



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

ADILSON CORREIA GOULART

**DESENVOLVIMENTO DE MÉTODOS ANALÍTICOS PARA MONITORAMENTO
MULTIRRESIDUAL DE AGROTÓXICOS EM AMOSTRAS DE SOLO E ÁGUA DA
SUB-BACIA HIDROGRÁFICA DO RIBEIRÃO SANTA MARIA/GO**

UBERLÂNDIA

2024

ADILSON CORREIA GOULART

**DESENVOLVIMENTO DE MÉTODOS ANALÍTICOS PARA MONITORAMENTO
MULTIRRESIDUAL DE AGROTÓXICOS EM AMOSTRAS DE SOLO E ÁGUA DA
SUB-BACIA HIDROGRÁFICA DO RIBEIRÃO SANTA MARIA/GO**

Tese de doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Uberlândia, como requisito parcial para obtenção do título de Doutor em Química.

Orientador: Prof. Dr. Anizio Marcio de Faria

Co-orientadora: Profa. Dra. Simone Machado Goulart

UBERLÂNDIA

2024

Ficha Catalográfica Online do Sistema de Bibliotecas da UFU
com dados informados pelo(a) próprio(a) autor(a).

G694 2024	<p>Goulart, Adilson Correia, 1985- Desenvolvimento de métodos analíticos para monitoramento multirresidual de agrotóxicos em amostras de solo e água da sub-bacia hidrográfica do Ribeirão Santa Maria/GO [recurso eletrônico] / Adilson Correia Goulart. - 2024.</p> <p>Orientador: Anizio Marcio de Faria. Tese (Doutorado) - Universidade Federal de Uberlândia, Pós-graduação em Química. Modo de acesso: Internet. Disponível em: http://doi.org/10.14393/ufu.te.2024.688 Inclui bibliografia. Inclui ilustrações.</p> <p>1. Química. I. Faria, Anizio Marcio de, 1977-, (Orient.). II. Universidade Federal de Uberlândia. Pós-graduação em Química. III. Título.</p> <p>CDU: 54</p>
--------------	--

Bibliotecários responsáveis pela estrutura de acordo com o AACR2:

Gizele Cristine Nunes do Couto - CRB6/2091
Nelson Marcos Ferreira - CRB6/3074



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
 Coordenação do Programa de Pós-Graduação em Química
 Av. João Naves de Ávila, 2121, Bloco 5I - Bairro Santa Mônica, Uberlândia-MG, CEP 38400-902
 Telefone: (34) 3239-4385 - www.cpgquimica.iq.ufu.br - cpgquimica@ufu.br



ATA

Programa de Pós-Graduação em:	Química				
Defesa de:	Tese de Doutorado Acadêmico, 161, PPGQUI				
Data:	Vinte e três de setembro de dois mil e vinte e quatro	Hora de início:	14h	Hora de encerramento:	18h40
Matrícula do Discente:	12113QMI001				
Nome do Discente:	Adilson Correia Goulart				
Título do Trabalho:	“Desenvolvimento de métodos analíticos para monitoramento multirresidual de agrotóxicos em amostras de solo e água da sub-bacia hidrográfica do Ribeirão Santa Maria/GO”				
Área de concentração:	Química				
Linha de pesquisa:	Instrumentação Analítica e Preparo de Amostras				
Projeto de Pesquisa de vinculação:	“Desenvolvimento de metodologias analíticas para o monitoramento de contaminantes orgânicos em matrizes alimentícias”				
<u>ODS</u> 6	Água potável e saneamento: garantir disponibilidade e manejo sustentável da água e saneamento para todos.				

Reuniu-se, por webconferência, link <https://meet.google.com/tfq-heos-xqp>, a Banca Examinadora, designada pelo Colegiado do Programa de Pós-graduação em Química, assim composta: Professores Doutores: **Eduardo Mathias Richter** e **Regina Massako Takeuchi**, da Universidade Federal de Uberlândia; **Gevany Paulino de Pinho**, da Universidade Federal de Minas Gerais, Instituto de Ciências Agrárias; **Bárbara Nascimento Aud**, do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Goiás, IFG - Campus Itumbiara; e **Anizio Marcio de Faria**, orientador(a) do(a) candidato(a).

Iniciando os trabalhos o presidente da mesa, **Dr. Anizio Marcio de Faria**, apresentou a Comissão Examinadora e o(a) candidato(a), agradeceu a presença do público, e concedeu ao(à) Discente a palavra para a exposição do seu trabalho. A duração da apresentação do(a) Discente e o tempo de arguição e resposta foram conforme as normas do Programa.

A seguir o senhor(a) presidente concedeu a palavra, pela ordem sucessivamente, aos(às) examinadores(as), que passaram a arguir o(a) candidato(a). Ultimada a arguição, que se desenvolveu dentro dos termos regimentais, a Banca, em sessão secreta, atribuiu o resultado final, considerando o(a) candidato(a):

Aprovado.

Esta defesa faz parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor.

O competente diploma será expedido após cumprimento dos demais requisitos, conforme as normas do Programa, a legislação pertinente e a regulamentação interna da UFU.



Documento assinado eletronicamente por **Anizio Marcio De Faria, Professor(a) do Magistério Superior**, em 30/09/2024, às 14:52, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Regina Massako Takeuchi, Professor(a) do Magistério Superior**, em 30/09/2024, às 15:00, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Eduardo Mathias Richter, Professor(a) do Magistério Superior**, em 30/09/2024, às 15:31, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Bárbara Nascimento Aud, Usuário Externo**, em 30/09/2024, às 17:12, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Gevany Paulino de Pinho, Usuário Externo**, em 01/10/2024, às 13:18, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://www.sei.ufu.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **5747281** e o código CRC **35D8A19D**.

Dedico este trabalho à minha família, pelo estímulo, carinho e compreensão, em especial ao meu filho Gustavo por ser o combustível para que eu possa alçar voos cada vez mais altos!

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a DEUS, inteligência suprema e causa primária de todas as coisas; a Jesus, nosso governador planetário; e aos espíritos de luz que acompanham a minha evolução neste mundo de expiações e provas.

Aos meus queridos orientadores Simone Machado Goulart e Anizio Marcio de Faria por toda orientação técnica, intelectual e acima de tudo pela amizade construída. Sem sombra de dúvidas, dois exemplos de sabedoria e humildade! Muito obrigado!

Ao Instituto Federal de Goiás campus Itumbiara, a Universidade Federal de Uberlândia, ao Núcleo de Pesquisa e Estudos em Química de Goiás NUPEQUI e ao Grupo de pesquisa Laboratório de Pesquisas em Materiais de Separação e Cromatografia (CroMat) pelo apoio institucional e financeiro.

*“O caminho da vida pode ser o da liberdade
e da beleza, porém nos extraviamos.
A cobiça envenenou a alma dos homens, levantou
no mundo as muralhas do ódio, e tem-nos feito
marchar a passo de ganso para a miséria e
morticínios. Criamos a época da velocidade, mas
nos sentimos enclausurados dentro dela.
A máquina, que produz abundância, tem-nos
deixado em penúria. Nossos conhecimentos
fizeram-nos céticos, nossa inteligência,
empedernidos e cruéis. Pensamos em demasia e
sentimos bem pouco. Mais do que máquinas,
precisamos de humanidade. Mais do que
inteligência, precisamos de afeição e doçura.
Sem essas duas virtudes, a vida será
de violência e tudo será perdido.”*
(Charles Chaplin, em “O grande ditador”, 1940)

RESUMO

Os resíduos de agrotóxicos estão entre os principais contaminantes ambientais no mundo contaminando os solos, os recursos hídricos e seres não alvos. Estudos de monitoramento de resíduos de agrotóxicos em locais onde a prática agrícola ocorre de maneira intensiva tem se tornado necessários em várias regiões do Brasil. Assim, o objetivo neste estudo foi desenvolver e validar dois métodos analíticos para a determinação de resíduos de carbendazim, tiodicarbe, diuron, fipronil e clorpirifós em amostras de solos e de águas superficiais da sub-bacia do Ribeirão Santa Maria/GO. No desenvolvimento dos métodos foram selecionadas como técnicas de preparo de amostra a extração sólido-líquido e a extração líquido-líquido com partição a baixa temperatura para a extração dos resíduos dos agrotóxicos das amostras e a cromatografia líquida de alta eficiência com detecção UV para análise dos extratos. As técnicas de preparo de amostra inicialmente otimizadas com relação ao volume de acetonitrila, o tempo de agitação vórtex, adição de NaCl e tempo de congelamento na recuperação dos agrotóxicos das amostras de solo e água. As condições otimizadas foram 6,0 mL de acetonitrila, 1,0 min de agitação em vórtex, sem adição de NaCl às amostras e tempo de congelamento de 4,0 h, resultando em recuperações entre 85-110 % e desvios-padrão relativos < 13 % para as duas amostras. Em seguida, os métodos foram validados quanto a seletividade, linearidade, faixa de trabalho, efeito matriz, limites de detecção e quantificação, exatidão, precisão e robustez, seguindo guia de validação proposto pela Comunidade Europeia no documento SANTE/11312/2021. Os métodos de determinação dos 5 agrotóxicos em amostras de solo e água validados apresentaram taxas de recuperação dentro da faixa de 80 a 120 % e desvios padrão relativos < 20 %, além de apresentarem robustez aferida pelo teste de Youden. Os métodos apresentaram ainda 78 pontos na métrica de eco-escala, caracterizando-os como métodos verdes, de baixo impacto ao ambiente. Os métodos de determinação dos agrotóxicos carbendazim, tiodicarbe, diuron, fipronil e clorpirifós foram aplicados a amostras de solo e de águas superficiais da sub-bacia do Ribeirão Santa Maria/GO, coletadas entre os meses de julho/2023 e março/2024. Os resultados das análises não indicaram a presença dos agrotóxicos nos extratos das amostras de solos. Entretanto, na análise dos extratos das amostras de águas superficiais foram detectados picos nos tempos de retenção dos agrotóxicos carbendazim e tiodicarbe, reforçando a importância do monitoramento de resíduos de agrotóxicos em áreas de intensa atividade agrícola e a aplicabilidade dos métodos propostos neste trabalho.

Palavras-chave: Extração sólido-líquido; extração líquido-líquido, partição à baixa temperatura; validação; cromatografia líquida de alta eficiência.

ABSTRACT

Pesticide residues are among the leading environmental contaminants in the world, contaminating soils, water resources, and non-target organisms. They monitored studies of pesticide residues in places where agricultural practices occur intensively and have become necessary in several regions of Brazil. Thus, the objective of this study was to develop and validate two analytical methods for the determination of residues of carbendazim, thiodicarb, diuron, fipronil, and chlorpyrifos in soil and surface water samples from the Ribeirão Santa Maria sub-basin/GO. Solid-liquid extraction and liquid-liquid extraction with low-temperature partitioning were selected as sample preparation techniques for extracting pesticide residues from the samples, as well as high-performance liquid chromatography with UV detection to analyze the extracts. The sample preparation techniques were initially optimized regarding the volume of acetonitrile, vortexing time, addition of NaCl, and freezing time in the recovery of pesticides from soil and water samples. The optimized conditions were 6.0 mL of acetonitrile, 1.0 min of vortexing, no addition of NaCl to the samples, and a freezing time of 4.0 h, resulting in recoveries between 85-110% and relative standard deviations <13% for both samples. The methods were then validated for selectivity, linearity, working range, matrix effect, limits of detection and quantification, accuracy, precision, and robustness, following the validation guide proposed by the European Community in document SANTE/11312/2021. The validated methods for determining the five pesticides in soil and water samples showed recovery rates within the range of 80 to 120% and relative standard deviations <20%, in addition to being robust as measured by the Youden test. The methods also presented 78 points in the eco-scale metric, characterizing them as green methods with low environmental impact. The methods for determining the pesticides carbendazim, thiodicarb, diuron, fipronil, and chlorpyrifos were applied to soil and surface water samples from the Ribeirão Santa Maria sub-basin/GO collected between July/2023 and March/2024. The results of the analyses did not indicate the presence of pesticides in the soil samples' extracts. However, in the study of extracts from surface water samples, peaks were detected in the retention times of the pesticides carbendazim and thiodicarb, reinforcing the importance of monitoring pesticide residues in areas of intense agricultural activity and the applicability of the methods proposed in this work.

Keywords: Solid-liquid extraction; liquid-liquid extraction, low-temperature partitioning; validation; high-performance liquid chromatography.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

CAPÍTULO 1 – Revisão de literatura

- Figura 1** – Valores e faixa classificatória quanto a solubilidade dos agrotóxicos em água. 22
- Figura 2** – Faixa classificatória da volatilidade dos agrotóxicos segundo a pressão de vapor e Lei de Henry. 24
- Figura 3** – Classificação quanto a lipofilicidade e hidrofiliicidade dos agrotóxicos. 25
- Figura 4** – Representação da bioconcentração das moléculas de agrotóxicos nos organismos vivos em função do valor de Log Kow e Kow. 26
- Figura 5** – Esquema representando a adsorção dos agrotóxicos, segundo faixa classificatória proposta por Gebler; Spadotto (2004) e Christoffoleti *et al.*, 2009. 28
- Figura 6** – Curva de distribuição das espécies de carbendazim em função do pH. 29

CAPÍTULO 2 – Ribeirão Santa Maria/GO: Caracterização e potencial de contaminação por agrotóxicos aplicados na sub-bacia

- Figura 1** – Posição geográfica da sub-bacia do Ribeirão Santa Maria e delineamento do seu curso d'água. 61
- Figura 2** – Precipitação média anual na região da sub-bacia do Ribeirão Santa Maria/GO. ... 62
- Figura 3** – Uso e ocupação do solo na sub-bacia hidrográfica do Ribeirão Santa Maria. 63
- Figura 4** – Médias das áreas plantadas e produção agrícola anual média dos principais cultivos nos municípios de Buriti Alegre, Goiatuba, Itumbiara, Morrinhos e Panamá. 65
- Figura 5** – Estruturas químicas das moléculas dos agrotóxicos em estudo. 69

CAPÍTULO 3 – Desenvolvimento de métodos para determinação de agrotóxicos em amostras de solo e água, baseados nas ESL-PBT e ELL-PBT

- Figura 1** – Coleta das amostras de solo e água referência, no Ribeirão Santa Maria, para otimização e validação das técnicas de ESL-PBT e ELL-PBT. Solo (Latitude 18°22'9.59"S; Longitude 49° 9'45.16"O); Água (Latitude 18°22'13.82"S; Longitude 49° 9'40.53"O). 90
- Figura 2** – Cromatogramas da separação de uma mistura padrão dos agrotóxicos (1) carbendazim, (2) tiodicarbe, (3) diuron, (4) fipronil e (5) clorpirifós a 5 mg L⁻¹. (A) Gradiente de CH₃CN:H₂O e (B) gradiente de CH₃OH:H₂O. 98
- Figura 3** – Cromatograma da separação dos agrotóxicos obtidos em dois comprimentos de onda na detecção UV: (—) 213 nm e (—) 234 nm. Identificação dos picos: (1) carbendazim, (2) tiodicarbe, (3) diuron, (4) fipronil e (5) clorpirifós. 99

Figura 4 – Cromatogramas obtidos pela injeção individual de solução padrão dos agrotóxicos (A) carbendazim, (B) tiodicarbe, (C) diuron, (D) fipronil e (E) clorpirifós a 5 mg L ⁻¹	100
Figura 5 – Porcentagens de recuperação obtidas na extração dos agrotóxicos carbendazim, tiodicarbe, diuron, fipronil e clorpirifós de amostras de solo e água, empregando as técnicas ESL-PBT e ELL-PBT e a CLAE-UV para quantificação, conforme planejamentos fatoriais 2 ³	102
Figura 6 – Gráfico de Pareto para avaliação dos efeitos dos fatores: volume de acetonitrila, tempo de agitação e força iônica, na extração dos agrotóxicos das amostras de solo (A, C, E, G, I) e água (B, D, F, H, J) aplicando as técnicas de ESL-PBE e ELL-PBT e análise por CLAE-UV.	104
Figura 7 – Porcentagens de recuperação dos agrotóxicos carbendazim, tiodicarbe, diuron, fipronil e clorpirifós em função do tempo de congelamento (A) das amostras de solo e (B) de água, empregando ESL-PBT e ELL-PBT, respectivamente.	109
Figura 8 – Etapas do método ESL-PBT otimizadas para a extração dos agrotóxicos carbendazim, tiodicarbe, diuron, fipronil e clorpirifós das amostras de solo.	110
Figura 9 – Etapas do método ELL-PBT otimizadas para a extração dos agrotóxicos carbendazim, tiodicarbe, diuron, fipronil e clorpirifós das amostras de água.	111
Figura 10 – Cromatogramas dos extratos obtidos pela aplicação da ELL-PBT (A) e ESL-PBT (B) das amostras branco (—) e fortificadas (—) com solução padrão dos agrotóxicos (1) carbendazim, (2) tiodicarbe, (3) diuron, (4) fipronil e (5) clorpirifós a 5 mg L ⁻¹	112
Figura 11 – Curvas analíticas dos agrotóxicos carbendazim, tiodicarbe, diuron, fipronil e clorpirifós, preparadas pelo método do padrão externo e da calibração na matriz para amostras de solo e de água.	114
Figura 12 – Efeito matriz (%) dos métodos na determinação dos agrotóxicos carbendazim, tiodicarbe, diuron, fipronil e clorpirifós em amostras de solo e de água.	117
Figura 13 – Variações nas taxas de recuperação dos agrotóxicos obtidas na determinação de carbendazim, tiodicarbe, diuron, fipronil e clorpirifós em amostras de solo, após variações em sete condições experimentais do método.	122
Figura 14 – Variações nas taxas de recuperação dos agrotóxicos obtidas na determinação de carbendazim, tiodicarbe, diuron, fipronil e clorpirifós em amostras de água, após variações em sete condições experimentais do método.	123

CAPÍTULO 4 – Aplicação dos métodos na determinação de agrotóxicos em amostras de solo e água superficial provenientes do Ribeirão Santa Maria/GO

Figura 1 – Localização dos pontos de coleta das amostras de solo e de água na sub-bacia do Ribeirão Santa Maria. 139

LISTA DE TABELAS

CAPÍTULO 1 – Revisão de literatura

Tabela 1 – Classificação dos agrotóxicos quanto a persistência na água e no solo.....	31
Tabela 2 – Algumas aplicações do método QuEChERS e seus procedimentos de preparo das amostras e etapas de limpeza dos extratos para determinação de compostos orgânicos em diferentes matrizes.....	35
Tabela 3 – Preparo de amostras empregando o método ESL-PBT.....	36
Tabela 4 – Solventes orgânicos mais utilizados nas técnicas de ESL-PBT e ELL-PBT.....	37
Tabela 5 – Aplicações das técnicas de ESL-PBT e ELL-PBT na extração de diferentes classes de agrotóxicos em variados tipos de matrizes.....	39

CAPÍTULO 2 – Ribeirão Santa Maria/GO: Caracterização e potencial de contaminação por agrotóxicos aplicados na sub-bacia

Tabela 1 – Critérios adotados pela US-EPA para predição da lixiviação dos agrotóxicos.....	57
Tabela 2 – Diretrizes estabelecidas pelo método de Goss para avaliar o potencial de contaminação de água superficiais por resíduos de agrotóxicos.....	59
Tabela 3 – Quantitativo das classes de uso, ocupação e cobertura da terra da Bacia Hidrográfica do Ribeirão Santa Maria registrado no ano de 2022.....	64
Tabela 4 – Produtos comerciais, finalidade de uso, culturas autorizadas e principais alvos de controle dos agrotóxicos carbendazim, tiodicarbe, diuron, fipronil e clorpirifós.....	66
Tabela 5 – Classificação toxicológica, periculosidade ambiental e grupo químico dos agrotóxicos carbendazim, tiodicarbe, diuron, fipronil e clorpirifós.....	68
Tabela 6 – Propriedades físico-químicas dos agrotóxicos carbendazim, tiodicarbe, diuron, fipronil e clorpirifós.....	69
Tabela 7 – Potencial de lixiviação e contaminação das águas subterrâneas pelo carbendazim, tiodicarbe, diuron, fipronil e clorpirifós, segundo os valores de referência proposto pela US-EPA e índice de GUS.....	74
Tabela 8 – Potencial de escoamento superficial e contaminação das águas superficiais do carbendazim, tiodicarbe, diuron, fipronil, clorpirifós segundo o modelo proposto por Goss..	75

CAPÍTULO 3 – Desenvolvimento de métodos para determinação de agrotóxicos em amostras de solo e água, baseados nas ESL-PBT e ELL-PBT

Tabela 1 – Gradientes exploratórios de fase móvel avaliados na separação dos 5 agrotóxicos estudados. A: H ₂ O e B: CH ₃ OH ou CH ₃ CN.....	89
Tabela 2 – Matriz de experimentos dos planejamentos fatoriais 2 ³ para otimização da extração dos agrotóxicos carbendazim, tiodicarbe, diuron, fipronil e clorpirifós das amostras de solo e de água.	91
Tabela 3 – Fatores e níveis estudados para avaliação da robustez de acordo com o teste de Youden.	94
Tabela 4 – Matriz de experimentos do teste de Youden e Steiner para avaliação da robustez na determinação dos agrotóxicos em amostras de solo e de água.	95
Tabela 5 – Indicadores propostos por Gałuszka <i>et al.</i> (2012) para avaliar o caráter verde das técnicas ELL-PBT e ESL-PBT.	96
Tabela 6 – Gradientes de fase móvel otimizados para a separação dos agrotóxicos carbendazim, tiodicarbe, diuron, fipronil e clorpirifós por CLAE-UV. Canal A: H ₂ O e canal B: CH ₃ OH ou CH ₃ CN.....	97
Tabela 7 – Parâmetros das curvas analíticas obtidas para os agrotóxicos carbendazim, tiodicarbe, diuron, fipronil e clorpirifós obtidas pelo método do padrão externo e calibração na matriz para amostras de solo e água, empregando as técnicas ESL-PBT e ELL-PBT otimizados.	116
Tabela 8 – Limites de detecção e limites de quantificação na determinação dos agrotóxicos carbendazim, tiodicarbe, diuron, fipronil e clorpirifós em amostras de solo e água, propostos neste trabalho.	119
Tabela 9 – Porcentagens de recuperação (R%) obtidas para os agrotóxicos de amostras de solo e água fortificadas em 3 níveis de concentração (1×, 3× e 10×LQ), empregando ESL-PBT e ELL-PBT otimizadas e análise dos extratos por CLAE-UV.	120
Tabela 10 – Taxas de recuperação dos agrotóxicos de amostras de solo e água, fortificadas em três níveis de concentração com solução padrão dos agrotóxicos (1×, 3× e 10×LQ), e submetidas a ESL-PBT e ELL-PBT em três dias distintos.	121
Tabela 11 – Pontos de penalidades (PP) atribuídos a ESL-PBT e ELL-PBT no preparo das amostras de solo e água para determinação dos agrotóxicos carbendazim, tiodicarbe, diuron, fipronil e clorpirifós por CLAE-UV.	125

CAPÍTULO 4 – Aplicação dos métodos na determinação de agrotóxicos em amostras de solo e água superficial provenientes do Ribeirão Santa Maria/GO

Tabela 1 – Coordenadas geográficas de cada ponto de coleta das amostras de solo e água da sub-bacia do Ribeirão Santa Maria..... 138

Tabela 2 – Detecção de resíduos de agrotóxicos nas amostras de água superficial coletadas no Ribeirão Santa Maria/GO, empregando o método desenvolvido. 142

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ACN	Acetonitrila
ANA	Agência Nacional de Águas e Saneamento Básico
ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
C₁₈	Octadecilsilano ligado quimicamente à sílica
DT_{50A}	Tempo de meia vida na água
DT_{50S}	Tempo de meia vida no solo
ELL-PBT	Extração líquido-líquido com partição a baixa temperatura
EMBRAPA	Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
ESL-PBT	Extração sólido-líquido com partição a baixa temperatura
GUS	Índice de <i>Groundwater Ubiquity Score</i>
CLAE	Cromatografia líquida de alta eficiência
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
INMET	Instituto Nacional de Meteorologia
IUPAC	<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>
K_d	Coefficiente de sorção do agrotóxico
K_H	Constante da lei de <i>Henry</i>
K_{oc}	Coefficiente de adsorção à matéria orgânica do solo
K_{ow}	Coefficiente de partição octanol/água
LMR	Limite Máximo de Resíduo
LD	Limite de detecção
LQ	Limite de quantificação
MAPA	Ministério da Agricultura e Pecuária
MMA	Ministério do Meio Ambiente
NPIC	<i>National Pesticide Information Center</i>
pK_a	Cologaritmo da constante de ionização ácida
PPDB	<i>Pesticides Properties DataBase</i>
QuEChERS	<i>Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged and Safe</i>
RSD	<i>Relative Standard Deviation</i>
SH₂O	Solubilidade em água
US-EPA	<i>United States Environmental Protection Agency</i>
UV	Radiação ultravioleta
VMP	Valor máximo permitido

