with partition at low temperature, followed by analysis by high performance liquid chromatography, coupled to ultraviolet detector CLAE-UV. The method was specially optimized for determining and quantifying the active principles carbofuran in red latosol matrices. Under the conditions of analysis established and within the limit of detection of the applied method, no evidence of carbofuran contamination was found in the matrices from the evaluated area.

Palavras-chave: Soil contamination. Carbofuran. ESL-PBT soil.

¹ Guiding Committee: Beno Wendling – UFU and Simone Machado Goulart - IFG Campus Itumbiara

1. INTRODUÇÃO

A cana-de-açúcar é uma das principais culturas plantadas no Brasil. Segundo a União da Indústria de Cana-de-Açúcar (UNICA), em 2015 foram plantados quase 11 milhões de hectares em todo país, sendo que em Goiás esta parcela foi de pouco mais de 967 mil, já no Estado de Minas Gerais o cultivo ultrapassou a marca de 1 milhão de hectares plantados (UNICA, 2016). O setor canavieiro movimenta cerca de 2% do Produto Interno Bruto (PIB) e é considerado uma das principais fontes de cogeração de energia elétrica nacional, se somados a utilização do bagaço e a produção de etanol, representando aproximadamente 16% da cogeração de energia do país (BRASIL, 2015). Além de ser uma importante fonte energética outros produtos advindos do caldo da cana e da sua biomassa estão presentes de forma direta ou indireta na economia, como, por exemplo, o açúcar utilizado praticamente em todos os ramos industriais e na alimentação humana, produção de ração animal, fabricação de cachaça, remédios dentre outros (NEVES; TROMBIN; CONSOLI, 2010).

Como visto, a produção de cana-de-açúcar é importante para diversas áreas, fazendo-se presente em importantes seguimentos da indústria e na comodidade humana. O aumento na demanda de biocombustíveis e o fortalecimento do setor sucroenergético, tem pressionado o setor a produzir maiores quantidades em um período de tempo cada vez menor. Esta produtividade intensa e dinâmica só se faz possível devido à implementação agrícola, como, por exemplo, a utilização de agrotóxicos e fertilizantes sintéticos o que pode ocasionar sérios impactos ao meio ambiente como, degradação do solo e poluição dos sistemas terrestres (CAMELINI, 2011; DUARTE, 2013).

As principais doenças e pragas observadas nos canaviais de cana-de-açúcar são ocasionadas pela infestação de nematoides e/ou insetos. A invasão destes seres vivos nas plantações pode gerar inúmeras adversidades na qualidade do produto final e até mesmo interferir na produtividade, podendo comprometer toda uma safra (DINARDO-MIRANDA et. al., 2003). Dentre as inúmeras classes de nematoides os mais prejudiciais para a qualidade da cana são os *Meloidogyne javanica*, *Meloidogyne incognita* e *Pratylenchus zeae*. Em relação aos insetos, os que proporcionam maiores preocupações são: A *Mahanarva fimbriolata* conhecida popularmente como cigarrinha-das-raízes; O besouro *Sphenophorus levis*, também chamado de gorgulho da cana-de-açúcar; O *Migdolus* ou besouro da cana-de-açúcar e; Os cupins das espécies *Heterotermes tenuis*, *Procornitermes*, *Nasutitermes*, *Neocapritermes*, *Syntermes* e *Cornitermes cumulans* (DINARDO-MIRANDA, 2005).

Conforme banco de monografias da Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA), alguns dos princípios ativos autorizados para o controle de pragas em lavoura de cana-de-açúcar são: Fipronil; Bifentrina; Imidacloprid; Endosulfan e; Carbofuran (ANVISA, 2016). Segundo o sindicato nacional da indústria de produtos para defesa vegetal (SINDIVEG), de 2012 a 2014, cerca de 10% do total de agrotóxicos comercializados no Brasil foram destinados ao setor sucroalcooleiro. De acordo com o Portal de Dados Abertos Sobre Agrotóxicos, neste período foram aproximadamente 220 mil toneladas de diferentes princípios ativos aplicados em canaviais de todo o país.

Dois produtos formulados a partir do princípio ativo carbofuran são indicados para o controle de insetos e nematoides em culturas de cana-de-açúcar, sendo eles, o Furadan® 50 GR e Furadan® 100 GR. O primeiro destina-se ao controle da cigarrinha-das-raízes e diferentes classes de nematoides. Sua aplicação ocorre incorporada ao solo ou juntamente com os toletes, de cana muda, no ato do plantio (MAPA, 2016 a). A formulação 100 GR é indicada para o extermínio de cupins das classes *Heterotermes tenuis*, do besouro *Mygdolus* e alguns tipos de nematoides, como, por exemplo os *Meloidogyne incógnita*, *Meloidogyne javanica*, *Pratylenchus zeae*. A aplicação desta formulação acontece somente incorporada ao solo (MAPA, 2016 b).