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO GERAL	17
2 OBJETIVOS	19
2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	19
CAPÍTULO 1: REVISÃO DE LITERATURA	20
1 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	21
1.1 PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DOS AGROTÓXICOS	21
1.1.1 Solubilidade dos agrotóxicos em água (S_{H_2O})	21
1.1.2 Constante de Henry (K_H) e pressão de vapor (P)	22
1.1.3 Coeficiente de partição octanol-água (K_{ow})	25
1.1.4 Coeficiente de adsorção à matéria orgânica do solo (K_{oc})	27
1.1.5 Constante de ionização ácida (pK_a)	28
1.1.6 Tempo de meia vida no solo (DT_{50S}) e na água (DT_{50A})	30
1.2 ATRIBUTOS E APLICAÇÕES DA ESL-PBT E ELL-PBT	31
1.2.1 Breve história das técnicas ELL-PBT e ESL-PBT	31
1.2.2 Principais etapas das ELL-PBT e ESL-PBT	33
1.2.3 Vantagens e limitações das ELL-PBT e ESL-PBT	34
1.2.4 Propriedades dos solventes orgânicos aplicados na ESL-PBT e ELL-PBT	37
1.2.5 Aplicação da ESL-PBT e ELL-PBT na determinação de agrotóxicos	38
CAPÍTULO 2: RIBEIRÃO SANTA MARIA/GO: CARACTERIZAÇÃO E POTENCIAL DE CONTAMINAÇÃO POR AGROTÓXICOS APLICADOS NA SUB-BACIA	53
1 INTRODUÇÃO	54
2 METODOLOGIA	56
2.1 LOCALIZAÇÃO E CARACTERÍSTICAS DA SUB-BACIA DO RIBEIRÃO SANTA MARIA/GO	56
2.2 CARACTERIZAÇÃO DOS AGROTÓXICOS UTILIZADOS NA SUB-BACIA DO RIBEIRÃO SANTA MARIA.....	56
2.3 LEVANTAMENTO DAS PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DOS AGROTÓXICOS.....	56
2.4 AVALIAÇÃO DO POTENCIAL DE CONTAMINAÇÃO DOS RECURSOS HÍDRICOS	57
2.4.1 Método de Screening proposto pela US-EPA	57
2.4.2 Índice de Groundwater Ubiquity Score – GUS	58
2.4.3 Método de Goss	58
3 RESULTADOS E DISCUSSÃO	60
3.1 RIBEIRÃO SANTA MARIA: PARÂMETROS AMBIENTAIS, METEOROLÓGICOS E OCUPAÇÃO DO SOLO	60
3.1.1 Posição geográfica e características ambientais	60
3.1.2 Precipitação média anual das regiões que integram a sub-bacia	62
3.1.3 Uso e ocupação do solo da sub-bacia do Ribeirão Santa Maria/GO	62
3.1.4 Aptidão agrícola das regiões que integram a sub-bacia	64

3.1.5 Agrotóxicos aplicados na sub-bacia do Ribeirão Santa Maria.....	65
FONTE: ELABORADO PELO AUTOR COM DADOS OBTIDOS EM BRASIL, 2024.	66
3.2 CLASSIFICAÇÃO E PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DOS AGROTÓXICOS	67
3.2.1 Toxicidade, periculosidade ambiental e grupo químico	67
3.2.2 Propriedades físico-químicas dos agrotóxicos em estudo	69
3.2.3 Considerações sobre a solubilidade em água dos agrotóxicos	70
3.2.4 Considerações sobre os valores de Log K_{ow} (LogP) dos agrotóxicos	70
3.2.5 Volatilidade dos agrotóxicos – Constante de Henry (K_H)	71
3.2.6 Considerações sobre os valores de K_{oc} dos agrotóxicos	73
3.3 AVALIAÇÃO DO POTENCIAL DE CONTAMINAÇÃO DOS RECURSOS HÍDRICOS DA SUB-BACIA DO RIBEIRÃO SANTA MARIA/GO PELOS AGROTÓXICOS EM ESTUDO	74
3.3.1 Potencial de contaminação de águas subterrâneas	74
3.3.2 Potencial de contaminação de águas superficiais	75
4 CONCLUSÕES	76
REFERÊNCIAS.....	77
CAPÍTULO 3: DESENVOLVIMENTO DE MÉTODOS PARA DETERMINAÇÃO DE AGROTÓXICOS EM AMOSTRAS DE SOLO E ÁGUA, BASEADOS NAS ESL-PBT E ELL-PBT.....	84
1 INTRODUÇÃO	85
2 MATERIAIS E MÉTODOS.....	87
2.1 EQUIPAMENTOS	87
2.2 SOLVENTES E PADRÕES ANALÍTICOS DE AGROTÓXICOS	87
2.3 SOLUÇÕES ESTOQUE E DE TRABALHO DOS AGROTÓXICOS	87
2.4 OTIMIZAÇÃO DAS CONDIÇÕES CROMATOGRAFICAS	88
2.5 AMOSTRAS DE SOLO E DE ÁGUA (BRANCO)	89
2.6 FORTIFICAÇÃO DAS AMOSTRAS COM SOLUÇÕES PADRÃO DOS AGROTÓXICOS	90
2.7 OTIMIZAÇÃO DAS TÉCNICAS DE ESL-PBT E ELL-PBT	90
2.8 AVALIAÇÃO DO TEMPO DE CONGELAMENTO DAS TÉCNICAS ESL-PB E ELL-PBT	92
2.9 VALIDAÇÃO DAS TÉCNICAS DE DETERMINAÇÃO DOS AGROTÓXICOS EM AMOSTRAS DE SOLO E ÁGUA .	92
2.9.1 Seletividade	92
2.9.2 Linearidade, faixa de trabalho e efeito matriz	92
2.9.3 Limite de detecção (LD) e limite de quantificação (LQ)	93
2.9.4 Precisão e exatidão	93
2.9.5 Robustez	94
2.10 AVALIAÇÃO DO CARÁTER VERDE DAS TÉCNICAS ELL-PBT E ESL-PBT	95
3 RESULTADOS E DISCUSSÃO	97
3.1 OTIMIZAÇÃO DO GRADIENTE DE ELUIÇÃO DA FASE MÓVEL	97
3.2 DEFINIÇÃO DO COMPRIMENTO DE ONDA PARA DETECÇÃO SIMULTÂNEA DOS AGROTÓXICOS.....	98
3.3 IDENTIFICAÇÃO DOS TEMPOS DE RETENÇÃO DOS AGROTÓXICOS	99

3.4 OTIMIZAÇÃO DAS TÉCNICAS ESL-PBT E ELL-PBT	101
3.4.1 Porcentagens de recuperação dos agrotóxicos das amostras de solo e de água	101
3.4.2 Avaliação dos efeitos dos fatores estudados no planejamento fatorial 2 ³	104
3.4.3 Avaliação do tempo de congelamento no processo PBT	108
3.4.4 Técnicas de ESL-PBT e ELL-PBT otimizadas	110
3.5 VALIDAÇÃO DAS TÉCNICAS ESL-PBT E ELL-PBT	112
3.5.1 Seletividade	112
3.5.2 Faixa de trabalho e linearidade.....	113
3.5.3 Efeito matriz	117
3.5.4 Limites de detecção (LD) e limites de quantificação (LQ)	118
3.5.5 Exatidão e precisão	119
3.5.6 Robustez	122
3.6 CARÁTER VERDE (GREENNESS) DAS TÉCNICAS ESL-PBT E ELL-PBT	124
4 CONCLUSÕES	126
REFERÊNCIAS.....	127
 CAPÍTULO 4: APLICAÇÃO DOS MÉTODOS NA DETERMINAÇÃO DE AGROTÓXICOS EM	
AMOSTRAS DE SOLO E ÁGUA SUPERFICIAL PROVENIENTES DO RIBEIRÃO SANTA	
MARIA/GO	135
1 INTRODUÇÃO	136
2 MATERIAIS E MÉTODOS.....	138
2.1 COLETA DAS AMOSTRAS DE SOLO E ÁGUA SUPERFICIAL.....	138
2.1.1 Coleta das amostras de solo	140
2.1.1 Coleta das amostras de águas superficiais	140
2.2 APLICAÇÃO DOS MÉTODOS DE DETERMINAÇÃO DE AGROTÓXICOS NAS AMOSTRAS DE SOLO E ÁGUA	
COLETADAS NA SUB-BACIA DO RIBEIRÃO SANTA MARIA/GO	141
2.2.1 Análise das amostras de solo.....	141
2.2.2 Análise das amostras de águas	141
3 RESULTADOS E DISCUSSÃO	142
3.1 DETERMINAÇÃO DE RESÍDUOS DE AGROTÓXICOS NAS AMOSTRAS DE SOLO E ÁGUA SUPERFICIAL	142
4 CONCLUSÕES	144
REFERÊNCIAS.....	145

1 INTRODUÇÃO GERAL

Segundo a Lei 14.785 de 2023 os agrotóxicos são produtos e agentes de processos físicos, químicos ou biológicos destinados ao uso nos setores de produção, armazenamento, pastagens, proteção de florestas plantadas e no beneficiamento de produtos agrícolas, cuja finalidade seja alterar a composição da flora ou da fauna, a fim de preservá-las da ação danosa de seres vivos considerados nocivos (Brasil, 2023). A utilização dos agrotóxicos tem como principal benefício socioeconômico minimizar os custos e maximizar a produção agrícola, favorecendo principalmente a produção de alimentos e geração de bens de consumo, desta forma, os agrotóxicos estão entre os produtos mais comercializados em todo o mundo (FAO *et al.*, 2021; FAOSTAT, 2021).

O Brasil está entre os 5 países que mais consomem agrotóxicos em todo o planeta (FAOSTAT, 2021), somente no ano de 2022 foram comercializadas mais de 800 mil toneladas de ingredientes ativos distribuídos por todos os Estados da federação brasileira (IBAMA, 2022). Entre os estados brasileiros, Mato Grosso (176 mil toneladas), São Paulo (99 mil toneladas), Paraná (79 mil toneladas) e Goiás (65 mil toneladas) lideraram o *ranking* no consumo e comercialização de agrotóxicos (IBAMA, 2022).

Devido ao uso intenso e, por vezes, incorreto dos agrotóxicos, uma das principais preocupações ambientais tem sido os resíduos deixados no solo ou carregados para às águas superficiais (Sun *et al.*, 2018; Meftaul *et al.*, 2020). Vários estudos têm encontrado resíduos de diferentes ingredientes ativos nestes compartimentos ambientais. Desta forma, a contaminação ambiental por resíduos de agrotóxicos têm sido motivo de grande preocupação em várias partes do mundo (Ismael; Rocha, 2019; Barizon *et al.*, 2020; Shah; Parveen, 2021; Tan *et al.*, 2021 Freitas *et al.*, 2022).

Apesar do Brasil ser um dos países de maior extensão agrícola e estar entre os principais consumidores de agrotóxicos (FAOSTAT, 2021), estudos voltados para o monitoramento multirresidual de agrotóxicos em solo e nos recursos hídricos são escassos. Esta ausência de estudos se torna ainda mais acentuada em Estados localizados em regiões interioranas como, por exemplo, o Estado de Goiás. Portanto, estudos voltados para o monitoramento de resíduos de agrotóxicos em amostras ambientais são primordiais para a manutenção de ecossistemas sem contaminação (Valbena *et al.*, 2021; Versolato, 2023).

Tendo em vista as informações apresentadas, os objetivos principais deste trabalho foram a otimização e validação de dois métodos analíticos, empregando as técnicas de extração sólido-líquido (ESL) e extração líquido-líquido (ELL) com partição à baixa temperatura (PBT)

seguidas de análises por cromatografia líquida de alta eficiência para a determinação multirresidual dos agrotóxicos carbendazim, tiodicarbe, diuron, fipronil e clorpirifós em matrizes de solo e de água superficial.

As técnicas de ESL-PBT e ELL-PBT desenvolvidas foram aplicadas em amostras de solo e de águas superficiais da sub-bacia do Ribeirão Santa Maria para verificar a ocorrência de resíduos dos agrotóxicos supracitados. O local selecionado para o estudo compreende os municípios de Itumbiara, Goiatuba, Morrinhos, Buriti Alegre e Panamá no Estado de Goiás. Este corpo d'água é um significativo afluente do Rio Paranaíba e um importante recurso hídrico para a região. Além disso, é a principal fonte de captação de água para o abastecimento público do município de Itumbiara/GO.

Para alcançar os objetivos propostos nesta pesquisa, inicialmente foi realizada a caracterização da sub-bacia do Ribeirão Santa Maria e avaliação do potencial de contaminação ambiental dos agrotóxicos carbendazim, tiodicarbe, diuron, fipronil e clorpirifós por meio de suas propriedades físico-químicas aplicadas a modelos de previsão. A caracterização da sub-bacia, bem como os resultados do potencial de contaminação dos agrotóxicos se encontram apresentados no Capítulo 2 desta Tese.

Para o monitoramento dos agrotóxicos nas amostras de solo e de água superficial as técnicas de ESL-PBT e ELL-PBT foram otimizadas, empregando um planejamento fatorial 2^3 , em que foram avaliados o tempo de agitação, a força iônica e o volume de solvente extrator na extração do carbendazim, tiodicarbe, diuron, fipronil e clorpirifós das matrizes de interesse. Ambas as técnicas foram validadas quanto aos parâmetros de seletividade, linearidade, limite de detecção, limite de quantificação, precisão, exatidão, efeito matriz e robustez. Além disso, foi utilizada a eco-escala analítica para avaliar o carácter verde (*greenness*) das técnicas ESL-PBT e ELL-PBT validados. Os procedimentos metodológicos adotados para a otimização e validação das técnicas, bem como os resultados obtidos estão apresentados no Capítulo 3.

No Capítulo 4 da Tese são apresentados os resultados da aplicação dos dois métodos desenvolvidos para a determinação de resíduos de agrotóxicos nas amostras de solo e de água superficiais coletadas na sub-bacia do Ribeirão Santa Maria/GO, entre os meses de julho de 2023 a março de 2024.

2 OBJETIVOS

Desenvolver e validar dois métodos baseados nas técnicas de ESL-PBT e ELL-PBT e de cromatografia líquida de alta eficiência com detecção ultravioleta para determinação multirresidual dos agrotóxicos carbendazim, tiodicarbe, diuron, fipronil e clorpirifós em amostras de solo e de água superficial para realizar o monitoramento da contaminação da sub-bacia do Ribeirão Santa Maria/GO por resíduos desses agrotóxicos.

2.1 Objetivos específicos

- ✓ Avaliar o potencial de contaminação de recursos hídricos dos agrotóxicos carbendazim, tiodicarbe, diuron, fipronil e clorpirifós;
- ✓ Desenvolver um método de separação por cromatografia líquida de alta eficiência com detecção UV dos agrotóxicos carbendazim, tiodicarbe, diuron, fipronil e clorpirifós;
- ✓ Otimizar as técnicas ESL-PBT e ELL-PBT, empregando planejamentos fatoriais completos, para extração dos agrotóxicos selecionados em amostras de solo e de água;
- ✓ Validar as técnicas ESL-PBT e ELL-PBT otimizadas, avaliando suas seletividades, linearidades, limites de detecção (LD), limites de quantificação (LQ), precisão, exatidão, robustez e o efeito matriz;
- ✓ Avaliar o índice ecológico (*Green Analytical Chemistry metrics*) das técnicas ESL-PBT e ELL-PBT validadas;
- ✓ Aplicar os métodos desenvolvidos em amostras de solo e de águas superficiais coletadas na sub-bacia do Ribeirão Santa Maria, localizada no município de Itumbiara/GO.

CAPÍTULO 1:

REVISÃO DE LITERATURA

1 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1.1 Propriedades físico-químicas dos agrotóxicos

Devido aos diferentes grupos químicos que dão origem aos ingredientes ativos das moléculas de agrotóxicos, suas propriedades e estruturas químicas são das mais diferentes formas possíveis. Assim sendo, cada molécula irá interagir de forma específica com o ambiente (Hall *et al.*, 2004). Desse modo, a compreensão quanto às características físicas e químicas são importantes, pois de posse destas informações é possível interpretar e até mesmo avaliar a movimentação das moléculas de agrotóxicos em todos os compartimentos terrestres (Peres; Moreira; Dubois, 2003; Silva; Fay, 2004). Desta forma, nos tópicos seguintes serão apresentadas as principais propriedades físicas, químicas e físico-químicas dos agrotóxicos que são relevantes para avaliação da interação dos agrotóxicos com o ambiente.

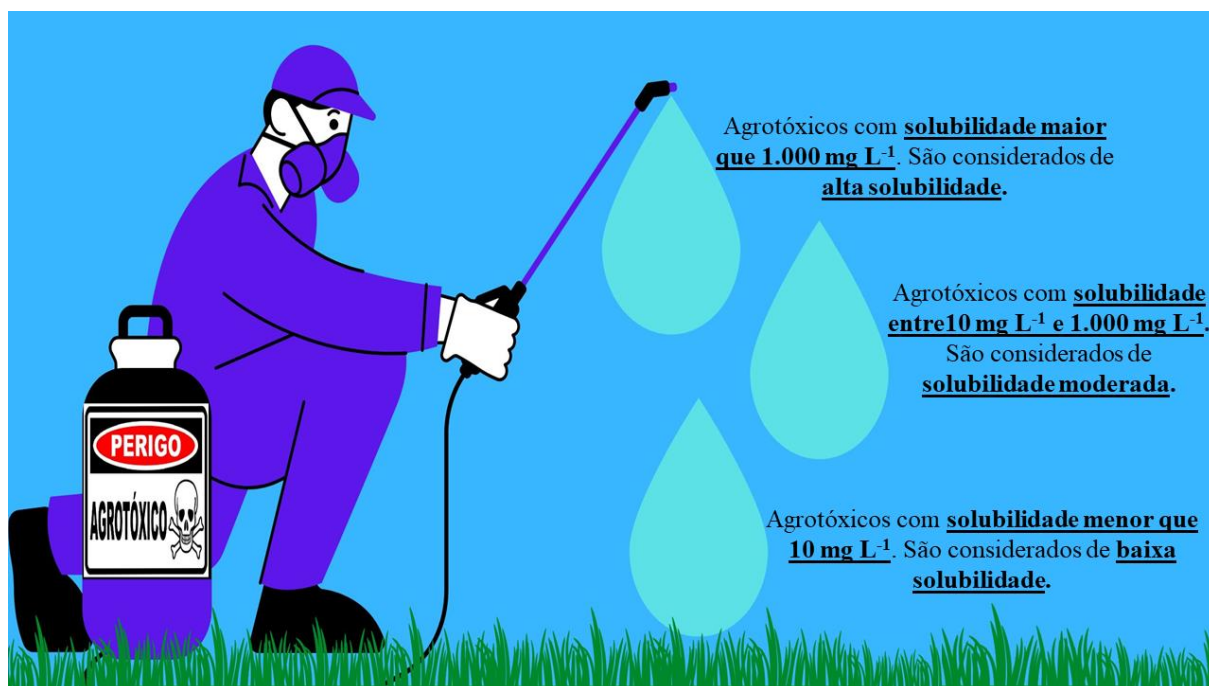
1.1.1 Solubilidade dos agrotóxicos em água (S_{H_2O})

De maneira simples e básica a solubilidade pode ser definida como a capacidade de uma substância, o soluto, ser dissolvida em uma outra substância, o solvente, formando uma solução homogênea (Myers; Mahan, 2011; Martins, Lopes, Andrade, 2013). A água, por ser um solvente com a capacidade de dissolver uma grande quantidade de substâncias químicas, é considerada o solvente universal (Myers; Mahan, 2011), e o conhecimento quanto às solubilidades dos compostos químicos na água, como por exemplo os agrotóxicos, é de fundamental importância para avaliar sua potencial contaminação ou lixiviação pelas camadas de solo para alcançar águas subterrâneas (Oliveira; Brighenti, 2011; Lindahal; Bockstaller, 2012).

Em relação aos agrotóxicos, a solubilidade em água pode interferir de várias formas. Agronomicamente, pode influenciar no preparo da calda¹, já em termos ambientais ela está intimamente ligada a movimentação dessas substâncias por toda a biosfera terrestre, em especial, hidrosfera e litosfera (Gebler; Spadotto, 2004; Oliveira; Brighenti, 2011). Na Figura 1, são apresentados os valores e as faixas de classificação quanto a solubilidade dos agrotóxicos, segundo o *National Pesticide Information Center (NPIC, 2022)*.

¹ Calda pode ser definida como uma solução química. Na maioria das vezes para o preparo da calda é utilizada a água como solvente para dissolver os agrotóxicos. A calda é utilizada nas plantações ou em locais onde se pretende realizar algum tipo de controle de espécies consideradas nocivas ao meio.

Figura 1 – Valores e faixa classificatória quanto a solubilidade dos agrotóxicos em água.



Fonte: Elaborada pelo autor (2024).

Segundo o NPIC, agrotóxicos com solubilidade de moderada a alta podem trazer maior risco de contaminação ambiental, isso porque compostos muito solúveis em água se dissolvem com facilidade ligando-se às moléculas de água. Desta forma, o composto é carregado conforme a água se movimenta por todo o ambiente (NPIC, 2022). Esta movimentação pode ocorrer tanto de forma horizontal, pelo arraste ao longo de toda superfície do solo, e de forma vertical, deslocando-se por entre os poros do solo pelo processo de lixiviação (Silva; Fay, 2004; Oliveira; Brighenti, 2011).

1.1.2 Constante de Henry (K_H) e pressão de vapor (P)

A volatilidade de um composto químico pode ser definida como uma alteração no estado físico da matéria. Esta transformação ocorre quando as substâncias, formadas por átomos ou moléculas, passam do seu estado sólido ou líquido, para o estado de vapor ou estado gasoso. Alguns fatores que influenciam na volatilidade das substâncias são as forças intermoleculares, massa molecular, a temperatura e a solubilidade em água (Atkins; Jones; Laverman, 2018).

A volatilidade é uma propriedade relevante de um dado composto tanto para estudos ambientais quanto para agrônômicos, pois é uma das formas que os agrotóxicos se movimentam por todo o ambiente e ainda pode representar perdas na aplicação dos produtos. Segundo Bedos

et al. (2002), a volatilidade é uma das principais propriedades responsáveis pela dispersão dos agrotóxicos no ambiente. Ainda segundo os autores, a perda, em alguns casos, chega próximo a 90% do total da aplicação. Desta forma, é de suma importância o conhecimento acerca da volatilidade dos agrotóxicos. Para tanto, se faz necessário a compreensão de duas outras propriedades físicas da matéria, que são a pressão de vapor (P) e a constante de Henry (K_H).

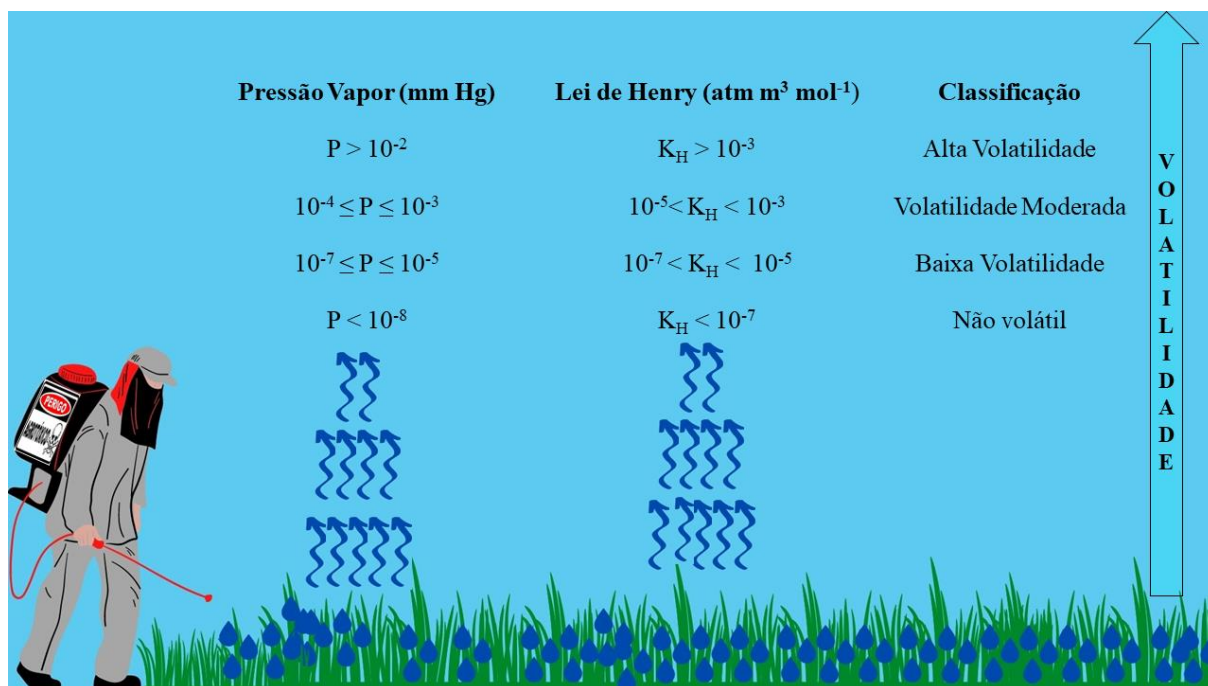
Em soluções líquidas, algumas moléculas que compõem este sistema possuem uma maior energia cinética. Estas moléculas com maior energia conseguem se desprender da fase líquida, formando uma nova fase no estado gasoso. Desta forma, o sistema passa a ser composto por duas fases, uma líquida e outra gasosa. Esta fase gasosa exerce uma força sobre a fase líquida e quando este sistema entra em equilíbrio termodinâmico, esta pressão é denominada pressão de vapor (Atkins; Jones; Laverman, 2018).

O conhecimento da pressão de vapor dos agrotóxicos possibilita determinar as suas capacidades de volatilização. A volatilidade dos agrotóxicos é diretamente proporcional aos valores da sua pressão de vapor, ou seja, quanto maior a pressão de vapor maior será a volatilidade da substância (Oliveira; Brighenti, 2011; Schreiber *et al.*, 2015). Entretanto, usar apenas a informação de pressão de vapor de um agrotóxico pode apresentar algumas limitações, isso porque, em alguns casos, a pressão de vapor pode variar quando ocorrem algumas mudanças na configuração molecular das substâncias, como, por exemplo, em moléculas isômeras ou quando ocorre a substituição ou introdução de algum grupo funcional nestas moléculas, devido às interações ambientais (Hall *et al.*, 2004; Oliveira; Brighenti, 2011; Atkins; Jones; Laverman, 2018). Sendo assim, para uma análise e prognóstico mais abrangentes, é imprescindível considerar outros parâmetros físico-químicos dos agrotóxicos, além da pressão de vapor, como, por exemplo, a constante de Henry (K_H) (Oliveira; Brighenti, 2011).

A constante de Henry (K_H), assim como a pressão de vapor, é um parâmetro ou propriedade física aplicada para medir o grau de volatilidade das substâncias químicas. Este coeficiente de partição ar/solução é mais completo, pois para obter os seus valores é utilizado a massa molecular, a solubilidade e a pressão de vapor das substâncias (Pessoa *et al.*, 2004; Atkins; Paula, 2010). Os valores da constante de Henry (K_H), em relação aos agrotóxicos, expressam o equilíbrio da concentração do agrotóxico no sistema ar/solução. Assim sendo, a constante de Henry estabelece a predisposição dos agrotóxicos migrarem da solução para atmosfera na forma gasosa ou vapor. Tanto a pressão de vapor quanto os valores da constante de Henry são diretamente proporcionais, ou seja, quanto maior o valor da constante de Henry maior será a tendência do agrotóxico volatilizar para atmosfera. Na Figura 2 são apresentadas

as faixas classificatórias de volatilidade dos agrotóxicos em função dos valores da constante de Henry e da pressão de vapor (Lavorenti; Prata; Regitano, 2003).