O relatório de comercialização de agrotóxico, organizado pelo Instituto Brasileiro de Meio Ambiente (IBAMA), em 16 anos de publicação divulgou informações a respeito da comercialização do carbofuran apenas nos anos de 2010 e 2013. Foram respectivamente cerca de 2000 e 1700 toneladas do princípio ativo, comercializados em quase todas as regiões do país, com destaque para os Estados de São Paulo e Minas Gerais, que ficaram nessa ordem, em primeiro e segundo lugar na utilização dessa substância. Em Goiás, as somas dos dois anos equivaleram a pouco mais de 71 toneladas de carbofuran utilizadas (IBAMA, 2016). Uma pesquisa realizada por Rodrigues e colaboradores (2016) na cidade de Itumbiara, localizada na região sul do Estado de Goiás, constatou que 100% dos produtores entrevistados utilizavam algum princípio ativo em suas plantações, dentre os agrotóxicos citados constava o carbofuran.

Ao serem aplicados na agricultura para o controle de pragas, além de atingirem os seres alvos, grande parte dos agrotóxicos movimenta-se pelos componentes terrestres. O solo é o ambiente que recebe a maior parcela dos resíduos excedentes funcionando como via de contaminação de outros ecossistemas. O deslocamento das moléculas dos agrotóxicos acontece principalmente pela evaporação, lixiviação e escoamento superficial (WEBER, 1994). A contaminação de águas superficiais por agrotóxicos é provocada principalmente pelo

escoamento superficial destas substâncias que escoam juntamente com fluxos de água excedentes ao limite de infiltração do terreno. Este transporte é favorecido pelo clima, relevo do local, estrutura e textura do solo, tipo de manejo e propriedades físico-químicas dos agrotóxicos (SILVA; FAY, 2004).

A área selecionada para verificar a ocorrência de contaminação por carbofurano no solo localiza-se na divisa dos Estados de Goiás e Minas Gerais onde o cultivo de cana-de-açúcar é cada vez mais predominante. O canavial situa-se às margens do Rio Paranaíba em terreno levemente inclinado e inexistência de barreiras físicas entre a área de cultivo e o rio (Latitude 18°25'49.7"S; Longitude 49°11'36.68"O), com precipitação anual média de 1.489 mm (ANA, 2015). Tais características favorecem o processo de escoamento superficial da água, provenientes da chuva e/ou provindas de irrigação, podendo ocasionar o desaguamento de substâncias tóxicas, como, por exemplo, o carbofurano, advindas dos tratos culturais dessa cultura.

Conforme discutido no Capítulo 2, o carbofurano é um agrotóxico extremamente tóxico para a vida aquática, deste modo, análises preventivas que visem a verificação de concentrações do princípio ativo no solo antes de períodos com altos índices pluviométricos e processo de irrigação, são de grande valia para a prevenção da contaminação das águas superficiais, como, por exemplo, as do Rio Paranaíba que é um significativo curso d'água para os Estado de Goiás e Minas Gerais, além de desaguar em importantes bacias hidrográficas como as do Rio Grande e Rio Paraná (CBH, 2016; ANA, 2015).

Considerando todas as informações mencionadas nos parágrafos dispostos anteriormente surgiu a preocupação em verificar a existência de contaminação do solo, na área supracitada, pelo agrotóxico carbofurano. Para tal averiguação, foi utilizada a técnica de extração sólido-líquido com partição a baixa temperatura (ESL-BPT) otimizada especificamente para o princípio ativo carbofurano, cujos procedimentos experimentais foram apresentados no capítulo anterior.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Coleta e preparo das matrizes de latossolo vermelho

O método analítico utilizado para verificar a existência de contaminação do solo pelo agrotóxico carbofurano foi a extração sólido-líquido com partição a baixa temperatura, seguida de análise por CLAE – UV. O método foi especialmente otimizado para a determinação e quantificação do princípio ativo carbofurano em matrizes do tipo latossolo vermelho, sendo os detalhes do processo de otimização verificados no Capítulo 3 deste trabalho.

De acordo com Gomes e colaboradores (2006), quando se tem a pretensão de investigar a contaminação de solo por agrotóxicos é de suma importância o conhecimento prévio das características físico-químicas do princípio ativo. Tal medida se faz necessária para determinação da profundidade em que a amostra deva ser coletada. Os autores destacam ainda duas propriedades indispensáveis nesta análise que são o K_{oc} e o índice de GUS, onde valores de K_{oc} altos ou muito altos ($600 \leq K_{oc} \leq 4.999$; $K_{oc} > 5000$) remetem a coletas superficiais. Em contrapartida, para agrotóxicos com baixos valores de K_{oc} ($0,5 \leq K_{oc} \leq 99$), as amostras devem ser coletadas da superfície até certa profundidade levando-se em consideração o grau de lixiviação do princípio ativo. O grau de lixiviação pode ser verificado pela aplicação do índice de GUS, para os agrotóxicos na faixa $1,8 \leq GUS \leq 2,8$ orienta-se uma amostragem de 0-10 cm e 10-20. Para agrotóxicos com baixo potencial de lixiviação $GUS < 1,8$ a coleta deve acontecer na superfície devendo ser observado os prováveis caminhos do escoamento superficial (GOMES et al., 2006). Foi visto no capítulo 2 que o carbofurano possui valor de $K_{oc} = 22 \text{ mL g}^{-1}$ e índice de GUS igual a 4,725, desta maneira cada ponto amostrado foi coletado na profundidade de 0-20 cm.

Devido à polêmica que envolve a utilização de agrotóxicos e os perigos que tais substâncias oferecem ao meio ambiente, torna-se quase impossível a obtenção de informações confiáveis a respeito do emprego e época de aplicação dos mesmos. Desse modo, para as coletas das amostras levou-se em consideração a época de maior incidência de insetos nos canaviais, isso porque, empiricamente acredita-se que aconteçam maiores práticas de manejo agrícola para o controle das pragas. Em um estudo realizado pela EMBRAPA, desenvolvido por Moraes e Ávila (2014) no Estado de Mato Grosso do Sul, os autores apontaram que a proliferação de insetos associados ao solo do cultivo de cana-de-açúcar pode acontecer em diferentes épocas do ano. Assim sendo as coletas foram realizadas em duas estações

diferentes. A primeira foi realizada no final de maio de 2016 e a segunda em meados do mês de novembro de 2016.

A área avaliada foi dividida em 5 subáreas, para a divisão foram medidas 5 distâncias, ao longo do canavial, de \pm 100 metros. Os limites de cada área foram demarcados com uma corda de modo a evitar repetições de amostragem dentro de uma mesma divisão. Em cada uma das 5 subdivisões foram retiradas 4 amostras simples, estas amostras foram coletadas diretamente em um mesmo recipiente resultando em uma amostra composta de cada subárea. Cada amostra foi seca a temperatura ambiente e peneirada em malha de aço inox 2 mm separadamente. Em seguida, foram identificadas e guardadas em caixa acrílica com tampa em freezer até o momento da análise. Na Figura 15 é apresentado o esquema de coleta das amostras.

FIGURA 15: Local de coleta das amostras reais de latossolo vermelho para verificação de contaminação por carbofurano.



Fonte: Google Earth, 2016.

2.2 Análise das amostras de latossolo vermelho

Cada amostra foi analisada em triplicata, desta maneira para o processo de extração foram separados 15 frascos de vidro transparente com tampa rosqueável e capacidade de 22 mL. Em cada recipiente, devidamente identificado com o nome equivalente a cada amostra e

réplica, foi pesado 1,0000 grama das matrizes de latossolo vermelho. Após a pesagem foram adicionados, respectivamente, às amostras 1,5 mL de água deionizada e 4 mL de acetonitrila. Após a adição dos solventes, cada sistema foi agitado por 30 segundos em agitador de tubos vortex. Em seguida, os mesmos foram deixados por duas horas em freezer a -20 °C para a partição das fases, e finalmente, após o período de particionamento foi retirada uma alíquota de 20 µL do sobrenadante para análise por CLAE-UV.

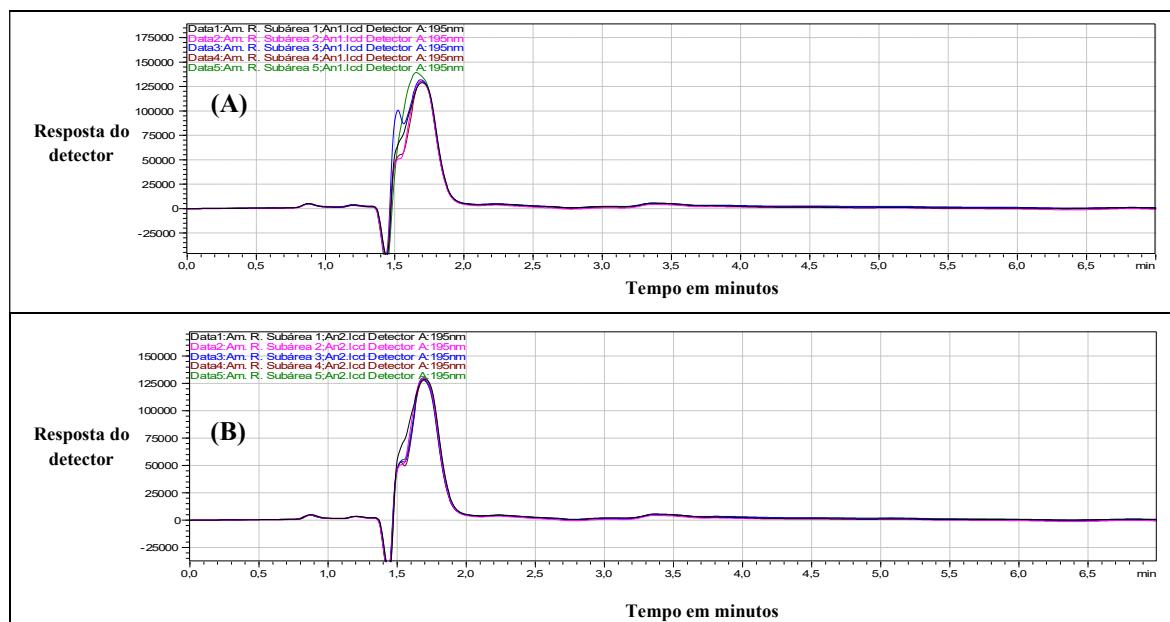
Embora as amostras reais e a matriz utilizada no processo de otimização do método sejam do mesmo tipo, latossolo vermelho, foi realizado um estudo paralelo com a intenção de verificar a eficiência da ESL-PBT nas amostras oriundas do cultivo de cana-de-açúcar. Para esse procedimento foi pesado em três frascos 1,0000 grama de amostra, as quais foram submetidas a fortificação, exatamente como demonstrado no item 3.5 do Capítulo 3. Após o processo as amostras fortificadas foram submetidas ao processo de extração e partição otimizados.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1 Análise de carbofurano nas amostras de latossolo vermelho