Figura 2 – Faixa classificatória da volatilidade dos agrotóxicos segundo a pressão de vapor e Lei de Henry.



Fonte: Elaborada pelo autor (2024).

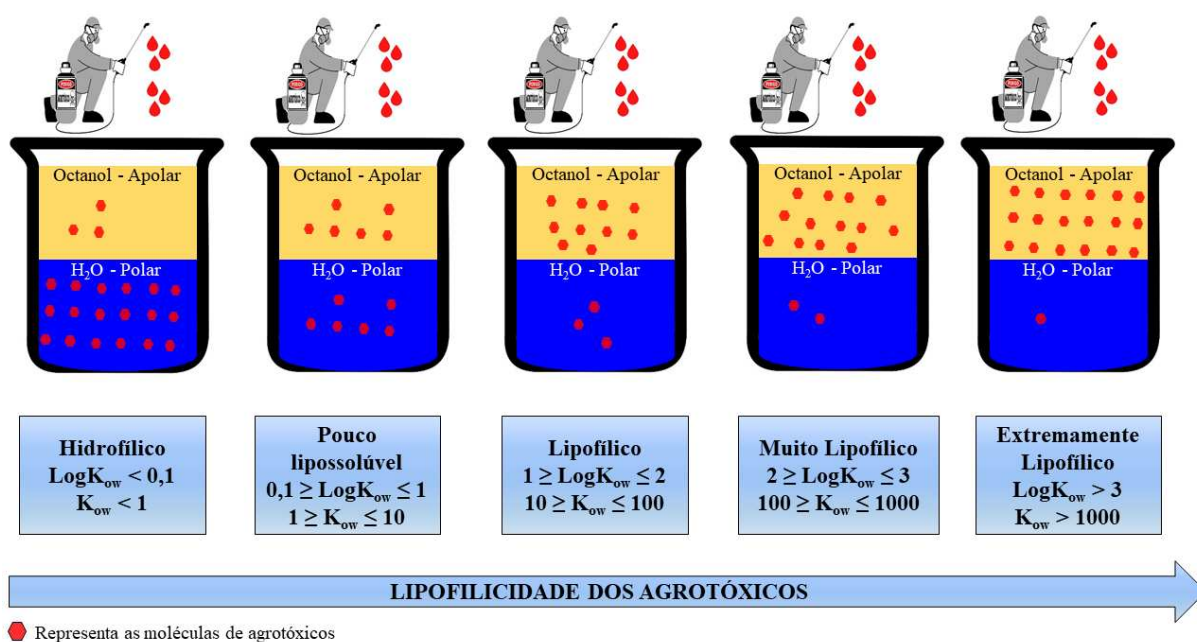
Como visto na Figura 2, as moléculas dos agrotóxicos variam de não voláteis até altamente voláteis. Desta forma, a volatilidade se torna um grande problema ambiental, isso porque a transformação física para o estado gasoso ou vapor facilita a entrada do agrotóxico na atmosfera (Schreiber *et al.*, 2015) que, por sua vez, tem o transporte facilitado pela deriva atmosférica. Este transporte pode ocorrer devido a interação das moléculas dos agrotóxicos com a água presente no ar, pelo processo de precipitação, ou pelo deslocamento em decorrência da força do fluxo dos ventos (Lavorenti; Prata; Regitano, 2003). O transporte, em decorrência da deriva atmosférica, é um fato preocupante devido à incerteza e imprevisibilidade do destino final das moléculas dos agrotóxicos. Essa preocupação se deve a possibilidade de os agrotóxicos alcançarem locais e espécies não alvos, como, por exemplo, florestas nativas, plantações de culturas orgânicas, águas de abastecimento público ou recreativas e até mesmo organismos humanos por meio da respiração ou contato dérmico (Hanson *et al.*, 2016; NPIC, 2022).

1.1.3 Coeficiente de partição octanol-água (K_{ow})

O coeficiente de partição octanol-água (K_{ow}) é um parâmetro utilizado para avaliar o grau de lipofilicidade (afinidade ou solubilidade em octanol) ou hidrofiliicidade (afinidade ou solubilidade em água) de um composto químico. O método mais preciso e aplicado para se obter os valores de K_{ow} é o experimental (Cumming; Rucker, 2017). Experimentalmente, o coeficiente de partição octanol-água de um composto é o resultado da distribuição das moléculas desse composto em um sistema bifásico, constituído por dois líquidos imiscíveis, em que uma das fases é apolar, representada pelo octanol, e a segunda fase é polar, representada pela água (Harris; Logan, 2014; Cumming; Rucker, 2017).

Aplicado aos agrotóxicos, o K_{ow} se torna uma ferramenta importante para diagnósticos tanto ambiental quanto de saúde pública. Ao estimar o K_{ow} de um agrotóxico é possível estimar se o composto é hidrofílico ou lipofílico (Cumming; Rucker, 2017). A Figura 3 simula o sistema bifásico para obtenção do K_{ow} e apresenta as faixas classificatórias quanto a lipofilicidade e hidrofiliicidade dos agrotóxicos em função dos valores do $\text{Log}K_{ow}$ e K_{ow} (Vidal, 2002; Christoffoleti *et al.*, 2009).

Figura 3 – Classificação quanto a lipofilicidade e hidrofiliicidade dos agrotóxicos.

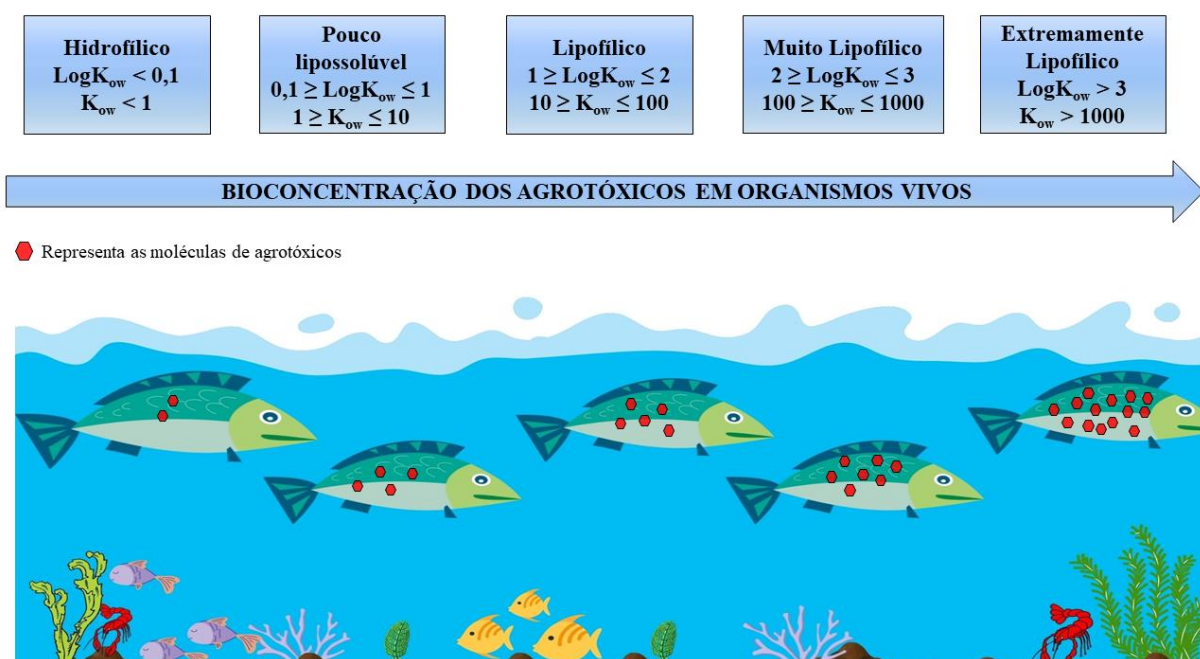


Fonte: Elaborada pelo autor (2024).

Como visto na Figura 3, os agrotóxicos podem ser classificados como hidrofílico, que possui alta afinidade pela água, até extremamente lipofílicos, totalmente insolúveis em água. Esta informação é de suma importância, pois indica se o agrotóxico terá mais afinidade com água ou com a matéria orgânica do solo, por exemplo (Vidal, 2002; Christoffoleti *et al.*, 2009). Caso o agrotóxico seja hidrofílico será facilmente solubilizado pelas moléculas de água, facilitando a sua movimentação por todos os compartimentos terrestres como solo, água de superfície, água subterrâneas e até mesmo na atmosfera. Desta forma, estes compostos terão maior probabilidade de se movimentar pelos compartimentos ambientais, aumentando as áreas de contaminação quanto menores forem os valores de seus K_{ow} (Silva; Santos, 2007; Dellamatrice; Monteiro, 2014; Américo *et al.*, 2015).

Já as moléculas, cujo valor de K_{ow} indique maior lipofilicidade, também podem oferecer riscos ao meio ambiente. Isso porque a molécula poderá migrar para dentro de organismos vivos devido à sua permeabilidade pelas camadas lipídicas ou podem ficar retidas na matéria orgânica contaminando o solo (Rigotto; Vasconcelos; Rocha, 2014; Américo *et al.*, 2015). Na Figura 4, é ilustrada uma representação da bioconcentração das moléculas de agrotóxicos nos organismos vivos em função do valor de LogK_{ow} e K_{ow} .

Figura 4 – Representação da bioconcentração das moléculas de agrotóxicos nos organismos vivos em função do valor de LogK_{ow} e K_{ow} .



Fonte: Elaborada pelo autor (2024).

A bioconcentração pode ser entendida como o resultado da absorção contínua de contaminantes pelos organismos vivos. Este fenômeno ocorre quando as concentrações de um contaminante ou substância química é maior dentro de organismos vivos em relação ao meio onde este organismo se encontra (Voutsas; Magoulas; Tassios, 2002). Uma vez bioconcentrado dentro dos organismos vivos, estas moléculas contaminantes se acumularão nos tecidos adiposos podendo, por meio da cadeia alimentar, chegar até os seres humanos, ocasionando diversas doenças (Gebler; Spadotto, 2004; Rigotto; Vasconcelos; Rocha, 2014).

1.1.4 Coeficiente de adsorção à matéria orgânica do solo (K_{oc})

O coeficiente de adsorção à matéria orgânica do solo (K_{oc}) é uma propriedade físico-química intrinsecamente relacionada à capacidade de adsorção de moléculas orgânicas à matéria orgânica do solo (Christoffoleti *et al.*, 2009). Pode ser entendido como sendo a partição das moléculas do agrotóxico entre a matéria orgânica do solo e sua solução aquosa, como apresentado na Equação 1 (Oliveira, 2001; Oliveira Júnior, 2002; Oliveira; Brighenti, 2011).

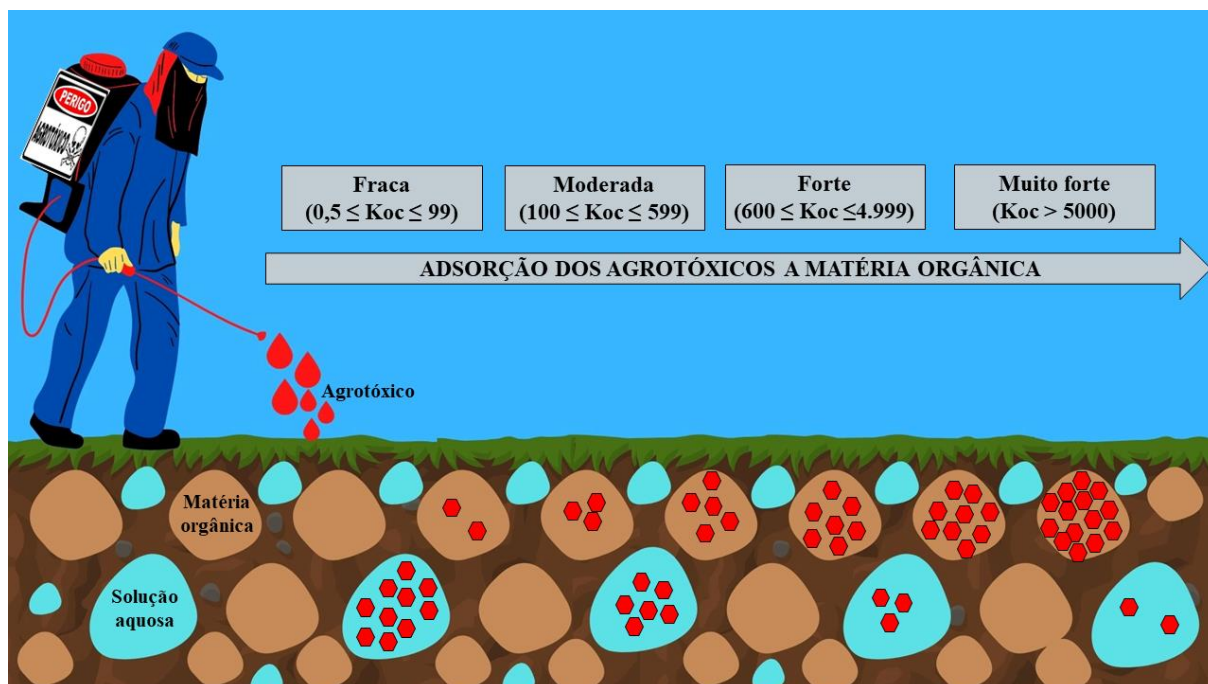
$$K_{oc} = \frac{K_d * 100}{\% MO} \quad \text{Equação 1}$$

Em que: K_d = coeficiente de sorção do agrotóxico; % MO = porcentagem de matéria orgânica no solo.

Agrotóxicos com alto valor de K_{oc} possuem maior tendência a serem adsorvidos pela matéria orgânica, pois possuem maior afinidade com este meio. Já os agrotóxicos com baixos valores de K_{oc} apresentam maior afinidade com a solução aquosa do solo e, por consequência, menor afinidade com a matéria orgânica (Oliveira; Brighenti, 2011). O K_{oc} apresenta valores inversamente proporcionais à solubilidade em água, desta forma, agrotóxicos com alta solubilidade em água tendem a ser menos adsorvidos pela matéria orgânica. Em contrapartida, existe uma relação direta com os valores de K_{ow} . Assim, quanto maior o valor de K_{ow} maior será a sua afinidade com a matéria orgânica do solo (Oliveira, 2001; Oliveira Júnior, 2002).

O K_{oc} é uma propriedade que pode variar em função do tipo de solo e características químicas da molécula do agrotóxico. Desta forma, um agrotóxico pode apresentar variação nos valores de K_{oc} (Silva; Fay, 2004; Christoffoleti *et al.*, 2009; Oliveira; Brighenti, 2011). A Figura 5 mostra um esquema representando a adsorção das moléculas de agrotóxicos em função da sua faixa classificatória (Gebler; Spadotto, 2004).

Figura 5 – Esquema representando a adsorção dos agrotóxicos, segundo faixa classificatória proposta por Gebler; Spadotto (2004) e Christoffoleti *et al.*, 2009.



Fonte: Elaborada pelo autor (2024).

O K_{oc} é uma importante propriedade para o prognóstico da movimentação ambiental dos agrotóxicos (Silva, Fay, 2004). Agrotóxicos com alta afinidade para adsorção ao solo possuem menor tendência de transporte em meio aquoso, pois são retidos por este meio. Desta forma, são menos propensos a contaminar as águas de superfície e subterrâneas (Christoffoleti *et al.*, 2009; Oliveira; Brighenti, 2011). Por outro lado, a adsorção dos agrotóxicos aos componentes do solo pode interferir nos fatores de degradação da molécula no ambiente, aumentando o tempo de exposição deste agrotóxico ao meio em que foi lançado. Isso porque, ao se ligarem aos componentes do solo, estas moléculas estão protegidas contra a luz do sol, de alguns fungos e/ou bactérias que são agentes de extrema importância na degradação dos agrotóxicos no ambiente. Este aumento no tempo de vida da molécula de agrotóxico no solo pode resultar em altas concentrações deste contaminante no solo e ainda provocar a desertificação desta superfície (Hanson *et al.*, 2017; NPIC, 2022).

1.1.5 Constante de ionização ácida (pK_a)

As moléculas dos agrotóxicos podem apresentar características ácidas ou básicas, ou seja, se dissociar ou ionizar em meio aquoso alterando o pH da solução. De uma forma geral,

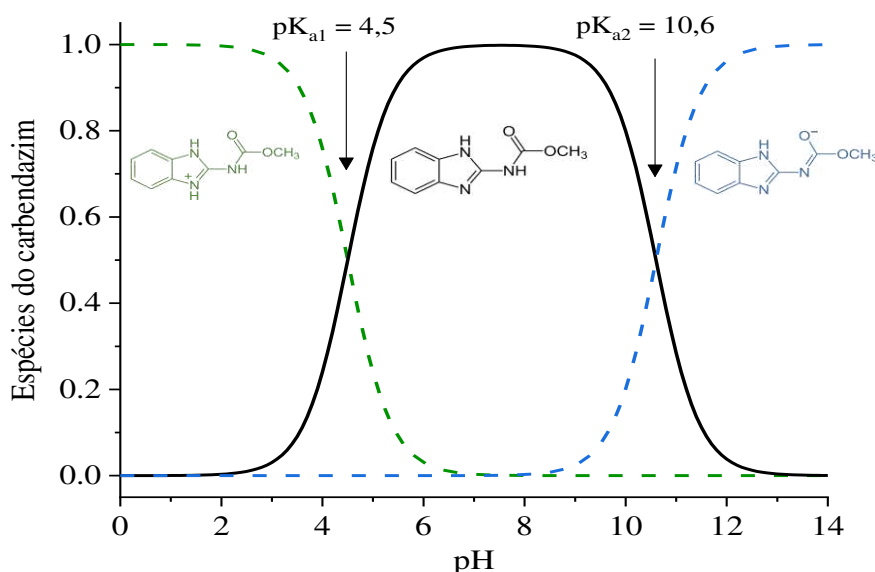
os agrotóxicos são ácidos ou bases fracos que podem se dissociar ou ionizar parcialmente em água, formando íons em solução (Christoffoleti *et al.*, 2009; Atkins; Jones; Laverman, 2018). Os agrotóxicos iônicos, por sua vez, possuem características distintas da molécula neutra que podem afetar sua adsorção ao solo, sua locomoção e estabilidade no ambiente. A dissociação/ionização do agrotóxico é dependente do pH do meio em que a molécula se encontra e pode ser prevista a partir do valor de seu pKa. O pKa das substâncias é obtido a partir do cologaritmo da constante de dissociação do composto ácido (K_a), como apresentado nas Equações 2 e 3 (Kotz, Treichel; 2005; Atkins; Jones; Laverman, 2018).



$$K_a = \frac{[\text{A}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HA}]} \rightarrow \text{p}K_a = -\text{Log } K_a \quad \text{Equação 3}$$

A partir dos valores de pKa de um agrotóxico é possível definir a forma (ionizada/dissociada ou neutra) que suas espécies se distribuem em solução aquosa em função do pH. Por exemplo, a Figura 6 apresenta a curva de distribuição das espécies do fungicida carbendazim em função do pH. Como se observa na Figura 6, para valores de $\text{pH} < \text{p}K_{a1}$ (4,5) predomina a espécie positivamente carregada do carbendazim; para valores de pH entre $\text{p}K_{a1}$ e $\text{p}K_{a2}$ predomina a espécie neutra do carbendazim, e; para $\text{pH} > \text{p}K_{a2}$ (10,6) predomina a espécie negativamente carregada do carbendazim.

Figura 6 – Curva de distribuição das espécies de carbendazim em função do pH.



Fonte: Elaborada pelo autor com base nos valores de pKa obtidos de Furini *et al.* (2016).

O valor de pKa é uma importante propriedade química, indicadora da acidez/basicidade de uma dada substância, que possibilita a predição da interação da molécula com os diferentes meios em que ela pode estar contida, afetando sua adsorção, absorção, solubilidade em diferentes líquidos, entre outros (Williams; Lemke, 2002; Kotz; Treichel, 2005). Considerando a movimentação dos agrotóxicos no ambiente, a acidez do composto é importante porque os seus valores podem indicar um comportamento no ambiente em função do pH do meio. Desta forma, o grau de ionização ou dissociação destas espécies podem interferir nos processos de movimentação do agrotóxico no ambiente e em suas estabilidades químicas (Regitano, 2002; Christoffoleti *et al.*, 2009).

Um exemplo dessa interferência no solo é que os agrotóxicos ácidos ou aniônicos têm uma maior probabilidade de se moverem livremente nas soluções do solo. Por outro lado, os agrotóxicos básicos ou catiônicos tendem a se ligar aos componentes do solo, sendo adsorvidos e, portanto, movendo-se de forma mais lenta pelo ambiente (Carvalho *et al.*, 2009; Christoffoleti *et al.*, 2009; Oliveira; Brighenti, 2011).

1.1.6 Tempo de meia vida no solo (DT_{50S}) e na água (DT_{50A})

O tempo de meia vida é uma propriedade normalmente utilizada para se referir a processos radioativos. Neste caso, o tempo de meia vida é o intervalo ou período de tempo que um radioisótopo leva para decompôr a metade da composição deste isótopo. O tempo de meia vida aplicado aos agrotóxicos representa o tempo necessário em horas, dias e até mesmo anos, para que metade da concentração desta molécula seja degradada no ambiente. Por exemplo, ao aplicar uma solução de um agrotóxico a 100 mg L⁻¹ em um cultivo e, em 10 dias, a concentração inicial for reduzida a 50 mg L⁻¹, por ação de microorganismos, decomposição/degradação da molécula etc., significa que o seu tempo de meia vida corresponde a 10 dias (Barrigossi; Lanna; Ferreira, 2005; Cabrera *et al.*, 2008).

Compreender e obter o tempo de meia vida dos agrotóxicos no solo, na água e, até mesmo, no ar é primordial para avaliar sua estabilidade e persistência no ambiente (Christoffoleti *et al.*, 2009; Oliveira; Brighenti, 2011). Além disso, juntamente com outras propriedades, como solubilidade, volatilização, K_{oc}, K_{ow} é possível avaliar o potencial de mobilidade e contaminação de um agrotóxico no ambiente. Isso pode ser feito por meio da predição por modelos matemáticos, como os índices de contaminação ambiental proposto por GUS (Gustafson, 1989) e de Goss (Goss, 1992), que se baseiam nas propriedades físico-

químicas dos compostos. Estes dois índices são importantes ferramentas para determinar, respectivamente, a lixiviação e o escoamento superficial das moléculas de agrotóxicos no solo.

O tempo de meia vida dos agrotóxicos pode variar de horas a anos e essa variabilidade se deve aos vários grupos químicos presentes nestas moléculas. Uma das classes que proporciona maior persistência dos agrotóxicos no ambiente é a classe dos organoclorados, e por causa dessas características, essa classe de agrotóxicos foi substituída pela classe dos organofosforados e carbamatos, cujos grupos químicos proporcionam um menor tempo de meia vida no ambiente (Hall *et al.*, 2004; Savoy, 2011). Diversos fatores químicos, biológicos e ambientais influenciam na degradação e, por consequência, no tempo de meia vida dos agrotóxicos, tais como: pH, ação de micro-organismos, características do solo e umidade (Lavorenti; Prata; Regitano, 2003; Oliveira; Brighenti, 2011). Na Tabela 1 são apresentadas as classificações quanto à persistência e degradação dos agrotóxicos no solo e na água (Gama, 2018; PPDB, 2022).

Tabela 1 – Classificação dos agrotóxicos quanto a persistência na água e no solo.

Tempo em dias	Classificação da degradabilidade dos agrotóxicos	
	Solo	Água
$D_{50} < 30$	Não persistente	Não persistente
$30 < D_{50} < 100$	Moderadamente Persistente	Moderadamente Persistente
$100 < D_{50} < 365$	Persistente	Persistente
$D_{50} > 365$	Muito persistente	Muito persistente

Fonte: Elaborada pelo autor (2024) com dados extraídos de Gama (2018) e PPDB (2024).

É importante destacar que, em sua maioria, os agrotóxicos ao serem degradados dão origem a outras espécies químicas que, em muitos casos, são mais nocivas ou persistentes no ambiente que as próprias moléculas dos agrotóxicos originais (Oliveira; Brighenti, 2011; Gama, 2018). Nesses casos, torna-se necessário adotar procedimentos específicos para acelerar a degradação dos agrotóxicos e a descontaminação do ambiente em que essas substâncias estão presentes, como por exemplo a biorremediação (Goulart; Franzini; Campos, 2021).

1.2 Atributos e aplicações da ESL-PBT e ELL-PBT

1.2.1 Breve história das técnicas ELL-PBT e ESL-PBT

O primeiro trabalho que relaciona a extração por solventes com uma estratégia de separação a baixa temperatura data de 1964. Neste estudo, McCully e McKinley (1964)

utilizaram o método de partição a baixa temperatura (PBT) para purificar as matrizes lipídicas e os extratos de óleo, a fim de determinar 12 agrotóxicos organoclorados em matrizes lipídicas e óleos. Os analitos foram extraídos com uma mistura de benzeno e acetona. Para a purificação dos extratos orgânicos, o sistema foi congelado a $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$, precipitando os compostos lipídicos e removendo-os por filtração (McCully; McKinley, 1964). Nesta experiência, foi utilizado um equipamento especial com azoto líquido para atingir temperaturas muito baixas ($-78\text{ }^{\circ}\text{C}$), o que dificultava a difusão e maiores aplicações do método àquela época. Cerca de 40 anos depois, o método original foi associado as técnicas de extração com solventes e aplicado a diferentes amostras e analitos, oferecendo uma alternativa mais ambientalmente amigável aos métodos de extração tradicionais. As técnicas foram denominadas de extração sólido-líquido com partição a baixa temperatura (ESL-PBT) ou extração líquido-líquido com partição a baixa temperatura (ELL-PBT), dependendo do estado físico da matriz da amostra (Lentza-Rizos *et al.*, 2001; Vieira, 2005; Vieira *et al.*, 2007).