As amostras depois de peneiradas e secas ao ambiente foram submetidas ao processo de extração sólido líquido com partição a baixa temperatura. Foi observado que após o processo de secagem e peneiramento, as amostras apresentaram minúsculos e excessivos fragmentos de palha os quais se deslocaram para o sobrenadante da solução posteriormente a etapa de agitação. No entanto, vale evidenciar que depois da etapa de purificação a baixa temperatura não foi verificado a presença dos fragmentos na solução aquosa do sistema demonstrado a eficiência da etapa de purificação. Na Figura 16 são apresentados os cromatogramas resultantes do processo de análise das amostras reais do cultivo de cana-de-açúcar.

FIGURA 16: Cromatogramas obtidos pela ESL-PBT em amostras reais de latossolo vermelho provenientes do cultivo de cana de açúcar, onde a figura (A) corresponde às análises ocorridas no mês de maio e (B) representa as avaliações feitas em novembro.



Fonte: O autor (2016)

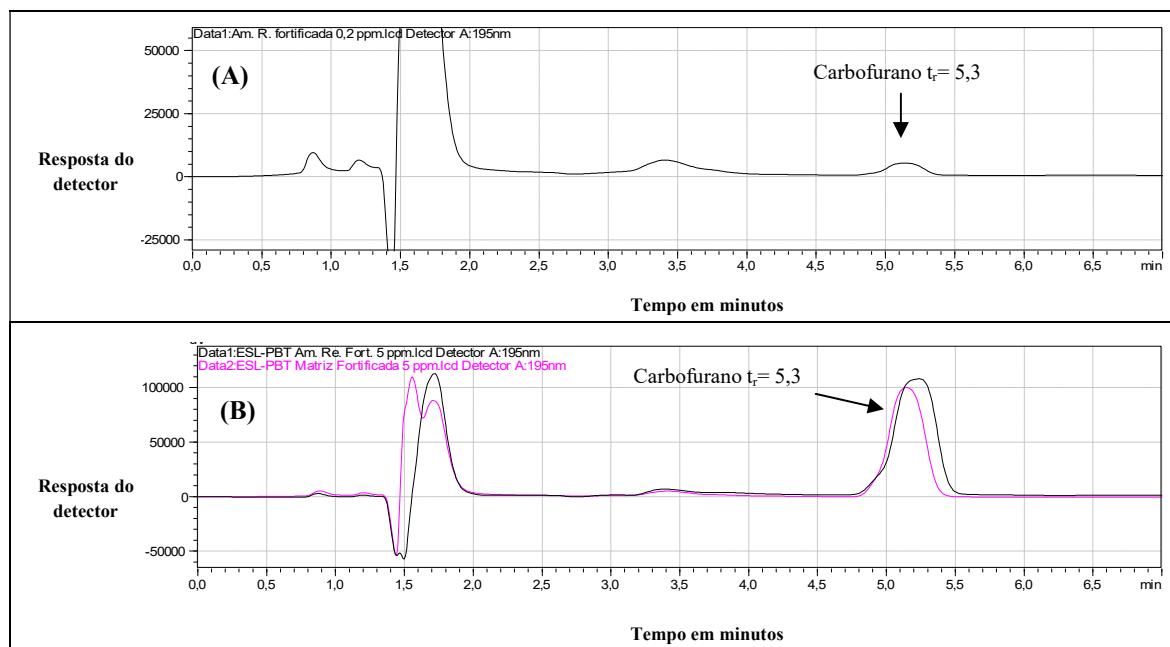
Como pode ser verificado na Figura 16 em nenhum dos pontos analisados, tanto no mês de maio quanto no mês de novembro, foi observado pico no tempo de retenção do agrotóxico carbofurano ($t_r=5,3$), desta maneira é possível constatar que, nas condições de análise estabelecidas e dentro do limite de detecção do método empregado ($0,025 \text{ mg L}^{-1}$), não foi constatada a presença de carbofurano nas amostras analisadas. Entretanto, é interessante a

realização de um monitoramento mais amplificado com maior número de coletas e em diferentes épocas ao longo do ano. Em razão do período estabelecido para a execução da pesquisa, neste trabalho não foi possível realizar este acompanhamento devido ao laborioso processo de otimização do método, que foi desenvolvido especificamente para determinação e quantificação do carbofurano em latossolo vermelho.