Analizando os trabalhos que adotaram a partição a baixa temperatura, observa-se que essas técnicas ganharam força a partir da década de 2000. Nos primeiros anos dessa década, as técnicas propostas eram derivadas da metodologia inicialmente desenvolvida por McCully e McKinley (1964). As publicações apresentam o desenvolvimento de métodos analíticos para determinação de pesticidas em matrizes gordurosas. Lentza-Rizos *et al.* (2001) desenvolveram um método ELL-PBT para a determinação de agrotóxicos organofosforados em azeite. Li *et al.* (2007) desenvolveram um método de ELL-PBT para a determinação de 14 agrotóxicos organofosforados em amostras de óleos de soja, de amendoim e de sésamo. Goulart *et al.* (2008) propuseram um método ELL-PBT para a determinação de agrotóxicos piretróides em amostras de leite de bovino.

Junto a expansão dos métodos analíticos utilizando as técnicas ELL-PBT, foram também desenvolvidos métodos de extração de compostos orgânicos em amostras sólidas empregando a ESL-PBT. Pinho *et al.* (2010a) e Pinho *et al.* (2010b) desenvolveram métodos utilizando a técnica ESL-PBT para a determinação dos agrotóxicos clorpirifós, cialotrina, cipermetrina e deltametrina em amostras de tomate. Lopes *et al.* (2011a) e Lopes *et al.* (2011b) desenvolveram métodos analíticos usando a técnica ESL-PBT para a determinação de diferentes analitos em matrizes biológicas, enquanto Andrade *et al.* (2010a) validaram a ESL-PBT para avaliar a lixiviação de ametryn em argissolo vermelho-amarelo e latossolo vermelho-amarelo.

Desde 2010, houve uma consolidação das técnicas de ESL-PBT e ELL-PBT para a determinação de diferentes compostos orgânicos em diversos tipos de matrizes, como solo (Andrade *et al.*, 2010a; 2010b; Silva *et al.*, 2012; Costa *et al.*, 2015a; Liu *et al.*, 2015), água

(Goulart *et al.*, 2010; Silvério *et al.*, 2012), feijão (Cho *et al.*, 2013), alface (Costa *et al.*, 2015b), batata (Dardengo *et al.*, 2011; Rigueira *et al.*, 2013; Liu *et al.*, 2015; Heleno *et al.*, 2016), cenoura (Araújo *et al.*, 2016), milho (Freitas *et al.*, 2014), leite (Pinho *et al.*, 2010a, Goulart *et al.*, 2012; Rego *et al.*, 2015; 2016), uvas e derivados (Goulart *et al.*, 2010; Heleno *et al.*, 2015), morango (Guedes *et al.*, 2014; Heleno *et al.*, 2014), óleos comestíveis (Li *et al.*, 2007; , Jiang *et al.*, 2012; Sobhanzadeh e Nemati, 2013; Huang *et al.*, 2014), carne (Lopes *et al.*, 2011a; 2011b), manteiga (Marthe *et al.*, 2010), abacaxi (Moraes *et al.*, 2014), tomate (Pinho *et al.*, 2010b; Pinho *et al.*, 2010a), mel (Pinho *et al.*, 2010a), ovos de jacaré (Sousa *et al.*, 2014), fígado humano (Magalhães *et al.*, 2013) e lodo de esgoto (Maia *et al.*, 2017).

1.2.2 Principais etapas das ELL-PBT e ESL-PBT

As técnicas de ESL-PBT e ELL-PBT possuem como princípio a extração dos analitos da amostra por um solvente orgânico miscível em água após uma breve etapa de agitação. A separação da fase orgânica de interesse ocorre por ação do abaixamento da temperatura que provoca o congelamento da fase aquosa. Em termos práticos, o método consiste em colocar a amostra líquida ou sólida em contato com o solvente extrator, agitar a amostra com o solvente e levar ao freezer, a -20 °C, para que a parte aquosa congele e ocorra o particionamento das fases. Esta etapa, em sua grande maioria, ocorre entre 2 e 12 horas dependendo do tipo de matriz. Por fim, o sobrenadante é retirado diretamente para análise instrumental, muitas vezes dispensando etapas adicionais de limpeza (*cleanup*) do extrato (Pinho *et al.*, 2010; Silvério *et al.*, 2012; Freitas *et al.*, 2014; Silveira *et al.*, 2016; Ávila *et al.*, 2020).

Um exemplo da simplicidade do preparo de amostras líquidas, aplicando o método ELL-PBT é descrito por Goulart *et al.* (2012) para extração de carbamatos em amostras de suco de uva e amostras de achocolatado para aplicação forense. Para a determinação dos analitos foram necessários apenas a mistura de 2 mL de amostra e 4 mL de acetonitrila, adicionando a 1,5 % (m/v) de NaCl. Em seguida, a mistura foi homogeneizada em vórtex por 60 s e colocada em freezer a -20 °C por 3 h. A fase aquosa da amostra após este período foi congelada e a camada orgânica, superior à camada congelada, foi retirada com uma seringa e levada diretamente para análise por HPLC-UV (Goulart *et al.*, 2012).

A praticidade e as poucas etapas no processo de extração dos analitos também é observada para matrizes sólidas, como por exemplo, no método apresentado por Ambrósio *et al.* (2022) que empregaram a ESL-PBT para extração de fipronil em cascas de ovos de Tartaruga-da-Amazônia. Os autores adicionaram a 275 mg da casca do ovo, 0,5 mL de água

ultrapura e 2,15 mL de acetonitrila. A mistura foi homogeneizada por 60 s em vórtex e deixada em freezer a -20 °C por 4,5 h. Após o congelamento da fase aquosa da amostra, 1 mL do extrato orgânico que permaneceu líquido sobre a camada congelada foi retirado com uma seringa e analisado por cromatografia líquida de alta eficiência com detecção por arranjo de diodos (CLAE-DAD) (Ambrósio *et al.*, 2022).

1.2.3 Vantagens e limitações das ELL-PBT e ESL-PBT

As vantagens e desvantagens de uma técnica de preparo de amostras devem levar em consideração aspectos analíticos e práticos de sua aplicação, tais como: eficiência de recuperação na extração do analito de uma dada amostra, seletividade, repetibilidade e reprodutibilidade, frequência analítica, utilização de solventes de menor impacto ao meio ambiente e ao analista, viabilidade econômica, geração de resíduos, capacidade de automação, intervenção do analista no processo e a praticidade de sua aplicação (Vazquez *et al.*, 2019; Narendaran *et al.*, 2020; Nasiri *et al.*, 2020; Kaur *et al.*, 2021; Mohamed *et al.*, 2023).

Na literatura existem várias técnicas de preparo de amostras aplicáveis a extração de agrotóxicos de amostras de interesse ambiental, como a extração líquido-líquido (LLE); extração em fase sólida (SPE, *solid-phase extraction*); microextração em fase sólida (SPME, *solid-phase microextraction*); dispersão de matriz em fase sólida (MSPD, *matrix solid-phase dispersion*) e o método *Quick Easy Cheap Effective Rugged, Safe* (QuEChERS). O método QuEChERS foi desenvolvido inicialmente para a determinação de agrotóxicos em matrizes alimentícias. No entanto, se tornou a técnica de preparação de amostra mais utilizada para a determinação de diferentes classes de agrotóxicos em diversos tipos de matrizes (Musarurwa *et al.*, 2019; Vázquez *et al.*, 2019; Narendaranet *et al.*, 2020; Kanu *et al.*, 2021).

A preferência e ascensão do método QuEChERS na extração de agrotóxicos de amostras de alimentos se deve às vantagens oferecidas frente as outras técnicas de preparo de amostras, como sua aplicabilidade a diferentes matrizes com pequenas alterações no procedimento experimental (elevada robustez) e a ampla disponibilidade comercial de kits prontos de fácil aplicação para extração de diferentes tipos de analitos em diferentes tipos de matrizes. Porém, o que mais contribuiu para a ampla aceitação do método QuEChERS foi a promessa de ser um método de fácil aplicação, viável economicamente, eficiente, robusto e seguro como o próprio nome da técnica sugere. Entretanto, na prática, o QuEChERS tem se apresentado como um método dispendioso, com várias etapas no processo de preparo de amostra e aplicação de vários tipos de sorventes e filtros na etapa de purificação dos extratos. Na Tabela 2 estão apresentadas

algumas aplicações do método QuEChERS, seus procedimentos de preparo das amostras e as etapas adicionais de limpeza dos extratos para determinação de alguns compostos orgânicos em diferentes matrizes

Tabela 2 – Algumas aplicações do método QuEChERS e seus procedimentos de preparo das amostras e etapas de limpeza dos extratos para determinação de compostos orgânicos em diferentes matrizes.

Amostra	Analito	Preparação da amostra e limpeza	Ref.
Mel e geléia real	Medicamentos veterinários	2 g amostra + 200 mg de Na ₂ EDTA + 100 mg ácido cítrico + 5 mL H ₂ O + 10 mL CH ₃ COOH a 1% em ACN + 1 g Na ₂ SO ₄ anidro + 1 g NaCl com agitação vórtex por 5 min. e centrifugação a 8000 rpm por 5 min. Cleanup: 4 mL de sobrenadante + mistura de 50 mg PSA, 150 mg C ₁₈ e 900 mg Na ₂ SO ₄ anidro. Agitação por 2 min e 5 min centrifugação a 8.000 rpm. Filtração em filtros de 0,22 µm de porosidade.	Jin <i>et al.</i> (2017)
Vegetais	Sulfonamidas, quinolonas, macrólidos, β-lactâmicos e tetraciclinas	10 g amostra + 10 mL ACN + 4g MgSO ₄ anidro + 1 g NaCl + 0,5 g citrato + 0,049 g NaH ₂ PO ₄ . Agitação vórtex 3 min + centrifugação 4000 rpm por 5 min. Cleanup: 1 mL do sobrenadante + 10 mg PSA + 25 mg C ₁₈ + 2,5 mg GCB + 150 mg MgSO ₄ anidro. Agitação vórtex 1 min + 0,5 mL de ácido fórmico a 0,1% e filtração em filtros de 0,22 µm de porosidade.	He <i>et al.</i> (2018)
Pepino e solo	Polioxina B	5 g amostra + 5 mL sol. aquosa de HCOOH a 1 %. Agitação 2 min + centrifugação 4.500 rpm por 3 min. Cleanup: 1,5 mL do sobrenadante + 20 mg de C ₁₈ com agitação 1 min e 5 min centrifugação a 8.000 rpm. Filtração em filtros de 0,22 µm de poros	Song <i>et al.</i> (2019)
Solo	Herbicida e cloroacetamida	5 g amostra + 10 mL acetonitrila + 10 mL água deionizada + 4 g NaCl com agitação em vórtex 1 min e centrifugação 5 min a 5.000 rpm. Cleanup: 2 mL sobrenadante + 50 mg PSA + 50,0 mg C ₁₈ + 10 mg GCB + 100 mg MgSO ₄ com agitação vórtex 1 min e centrifugação 5 min a 5.000 rpm. Evaporação e ressuspensão em 0,5 mL de n-hexano.	Yang <i>et al.</i> (2019)
Solo	Contaminantes orgânicos	10 g amostra + 5 mL H ₂ O com agitação vórtex 30 s + 10 mL ACN com 0,5% v/v de HCOOH e agitação 6 min. Seguido da adição de 4 g MgSO ₄ anidro + 1,5 g tampão citrato + 1 g NaCl, centrifugação a 3500 rpm 5 min. Cleanup: 5 mL do sobrenadante + 750 mg MgSO ₄ anidro + 125 mg C ₁₈ com agitação vórtex 30 s e centrifugação a 3.500 rpm por 5 min.	Valverde <i>et al.</i> (2021)

Elaborada pelo autor (2024). ACN: acetonitrila; GCB: *graphitized carbon black* (negro de fumo grafitizado); PSA: Primary secondary amines (aminas primárias-secundárias); C₁₈: octadecilsilano quimicamente ligado a partículas de sílica

Como visto na Tabela 2, o método QuEChERS normalmente exige etapas adicionais e complexas de limpeza do extrato, diferentemente das técnicas de ESL-PBT e ELL-PBT. Desta forma, a ESL-PBT e ELL-PBT se tornam excelentes alternativas ao método QuEChERS, além de serem aplicáveis a multirresíduos, apresentam simplicidade, praticidade, eficiência, volumes de solventes e quantidades de amostra reduzidos, pouca interferência do analista, além de a etapa de *cleanup* ser, normalmente, desnecessária, podendo a amostra ser analisada diretamente por uma técnica instrumental após algumas horas de resfriamento (Santana *et al.* 2018; Freitas *et al.* 2023). A Tabela 3 apresenta alguns procedimentos analíticos que empregaram a ESL-PBT na extração de agrotóxicos de alimentos, alternativamente ao método QuEChERS.

Tabela 3 – Preparo de amostras empregando o método ESL-PBT.

Amostra	Analito	Preparação da amostra e limpeza	Ref.
Músculo suíno	Multirresidual	2 g amostra + 4 mL ACN. Agitação 1 min. Centrifugação 10 min a 4.000 rpm. Imersão em N ₂ líquido 15s. Evaporação do extrato e ressuspensão em 1 mL CH ₂ Cl ₂ . Cleanup : Filtração do extrato	Lopes <i>et al.</i> (2011)
Morango	Multirresidual	4 g amostra + 4 mL ACN. Agitação 15 min + centrifugação 4 min a 2200 rpm + resfriamento a -20 °C por 9 h. Cleanup : não foi necessário	Guedes <i>et al.</i> (2014)
Cajá-manga	Clorpirifos, tiabendazol, difenoconazol, carboxina	0,5 g amostra + 4 mL H ₂ O + 6 mL ACN com agitação vórtex 1 min + resfriamento a -4 °C por 1,5 h. Cleanup : não foi necessário	Santana <i>et al.</i> (2018)
Pimentão	Azoxistrobina, clortalonil, difenoconazol	4 g amostra + 4 mL ACN com agitação a 200 rpm 10 min e centrifugação 3 min a 2000 rpm + resfriamento a -20 °C por 8,5 h. Cleanup : não foi necessário	Heleno <i>et al.</i> (2019)
Sementes, polpa e casca de mamão	Imazalil	4 g amostra + 2 mL H ₂ O + 4 mL ACN e agitação vórtex 1 min + centrifugação 3 min a 2000 rpm + resfriamento a -20 °C por 6 h. Cleanup : não foi necessário	Freitas <i>et al.</i> (2023)

Elaborada pelo autor (2024). ACN: acetonitrila

Assim como todas as técnicas de preparo de amostra a ESL-PBT e ELL-PBT apresentam algumas limitações e etapas passíveis de melhoramento, isso porque, as técnicas apresentam baixa frequência analítico devido a etapa de congelamento das amostras que podem levar várias horas. O fator de pré-concentração é outro fator limitativo das técnicas de extração por solventes com partição a baixa temperatura. O volume da fase orgânica do extrator é, pelo menos, equivalente ao volume/massa da amostra, impedindo um aumento da concentração dos analitos

durante a preparação da amostra. Outra limitação perceptível das técnicas LLE-LTP e SLE-LTP é a dificuldade de miniaturização e automatização (Lopes *et al.* 2011; Guedes *et al.* 2014; Santana *et al.* 2018; Freitas *et al.* 2023).

1.2.4 Propriedades dos solventes orgânicos aplicados na ESL-PBT e ELL-PBT

Os solventes orgânicos selecionados para a ESL-PBT e ELL-PBT devem atender a pelo menos 3 requisitos: (I) Miscibilidade total em água, isso porque a formação de fase única entre o solvente orgânico e a água resulta no máximo contato possível entre a fase extratora e a fase da amostra, favorecendo a partição do analito para o extrator. Além disso, a miscibilidade em água está diretamente relacionada com a maior habilidade de formação de uma fase homogênea e posterior formação de duas fases por abaixamento da temperatura; (II) Temperatura de fusão inferior a $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$, para evitar que na etapa de abaixamento da temperatura a fase extratora congele juntamente à fase da amostra; (III) Densidade inferior à da água, ou seja, menor que $0,92\text{ g cm}^{-3}$ à temperatura de $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$, para que a fase extratora permaneça na camada superior à fase congelada da amostra, facilitando a retirada do extrato orgânico líquido (Goulart *et al.*, 2012; França *et al.*, 2015; Silveira *et al.*, 2016; Santana *et al.*, 2018; Heleno *et al.*, 2019; Barros *et al.*, 2019; Ávila *et al.*, 2020; Ambrósio *et al.*, 2022; Freitas *et al.*, 2023; Azevedo *et al.*, 2023).

Na Tabela 4 são apresentados alguns exemplos de solventes orgânicos mais utilizados na extração e partição à baixa temperatura empregando as técnicas de ELL-PBT e ESL-PBT.

Tabela 4 – Solventes orgânicos mais utilizados nas técnicas de ESL-PBT e ELL-PBT.

Solventes orgânicos	Propriedades		
	Solubilidade em água $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ (g L ⁻¹)	Temperatura de fusão ($^{\circ}\text{C}$)	Densidade a $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ (g cm ⁻³)
Acetato de Etila	50-100	-44	0,902
Acetona	≥ 100	-95	0,784
Acetonitrila	> 800	-83,8	0,783
Metanol	100	-97,8	0,786

Fonte: Elaborada pelo autor com base nos dados obtidos de PubChem (2024).

A acetonitrila tem sido o solvente mais utilizado no preparo de amostras empregando a ESL-PBT e ELL-PBT, pois além de apresentar todas as características listadas anteriormente, pode ser empregada na análise de compostos orgânicos de diferentes polaridades e apresenta compatibilidade com as técnicas de análise cromatográfica. Além disso, a acetonitrila extrai

menos interferentes lipofílicos das matrizes quando comparados com a acetona e o acetato de etila, outros solventes que também atendem as características requeridas para uso na partição à baixa temperatura.

Outra característica que torna a acetonitrila eficiente na extração de vários agrotóxicos de diferentes matrizes é a sua natureza aprótica (não formando ligações de hidrogênio), porém apresentando um grande momento de dipolo, ou seja, uma separação de cargas parciais positivas e parciais negativas dentro da própria molécula. Assim, a acetonitrila solvata espécies positivamente carregadas através do seu dipolo negativo ou espécies negativamente carregadas por meio do seu dipolo positivo (Marthe *et al.*, 2010; Dardengo *et al.*, 2011; Jiang *et al.*, 2012; Cho *et al.*, 2013; Huang *et al.*, 2014; Liu *et al.*, 2015; Heleno *et al.*, 2016; Rodrigues *et al.*, 2018; Barros *et al.* 2019; Ávila *et al.*, 2020; Azevedo *et al.*, 2023; Freitas *et al.*, 2023).

1.2.5 Aplicação da ESL-PBT e ELL-PBT na determinação de agrotóxicos

Devido ao uso constante dos agrotóxicos, a contaminação ambiental e alimentícia têm sido motivo de preocupação mundial. A quantificação e o monitoramento de compostos orgânicos, nocivos à saúde animal ou humana, em alimentos, rações e amostras de interesse ambiental têm sido uma preocupação constante em todo o mundo (Brasil, 2023; USDA, 2023; EFSA, 2023). No entanto, devido às baixas concentrações dos analitos e ao grande número de compostos interferentes que são coextraídos juntamente aos analitos, essas análises tornam-se desafiadoras (He *et al.*, 2018; Musarurwa *et al.*, 2019; Narendaran *et al.*, 2020; Kanu, 2021; Song *et al.*, 2019).

As amostras ambientais, em especial, constituem um grande desafio para as técnicas de preparação de amostras, uma vez que apresentam concentrações de analitos em nível traço. Essas baixas concentrações estão associadas aos grandes volumes dos compartimentos ambientais, exigindo técnicas de preparação de amostras com fatores de concentração ou técnicas instrumentais com alta detectabilidade (Kim *et al.*, 2019; Stock *et al.*, 2019; Saleh, 2020; Kaur *et al.*, 2021; Mohamed *et al.*, 2023).

As técnicas de ESL-PBT e ELL-PBT têm sido aplicados de forma eficiente para determinar vários tipos de compostos orgânicos em diferentes tipos de amostras. Embora as técnicas de extração PBT não consigam concentrar analitos em seus extratos, essas técnicas têm apresentado porcentagens de recuperação dentro da faixa estabelecida pelas diretrizes de validação de método analíticos (Rodrigues *et al.*, 2018; Barros *et al.*, 2019; Ávila *et al.*, 2020; Azevedo *et al.*, 2023; Freitas *et al.*, 2023). Na Tabela 5 são apresentados alguns estudos que

aplicaram as técnicas de ESL-PBT e ELL-PBT na determinação de agrotóxicos em diferentes tipos de amostras, bem como as porcentagens de recuperação alcançadas por cada método.

Tabela 5 – Aplicações das técnicas de ESL-PBT e ELL-PBT na extração de diferentes classes de agrotóxicos em variados tipos de matrizes.

Matriz	Agrotóxico	R (%)	RSD (%)	Deteção	Ref.
Água	λ -cialotrina, permetrina, cipermetrina e deltametrina	83-92	3-4	(CG-DCE)	Vieira <i>et al.</i> (2007)
Leite	Deltametrina e cipermetrina	84-93	3-8	(CG-DCE)	Goulart <i>et al.</i> (2008)
Tomate	Clorpirifós, cipermetrina, λ -cialotrina e deltametrina	79-97	1-4	(CG-DCE)	Pinho <i>et al.</i> (2010)
Água de irrigação	Clorpirifós, permetrina, λ -cialotrina e bifentrina	98-105	1-10	(CLAE-UV)	Silvério <i>et al.</i> (2012)
Milho	Bifentrina e Pirimifós–Metílico	100-102	2-9	(CG-DCE)	Freitas <i>et al.</i> (2014)
Morango	Multirresidual (10 agrotóxicos)	79-111	1-15	(CG-DCE)	Guedes <i>et al.</i> (2014)
Óleos	Abamectina e ivermectina	71-119	3-10	(LC-MS/MS)	Huang <i>et al.</i> (2014)
Abacaxi	Tiametoxam, triadimenol e deltametrina	96-105	3-8	(CG-DCE)	Moraes <i>et al.</i> (2014)
Solo	Paclobutrazol	82-106	3-10	(UHPLC-MS/MS)	Liu <i>et al.</i> (2015)
Cajá–manga	Clorpirifós, tiabendazol, carboxina e difenoconazol	75-129	2-7	(CG-DCE)	Santana <i>et al.</i> (2018)
Água superficial	Multirresidual (7 agrotóxicos)	38-99	2-18	(LC-ESI-MS/MS)	Barros <i>et al.</i> (2019)
Arroz	Bifentrina e deltametrina	98-105	1-7	(CG-DCE)	Ávila <i>et al.</i> (2020)
Casca de ovos	Fipronil	71-104	6-7	(CLAE-DAD)	Ambrosio <i>et al.</i> (2022)
Mamão	imazalil	92-112	1-17	(CG-MS)	Freitas <i>et al.</i> (2023)

Elaborada pelo autor (2024). R(%): Porcentagens de recuperação; RSD: Desvio padrão relativo; CG: cromatografia gasosa; CLAE: cromatografia líquida de alta eficiência; LC: *liquid chromatography* (cromatografia líquida); UHPLC: *ultra-high-performance liquid chromatography* (cromatografia líquida de ultra alta eficiência); DCE: detector de captura de elétrons; DAD: detector de arranjo de diodos; UV: detector de absorbância ultravioleta; MS: *mass spectrometry* (detector espectrométrico de massas); ESI: *electrospray interface* (interface de eletronebulização)

REFERÊNCIAS

- Ambrosio, I. S., Otaviano, C. M., Castilho, L. M. B., Santos A. L. R., Mendonça, J. S., Faria, A. M. Development and validation of a solid-liquid extraction with a low-temperature partitioning method for the determination of fipronil in turtle eggshell. **Microchemical Journal**, v. 178, 107393, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2022.107393>
- Américo, J. H. P.; Manoel, L. O.; Torres, N. H.; Ferreira, L. F. R. O uso de agrotóxicos e os impactos nos ecossistemas aquáticos. **Revista Científica ANAP Brasil**, v. 8, p. 101-115, 2015.
- Anastassiades, M., Lehotay, S. J., Štajnbaher, D., Schenck, F. J. Fast and easy multiresidue method employing acetonitrile extraction/partitioning and “dispersive solid-phase extraction” for the determination of pesticide residues in produce. **Journal of AOAC International**, v. 86, p. 412-431, 2003. <https://doi.org/10.1093/jaoac/86.2.412>
- Andrade, S.R.B., Silva, A.A., Lima, C.F., D’Antonio, L., Queiroz, M.E.L.R., França, A.C.; Felipe, R.S., Victoria Filho, R. Lixiviação do ametryn em Argissolo Vermelho-Amarelo e Latossolo Vermelho-Amarelo, com diferentes valores de pH. **Planta Daninha**, v. 28, p. 655-663, 2010a. <https://doi.org/10.1590/S0100-83582010000300023>
- Andrade, S.R.B., Silva, A.A., Lima, C.F., Queiroz, M.E.L.R., França, A.C.; D’Antonio, L. Meia-Vida do ametryn em argissolo vermelho-amarelo e latossolo vermelho-amarelo, com diferentes valores de pH. **Planta Daninha**, v. 28, p. 375-383, 2010b.
- Atkins, P. W.; Paula, J. **Físico-química**, v. 1, 8ª ed. Rio de Janeiro: LTC editora, 2010.
- Atkins, P.; Jones, L.; Laverman, L. **Princípios de Química: Questionando a Vida Moderna e o Meio Ambiente**. Bookman Editora, 2018.
- Ávila, M. B. R., Faroni, L. R. A., Heleno, F. F., Queiroz, M. E. L. R., Almeida, R. I. A simple and efficient optimized solid-liquid extraction with low temperature partition procedure for dissipation and translocation study of pesticide residues in rice grains. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 31, p. 1991-1999, 2020. <https://doi.org/10.21577/0103-5053.20200099>
- Azevedo, M. M., Miranda, L. D. L., Queiroz, M. E. L. R., Oliveira, A. F., Pereira, A. F., Neves, A. A. Silva, T. L. R. Low-Temperature Partitioning: A Simple Screening Method for Determining Diethylene Glycol in Beer by Gas Chromatography. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 34, p. 452-460, 2023. <https://doi.org/10.21577/0103-5053.20220123>
- Barizon, Robson RM et al. Pesticides in the surface waters of the Camanducaia River watershed, Brazil. **Journal of Environmental Science and Health, Part B**, v. 55, p. 283-292, 2020. <https://doi.org/10.1080/03601234.2019.1693835>
- Barrigossi, J. A. F.; Lanna, A. C.; Ferreira, E. **Inseticidas registrados para a cultura do arroz e análise de parâmetros indicadores de seu comportamento no ambiente**. EMBRAPA Arroz e Feijão. Circular Técnica, 2005.
- Barros, A. L. C., Abreu, C. G., Cunha, C. C. R. F., Rodrigues, D. A. S., Afonso, R. J.C. F. Silva, G. A. Method development for simultaneous determination of polar and nonpolar

pesticides in surface water by low-temperature partitioning extraction (LTPE) followed by HPLC-ESI-MS/MS. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 26, p. 31609-31622, 2019. <https://doi.org/10.1007/s11356-019-06286-5>

Bedos, C.; Cellier, P.; Calvet, R.; Barriuso, E.; Gabrielle, B. Mass transfer of pesticides into the atmosphere by volatilization from soils and plants: overview. **Agronomie**, v. 22, p. 21-33, 2002.