3.2 Avaliação da eficiência da ESL-PBT nas amostras reais fortificadas

Posteriormente à verificação da não ocorrência de contaminação, as amostras reais foram fortificadas a 5 mg L^{-1} . Esse procedimento foi realizado com o propósito de verificar a eficiência do método otimizado nas amostras provenientes do cultivo de cana-de-açúcar. Na Figura 17 são apresentados dois cromatogramas em que (A) corresponde a ESL-PBT em uma amostra real fortificada e (B) representa o comparativo entre a ESL-PBT na matriz e a amostra real.

FIGURA 17: (A) Cromatograma obtido pela ESL-PBT em amostra real fortificada a $0,2 \text{ mg L}^{-1}$; (B) Comparativo entre a ESL-PBT na matriz (—) e amostras reais (—) ambas fortificadas 5 mg L^{-1} .



Fonte: O autor (2016)

Por meio dos cromatogramas apresentados na Figura 17 é possível confirmar que o método de análise otimizado demonstrou eficiência na determinação do carbofurano nas amostras reais fortificadas.

4. CONCLUSÃO

Este trabalho propôs como objetivo principal verificar a existência de contaminação em amostras de solo oriundas do cultivo de cana-de-açúcar em uma área localizada entre a divisa dos Estados de Goiás e Minas Gerais. A área foi analisada em duas épocas diferentes. Dentro do limite de detecção do método não foram encontrados, em ambas as épocas analisadas, indícios de contaminação do solo pelo agrotóxico carbofurano.

REFERÊNCIAS

AGÊNCIA NACIONAL DE ÁGUAS (Brasil). **Plano de recursos hídricos e do enquadramento dos corpos hídricos superficiais da bacia hidrográfica do rio Paranaíba.** Brasília, DF, 2015. 73p.

AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA (Brasil). **Regularização de produtos agrotóxicos:** monografias autorizadas.[2016]. Disponível em: <<http://portal.anvisa.gov.br/registros-e-autorizacoes/agrotoxicos/produtos/monografia-de-agrotoxicos/autorizadas>>. Acesso em: 3 nov. 2016.

EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA. **Balanço Energético Nacional 2015 – Ano base 2014:** relatório síntese. Rio de Janeiro, 2015. 62 p. Disponível em: <https://ben.epe.gov.br/downloads/S%C3%ADntese%20do%20Relat%C3%B3rio%20Final_2015_Web.pdf>. Acesso em: 29 de out. 2016.

CAMELINI, J. H. **Regiões competitivas do etanol e vulnerabilidade territorial no Brasil:** o caso emblemático de Quirinópolis, GO. 2011. 129 f. Dissertação (Mestrado em Geografia)-Instituto de Geociências, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2011.

COMITÊ DA BACIA HIDROGRÁFICA DO RIO PARANAÍBA 2013. Disponível em: <<http://cbhparanaiba.org.br/index.php>> Acesso em: 08 nov. 2016.

DINARDO-MIRANDA, L. L. **Nematóides e pragas de solo em cana-de-açúcar. Informações agronômicas**, v. 110, n. 1, p. 25-32, 2005. Disponível em: <[http://www.ipni.net/publication/ia-brasil.nsf/0/B1FA44831820884083257AA1006BC838/\\$FILE/Enc25-32-110.pdf](http://www.ipni.net/publication/ia-brasil.nsf/0/B1FA44831820884083257AA1006BC838/$FILE/Enc25-32-110.pdf)>. Acesso em 1 nov. 2016.

DINARDO-MIRANDA, L. L.; GIL, M. A.; COELHO, A. L.; GARCIA, V.; MENEGATTI, C. C. **Efeito da torta de filtro e de nematicidas sobre as infestações de nematóides e a produtividade da cana-deaçúcar.** Nematologia Brasileira, v. 27, p. 61-67, 2003.

DUARTE, C. G. **Planejamento e sustentabilidade: uma proposta de procedimentos com base na avaliação de sustentabilidade e sua aplicação para o caso do etanol de cana-de-açúcar no Plano Decenal de Expansão de Energia.** 2013. Tese (Doutorado em Ciências – Programa de Pós-Graduação em Ciências da Engenharia Ambiental) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2013.