Brasil. Agência Nacional de Vigilância Sanitária – ANVISA. Programa de Análise de Resíduos de Agrotóxicos em Alimentos (PARA). Disponível em <https://www.gov.br/anvisa/pt-br/assuntos/agrotoxicos/programa-de-analise-de-residuos-em-alimentos>, acesso em jul. 2023.

Brasil. Lei nº 14.785, de 27 de dezembro de 2023. Dispõe sobre a pesquisa, a experimentação, a produção, a embalagem, a rotulagem, o transporte, o armazenamento, a comercialização, a utilização, a importação, a exportação, o destino final dos resíduos e das embalagens, o registro, a classificação, o controle, a inspeção e a fiscalização de agrotóxicos, de produtos de controle ambiental, de seus produtos técnicos e afins. Disponível em https://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2023-2026/2023/lei/114785.htm, acesso em Dez. 2023.

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**, v. I, p. 227-240, 2012. <http://dx.doi.org/10.4322/sc.2012.013>

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, p. 1982-1986, 2008.

Campanale, C., Massarelli, C., Losacco, D., Bisaccia, D., Triozzi, M., Uricchio, V. F. The monitoring of pesticides in water matrices and the analytical criticalities: A review. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, v. 144, p. 116423, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2021.116423>

Carvalho, S. J. P.; Damin, V.; Dias, A. C. R.; Yamasaki, G. M.; Christoffoleti, P. J. Eficácia e pH de caldas de glifosato após a adição de fertilizantes nitrogenados e utilização de pulverizador pressurizado por CO₂. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v. 44, p. 569-575, 2009.

Chen, X., Wu, X., Luan, T., Jiang, R., Ouyang, G. Sample preparation and instrumental methods for illicit drugs in environmental and biological samples: A review. **Journal of Chromatography A**, v. 1640, 461961, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2021.461961>

Cho, S., El-Aty, A.M. A., Park, K. H., Park J. H., Assayed, M.E., Jeong, Y., Park, Y. S., Shim, J. H. Simple multiresidue extraction method for the determination of fungicides and plant growth regulator in bean sprouts using low temperature partitioning and tandem mass spectrometry. **Food Chemistry**, v. 136, p. 1414-1420, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2012.09.068>

Christoffoleti, P. J.; Ovejero, R. F. L.; Damin, V.; DE Carvalho, S. J. P.; Nicolai, M. **Comportamento dos herbicidas aplicados ao solo na cultura da cana-de-açúcar**. Piracicaba: CP, v. 2, p. 72, 2009.

Costa, A. I.G., Queiroz, M. E. L. R., Neves, A. A., Assis, R. C., Soares, C. E. S., Silva, A. A., D'Antonino, L., Oliveira, A. F., Bellato, C. R. Determination of pesticides in lettuce using solid–liquid extraction with low temperature partitioning. **Food Chemistry**, v. 181, p. 64-71, 2015a. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2015.02.070>

Costa, A. I.G., Queiroz, M. E.L.R., Neves, A. A., Sousa, F. A., Zambolim, L. Mobility and persistence of the herbicide fomesafen in soils cultivated with bean plants using SLE/LTP and HPLC/DAD. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 22, p. 3457-3466, 2015b. <https://doi.org/10.1007/s11356-014-3557-5>

Cumming, H.; Rucker, C. Octanol–water partition coefficient measurement by a simple ¹H NMR method. **ACS omega**, v. 2, p. 6244-6249, 2017.

Dardengo, R. P., Goulart, S. M., Neves, A. A., Reis, C., Zambolim, L., Queiroz, M. E. L. R. Pesticide residues analysis in potatoes by gas chromatography. **Brazilian Journal of Analytical Chemistry**, v. 1, p. 136-142, 2011.

Daryanavard, S. M., Zolfaghari, H., Abdel-Rehim, A., Abdel-Rehim, M. Recent applications of microextraction sample preparation techniques in biological samples analysis. **Biomedical Chromatography**, v. 35, e5105, 2021. <https://doi.org/10.1002/bmc.5105>

De Paula, R. T., Abreu, A. B. G., Queiroz, M. E. L. R., Neves, A. A. Silva, A. A. Leaching and persistence of ametryn and atrazine in red–yellow latosol. **Journal of Environmental Science and Health**, v. 51, p. 90-95, 2016. <https://doi.org/10.1080/03601234.2015.1092819>

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

European Union report on pesticide residues in food. Disponível em <https://www.efsa.europa.eu/en/search?s=European+Union+report+on+pesticide+residues+in+food>, acesso em Dez. 2023.

FAO, IFAD, UNICEF, WFP and WHO. 2021. **The State of Food Security and Nutrition in the World 2021**. Transforming food systems for food security, improved nutrition and affordable healthy diets for all. Rome, FAO. <https://doi.org/10.4060/cb4474en>

FAOSTAT. **Pesticide Use Data-FAOSTAT**. 2021. Disponível em <https://www.fao.org/faostat/en/#data/RP> . Acesso em Fev. 2023.

França, J. A., Brandão, M., Sodré, F. F., Caldas, E. D. Simultaneous determination of prescription drugs, cocaine, aldicarb, and metabolites in larvae from decomposed corpses by LC–MS–MS after solid–liquid extraction with low temperature partitioning. **Forensic Toxicology**, v. 33, p. 93-103, 2015. <https://doi.org/10.1007/s11419-014-0255-4>

Freitas, J. F., Queiroz, M. E. L. R., Oliveira, A. F., Ribeiro, L. P., Salvador, D. V., Miranda, L. D. L., Alves, R. R., Rodrigues, A. A. Z. Evaluation of imazalil dissipation/migration in postharvest papaya using low-temperature partition extraction and GC–MS analysis. **Food Chemistry**, v. 418, 135969, 2023. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2023.135969>

Freitas, L. M.; Bonfatti, R.; Vasconcellos, L. C. F. Impactos da pulverização aérea de agrotóxicos em uma comunidade rural em contexto de conflito. **Saúde em Debate**, v. 46, p. 224-235, 2022. <https://doi.org/10.1590/0103-11042022E215>

Freitas, R. S., Queiroz, M. E. L. R., Faroni, L. R. D., 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, p. 238-243, 2014. <http://dx.doi.org/10.5935/0100-4042.20140041>

Furini, L. N.; Constantino, C. J. L.; Sanches-Cortes, S.; Otero, J. C.; López-Tocón, I. Adsorption of carbendazim pesticide on plasmonic nanoparticles studied by surface-enhanced Raman scattering. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 465, p. 183-189, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2015.11.045>

Gama, A. F. **Avaliação espaço/temporal e influência da composição sedimentar na distribuição dos agrotóxicos mais utilizados na mesorregião do Rio Jaguaribe - Ceará**. 2018. 175f. Tese. (Doutorado em Ciências Marinhas Tropicais) – Instituto de Ciências do Mar, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2018.

García-Vara, M., Postigo, C., Palma, P., Alda, M. L. Development of QuEChERS-based multiresidue analytical methods to determine pesticides in corn, grapes, and alfalfa. **Food Chemistry**, v. 405, 134870, 2023. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2022.134870>

Gebler, 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**, v. 6, p. 701-708, 1992. <https://doi.org/10.1017/S0890037X00036083>

Goulart, A. C.; Franzini, C. D.; Campos, E. S. **A biorremediação e sua aplicabilidade em solos contaminados com agrotóxico e hidrocarboneto de petróleo**. Meio ambiente: Gestão, preservação e desenvolvimento sustentável. 3ª ed.: Rio de Janeiro: Editora e-Publicar, 2021, v. 3, p. 333-349. <https://doi.org/10.47402/ed.ep.c202181521486>

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**, v. 671, p. 41-47, 2010. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2010.05.003>

Goulart, S. M., Alves, R. D., Paula, W. X., Queiroz, J. H., Neves, A. A., Queiroz, M. E. L. R. Determination of carbamates in beverages by liquid-liquid extraction with low temperature partitioning and liquid chromatography. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 23, p. 1154-1165, 2012. <https://doi.org/10.1590/S0103-50532012000600022>

Goulart, S. M., Queiroz, M. E. L.R., Neves, A. A., Queiroz, J. H. Low-temperature clean-up method for the determination of pyrethroids in milk using gas chromatography with electron capture detection. **Talanta**, v. 75, p. 1320-1323, 2008. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2008.01.058>

Guedes, T. J., Heleno, F. F., Amaral, M. O., Pinto, N. A. V. D., Queiroz, M. E. L. R., Silva, D. F., e Silva, A. A. A simple and efficient method employing solid-liquid extraction with low-

temperature partitioning for the determination/monitoring of pesticide residues in strawberries by GC/ECD. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 25, p. 1520-1527, 2014. <https://doi.org/10.5935/0103-5053.20140135>

Gustafson, D. I. Groundwater ubiquity score: a simple method for assessing pesticide leachability. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v. 8, p. 339-357, 1989. <https://doi.org/10.1002/etc.5620080411>

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.

Hanson, B.; Bond, C.; Buhl, K. **Pesticide Vapor Pressure Fact Sheet**; National Pesticide Information Center, Oregon State University Extension Services. 2016. Disponível em: <http://npic.orst.edu/factsheets/vaporpressure.html>. Acesso em Abr. 2022.

Hanson, B.; Cross, A.; Bond, C.; Jenkins, J. **Pesticide Binding Affinity Fact Sheet**; National Pesticide Information Center, Oregon State University Extension Services. 2017.

Harris, M. F.; Logan, J. L. Determination of log K_{ow} values for four drugs. **J. Chem. Educ.** v. 91, p. 915-918, 2014. <https://doi.org/10.1021/ed400655b>

Hawthorne, 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**, v. 892, p. 421-433, 2000. [https://doi.org/10.1016/S0021-9673\(00\)00091-1](https://doi.org/10.1016/S0021-9673(00)00091-1)

He, Z., Wang, Y., Xu, Y., Liu, X. Determination of antibiotics in vegetables using QuEChERS-based method and liquid chromatography-quadrupole linear ion trap mass spectrometry. **Food Analytical Methods**, v. 11, p. 2857-2864, 2018. <https://doi.org/10.1007/s12161-018-1252-8>

Heleno, F. F., Queiroz, M. E. L. R., Neves, A. A., Freitas, R. S., Faroni, L. R. A., Oliveira, A. F. Effects of ozone fumigation treatment on the removal of residual difenoconazole from strawberries and on their quality. **Journal of Environmental Science and Health**, v. 49, p. 94-101, 2014. <https://doi.org/10.1080/03601234.2014.846736>

Heleno, F. F., Rodrigues, A. A. Z., Queiroz, M. E.L.R., Neves, A. A., Oliveira, A. F., Libardi, V. M. Determination of fungicides in bell pepper using solid-liquid extraction with low temperature partitioning. **Microchemical Journal**, v. 148, p. 79-84, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2019.04.045>

Huang, J. X. Lu, D. H., Wan, K., Wang, F. H. Low temperature purification method for the determination of abamectin and ivermectin in edible oils by liquid chromatography–tandem mass spectrometry. **Chinese Chemical Letters**, v. 25, p. 635-639, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.cclet.2014.01.036>

IBAMA/MMA. **Relatório de Comercialização de Agrotóxicos**. 2022. Disponível em <https://www.gov.br/ibama/pt-br/assuntos/quimicos-e-biologicos/agrotoxicos/relatorios-de-comercializacao-de-agrotoxicos>. Acesso em Jan. 2024.

Ismael, L. L.; Rocha, E. M. R. Estimativa de contaminação de águas subterrâneas e superficiais por agrotóxicos em área sucroalcooleira, Santa Rita/PB, Brasil. **Ciência & Saúde Coletiva**, v. 24, p. 4665-4676, 2019. <https://doi.org/10.1590/1413-812320182412.27762017>

Jiang, Y., Li, Y., Jiang, Y., Li, J., Pan, C. Determination of multiresidues in rapeseed, rapeseed oil, and rapeseed meal by acetonitrile extraction, low-temperature cleanup, and detection by liquid chromatography with tandem mass spectrometry. **Journal of agricultural and food chemistry**, v. 60, p. 5089-5098, 2012. <https://doi.org/10.1021/jf3004064>

Jin, Y., Zhang, J., Zhao, W., Zhang, W., Wang, L., Zhou, J., Li, Y. Development and validation of a multiclass method for the quantification of veterinary drug residues in honey and royal jelly by liquid chromatography–tandem mass spectrometry. **Food Chemistry**, v. 221, p. 1298-1307, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2016.11.026>

Kanu, A. B. Recent developments in sample preparation techniques combined with high-performance liquid chromatography: A critical review. **Journal of Chromatography A**, v. 1654, 462444, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2021.462444>

Kaur, N., Khunger, A., Wallen, S. L., Kaushik, A., Chaudhary, G. R., Varma, R. S. Advanced green analytical chemistry for environmental pesticide detection. **Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry**, v. 30, 100488, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.cogsc.2021.100488>

Kim, L., Lee, D., Cho, H. K., Choi S. D. Review of the QuEChERS method for the analysis of organic pollutants: Persistent organic pollutants, polycyclic aromatic hydrocarbons, and pharmaceuticals. **Trends in Environmental Analytical Chemistry**, v. 22, e00063, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.teac.2019.e00063>

Kotz, J. C., Treichel, P. M. **Química geral e reações químicas**. São Paulo: Thomson Learning, 2005.

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.

Lentza-Rizos, Ch., Avramidesa, E.J., Cherasco, F. Low-temperature clean-up method for the determination of organophosphorus insecticides in olive oil. **Journal of Chromatography A**, v. 912, p. 135-142, 2001b. [https://doi.org/10.1016/S0021-9673\(01\)00527-1](https://doi.org/10.1016/S0021-9673(01)00527-1)

Lentza-Rizos, Ch., Avramidesa, E.J., Visib, E. Determination of residues of endosulfan and five pyrethroid insecticides in virgin olive oil using gas chromatography with electron-capture detection. **Journal of Chromatography A**, v. 921, p. 297-304, 2001a [https://doi.org/10.1016/S0021-9673\(01\)00874-3](https://doi.org/10.1016/S0021-9673(01)00874-3)

Li, L., Zhang, H., Pan, C., Zhou, Z., Jiang, S., Liu, F. Multiresidue analytical method of pesticides in peanut oil using low-temperature cleanup and dispersive solid phase extraction by GC-MS. **Journal of separation science**, v. 30, p. 2097-2104, 2007b. <https://doi.org/10.1002/jssc.200700052>

Li, L., Zhou, Z., Pan, C., Qian, C., Jiang, S., Liu, F. Determination of organophosphorus pesticides in soybean oil, peanut oil and sesame oil by low-temperature extraction and GC-

FPD. **Chromatographia**, v. 66, p. 625-629, 2007a. <https://doi.org/10.1365/s10337-007-0349-9>

Li, N., Zhang, T., Chen, G., Xu, J., Ouyang, G., Zhu, F. Recent advances in sample preparation techniques for quantitative detection of pharmaceuticals in biological samples. **TrAC-Trends in Analytical Chemistry**, v. 142, 116318, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2021.116318>

Liakh, I., Pakiet, A., Sledzinski, T., Mika, A. Modern Methods of Sample Preparation for the Analysis of Oxylipins in Biological Samples. **Molecules**, v. 24, 1639, 2019. <https://doi.org/10.3390/molecules24081639>

Lindahal, A. M. L.; Bockstaller, C. An indicator of pesticide leaching risk to groundwater. **Ecological Indicators**, v. 23, p. 95-108, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.ecolind.2012.03.014>

Liu, H., Lin, T., Mao, J., Lu, H., Yang, D., Wang, J., Li, Q. Paclobutrazol residue determination in potato and soil using low temperature partition extraction and ultrahigh performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry. **Journal of Analytical Methods in Chemistry**, v. 2015, 404925, 2015. <https://doi.org/10.1155/2015/404925>

Lopes, R. P., Augusti, D. V., Oliveira, A. G. M., Oliveira, F. A. S., Vargas, E. A., Augusti, R. Development and validation of a methodology to qualitatively screening veterinary drugs in porcine muscle via an innovative extraction/clean-up procedure and LC-MS/MS analysis. **Food Additives Contaminants: Part A**, v. 28, p. 1667-1676, 2011a. <https://doi.org/10.1080/19440049.2011.609136>

Lopes, R. P., Augusti, D. V., Souza, L. F., Santos, F. A., Lima, J. A., Vargas, E. A., Augusti, R. Development and validation (according to the 2002/657/EC regulation) of a method to quantify sulfonamides in porcine liver by fast partition at very low temperature and LC-MS/MS. **Analytical Methods**, v. 3, p. 606-613, 2011b. <https://doi.org/10.1039/C0AY00587H>

Magalhães, E. J., Nascentes, C. C., Augusti, R., Queiroz, M. E. L. R., Silva, J. C. C., Afonso, R. J. C. F. Fast determination of benzodiazepines in human urine via liquid-liquid extraction with low temperature partitioning and LC-HRMS. **American Journal of Analytical Chemistry**, v. 3, p. 118-124, 2012. <https://doi.org/10.4236/ajac.2012.32017>

Magalhães, E. J., Queiroz, M. E. L. R., Penidoc, M. L. O., Paivac, M. A. R., Teodoroa, J. A. R., Augustia, R., Nascentes, C. C. Determination of cocaine in postmortem human liver exposed to overdose. Application of an innovative and efficient extraction/clean-up procedure and gas chromatography-mass spectrometry analysis. **Journal of Chromatography A**, v. 1309, p. 15-21, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2013.08.039>

Maia, M. R., Arcanjo, A. L. P., Pinho, G. P., Silvério, F. O. Solid-liquid extraction with low temperature purification coupled with gas chromatography and mass spectrometry for determination of polychlorinated biphenyls in sewage sludge. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 28, p. 179-186, 2017. <https://doi.org/10.5935/0103-5053.20160161>

Marthe, D. B., Bittencourt, L. M., Queiroz, M. E. L. R., Neves, A. A. Desenvolvimento de metodologia para determinação de piretroides em manteiga. **Química Nova**, v. 33, p. 1389-1393, 2010. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422010000600030>

Martins, C. R.; Lopes, W. A.; Andrade, J. B. Solubilidade das substâncias orgânicas. **Química Nova**, v. 36, p. 1248-1255, 2013. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422013000800026>

McCully, K. A., McKinley, W. P. Determination of chlorinated pesticide residues in fat by electron capture gas chromatography. **Journal of the Association of Official Agricultural Chemists**, v. 47, p. 652-659, 1964. <https://doi.org/10.1093/jaoac/47.4.652>

Meftaul, I. M., Venkateswarlu, K., Dharmarajan, R., Annamalai, P., Megharaj, M. Pesticides in the urban environment: A potential threat that knocks at the door. **Science of the Total Environment**, v. 711, p. 134612, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.134612>

Mendes, K. F., Reis, M. R., Passos, A. B. R. J., Inoue, M. H., Silva, A. A., Silva, D. V. Determination of oxadiazon residues in the field-treated soil with and without organic matter incorporated. **Environmental Earth Sciences**, v. 75, p. 1-8, 2016. <https://doi.org/10.1007/s12665-015-5061-8>

Mohamed, A. H., Noorhisham, N. A., Yahaya, N., Mohamad, S., Kamaruzzaman, S., Osman, H., Aboul-Enein, H. Sampling and sample preparation techniques for the analysis of organophosphorus pesticides in soil matrices. **Critical reviews in analytical chemistry**, v. 53, p. 906-927, 2023. <https://doi.org/10.1080/10408347.2021.1992262>

Morais, E. H. C., Rodrigues, A. A. Z., Queiroz, M. E. L. R., Neves, A. A., Morais, P. H. D. Determination of thiamethoxam, triadimenol and deltamethrin in pineapple using SLE-LTP extraction and gas chromatography. **Food Control**, v. 42, p. 9-17, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.foodcont.2014.01.024>

Musarurwa, H., Chimuka, L., Pakade, V. E., Tavengwa, N. T. Recent developments and applications of QuEChERS-based techniques on food samples during pesticide analysis. **Journal of Food Composition and Analysis**, v. 84, 103314, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.jfca.2019.103314>

Myers, R. J.; Mahan, B. M. **Química: um curso universitário**. 4ª ed. Editora Blucher, 2011.

Narendaran, S.T., Meyyanathan, S.N., Babu, B. Review of pesticide residue analysis in fruits and vegetables. Pre-treatment, extraction and detection techniques. **Food Research International**, v. 133, 109141, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2020.109141>

Nasiri, M., Ahmadzadeh, H., Amiri, A. Sample preparation and extraction methods for pesticides in aquatic environments: A review. **TrAC-Trends in Analytical Chemistry**, v. 123, 115772, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2019.115772>

Niu, Z., Zhang, W., Yu, C., Zhang, J., Wen, Y. Recent advances in biological sample preparation methods coupled with chromatography, spectrometry and electrochemistry analysis techniques. **TrAC-Trends in Analytical Chemistry**, v. 102, p. 123-146, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2018.02.005>

NPIC. **National Pesticide Information Center**. 2022. Disponível em <http://npic.orst.edu/>. Acesso em Abr. 2022.

Oliveira Júnior, R.S. **Conceitos importantes no estudo do comportamento de herbicidas no solo**. Boletim informativo, Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, v. 27, n. 2, p. 9-12, 2002.

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.

Oliveira, M.F. **Comportamento de herbicidas no ambiente**. In: Oliveira, R.S.; CONSTanTIN, J. *Plantas daninhas e seu manejo*. Guaíba: Agropecuária, 2001. p.315-355.

Passos, A. B. R. J., Freitas, M. A. M., Gonçalves, V. A., Silva, G. S., Silva, A. A., Queiroz, M. E. L. R., Lima, C. F., Silva, D. V. Leaching of sulfentrazone in soils of reforestation in Brazil. **Environmental Earth Sciences**, v. 74, p. 1211-1215, 2015.
<https://doi.org/10.1007/s12665-015-4110-7>

Paula, C., Jurisch, M., Piccin, E., Augusti, R. Recognizing drug-facilitated crimes: Detection and quantification of benzodiazepines in beverages using fast liquid-liquid extraction with low temperature partitioning and paper spray mass spectrometry. **Drug Test and Analysis**, v. 10, p. 1348-1357, 2018. <https://doi.org/10.1002/dta.2395>

Peres, F.; Moreira, J. C.; Dubois, S. G. **É veneno ou é remédio? Agrotóxicos, saúde e ambiente**. Rio de Janeiro: FIOCRUZ, 2003. 384 p.

Pessoa, M. C. P. Y.; Ferracini, V. L.; Chaim, A.; Scramin, S. Software AGROSCORE: apoio à avaliação de tendências de transporte de princípios ativos de agrotóxicos. **Embrapa Meio Ambiente. Boletim de Pesquisa e Desenvolvimento**, 2004.

Pinho, G. P., Neves, A. A., Queiroz, M. E. L. R., Silvério, F. O. Efeito de matriz na quantificação de agrotóxicos por cromatografia gasosa. **Química Nova**, v. 32, p. 987-995, 2009. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422009000400030>

Pinho, G. P., Neves, A. A., Queiroz, M. E. L. R., Silvério, F. O. Optimization of the liquid-liquid extraction method and low temperature purification (LLE-LTP) for pesticide residue analysis in honey samples by gas chromatography. **Food Control**, v. 21, p. 1307-1311, 2010c. <https://doi.org/10.1016/j.foodcont.2010.03.006>

Pinho, G. P., Neves, A. A., Queiroz, M. E. L. R., Silvério, F. O., Marthe, D. B. (2012). Influence of tomato components in the quantification of four pesticides by gas chromatography. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 23, p. 294-300, 2012. <https://doi.org/10.1590/S0103-50532012000200015>

Pinho, G. P., Silvério, F. O., Neves, A. A., Queiroz, M. E. L. R., Starling, M. A. V. M. Influência dos constituintes químicos dos extratos de diferentes matrizes na resposta cromatográfica de agrotóxicos. **Química Nova**, v. 33, p. 909-913, 2010b. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422010000400028>

PPDB - Pesticide Properties Data Base. **Agricultural substances databases: background and support information**. Disponível em <http://sitem.herts.ac.uk/aeru/iupac/atoz.htm>. Acesso em Jan 2024.

Regitano, J. B. **Propriedades físico-químicas dos defensivos e seu destino no ambiente**. In: Anais do Simpósio sobre Dinâmica de Defensivos Agrícolas no Solo. Piracicaba: ESALQ-USP, 2002. 96 p.