GOMES, M. A. F.; FILIZOLA, H. F.; SOUZA, M. D.; FERRACINI, V. L.; QUEIROZ, S. C. N. Amostragem de solos para análise de agrotóxicos. In: FILIZOLA, H. F. GOMES, M. A. F.; SOUZA, M. D. **Manual de procedimentos de coleta de amostras em áreas agrícolas para análise da qualidade ambiental:** solo, água e sedimentos. Jaguariúna: Embrapa Meio Ambiente, 2006.

[MAPA da região de estudo]. In: GOOGLE maps. 2017. Disponível em: <<https://www.google.com.br/maps/@-18.4354314,-49.1960373,4278a,20y,90h/data=!3m1!1e3>>. Acesso em: 02 Nov. 2016.

IBAMA. **Relatório de Comercialização de Agrotóxicos.** 2016. Disponível em: <<http://www.iba>

ma.gov.br/index.php?option=com_content&view=article&id=594&Itemid=546>. Acesso em: 05 Nov. 2016.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. **Furadan® 50GR**. Inseticida e Nematicida sistêmico, do grupo químico Metilcarbamato de Benzofuranila. Sob nº 00468590. [2016]Disponível em: <http://www.adapar.pr.gov.br/arquivos/File/defis/DFI/Bulas/Inseticidas/FURADAN_50_GR.pdf> Acesso em: 05 nov. 2016 .

_____. **Furadan® 100GR**. Inseticida e Nematicida sistêmico, do grupo químico Metilcarbamato de Benzofuranila. Sob nº 02088591. Disponível em: <http://www.adapar.pr.gov.br/arquivos/File/defis/DFI/Bulas/Inseticidas/FURADAN_100_G.pdf>. Acesso em: 05 nov. 2016.

MORAES, G. C.; ÁVILA, C. J. **Insetos-praga associados ao solo na cultura da cana-de-açúcar, no Estrado de Mato Grosso do Sul**. Embrapa Agropecuária Oeste. 2014. 37p. Boletim de Pesquisa e Desenvolvimento/Embrapa Agropecuária Oeste, ISBN 1679-0456.

NEVES, M. F.; TROMBIN, V. G.; CONSOLI, M. O mapa sucroenergético do Brasil. In: SOUSA, E. L. L. de; MACEDO, I. de C. (Coord.). **Etanol e bioeletricidade: a cana-de-açúcar no futuro da matriz energética**. São Paulo: Luc Projetos de Comunicação, 2010. p. 14-43.

VENDAS de defensivos agrícolas por cultura– 2012 a 2014. In: PORTAL de Dados Abertos Sobre Agrotóxicos. 2016. Disponível em: <<http://dados.contraosagrotoxicos.org/dataset/comercializacao-de-agrotoxicos-2012-a-2014>>. Acesso em: 01 nov. 2016.

RODRIGUES, V. C.; GOULART, S. M.; SANTOS, J. P. V.; RIBEIRO FILHO, H. A.; CASTRO, L. M.; BERNADELI, A. A.; GOMES, T. C. F.; Aspectos Ambientais, Forenses e de Saúde Pública em relação ao uso de Agrotóxicos em um Município do Estado de Goiás, Brasil. **Sinergia**, v. 17, n. 1, p. 56-62, 2016.

SILVA, C. M. M. S; FAY, E. F. **Agrotóxicos e ambiente**. Brasília: Embrapa Informação. Tecnológica, 2004. 400 p. ISBN 85-7383-282-7

SINDICATO NACIONAL DA INDÚSTRIA DE PRODUTOS PARA DEFESA VEGETAL (Brasil). **Balanço 2015 – Setor de agroquímicos confirma queda de vendas**. 2016. Disponível em: <<http://www.sindiveg.org.br/docs/balanco-2015.pdf>>. Acesso em: 01 nov. 2016.

UNIÃO DA INDÚSTRIA DE CANA-DE-AÇÚCAR. **Unicadata, área cultivada com cana-de-açúcar**. 2016. Disponível em: <<http://www.unicadata.com.br/historico-de-area-ibge.php>>. Acesso em: 29 out. 2016.

WEBER, J. B. **Properties and behavior of pesticides in soil**. In: HONEYCUTT, R. C.; SCHABACKER, D. J. Mechanisms of pesticide movement into ground water. Lewis Publishers. chap.2, p. 15-41, 1994.

TRABALHOS FUTUROS

No dia 25 de novembro de 2016 foi publicado pela ANVISA os resultados do Programa de Análise de Resíduos de Agrotóxicos em Alimentos – PARA. Este relatório é uma parceria da agência nacional com as agências de vigilâncias sanitárias estaduais. Tem como foco o monitoramento de resíduos de agrotóxicos em alimentos. O relatório supracitado é o resultado das análises realizadas nos anos de 2013, 2014 e 2015 em todos os 26 Estados brasileiros e Distrito Federal. Foram avaliados 25 tipos de alimentos de origem vegetal, deste total 10 classes de alimentos apresentaram contaminação por carbofurano. As detecções foram nas culturas de feijão, tomate, goiaba, laranja, mamão, morango, uva, alface, abobrinha e pepino. É oportuno evidenciar que segundo a ANVISA o princípio ativo carbofurano é registrado apenas para os dois primeiros cultivos (ANVISA, 2016 a,b).