Rego, E. C. P., Guimarães, E. F., Rodrigues, J. M., Scarlato, R. C., Nogueira, R. I., Netto, A. D. P. Feasibility study for development of candidate reference material for food analysis: Chloramphenicol in milk powder. **Measurement**, v. 98, p. 300-304, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.measurement.2016.05.009>

Rego, E. C. P., Guimarães, E. F., Santos, A. L. M., Mothé, E. S. M., Rodrigues, J. M., Netto, A. D. P. The validation of a new high throughput method for determination of chloramphenicol in milk using liquid-liquid extraction with low temperature partitioning (LLE-LTP) and isotope-dilution liquid chromatography-tandem mass spectrometry (ID-LC-MS/MS). **Analytical Methods**, v. 7, p. 4699-4707, 2015. <https://doi.org/10.1039/c5ay00361j>

Rigotto, R. M.; Vasconcelos, D. P.; Rocha, M. M. Uso de agrotóxicos no Brasil e problemas para a saúde pública. **Cadernos de Saúde Pública**, v. 30, p. 1360-1362, 2014.

Rigueira, L. M. B., Ribeiro, K. L., Queiroz, M. E. L. R., Neves, A. A., Zambolim, L., Oliveira, R. M. Determination of chlorpyrifos and thiamethoxam in potato tuber (*Solanum tuberosum* L.) and soil of Brazil using solid-liquid extraction with low temperature partitioning (SLE/LTP). **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 24, p. 2042-2049, 2013. <https://doi.org/10.5935/0103-5053.20130256>

Rodrigues, A. A. Z., Queiroz, M. E. L. R., Faroni, L. R. D., Prates, L. H. F., Neves, A. A., Oliveira, A. F., Freitas, J. F., Heleno, F. F., Zambolim, L. The efficacy of washing strategies in the elimination of fungicide residues and the alterations on the quality of bell peppers. **Food Research International**, v. 147, 110579, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2021.110579>

Rodrigues, R. P., Farias, W. R., Goulart, S. M., Goulart, A. C., Santos, J. P. V., Queiroz, M. E. L. R. Otimização da extração sólido-líquido com partição em baixa temperatura para determinação de carbofurano em cucurbita pepo I (“abobrinha”) por cromatografia líquida de alta eficiência. **Química Nova**, v. 41, p. 213-218, 2018. <https://doi.org/10.21577/0100-4042.20170141>

Rübensam, G., Barreto, F., Hoff, R. B., Kist, T. L., Pizzolato, T. M. A liquid-liquid extraction procedure followed by a low temperature purification step for the analysis of macrocyclic lactones in milk by liquid chromatography-tandem mass spectrometry and fluorescence detection. **Analytica Chimica Acta**, v. 705, p. 24-29, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2011.02.041>

Saleh, T. A. Trends in the sample preparation and analysis of nanomaterials as environmental contaminants. **Trends in Environmental Analytical Chemistry**, v. 28, e00101, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.teac.2020.e00101>

Santana, E. T. D., Soares, D. F. Faria, A. M. Development of a methodology for the determination of pesticide residues in Caja-Manga pulp (*Spondias dulcis* L.) using solid-liquid extraction with low-temperature partitioning. **Journal of Chemistry**, v. 2018, 6012503, 2018. <https://doi.org/10.1155/2018/6012503>

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

Schreiber, F.; Ávila, L. A.; Scherner, A.; Gehrke, V.R.; Agostinetto, D. Volatility of different formulations of clomazone herbicide. **Planta Daninha**, v. 33, p. 315-321, 2015.

Shah, Zeshan Umar; Parveen, Saltanat. Pesticide residues in Rita rita and Cyprinus carpio from river Ganga, India, and assessment of human health risk. **Toxicology Reports**, v. 8, p. 1638-1644, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.toxrep.2021.08.013>

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

Silva, J. M.; Santos, J. R. Toxicologia de agrotóxicos em ambientes aquáticos. **Oecologia Brasiliensis**, v.11, p.565-573, 2007.

Silva, L.O.C., Silva, A.A., Queiroz, M. E.L.R., Lima, C.F., Silva, L.L., D'Antonio, L. Mobilidade do ametryn em latossolos brasileiros. **Planta Daninha**, v. 30, p. 883-890, 2012. <https://doi.org/10.1590/S0100-83582012000400023>

Silveira, T. M., Alves, R. D., Queiroz, M. E. L. R., Neves, A. A., Coutrim, M. X., Afonso, R. J.C. F., Silva, G. A. Study of analytical techniques to determine chlorpyrifos in the surface waterways of the rural zone of Ouro Branco, Brazil: a case study. **Water, Air, Soil Pollution**, v. 227, p. 1-15, 2016. <https://doi.org/10.1007/s11270-016-3001-1>

Silvério, F. O., Silva, J. G. S., Aguiar, M. C. S., Cacique, A. P. Pinho, G. P. Análise de agrotóxicos em água usando extração líquido-líquido com partição em baixa temperatura por cromatografia líquida de alta eficiência. **Química Nova**, v. 35, p. 2052-2056, 2012 <https://doi.org/10.1590/S0100-40422012001000027>

Soares, C. E. S., Neves, A. A., Queiroz, M. E. L. R., Oliveira, A. F., Costa, A. I. G., Assis, R. C., Andrade, C. E. O. Determination of pesticides in soil using a hyphenated extraction technique. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 26, p. 1790-1797, 2015. <https://doi.org/10.5935/0103-5053.20150155>

Sobhanzadeh, E., Nemati, K. Liquid-liquid extraction/low-temperature purification (LLE/LTP) followed by dispersive solid-phase extraction (d-SPE) cleanup for multiresidue analysis in palm oil by LC-QTOF-MS. **Journal of Chemistry**, v. 2013, 915048, 2013. <https://doi.org/10.1155/2013/915048>

Song, S., Chen, Z., Wei, J., Lei, Y., Deng, C Tan, H., Li, X. Determination of polyoxin B in cucumber and soil using liquid chromatography-tandem mass spectrometry coupled with a modified QuEChERS method. **Acta Chromatographica**, v. 31, p. 157-163, 2019. <https://doi.org/10.1556/1326.2018.00427>

Sousa, D. A., Gonçalves, R. M., Heleno, F. F., Queiroz, M. E. L.R., Marchi, M. R. R. Chemometric optimization of solid-liquid extraction with a low-temperature partition (SLE-LTP) for determination of persistent organic pollutants in Caiman yacare eggs. **Microchemical Journal**, v. 114, p. 266-272, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2014.01.012>

Sousa, F. A., Costa, A. I. G., Queiroz, M. E. L. R., Teófilo, R. F., Neves, A. A., Pinho, G. P. Evaluation of matrix effect on the GC response of eleven pesticides by PCA. **Food Chemistry**, v. 135, p. 179-185, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2012.04.063>

Sousa, F. A., Costa, A. I. G., Queiroz, M. E. L. R., Teófilo, R. F., Pinho, G. P., Neves, A. A. Influence of pH and matrix components in the chromatographic response of pesticides. **Chromatographia**, v. 76, p. 67-73, 2013. <https://doi.org/10.1007/s10337-012-2365-7>

Stock, F., Kochleus, C., Bänisch-Baltruschat, B., Brennholt, N., Reifferscheid, G. Sampling techniques and preparation methods for microplastic analyses in the aquatic environment review. **TrAC-Trends in Analytical Chemistry**, v. 113, p. 84-92, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2019.01.014>

Tan, H., Zhang, H., Wu, C., Waang, C., Li, Q. Pesticides in surface waters of tropical river basins draining areas with rice–vegetable rotations in Hainan, China: Occurrence, relation to environmental factors, and risk assessment. **Environmental Pollution**, v. 283, 117100, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2021.117100>

Tudi, M., Ruan, H. D., Wang, L., Lyu, J., Sadler, R., Connell, D., Chu, C., Phung, D. T. Agriculture development, pesticide application and its impact on the environment. **International journal of environmental research and public health**, v. 18, 1112, 2021. <https://doi.org/10.3390/ijerph18031112>

USDA, United States Department of Agriculture . Pesticide Data Program Service Annual Summary. Disponível em <https://www.ams.usda.gov/reports/pdp-annual-summary-reports>, acessado em Jul. 2023.

Valbuena, D., Cely-Santos, M., Obregón, D. Agrochemical pesticide production, trade, and hazard: Narrowing the information gap in Colombia. **Journal of Environmental Management**, v. 286, 112141, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2021.112141>

Valverde, M. G., Bueno, M. J. M., Gómez-Ramos, M.M., Aguilera, A., García, M.D. G., Fernández- Alba, A.R. Determination study of contaminants of emerging concern at trace levels in agricultural soil. A pilot study. **Science of the Total Environment**, v. 782, 146759, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.146759>

Vázquez, P. P., Ferrer, C., Bueno, M.J. M., Fernández-Alba, A.R. Pesticide residues in spices and herbs: Sample preparation methods and determination by chromatographic techniques. **TrAC-Trends in Analytical Chemistry**, v. 115, p. 13-22, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2019.03.022>

Versolato, A. **Contaminação dos recursos hídricos por agrotóxicos: uma análise da precariedade do monitoramento e da inércia no combate**. Dissertação (Mestrado em Sustentabilidade na Gestão Ambiental) – Universidade Federal de São Carlos. São Carlos, p. 78. 2023.

Vidal, J. L. M., Frenich, A. G., Aguilera-Luiz, M. M. Romero-González, R. Development of fast screening methods for the analysis of veterinary drug residues in milk by liquid chromatography-triple quadrupole mass spectrometry. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 397, p. 2777-2790, 2010. <https://doi.org/10.1007/s00216-009-3425-1>

Vidal, R. A. **Ação dos herbicidas**. Vol. 1: Absorção, translocação e metabolização. Porto Alegre, 2002. 89 p.

Vieira, H. P., Neves, A. A., Queiroz, M. E. L. R. Otimização e validação da técnica de extração líquido-líquido com partição em baixa temperatura (ELL-PBT) para piretróides em água e análise por CG. **Química Nova**, v. 30, p. 535-540, 2007. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422007000300006>

Voutsas, E.; Magoulas, K.; Tassios, D. Prediction of the bioaccumulation of persistent organic pollutants in aquatic food webs. **Chemosphere**, v. 48, n. 7, p. 645-651, 2002. [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(02\)00144-3](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(02)00144-3)

Williams, D. A.; Lemke, T. L. pKa values for some drugs and miscellaneous organic acids and bases. **Foye's Principles of Medicinal Chemistry**. Baltimore/Philadelphia: Lippincott Williams & Wilkins, p. 1070-80, 2002.

Xie, J., Peng, T., Zhu, A., He, J., Chang, Q., Hu, X., Chen, H., Fan, C., Jiang, W., Chen, M., Li, J., Ding, S., Jiang, H. Multi-residue analysis of veterinary drugs, pesticides and mycotoxins in dairy products by liquid chromatography-tandem mass spectrometry using low-temperature cleanup and solid phase extraction. **Journal of Chromatography B**, v. 1002, p. 19-29, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.jchromb.2015.08.005>

Yang, j., Li, Q., Wang, L., Shao, J., Mei, W., Wang, L. Development and application of a dispersive solid-phase extraction method for the simultaneous determination of chloroacetamide herbicide residues in soil by gas chromatography-tandem mass spectrometry (GC-MS/MS). **International Journal of Environmental Analytical Chemistry**, 99(3), 282-296, 2019. <https://doi.org/10.1080/03067319.2019.1593398>

CAPÍTULO 2:

RIBEIRÃO SANTA MARIA/GO:

CARACTERIZAÇÃO E POTENCIAL DE

CONTAMINAÇÃO POR AGROTÓXICOS APLICADOS

NA SUB-BACIA

1 INTRODUÇÃO

Os agrotóxicos são substâncias produzidas e utilizadas com o propósito de proteger as culturas agrícolas, da ação nociva, de seres que possam prejudicar o desenvolvimento e rendimento dessas culturas, entretanto, ao serem pulverizados ou colocados em contato com as espécies-alvo, grandes quantidades destas substâncias atingem espécies ou compartimentos ambientais não-alvos (Rajmohan *et al.*, 2020; Tudi *et al.*, 2021; Teixeira *et al.*, 2022). Esta movimentação e contaminação indesejada ocorre principalmente pelos processos de lixiviação, escoamento superficial e volatilização das moléculas dos agrotóxicos pelos compartimentos ambientais (Cosgrove *et al.*, 2019; Mojiri *et al.*, 2020; Tudi *et al.*, 2021).

A lixiviação corresponde ao deslocamento vertical das moléculas de agrotóxico por entre os poros do solo e é uma das principais vias de contaminação das águas subterrâneas (Rajmohan *et al.*, 2020; Dugan *et al.*, 2023). O escoamento superficial caracteriza o deslocamento horizontal das moléculas de agrotóxico pela camada mais superficial do solo. Nesta movimentação, as moléculas podem ser transportadas estando adsorvidas em sedimentos do solo ou dissolvidas na água (Barizon *et al.*, 2020; Mojiri *et al.*, 2020). O escoamento superficial tem como principal destino as águas superficiais (rios, córregos, lagos etc.) (Chen *et al.*, 2019; Barizon *et al.*, 2020).

A volatilização corresponde a conversão do estado físico do agrotóxico, de sólido ou líquido para gás ou vapor. Esta transformação física permite a entrada das moléculas dos agrotóxicos na atmosfera, onde a movimentação ocorre pela deriva do vento ou pela chuva (Cosgrove *et al.*, 2019; Galon *et al.*, 2021; Tudi *et al.*, 2021).

A movimentação e interação dos agrotóxicos nos compartimentos ambientais depende das características do ambiente, como o tipo e textura do solo, pH do meio, temperatura, umidade e, até mesmo, o modo de aplicação (Park *et al.*, 2020; Wang *et al.*, 2020). No entanto, são as propriedades físico-químicas dos agrotóxicos que influenciam a eficiência, toxicidade e mobilidade destas substâncias pelos compartimentos ambientais (Barchanska *et al.*, 2020; Raffa; Champo, 2021; Wang *et al.*, 2021).

Os agrotóxicos possuem diversas propriedades físico-químicas, das quais algumas são relevantes para a mobilidade das moléculas no ambiente. Entre elas, destacam-se a solubilidade em água (S_{H_2O}), pressão de vapor (P_s), coeficiente de partição octanol-água (K_{ow}), constante de adsorção à matéria orgânica do solo (K_{oc}), constante de Henry (K_H), tempo de meia vida no solo (DT_{50S}) e tempo de meia vida na água (DT_{50A}) (Pérez *et al.*, 2020; Raffa; Champo, 2021). A utilização destas propriedades físico-químicas, aplicadas a modelos matemáticos, são capazes

de prever a mobilidade e o potencial de contaminação ambiental dos agrotóxicos (Pérez *et al.*, 2020; Soares *et al.*, 2020; Dugan *et al.*, 2023).

Os modelos matemáticos são ferramentas que utilizam equações e algoritmos capazes de prever ou caracterizar o comportamento, dispersão e interação dos agrotóxicos com os compartimentos ambientais, como o solo, águas superficiais e subterrâneas, atmosfera e organismos presentes nestes (Soares *et al.*, 2016; Ismael *et al.*, 2019; Soares *et al.*, 2020; Dugan *et al.*, 2023). A utilização dos modelos matemáticos são interessantes ferramentas auxiliares no monitoramento dos agrotóxicos no ambiente e apresentam algumas vantagens como versatilidade, rapidez na obtenção dos resultados e baixo custo, pois, vários modelos são disponibilizados gratuitamente (Ismael *et al.*, 2019; Francelino *et al.*, 2023).

Além destas vantagens, os modelos matemáticos possibilitam a classificação do potencial de contaminação que contribuem para tomadas de decisões, indicando as áreas com maior probabilidade de ocorrer a contaminação por agrotóxicos e direcionando de forma eficiente o monitoramento, o controle e as medidas de mitigação. Em razão disso, os modelos matemáticos têm sido utilizados globalmente para avaliar a mobilidade, o destino ambiental e o potencial de contaminação dos recursos naturais pelos resíduos de agrotóxicos (Gagnon *et al.*, 2016; Huff Hartz *et al.*, 2017; Xie *et al.*, 2018; Rumschlag *et al.*, 2019; Pérez *et al.*, 2020; Queiroz *et al.*, 2023).

Desta forma, neste capítulo serão apresentadas as principais características físico-químicas e um prognóstico do potencial de contaminação ambiental dos agrotóxicos carbendazim, tiodicarbe, diuron, fipronil e clorpirifós. Os ingredientes ativos são amplamente utilizados na Sub-Bacia do Ribeirão Santa Maria, um importante curso d'água para a região sul do Estado de Goiás, uma vez que suas águas são amplamente utilizadas para a agricultura, pecuária e abastecimento público nos municípios de Morrinhos, Goiatuba, Panamá, Buriti Alegre e Itumbiara (Silva *et al.*, 2023).

Mesmo diante do uso intensivo do solo para agricultura e consequente uso de agrotóxicos na sub-bacia do Ribeirão Santa Maria/GO, não foram encontrados na literatura estudos com a finalidade de avaliar o potencial de contaminação destas substâncias para as águas do Ribeirão Santa Maria/GO. Além disso, os resultados obtidos nesta seção foram utilizados como indicadores auxiliares e norteadores no monitoramento e desenvolvimento dos métodos analíticos para determinação dos 5 agrotóxicos nas amostras de solo e água provenientes desta sub-bacia.

2 METODOLOGIA

2.1 Localização e características da sub-bacia do Ribeirão Santa Maria/GO

Para a delimitação geográfica da área, uso e ocupação do solo na sub-bacia do Ribeirão Santa Maria/GO foram utilizados os dados fornecidos pelo projeto MapBiomias - Coleção 8.0 da série anual de mapas de cobertura e uso do solo do ano 2022 (MapBiomias, 2022). As informações relacionadas ao acumulado de precipitação anual na região da sub-bacia foram observadas no site do Instituto Nacional de Meteorologia – INMET. Os dados correspondem a média anual dos últimos 20 anos, dos 5 municípios que integram a região da sub-bacia do Ribeirão Santa Maria/GO (Inmet, 2024). O quantitativo a respeito das áreas plantadas e produção agrícola dos 5 municípios que integram a sub-bacia foram coletados no site do Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística – IBGE e correspondem as médias das áreas plantadas e médias das produções agrícolas dos anos de 2020 a 2022 (IBGE, 2024).

2.2 Caracterização dos agrotóxicos utilizados na sub-bacia do Ribeirão Santa Maria

O levantamento dos agrotóxicos utilizados na sub-bacia do Ribeirão Santa Maria/GO foi realizado mediante visitas *in loco* ao longo de toda a extensão desta região. As visitas foram realizadas durante 1 semana, entre os dias 23 a 28 de maio de 2022 e as informações foram coletadas por meio de entrevistas informais. As entrevistas foram direcionadas aos ribeirinhos residentes do local, grandes e médios produtores e engenheiros agrônomos, prestadores de serviços locais. Mediante a obtenção dos nomes comerciais ou populares, foi realizada uma pesquisa no site do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA) para verificar os ingredientes ativos utilizados na formulação dos produtos mencionados (Brasil, 2024).

2.3 Levantamento das propriedades físico-químicas dos agrotóxicos

As características físico-químicas dos agrotóxicos carbendazim, tiodicarbe, diuron, fipronil e clorpirifós foram reunidas por meio de consultas em bases de dados online. Foram selecionadas duas bases de dados de agrotóxicos para a realização da pesquisa, sendo elas: a *Pesticides Properties DataBase* (PPDB), desenvolvido pela Unidade de Pesquisa em Agricultura e Ambiente (*Agriculture & Environment Research Unit*) da Universidade de *Hertfordshire*, que reúne um banco de dados físico-químicos abrangente dos agrotóxicos

consumidos mundialmente (PPDB, 2023) e a PubChem, que é a maior coleção de informações químicas sobre substâncias do mundo, desenvolvida pela Biblioteca Norte-Americana de Medicina (*National Library of Medicine*) (PUBCHEM, 2023).

Além das informações físico-químicas gerais dos agrotóxicos nas duas bases de dados, o coeficiente de adsorção à matéria orgânica K_{oc} especificamente para o tipo de solo da região investigada foi pesquisado, uma vez que se trata de uma propriedade que varia de acordo com o tipo de solo e tipo de agrotóxico. Para a realização deste estudo, os valores de K_{oc} , em sua grande maioria, foram obtidos de trabalhos experimentais em que a avaliação do K_{oc} foi medida em latossolo, tipo de solo predominante da bacia hidrográfica do Ribeirão Santa Maria/GO (Martins *et al.*, 2004; Carbo *et al.*, 2007).

2.4 Avaliação do potencial de contaminação dos recursos hídricos

2.4.1 Método de *Screening* proposto pela US-EPA

O método de *Screening* foi proposto pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (US-EPA, *United States – Environmental Protection Agency*). O método avalia o potencial de lixiviação de um determinado agrotóxico e sua consequente contaminação de águas subterrâneas, observando se os valores das propriedades físico-químicas dos agrotóxicos atendem aos critérios apresentados na Tabela 1 (Cochen *et al.*, 1995; Andrade *et al.*, 2011; Francelino *et al.*, 2023).

Tabela 1 – Critérios adotados pela US-EPA para predição da lixiviação dos agrotóxicos.

Propriedades	Critérios
Constante de Henry (K_H)	$< 10^{-2} \text{ Pa m}^3 \text{ mol}^{-1}$
Solubilidade em água (S_{H_2O})	$> 30 \text{ mg L}^{-1}$
Tempo de Meia-vida no solo (DT_{50S})	$> 14 \text{ a } 21 \text{ dias}$
Tempo de Meia-vida na água (DT_{50A})	$> 175 \text{ dias}$
Coeficiente de adsorção à matéria (K_{oc})	$< 300/500$

Fonte: Elaborada pelo autor com base nos dados obtidos do trabalho de Cohen *et al.* (1995).

Desta forma, após reunir as propriedades físico-químicas dos agrotóxicos selecionados para o estudo, elas foram comparadas aos critérios estabelecidos pela US-EPA. Os agrotóxicos cujas propriedades atendam a mais de três critérios foram classificados como de alto potencial de lixiviação. Aqueles que atenderam exatamente a três 3 critérios foram classificados como de

potencial moderado de lixiviação, enquanto os que atenderam a menos de três critérios foram classificados como de baixo potencial de lixiviação (Cochen *et al.*, 1995; Andrade *et al.*, 2011; Francelino *et al.*, 2023).

2.4.2 Índice de *Groundwater Ubiquity Score* – GUS

O índice de *Groundwater Ubiquity Score* (GUS) é um dos modelos mais utilizados e citados pela literatura para a previsão da lixiviação de agrotóxicos (Rabelo; Caldas, 2014). Para prever a capacidade de lixiviação de um composto, Gustafson (1989) propôs o modelo matemático apresentado na Equação 1, em que DT_{50S} é o tempo de meia vida do composto no solo e K_{oc} é o coeficiente de adsorção do agrotóxico à matéria orgânica (Gustafson, 1989).

$$GUS = [Log DT_{50S}] \times [4 - Log K_{oc}] \quad \text{Equação 1}$$

Neste modelo, o potencial de contaminação de um dado agrotóxico é determinado pelo resultado obtido da Equação 1 e comparado a uma escala de valores de GUS, em que: $GUS < 1,8$, o composto não é lixiviável; $1,8 \leq GUS \leq 2,8$, o composto apresenta lixiviação moderada; e $GUS > 2,8$, o composto é lixiviável (Gustafson, 1989).

2.4.3 Método de Goss

A avaliação do escoamento superficial dos agrotóxicos carbendazim, tiodicarbe, diuron, fipronil e clorpirifós foi realizada pelo método de Goss (1992). Este método avalia a potencialidade de um agrotóxico se movimentar adsorvido ao sedimento ou dissolvido em água. Para avaliar o potencial de contaminação, o método de Goss utiliza as seguintes propriedades dos compostos: tempo de meia-vida no solo (DT_{50S}); coeficiente de adsorção à matéria orgânica (K_{oc}) e a solubilidade em água (S_{H_2O}). Para avaliar o potencial de contaminação das águas superficiais após a obtenção das propriedades físico-químicas, em banco de dados da literatura, dos agrotóxicos em estudo as mesmas foram confrontadas ao conjunto de regras proposto por Goss (1992) e classificados como baixo, moderado ou alto potencial de contaminação, conforme demonstrado na Tabela 2.

Tabela 2 – Diretrizes estabelecidas pelo método de Goss para avaliar o potencial de contaminação de água superficiais por resíduos de agrotóxicos.

		Propriedades e valores de referência			Risco
		DT_{50s} (dias)	K_{oc} (mL g⁻¹)	S_{H2O} (mg L⁻¹)	
Adsorvido ao sedimento	Regra 1	≥ 40	≥ 1000		Alto
	Regra 2	> 40	≥ 500	$\leq 0,5$	
	Regra 3	< 1	-	-	Baixo
	Regra 4	≤ 2	≤ 500	-	
	Regra 5	≤ 4	≤ 900	$\geq 0,5$	
	Regra 6	≤ 40	≤ 500	$\geq 0,5$	
	Regra 7	≤ 40	≤ 900	≥ 2	
Dissolvido em água	Regra 1	> 35	< 100000	≥ 1	Alto
	Regra 2	< 35	≤ 700	$10 \geq S_{H2O} \leq 100$	
	Regra 3	-	≥ 100000	-	Baixo
	Regra 4	≤ 1	≥ 1000	-	
	Regra 5	< 35	-	$< 0,5$	
Caso o agrotóxico não atenda a nenhuma das regras					Médio

Fonte: Elaborada pelo autor com base nos dados publicados por Goss (1992).

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Ribeirão Santa Maria: Parâmetros ambientais, meteorológicos e ocupação do solo

3.1.1 Posição geográfica e características ambientais

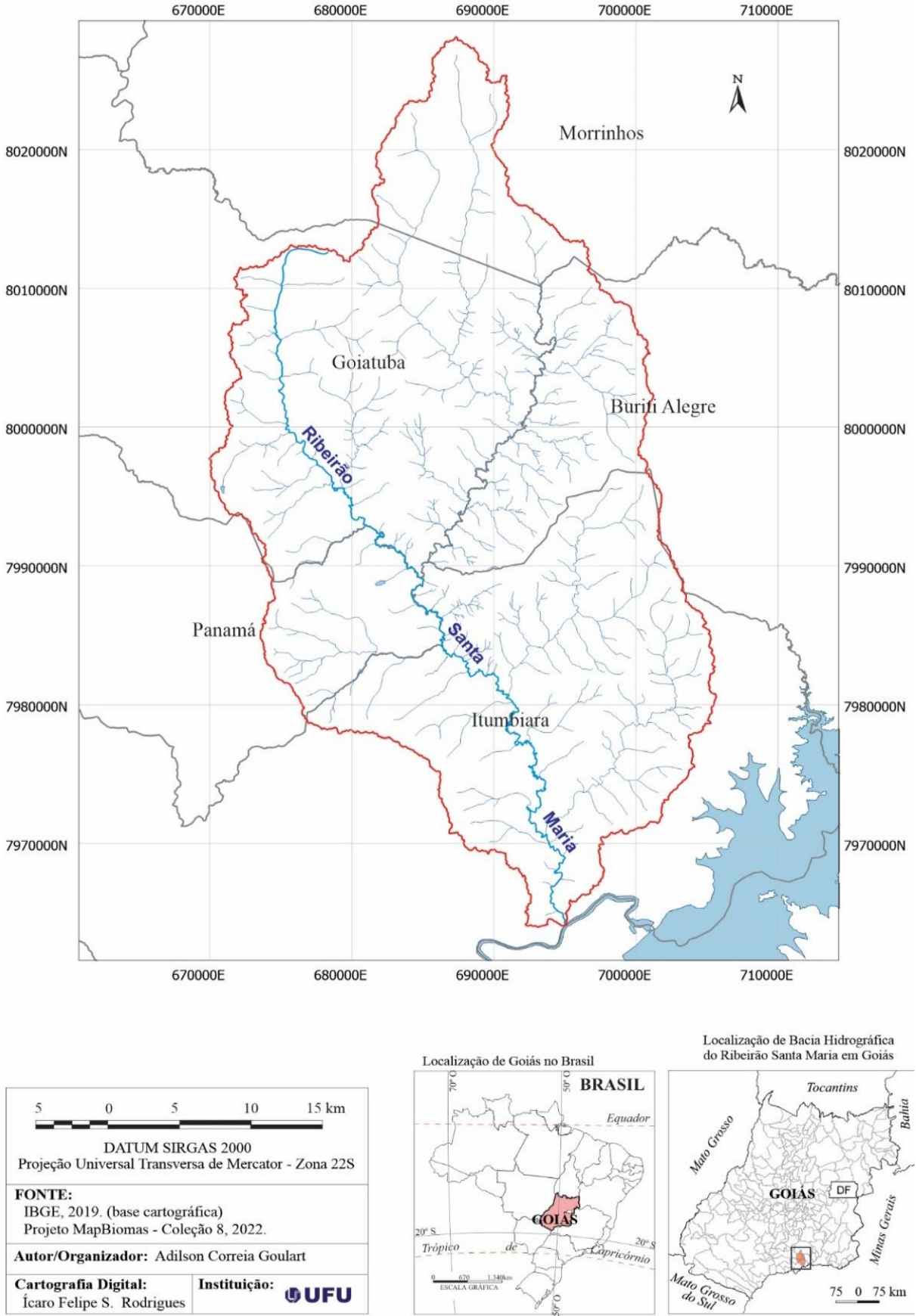
A hidrografia e a gestão dos recursos hídricos no Brasil são regulamentadas pela Agência Nacional de Águas e Saneamento Básico (ANA). Segundo a referida autarquia federal, a rede hidrográfica brasileira se divide em 12 regiões: Amazônica, Atlântico Leste, Atlântico Nordeste Ocidental, Atlântico Nordeste Oriental, Atlântico Sudeste, Atlântico Sul, Paraguai, Paraná, Parnaíba, São Francisco, Tocantins-Araguaia e Uruguai. Cada região é composta por bacias hidrográficas, grupos de bacias ou sub-bacias que são agrupadas pelas suas similaridades ambientais, tais como, aspectos naturais e socioeconômicos de cada região (ANA, 2015).

As bacias hidrográficas podem ser compreendidas como uma área composta por um conjunto de afluentes que convergem para uma única foz devido à diferença de declividade destas superfícies. Esta mesma definição pode ser atribuída ao conceito de sub-bacia hidrográfica. No entanto, a sub-bacia converge para a foz de um rio principal considerado hierarquicamente superior, além disso, existe interação entre os recursos naturais e similaridade ambiental e socioeconômico entre bacia e sub-bacia (ANA, 2015; Oliveira; Aquino, 2020; Vendruscolo *et al.*, 2021; Silva *et al.*, 2022; ANA, 2024).

A Bacia do Rio Paranaíba está localizada na região hidrográfica do Paraná, ocupando cerca de 25,4 % desta região. O Rio Paranaíba perpassa pelos Estados de Minas Gerais, Goiás, Mato Grosso do Sul e Distrito Federal. A bacia é dividida em Baixo, Médio e Alto Paranaíba e integra 197 municípios. Em seu percurso vários afluentes deságuam neste curso d'água (ANA, 2024; CBH-Paranaíba, 2024). No Estado de Goiás, ao circundar o município de Itumbiara-GO recebe as águas do Ribeirão Santa Maria (Google Maps, 2024).

A área de drenagem da sub-bacia do Ribeirão Santa Maria abrange 5 municípios da região sul goiana: Morrinhos, Goiatuba, Buriti Alegre, Panamá e Itumbiara. A sub-bacia do Ribeirão Santa Maria ocupa uma área de aproximadamente 130 mil hectares e possui duas nascentes principais localizadas nos municípios de Goiatuba e Buriti Alegre. Na Figura 1 é apresentada a posição geográfica da Sub-Bacia do Ribeirão Santa Maria, bem como o delineamento de seu curso d'água ao longo de toda a Bacia até o seu desague no Rio Paranaíba.

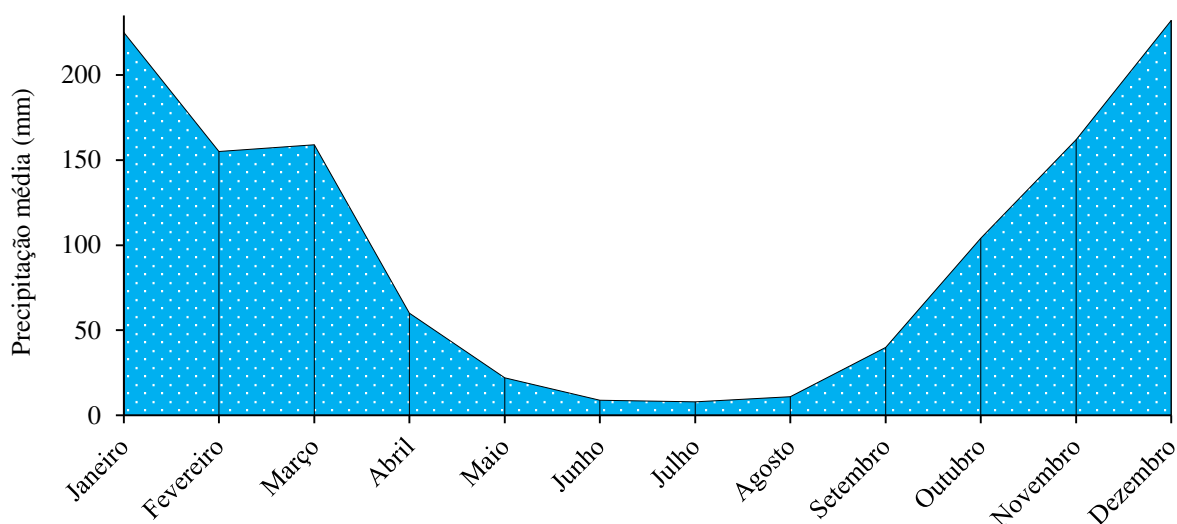
Figura 1 – Posição geográfica da sub-bacia do Ribeirão Santa Maria e delineamento do seu curso d’água.



3.1.2 Precipitação média anual das regiões que integram a sub-bacia

Na meteorologia, a precipitação pode ser compreendida como um fenômeno advindo do caimento de água, seja no estado líquido, granizo ou neve, da atmosfera. Para a climatologia é considerado dia com precipitação aquele cuja precipitação mínima líquida superou a marca de 1 milímetro (Campos; Chaves, 2020; Marrafon; Reboita, 2020). Na Figura 2 é apresentado o comportamento da precipitação média anual nos municípios de Buriti Alegre, Goiatuba, Itumbiara, Morrinhos e Panamá. Estes dados pluviométricos são médias climatológicas de uma série de dados coletados durante 20 anos (Climatempo, 2024; Inmet, 2024).

Figura 2 – Precipitação média anual na região da sub-bacia do Ribeirão Santa Maria/GO.



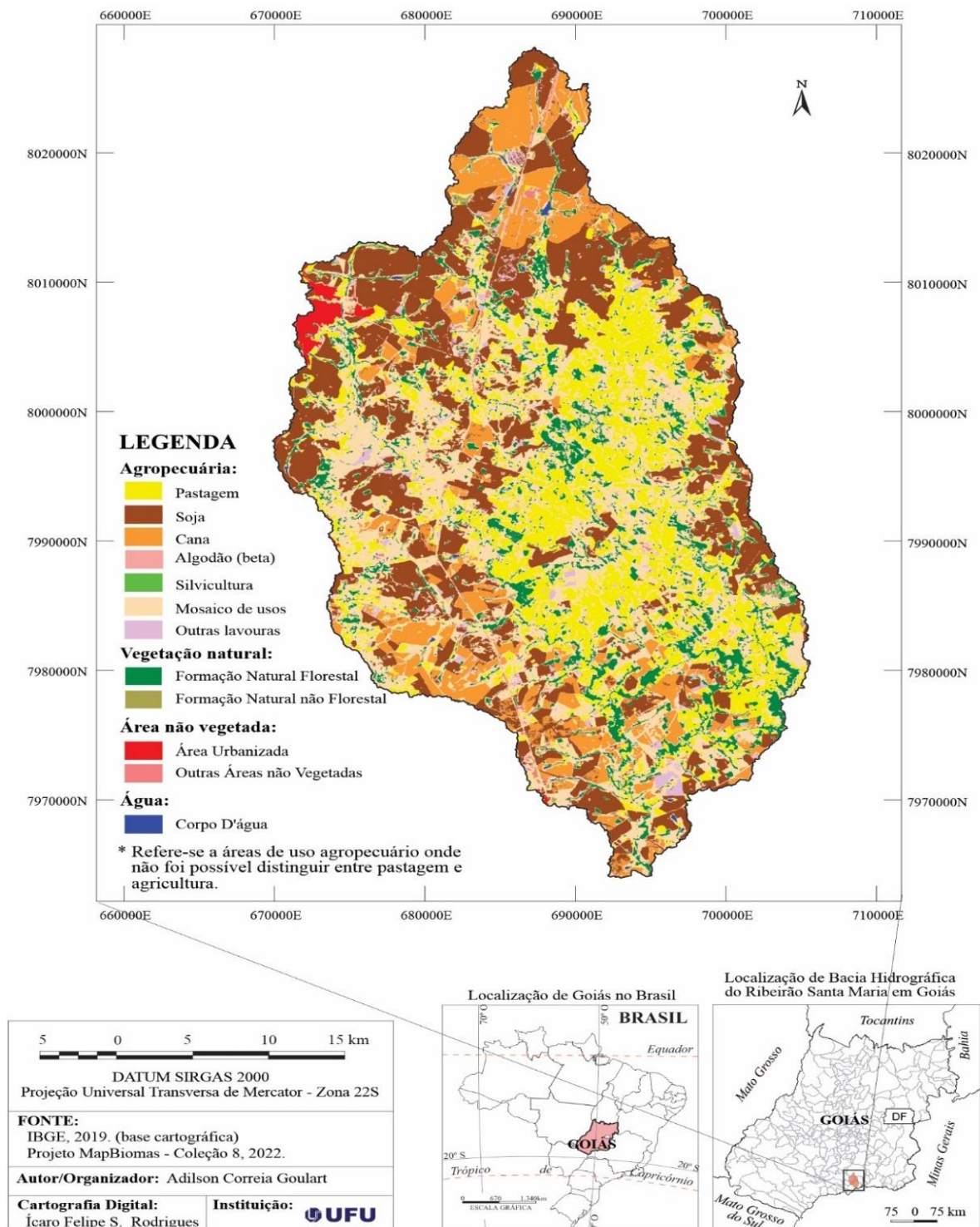
Fonte: Elaborada pelo autor com base nos dados do Climatempo (2024) e Inmet (2024)

Conforme ilustrado na Figura 2, na região da sub-bacia do Ribeirão Santa Maria, os meses de maior precipitação ocorrem entre outubro e abril, sendo que o pico de chuvas acontece em dezembro. Já o período de estiagem, caracterizado pela menor quantidade de chuvas, se estende de maio a setembro, com julho apresentando o menor índice pluviométrico (Climatempo, 2024; Inmet, 2024).

3.1.3 Uso e ocupação do solo da sub-bacia do Ribeirão Santa Maria/GO

Na Figura 3 são apresentadas as atividades predominantes de uso e ocupação do solo na sub-bacia do Ribeirão Santa Maria/GO.

Figura 3 – Uso e ocupação do solo na sub-bacia hidrográfica do Ribeirão Santa Maria.



Como pode ser observado na Figura 3, o uso e a ocupação do solo na sub-bacia do Ribeirão Santa Maria são predominantemente voltados para a agricultura e pecuária. Na Tabela 3 estão elencadas as porcentagens de uso e ocupação de cada atividade na sub-bacia do Ribeirão Santa Maria/GO.

Tabela 3 – Quantitativo das classes de uso, ocupação e cobertura da terra da Bacia Hidrográfica do Ribeirão Santa Maria registrado no ano de 2022.

Classes de uso, ocupação e cobertura da terra	Área total (ha)	Área total (%)
Vegetação Natural:		
Formação Florestal	11.404,87	8,71
Formação natural não florestal	1.209,51	0,92
Agropecuária:		
Pastagem	26.808,48	20,48
Cana-de-açúcar	14.720,40	11,25
Soja	33.206,13	25,37
Mosaico de pastagem e agricultura	37.846,08	28,91
Outras Lavouras Temporárias	3.077,82	2,35
Silvicultura	401,22	0,31
Algodão (beta)	1,62	0,00
Área não vegetada:		
Área urbanizada	1.051,29	0,80
Outras Áreas não vegetadas	895,86	0,68
Água: Corpo D'água	276,48	0,21
Total:	130.899,76	100

Fonte: Projeto MapBiomass – Coleção 8.0 da Série Anual de Mapas de Uso e Cobertura da Terra do Brasil, acessado em 28/10/2023.

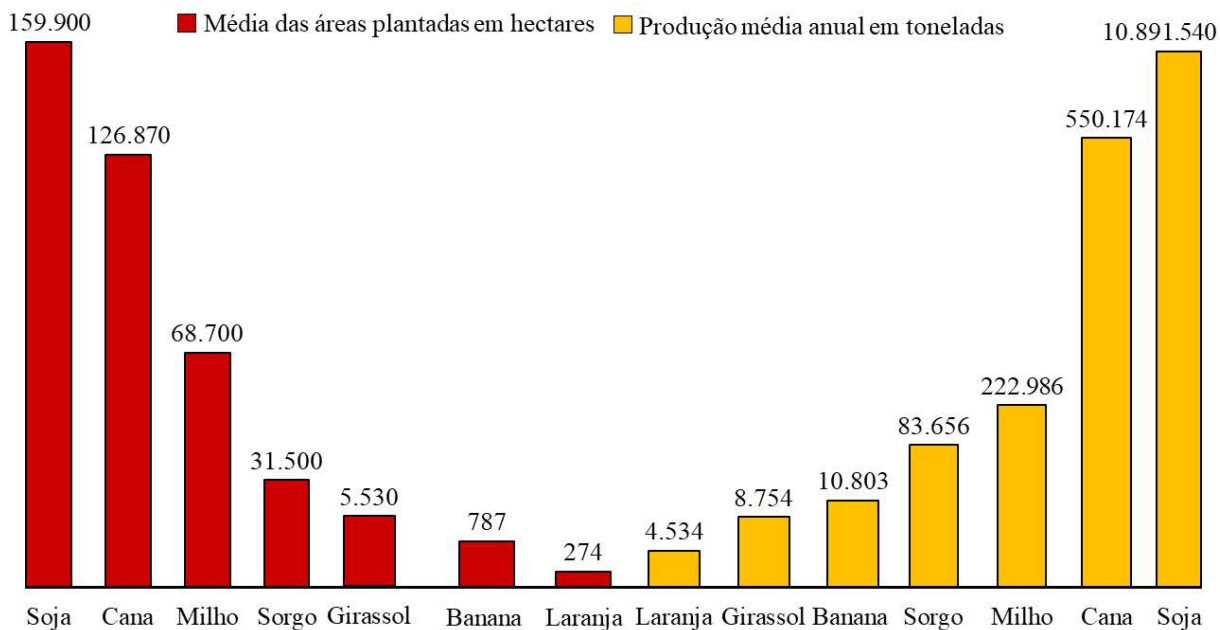
Conforme mostrado na Tabela 3, aproximadamente 20 % da área da sub-bacia é destinada a pastagens. As monoculturas predominantes são a soja e a cana-de-açúcar, que ocupam cerca de 25 % e 11 % da área, respectivamente. A urbanização na sub-bacia é relativamente baixa, representando menos de 1 % do território. Já a formação florestal obre apenas 8,7 % da área, evidenciando um elevado índice de desmatamento.

3.1.4 Aptidão agrícola das regiões que integram a sub-bacia

A Figura 4 apresenta a área plantada em hectares e a produção anual em toneladas das principais monoculturas cultivadas de forma temporária (soja, cana-de-açúcar, milho, sorgo e girassol) e permanente (banana e laranja) na sub-bacia do Ribeirão Santa Maria/GO. Os dados apresentados correspondem a média dos últimos 3 relatórios (2020, 2021, 2022) do Instituto

Brasileiro de Geografia e Estatística – IBGE, referente aos 5 municípios que integram a sub-bacia: Buriti Alegre, Goiatuba, Itumbiara, Morrinhos e Panamá (IBGE, 2024).

Figura 4 – Médias das áreas plantadas e produção agrícola anual média dos principais cultivos nos municípios de Buriti Alegre, Goiatuba, Itumbiara, Morrinhos e Panamá.



Fonte: Elaborada pelo autor (2024) com base nos dados divulgado pelo IBGE (2020, 2021, 2022).

Conforme ilustrado na Figura 4, as áreas ao redor da sub-bacia do Ribeirão Santa Maria/GO são predominantemente ocupadas pelo cultivo de soja e cana-de-açúcar, que juntas ultrapassam 100 mil hectares. A produção de soja se destaca, superando 10 milhões de toneladas, enquanto que a cana-de-açúcar atinge uma produção superior a 500 mil toneladas. Embora em menor escala, o cultivo de milho, sorgo e girassol também é significativo na sub-bacia, com mais de 100 mil hectares plantados e uma produção superior a 300 mil toneladas. No que se refere às culturas permanentes, a banana e a laranja são as mais cultivadas na região, ocupando pouco mais de 1.000 hectares e gerando uma produção superior a 15 mil toneladas (IBGE, 2024).

3.1.5 Agrotóxicos aplicados na sub-bacia do Ribeirão Santa Maria

A partir de entrevistas realizadas com ribeirinhos, produtores rurais e engenheiros agrônomos que atuam na agropecuária às margens do Ribeirão Santa Maria, foram identificados os nomes comerciais ou populares dos principais agrotóxicos utilizados na região da sub-bacia.

A Tabela 4 apresenta esses produtos, indicando seus ingredientes ativos, finalidade de uso, culturas autorizadas e os principais alvos de controle desses agrotóxicos aplicados na sub-bacia do Ribeirão Santa Maria/GO.

Tabela 4 – Produtos comerciais, finalidade de uso, culturas autorizadas e principais alvos de controle dos agrotóxicos carbendazim, tiodicarbe, diuron, fipronil e clorpirifós.

Agrotóxicos	Produto comercial	Finalidade	Culturas autorizadas	Alvos de controle
Carbendazim	Carbomax 500 SC; Rodazim 500 SC; Tebuzim 250 SC; Bendazol	Fungicida	Algodão; arroz; cana-de-açúcar; cevada; citros; feijão; maçã; milho; soja e trigo	Ramularia (<i>Ramularia areola</i>); Antracnose (<i>Colletotrichum lindemuthianum</i>); Mancha-angular (<i>Phaeoisariopsis griseola</i>); Crestamento-foliar (<i>Cercospora kikuchii</i>); Mancha-parda (<i>Septoria glycines</i>)
Tiodicarbe	Futur 300; Larvin 800 WG	Inseticida	Amendoim; arroz; aveia; café; cana-de-açúcar; centeio; cevada; feijão; girassol; milheto; soja, sorgo; trigo; triticales	Lagarta-do-cartucho (<i>Spodoptera frugiperda</i>); Helicoverpa (<i>Helicoverpa armigera</i>); Lagarta-das folhas (<i>Spodoptera eridania</i>); Lagarta-da-soja (<i>Anticarsia gemmatilis</i>); Nematóide-das-galhas (<i>Meloidogyne Javanica</i>)
Diuron	Velpar K; Abone; Tropicio	Herbicida	Abacaxi, alfafa, algodão, banana, cacau, café, cana-de-açúcar, citros, eucalipto, milho, seringueira, soja e uva	Mentraso (<i>Ageratum conyzoides</i>); Caruru-rasteiro (<i>Amaranthus deflexus</i>); Capim-marmelada (<i>Brachiaria plantaginea</i>); Capim-carrapicho (<i>Cenchrus echinatus</i>); Tiririca (<i>Cyperus sesquiflorus</i>)
Fipronil	Amulet TOP; Termifin; Topline Pour-On; Survey 800 WG	Inseticida, formicida e cupinicida,	Acácia; cana-de-açúcar; algodão; amendoim; arroz; batata; eucalipto; feijão; girassol; milho; soja; trigo; pastagem;	Tripes (<i>Frankliniella schultzei</i>); Cupim-de-montículo (<i>Syntermes molestus</i>); Bicheira-da-raiz-do-arroz (<i>Oryzophagus oryzae</i>); Tamanduá-da-soja (<i>Sternechus subsignatus</i>); Lagarta-elasma (<i>Elasmopalpus lignosellus</i>)
Clorpirifós	Capataz; Fersol 480 EC; Lorsban 480 BR; Ciclone 48 EC	Inseticida	Algodão, amendoim, aveia, banana, batata, café, cevada, citrus; feijão, maçã, milheto, milho, pastagem, soja, sorgo; tomate, trigo	Curuquerê (<i>Alabama argillacea</i>); Pulgão do algodoeiro (<i>Aphis gossypii</i>); Lagarta-rosca (<i>Agrotis ipsilon</i>); Broca do café (<i>Hypothenemus hampei</i>); Bicho-mineiro (<i>Leucoptera coffeella</i>)

Fonte: Elaborada pelo autor com dados obtidos em Brasil (2024).

3.2 Classificação e propriedades físico-químicas dos agrotóxicos

3.2.1 Toxicidade, periculosidade ambiental e grupo químico

Na Tabela 5 são apresentadas as informações quanto a classificação química, toxicológica e de periculosidade ambiental dos agrotóxicos carbendazim, tiodicarbe, diuron, fipronil e clorpirifós. A classificação toxicológica de uma substância é determinada pelo *Globally Harmonized System of Classification and Labeling of Chemicals* (GHS). Este Sistema foi desenvolvido dentro do escopo das Nações Unidas para harmonizar a classificação, rotulagem e comunicação sobre os perigos dos produtos químicos. Os produtos químicos podem ser alocados em uma das cinco categorias de toxicidade com base em sua toxicidade aguda pela via oral, dérmica ou inalatória, de acordo com os critérios numéricos expressos como valores (aproximados) de dosagem letal DL_{50} (oral, dérmica) ou concentração letal CL_{50} (inalação) (UNECE, 2024). No Brasil, a classificação toxicológica é de responsabilidade do Ministério da Saúde por meio da Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA). Os agrotóxicos que apresentem dose letal, via exposição oral, $< 5 \text{ mg kg}^{-1}$ são considerados extremamente tóxicos; entre $5\text{-}50 \text{ mg kg}^{-1}$ são altamente tóxicos; entre $50\text{-}300 \text{ mg kg}^{-1}$ moderadamente tóxicos, entre $300\text{-}2000 \text{ mg kg}^{-1}$ pouco tóxicos, e; compostos que apresentem dose letal $>2000\text{-}5000 \text{ mg kg}^{-1}$ são atóxicos (UNECE, 2024; Brasil, 2019). Os agrotóxicos tiodicarbe e fipronil são classificados como medianamente tóxicos, o clorpirifós e o diuron são ingredientes ativos pouco tóxicos e o carbendazim é classificado como composto altamente tóxico (Brasil, 2024).

A classificação quanto a periculosidade que o agrotóxico oferece ao meio ambiente fica a cargo do Ministério do Meio Ambiente (MMA). Segundo o órgão federal, todos os agrotóxicos em estudo são considerados como substâncias perigosas ao meio ambiente. Vale ressaltar que tiodicarbe, diuron, fipronil e clorpirifós são classificados com agrotóxicos muito perigosos ao meio ambiente (Brasil, 2024). Em relação aos grupos químicos, os agrotóxicos pertencem a grupos químicos distintos. Esta característica proporciona diferentes interações dos agrotóxicos com os compartimentos ambientais, reforçando a necessidade de estudos individuais para cada molécula. Na Tabela 5 estão apresentadas as classificações química, toxicológicas e de periculosidade ambiental para cada agrotóxico.