Desta maneira, é imprescindível pesquisas que visem dar seguimento ao monitoramento do carbofurano, quer seja em componentes ambientais, quer seja em amostras alimentícias. Assim sendo, observa-se como prioridade para trabalhos futuros a validação do método aqui otimizado tanto para o latossolo vermelho quanto para outros tipos de solo. Pretende-se com esta validação fornecer a outros pesquisadores uma ferramenta prática e eficiente para o monitoramento de solos, uma vez que, provavelmente a contaminação destas culturas deva ter ocorrido pelo excesso do carbofurano incorporado ao solo o que pode ter provocado alta concentração deste agrotóxico nestes ambientes.

Como mencionado no capítulo 4, nos Estados de Goiás e Minas Gerais são utilizadas toneladas do princípio ativo carbofurano. À vista disso, aponta-se também como trabalhos futuros o monitoramento da área já analisada, além de outras áreas cujo solo destina-se as culturas de banana, abacaxi e café que são amplamente cultivadas no Triângulo Mineiro e região sul do Estado de Goiás.

REFERÊNCIAS

AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA (Brasil). **Programa de Análise de resíduos de agrotóxicos em alimentos (PARA)**. Relatório de atividades de 2013 a 2015. Brasília, 2016. Disponível em: <<http://portal.anvisa.gov.br/programa-de-analise-de-registro-de-agrotoxicos-para>>. Acesso em: 11 dez. 2016.

_____. **Monografias de agrotóxicos**. [2016]. Disponível em: <<http://portal.anvisa.gov.br>>. Acesso em: 27 jan. 2016.

APÊNDICE

02/11/2016	e-SIC - Sistema Eletrônico do Serviço de Informação ao Cidadão									
<p>e-SIC SISTEMA ELETRÔNICO DO SERVIÇO DE INFORMAÇÃO AO CIDADÃO Versão 2.3.1</p> <p>Olá Adilson Correia Goujart - quarta-feira 02/11/2016 Sua sessão expira em: 19:23 minutos. SAIR </p> <p>Registrar Pedido Consultar Dados Cadastrais Início</p>										
<p>Detalhamento de Pedido</p> <p>Dados do Pedido Dados da Resposta Anexos Dados do Histórico</p> <p>Resposta</p> <table border="1"><tr><td>Data da Resposta</td><td>17/10/2016 17:20</td><td>Avalie a Resposta Recebida Sua opinião é importante para a construção da cultura de acesso à informação </td></tr><tr><td>Classificação do Tipo de Resposta</td><td>Resposta solicitada inserida no e-SIC</td><td></td></tr><tr><td>Resposta</td><td colspan="2">Prezado(a) Senhor(a), Com base nas informações fornecidas pela - Gerência-Geral de Toxicologia - GGTOX, área técnica afeta ao assunto questionado, informamos que o Limite Máximo de Resíduo (LMR) é estabelecido para culturas alimentares, sendo este valor utilizado para a avaliação do risco dietético que o consumidor brasileiro está submetido. Assim, não se estabelece valores de resíduos de agrotóxicos em solo nu, ou seja, a avaliação é feita na cultura submetida ao tratamento ou naquela plantada na sequência da aplicação no solo. As informações dos valores de LMR para as culturas pode ser obtidas na página da Anvisa na internet: http://portal.anvisa.gov.br/documents/111215/117782/C06%2B%25E2%2580%2593%2BCarbofurano.pdf 49cc47fd-9db6-2be75c116548 Para maiores esclarecimentos, a Anvisa também disponibiliza sua Central de Atendimento, por meio do 0800 642 9782 (dias úteis, das 7h30 às 19h30) e por meio eletrônico, no Fale Conosco: (http://www.anvisa.gov.br/institucional/faleconosco/FaleConosco.asp) Atenciosamente, Agência Nacional de Vigilância Sanitária</td></tr></table>		Data da Resposta	17/10/2016 17:20	Avalie a Resposta Recebida Sua opinião é importante para a construção da cultura de acesso à informação 	Classificação do Tipo de Resposta	Resposta solicitada inserida no e-SIC		Resposta	Prezado(a) Senhor(a), Com base nas informações fornecidas pela - Gerência-Geral de Toxicologia - GGTOX, área técnica afeta ao assunto questionado, informamos que o Limite Máximo de Resíduo (LMR) é estabelecido para culturas alimentares, sendo este valor utilizado para a avaliação do risco dietético que o consumidor brasileiro está submetido. Assim, não se estabelece valores de resíduos de agrotóxicos em solo nu, ou seja, a avaliação é feita na cultura submetida ao tratamento ou naquela plantada na sequência da aplicação no solo. As informações dos valores de LMR para as culturas pode ser obtidas na página da Anvisa na internet: http://portal.anvisa.gov.br/documents/111215/117782/C06%2B%25E2%2580%2593%2BCarbofurano.pdf 49cc47fd-9db6-2be75c116548 Para maiores esclarecimentos, a Anvisa também disponibiliza sua Central de Atendimento, por meio do 0800 642 9782 (dias úteis, das 7h30 às 19h30) e por meio eletrônico, no Fale Conosco: (http://www.anvisa.gov.br/institucional/faleconosco/FaleConosco.asp) Atenciosamente, Agência Nacional de Vigilância Sanitária	
Data da Resposta	17/10/2016 17:20	Avalie a Resposta Recebida Sua opinião é importante para a construção da cultura de acesso à informação 								
Classificação do Tipo de Resposta	Resposta solicitada inserida no e-SIC									
Resposta	Prezado(a) Senhor(a), Com base nas informações fornecidas pela - Gerência-Geral de Toxicologia - GGTOX, área técnica afeta ao assunto questionado, informamos que o Limite Máximo de Resíduo (LMR) é estabelecido para culturas alimentares, sendo este valor utilizado para a avaliação do risco dietético que o consumidor brasileiro está submetido. Assim, não se estabelece valores de resíduos de agrotóxicos em solo nu, ou seja, a avaliação é feita na cultura submetida ao tratamento ou naquela plantada na sequência da aplicação no solo. As informações dos valores de LMR para as culturas pode ser obtidas na página da Anvisa na internet: http://portal.anvisa.gov.br/documents/111215/117782/C06%2B%25E2%2580%2593%2BCarbofurano.pdf 49cc47fd-9db6-2be75c116548 Para maiores esclarecimentos, a Anvisa também disponibiliza sua Central de Atendimento, por meio do 0800 642 9782 (dias úteis, das 7h30 às 19h30) e por meio eletrônico, no Fale Conosco: (http://www.anvisa.gov.br/institucional/faleconosco/FaleConosco.asp) Atenciosamente, Agência Nacional de Vigilância Sanitária									

FIGURA 1A. Consulta ao sistema eletrônico de serviço de informações ao cidadão da EMBRAPA a respeito dos limites de tolerância ou limite máximo de resíduos de carbofurano no solo.

FONTE: EMBRAPA – Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária



TERRA ANÁLISES PARA AGROPECUÁRIA LTDA.
 GOIÂNIA - GO: AV. CARIRI, 140 - J. DIAMANTINA -
 CEP 74.573-130
 FONES: (62) 3210-1862 / 3210-1173
 site: www.laboratoriterra.com.br
 e-mail: terra@laboratoriterra.com.br

Nome : ADILSON CORREIA GOULART	Data Entrada : 17/02/2016
Propriedade :	Data Saída : 22/02/2016
Cidade :	
Cultura :	
Solicitante :	
Material : Solo	

Análise de Solo

Código : GYN 216125	Código :	Código :
Amostra: AMOSTRA DE SOLO PARA OTIMIZAÇÃO DE METODOLOGIA PARA QUANTIFICAÇÃO DE CARBOFURANO EM LATOSOLO	Amostra:	Amostra:

pH (CaCl ₂)	Un.	4.8
Ca	cmololâm ⁺	2.3
Mg	cmololâm ⁺	0.3
Ca+Mg	cmololâm ⁺	2.6
Al	cmololâm ⁺	0.00
H+Al	cmololâm ⁺	4.0
CTC	cmololâm ⁺	6.78
P (Mehlich I)	mg/dm ³	5
K	cmololâm ⁺	0.179
K	mg/dm ³	70
Mat. Org.	%	2.3
Mat. Org.	g/kg	23.0
Sat. Al (M%)	%	0
Sat. Base (V%)	%	41
Ca/Mg	-	7.7
Ca/CTC	%	33.8
Mg/CTC	%	4.4
(H+Al)/CTC	%	58.8
K/CTC	%	2.6
Argila	%	53
Argila	g/kg	530.0
Siltos	%	37
Siltos	g/kg	370.0
Arena	%	10
Arena	g/kg	100.0

LATOSOLO ARGILOSO - METODOLOGIA SEGUNDO
MÉTODO DE ANÁLISES DE SOLO EMBRAPA 1997



Emerson Mamede Rocha
 Terra Análises para Agropecuária
 CEARÁ 2010 - Análise de Solo

OBS: O Laboratório Terra não é responsável pela coleta da amostra de solo, para dirimir eventuais dúvidas, a amostra é arquivada por 90 dias. Não serão feitas quaisquer alterações no nome do proprietário, da propriedade e município posterior ao envio dos resultados.

© 2010. Sistema 2010

FIGURA 2A. Análises químicas, físicas e texturais da matriz de latossolo vermelho

FONTE: Laboratório Terra LTDA. Análise realizada segundo método padrão de análise de solo da EMBRAPA, 1997.