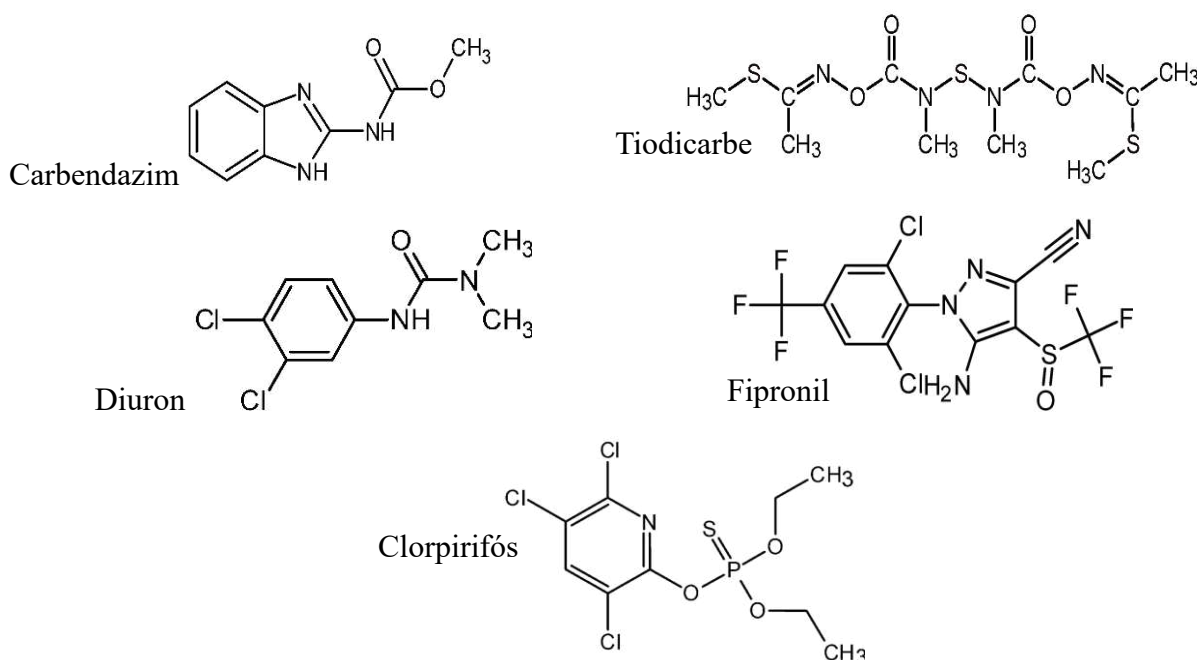
Tabela 5 – Classificação toxicológica, periculosidade ambiental e grupo químico dos agrotóxicos carbendazim, tiodicarbe, diuron, fipronil e clorpirifós.

Agrotóxico	Grupo Químico e nomenclatura	Classe toxicológica	Periculosidade ambiental
Carbendazim	Benzimidazois; Metil N-(1H-benzimidazol-2-il) carbamato	Classe II – Altamente tóxico	Classe III – Perigoso ao meio ambiente
Tiodicarbe	Metilcarbamatos; Metil (1E)-N-[metil-[metil-[(E)-1-metilsulfaniletideneamino]oxi carbonilamino]sulfanilcarbamoil]oxietanimidotioato	Classe III – Medianamente tóxico	Classe II – Muito perigoso ao meio ambiente
Diuron	Ureias; 3-(3,4-diclorofenil)-1,1-dimetiluréia	Classe IV – Pouco tóxico	Classe II – Muito perigoso ao meio ambiente
Fipronil	Pirazóis; 5-amino-1-[2,6-dicloro-4-(trifluorometil)fenil]-4-(trifluorometilsulfinil)pirazol-3-carbonitrila	Classe III – Medianamente tóxico	Classe II – Muito perigoso ao meio ambiente
Clorpirifós	Organofosforados O-dietil O-3,5,6-tricloropiridin-2-ol fosforotioato	Classe IV – Pouco tóxico	Classe II – Muito perigoso ao meio ambiente

Fonte: Elaborada pelo autor com dados obtidos em PPDB (2023); PUBCHEM (2023); Brasil (2024).

Como visto na Tabela 5, os agrotóxicos avaliados neste estudo pertencem a diversificadas classes químicas, apresentando propriedades químicas que resultarão em diferentes interações com os compartimentos ambientais. Por outro lado, todos os agrotóxicos em estudo são perigosos para o meio ambiente, sendo quatro classificados como muito perigosos e frequentemente aplicados nas culturas cultivadas na sub-bacia do Ribeirão Santa Maria. A Figura 5 apresenta as estruturas químicas para os cinco agrotóxicos em estudo.

Figura 5 – Estruturas químicas das moléculas dos agrotóxicos em estudo.



Fonte: Elaborada pelo autor em *ChemSketch* com dados obtidos em PUBCHEM (2023)

3.2.2 Propriedades físico-químicas dos agrotóxicos em estudo

Os valores das propriedades físico-químicas dos agrotóxicos carbendazim, tiodicarbe, diuron, fipronil e clorpirifós que influenciam sua interação com os compartimentos ambientais são apresentados na Tabela 6.

Tabela 6 – Propriedades físico-químicas dos agrotóxicos carbendazim, tiodicarbe, diuron, fipronil e clorpirifós.

Agrotóxicos	Propriedades Físico-químicas e seus valores					
	SH ₂ O (mg L ⁻¹)	Log K _{ow}	K _{oc} (mg kg ⁻¹)	K _H (Pa m ³ mol ⁻¹)	DT _{50S} (dia)	DT _{50A} (dia)
Carbendazim	8,0	1,5	1362	3,60×10 ⁻⁰³	22	350
Tiodicarbe	22,2	1,6	351	4,31×10 ⁻⁰²	18	30
Diuron	35,6	2,8	968	2,00×10 ⁻⁰⁶	229	43
Fipronil	3,7	3,7	825	2,30×10 ⁻⁰⁴	65	0,3
Clorpirifós	1,0	4,7	1554	4,78×10 ⁻⁰¹	27	53

Fonte: Elaborada pelo autor com dados obtidos em PPDB (2024) e PUBCHEM (2023).

3.2.3 Considerações sobre a solubilidade em água dos agrotóxicos

Ao comparar os valores de solubilidade dos agrotóxicos com os parâmetros de referência encontrados na literatura é visto que os agrotóxicos carbendazim, fipronil e clorpirifós apresentam solubilidade $< 10 \text{ mg L}^{-1}$, o que os classificam como agrotóxicos com baixa solubilidade em água. Por outro lado, os agrotóxicos tiodicarbe e diuron possuem solubilidade entre 10 e 1000 mg L^{-1} , sendo classificados como agrotóxicos de moderada solubilidade em água (NPIC, 2023).

Segundo o *National Pesticide Information Center* NPIC (2023), agrotóxicos com alta solubilidade em água apresentam maior movimentação ambiental e podem alcançar maiores distâncias por se moverem ligados às moléculas de água. Essa alta afinidade com a água também facilita a lixiviação dos agrotóxicos por entre os poros do solo (Taylor *et al.*, 2019; NPIC, 2023). Por outro lado, os agrotóxicos com baixa ou moderada solubilidade em água, como os do presente estudo, apresentam maior lipofilicidade, ou seja, maior afinidade com compostos apolares como, por exemplo, gorduras, a matéria orgânica do solo e materiais particulados. Desta forma, esses agrotóxicos possuem maior possibilidade de bioconcentração, maior probabilidade de se ligarem aos componentes do solo e pré-disposição para volatilização (Pérez-Lucas *et al.*, 2019; Tongo *et al.*, 2022; Rassol *et al.*, 2022; Suryapratap; Sanjana *et al.*, 2023).

3.2.4 Considerações sobre os valores de Log K_{ow} (LogP) dos agrotóxicos

Os valores do coeficiente de partição octanol-água (K_{ow}) demonstram que todos os agrotóxicos selecionados para este estudo apresentam maior afinidade com a matéria orgânica. O carbendazim e o tiodicarbe apresentam coeficientes (LogP) entre 1 e 2, sendo classificados como compostos pouco hidrofóbicos. O diuron, com valor de LogP entre 2-3, é considerado uma substância moderadamente hidrofóbica. Já o fipronil e o clorpirifós apresentam valores de LogP superiores a 3, caracterizando-os como hidrofóbicos ou altamente lipofílicos (Vidal, 2002; Christoffoleti *et al.*, 2009).

No ambiente aquático, os agrotóxicos lipofílicos poderão migrar para dentro dos organismos vivos devido às suas permeabilidades nas camadas lipídicas (Tongo *et al.*, 2022; Américo *et al.*, 2015). Assim, uma das maiores preocupações com agrotóxicos que possuem essa característica é a capacidade dessas substâncias de se bioacumularem em organismos vivos. Uma vez concentradas, podem levar à biomagnificação, processo no qual a contaminação

se intensifica de forma progressiva ao longo da cadeia alimentar, culminando nos seres humanos, que estão no topo dessa cadeia (Gupta; Gupta, 2020; Tongo *et al.*, 2022). O ser humano ao ser exposto a esta contaminação crônica poderá desencadear diversas desregulações em seu organismo, resultando em várias doenças (Kalyabina *et al.*, 2021; Suryapratap; Sanjana *et al.*, 2023).

Alguns estudos avaliaram, em laboratório, a bioconcentração dos agrotóxicos diuron, fipronil e clorpirifós. Jonson *et al.* (2019) avaliaram a bioconcentração dos agrotóxicos diuron, hexazinona e tebutiron, comercializados em forma de mistura, em peixes da espécie *Oreochromis niloticus* (tilápia-do-nilo). Neste estudo, 15 peixes foram mantidos por 14 dias em um tanque com 115 litros de água, onde a concentração da mistura de agrotóxicos foi equivalente a $3,2 \text{ kg ha}^{-1}$. Os testes de bioconcentração foram realizados em músculos e tecidos dos peixes. O diuron foi o agrotóxico que obteve o maior índice de bioconcentração, em média $4,7 \text{ mg kg}^{-1}$. Viana *et al.* (2022) testaram a bioconcentração de fipronil em peixes da espécie *Danio rerio* (peixe-zebra). Para o experimento, 10 peixes foram expostos a uma concentração correspondente a 500 g ha^{-1} por 96 horas. Foi verificada uma concentração de $69,31 \text{ } \mu\text{g kg}^{-1}$ em todos os peixes expostos ao agrotóxico. Jiang *et al.* (2022) avaliaram a bioconcentração do clorpirifós em peixes *Danio rerio*. No estudo, 40 peixes-zebra foram deixados em um tanque de 20 L de água, com concentração de $0,028 \text{ mg L}^{-1}$ de clorpirifós por 30 dias. Os testes de bioconcentração demonstraram que o clorpirifós foi detectado em várias partes dos peixes, como intestino, cérebro, músculos e ovários.

Não foram encontrados estudos significativos que avaliem a bioconcentração dos agrotóxicos carbendazim e tiodicarbe. As pesquisas supracitadas ressaltam a importância de realizar estudos para monitorar os agrotóxicos carbendazim, tiodicarbe, diuron, fipronil e clorpirifós em águas de uso ou consumo humano.

3.2.5 Volatilidade dos agrotóxicos – Constante de Henry (K_H)

Segundo a classificação apresentada por Lavorenti; Prata e Regitano (2003) e Embrapa (2007), o diuron apresenta baixa volatilidade $10^{-7} < K_H < 10^{-5} \text{ Pa m}_3 \text{ mol}^{-1}$, o carbendazim e o fipronil apresentam volatilidades moderadas $10^{-5} \leq H < 10^{-3} \text{ Pa m}_3 \text{ mol}^{-1}$ e o clorpirifós apresenta alta volatilidade $K_H > 10^{-3} \text{ Pa m}_3 \text{ mol}^{-1}$. A constante de Henry (K_H) é o resultado da razão entre a pressão de vapor e a solubilidade de uma espécie química. Entretanto, é importante destacar que a volatilização é um processo dinâmico e não depende apenas das propriedades físico-químicas da espécie. No caso dos agrotóxicos, por exemplo, outros fatores como as condições

climáticas e a forma de aplicação do produto devem ser levadas em consideração (Davie-Martin *et al.*, 2015; Taylor *et al.*, 2019; Hong *et al.*, 2021).

Em relação ao monitoramento dos agrotóxicos na atmosfera foram avaliados alguns trabalhos da literatura. Meire *et al.* (2012), entre os anos de 2007 e 2008, verificaram a presença de agrotóxicos na atmosfera em amostras de material particulado coletadas no Parque Nacional da Serra dos Órgãos (PNSO) no Rio de Janeiro e no Parque Nacional de São Joaquim (PNSJ) em Santa Catarina. O estudo foi realizado pela análise de agrotóxicos em um gradiente de altitude, ou seja, as coletas das amostras potencialmente contaminadas foram realizadas em várias altitudes nestes parques. Os resultados revelaram que os agrotóxicos com maior número de detecções foram o endossulfam e o clorpirifós. Os dois agrotóxicos foram detectados em altitudes de até 2.200 metros, com concentrações entre 50 pg m⁻³ a 5.600 pg m⁻³ (PNSO) e 43 pg m⁻³ a 1.400 pg m⁻³ (PNSJ) para o endossulfam e 4 pg m⁻³ a 35 pg m⁻³ (PNSO) e 15 pg m⁻³ a 130 pg m⁻³ (PNSJ) para o clorpirifós. O clorpirifós foi o único agrotóxico detectado em todas as amostras atmosféricas analisadas.

Guida *et al.* (2018) avaliaram a contaminação do ar em serras do Rio de Janeiro, como o Parque Nacional de Itatiaia (PNI) e o Parque Nacional da Serra dos Órgãos (PNSO). As amostras foram coletadas no período de 2013 a 2015 a uma altitude aproximada de 2.200 e 2.400 metros acima do nível do mar. Os principais agrotóxicos encontrados no ar, em ambos os parques, foram o endossulfam (1275 pg m⁻³ no PNI e 3202 pg m⁻³ no PNSO); a cipermetrina (148 pg m⁻³ no PNI e 881 pg m⁻³ no PNSO); e o clorpirifós (67 pg m⁻³ no PNI e 270 pg m⁻³ no PNSO).

Outros estudos de monitoramento de agrotóxicos na atmosfera, realizados em montanhas da América do Norte e América Central, também evidenciaram a contaminação atmosférica por clorpirifós. Daly *et al.* (2007) relataram concentrações de clorpirifós entre 0,4 pg m⁻³ a 4,6 pg m⁻³ em amostras atmosféricas coletadas em montanhas canadenses. Gouin *et al.* (2008) ao monitorarem o ar de montanhas da Costa Rica verificaram a presença de clorpirifós em concentrações de 140 pg m⁻³ a 1300 pg m⁻³. Não foram verificados estudos ou relatos de detecção dos agrotóxicos carbendazim, tiodicarbe, diuron e fipronil em amostras atmosféricas.

Apesar do diagnóstico de contaminação atmosférica por clorpirifós apresentado nos estudos supracitados, as concentrações detectadas estão dentro dos limites aceitáveis pela US-EPA. Segundo a agência, os valores aceitáveis de clorpirifós no ar variam entre 2,1-51 ng m⁻³ (USEPA, 2016). No Brasil, os padrões de qualidade do ar utilizam como normativa a resolução 491/2018, deliberada pelo Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA). Entretanto, o instrumento normativo não estabelece valores de referência para a contaminação do ar por resíduos de agrotóxicos (CONAMA, 2018).

3.2.6 Considerações sobre os valores de K_{oc} dos agrotóxicos

Os valores do coeficiente de adsorção à matéria orgânica (K_{oc}) indicam que o carbendazim, diuron, fipronil e clorpirifós apresentam forte adsorção à matéria orgânica, com valores de K_{oc} entre 600 e 4.999. Já o tiodicarbe apresenta uma adsorção moderada, com K_{oc} entre 100 e 599 (Spadotto, 2004; Carbo *et al.*, 2007; Oliveira; Brighenti, 2011).

Na aplicação dos agrotóxicos, a maior parcela dos compostos tem como destino final o solo. Além disso, muitos tratamentos de cultura e aplicações de agrotóxicos ocorrem diretamente no solo, o que o torna um compartimento de armazenamento das moléculas de agrotóxicos (Tudi *et al.*, 2021; Freitas *et al.*, 2022; Parente *et al.*, 2022). O principal mecanismo que controla a disponibilidade e mobilidade das moléculas de agrotóxicos é o processo de adsorção e dessorção dessas substâncias nos componentes do solo. Alguns dos fatores que influenciam o mecanismo de sorção e dessorção é a quantidade de matéria orgânica, teor de argila, pH do solo e as propriedades físico-químicas do agrotóxicos (Agbaogun; Fischer, 2020; Boskovic *et al.*, 2020; Da Silva *et al.*, 2022; Rassol *et al.*, 2022).

De maneira geral, agrotóxicos que possuem de moderada a forte afinidade com a matéria orgânica do solo, como o carbendazim, tiodicarbe, diuron, fipronil e clorpirifós, apresentam menores probabilidades de se lixiviam e/ou escoarem superficialmente, uma vez que serão adsorvidos pelos componentes do solo, onde ficarão retidos (Christoffoleti *et al.*, 2009; Oliveira; Brighenti, 2011; Da Silva *et al.*, 2022; Rassol *et al.*, 2022). Porém, dependendo das características e condições do solo, os agrotóxicos poderão se dessorver, resultando na dispersão dos agrotóxicos no ambiente.

Ainda, dependendo do volume de precipitação ou de irrigação da cultura, as moléculas destes agrotóxicos poderão ser arrastadas superficialmente para os corpos d'água ligadas aos componentes do solo (Agbaogun; Fischer, 2020; Boskovic *et al.*, 2020; Da Silva *et al.*, 2022; Rassol *et al.*, 2022). Sendo assim, observando os valores de K_{oc} dos agrotóxicos em estudo, o monitoramento de resíduos de carbendazim, tiodicarbe, diuron, fipronil e clorpirifós deve ser priorizado no solo e em águas superficiais (Ribeiro *et al.*, 2013; CETESB, 2021; Tan *et al.*, 2021; Rico *et al.*, 2022).

3.3 Avaliação do potencial de contaminação dos recursos hídricos da sub-bacia do Ribeirão Santa Maria/GO pelos agrotóxicos em estudo

3.3.1 Potencial de contaminação de águas subterrâneas

Na Tabela 7 são apresentados os resultados da análise do potencial de lixiviação dos agrotóxicos carbendazim, tiodicarbe, diuron, fipronil e clorpirifós.

Tabela 7 – Potencial de lixiviação e contaminação das águas subterrâneas pelo carbendazim, tiodicarbe, diuron, fipronil e clorpirifós, segundo os valores de referência proposto pela US-EPA e índice de GUS.

Agrotóxicos	Índice de GUS		Método US-EPA
	Valores de GUS	Classificação	Classificação
Carbendazim	2,21	Moderado	Moderado
Tiodicarbe	1,73	Não lixiviável	Baixo Potencial
Diuron	2,65	Moderado	Moderado
Fipronil	2,06	Moderado	Baixo Potencial
Clorpirifós	0,58	Não lixiviável	Baixo Potencial

Elaborada pelo autor (2024).

Confrontando as características físico-químicas dos agrotóxicos tiodicarbe, fipronil e clorpirifós, apresentados na Tabela 6, com os critérios propostos pela US-EPA foi verificado que estes compostos atenderam a menos que 3 dos critérios estabelecidos, portanto, apresentam baixo potencial de lixiviação e de alcance de águas subterrâneas. O carbendazim e o diuron atenderam a exatos 3 dos critérios estabelecidos, sendo assim, apresentam potencial de lixiviação moderado.

Aplicando as propriedades físico-químicas dos agrotóxicos ao modelo proposto por GUS, foi verificado que os agrotóxicos tiodicarbe e clorpirifós apresentaram índices inferiores a 1,8, sendo classificado como não lixiviáveis. Os agrotóxicos carbendazim, diuron e fipronil apresentaram índices entre $1,8 < \text{GUS} < 2,8$, o que os classificam como substâncias com potencial de lixiviação moderado. Como pode ser visto na Tabela 7, nenhum dos ingredientes ativos apresentaram índice de GUS superior a 2,8, o que demonstra a baixa probabilidade de lixiviação e de contaminação das águas subterrâneas pelos compostos.

3.3.2 Potencial de contaminação de águas superficiais

Na Tabela 8 são apresentados os resultados da análise do potencial de escoamento superficial e contaminação de águas superficiais pelos agrotóxicos carbendazim, tiodicarbe, diuron, fipronil e clorpirifós.

Tabela 8 – Potencial de escoamento superficial e contaminação das águas superficiais do carbendazim, tiodicarbe, diuron, fipronil, clorpirifós segundo o modelo proposto por Goss.

Agrotóxicos	Método Goos	
	Potencial de escoamento do agrotóxico adsorvido em sedimento	Potencial de escoamento do agrotóxico dissolvido em água
Carbendazim	Moderado	Moderado
Tiodicarbe	Baixo	Alto
Diuron	Moderado	Alto
Fipronil	Moderado	Alto
Clorpirifós	Moderado	Moderado

Elaborada pelo autor (2024).

Aplicando as propriedades dos agrotóxicos carbendazim, tiodicarbe, diuron, fipronil e clorpirifós no modelo proposto por Goss (1992) foi possível avaliar que todos os agrotóxicos utilizados na sub-bacia do Ribeirão Santa Maria apresentaram baixo ou médio potencial de transporte adsorvidos ao sedimento, conforme observado na Tabela 8. Carbendazim, diuron, fipronil e clorpirifós não atendem a nenhuma das regras propostas pelo método Goss, desta forma, estes compostos são classificados como potencial moderado de transporte adsorvido ao sedimento. O tiodicarbe apresentou baixo potencial de escoamento superficial adsorvido ao sedimento. Em contrapartida, a avaliação do potencial de transporte dos agrotóxicos quando dissolvidos em água, demonstrou que o tiodicarbe, diuron e fipronil apresentam alto potencial de transporte dissolvidos na água. Enquanto, os agrotóxicos carbendazim e clorpirifós não se enquadram a nenhuma das regras estabelecidas, o que os classificam como compostos de potencial de transporte moderado quando dissolvido em água.

4 CONCLUSÕES

As informações apresentadas demonstram que a movimentação dos agrotóxicos no ambiente ocorre de diferentes formas e por diferentes processos que são definidos, em sua maioria, pelas propriedades físico-químicas dos agrotóxicos. As características físico-químicas dos agrotóxicos de forma individual ou aplicadas aos modelos matemáticos são ferramentas úteis e podem auxiliar no entendimento quanto à dinâmica dessas espécies no ambiente, contribuindo para tomadas de decisões como, por exemplo, na aplicação e monitoramento quanto à contaminação ambiental.

As propriedades físico-químicas dos agrotóxicos carbendazim, tiodicarbe, diuron, fipronil e clorpirifós demonstram que os compostos apresentam baixa solubilidade em água, são lipofílicos e possuem forte afinidade com os componentes do solo. A avaliação do potencial de contaminação das águas subterrâneas, aplicando o método de *Screening* e índice de GUS, apontaram que os ingredientes ativos utilizados na sub-bacia do Ribeirão Santa Maria/GO apresentam moderado ou baixo potencial de contaminação de águas subterrâneas. Por outro lado, a avaliação do potencial de contaminação das águas superficiais, aplicando o método de GOSS, indicou que os agrotóxicos tiodicarbe, diuron e fipronil possuem alto potencial de contaminação das águas superficiais, enquanto carbendazim e clorpirifós apresentaram potencial moderado de contaminação das águas de superfície.

A análise teórica realizada, juntamente com os estudos citados ao longo do capítulo, destaca a importância do monitoramento ambiental dos agrotóxicos carbendazim, tiodicarbe, diuron, fipronil e clorpirifós, especialmente em amostras de águas superficiais e solo. O estudo realizado foi fundamental para ampliar o conhecimento sobre a região da sub-bacia do Ribeirão Santa Maria/GO e sobre os agrotóxicos utilizados nessa área. Além disso, as informações referentes às propriedades físico-químicas foram de grande importância na otimização dos métodos analíticos desenvolvidos especificamente para a determinação dos agrotóxicos selecionados neste estudo. Ademais, as informações reunidas neste capítulo serviram como diretrizes para a definição das amostras a serem monitoradas na sub-bacia hidrográfica do Ribeirão Santa Maria/GO.

REFERÊNCIAS

- Agbaogun, B.K., Fischer, K. Adsorption of phenylurea herbicides by tropical soils. **Environ. Monitoring Assessment**, v. 192, p. 212, 2020. <https://doi.org/10.1007/s10661-020-8160-2>
- AGÊNCIA NACIONAL DE ÁGUAS (ANA). **Conjuntura dos recursos hídricos no Brasil: regiões hidrográficas brasileiras** – Edição Especial. Brasília: ANA, 2015. 163 p. <https://arquivos.ana.gov.br/institucional/sge/CEDOC/Catalogo/2015/ConjunturaDosRecursosHidricosNoBrasil2015.pdf>
- AGÊNCIA NACIONAL DAS ÁGUAS - ANA. Institucional. **Comitês de Bacia Hidrográfica**. Disponível em <https://www.gov.br/ana/pt-br>. Acesso em Fev. 2024.
- Andrade, A.S., Queiroz, V.T., Lima, D.T., Drumond, L.C.D., Queiroz, M.E.L.R., Neves, A.A. Análise de risco de contaminação de águas superficiais e subterrâneas por pesticidas em municípios do Alto Paranaíba-MG. **Química Nova**, v. 34, p. 1129-1135, 2011. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422011000700005>
- Barchasnka, H., Czaplicka, M., Kyziol-Komosinska, J. Interaction of selected pesticides with mineral and organic soil components. **Archives of Environmental Protection**, v. 46, p. 80-91, 2020. <https://doi.org/10.24425/aep.2020.134538>
- Barizon, R.R.M., Figueiredo, R.O., Dutra, D.R.C.S., Regitano, J.B., Ferracini, V.L. Pesticides in the surface waters of the Camanducaia River watershed, Brazil. **Journal of Environmental Science and Health, Part B**, v. 55, n. 3, p. 283-292, 2020. <https://doi.org/10.1080/03601234.2019.1693835>
- Boskovic, N., Brandstätter-Scherr, K., Sedlacek, P., Bilkova, Z., Bielska, L., Hofman, J. Adsorption of epoxiconazole and tebuconazole in twenty different agricultural soils in relation to their properties. **Chemosphere**, v. 261, p. 127637, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.127637>
- Brasil. ANVISA. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução da diretoria colegiada - RDC nº 294, de 29 de julho de 2019, Ministério da Saúde: Brasil, 2019. Disponível em https://antigo.anvisa.gov.br/documents/10181/2858730/RDC_294_2019_.pdf/c5e8ab56-c13d-4330-a7a4-153bed4c5cda, acesso em Fev. 2024.
- Brasil. Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis – IBAMA. Avaliação Ambiental de Agrotóxicos. Disponível em <https://www.gov.br/ibama/pt-br/assuntos/quimicos-e-biologicos/agrotoxicos/avaliacao-ambiental>, acesso em Jan. 2024.
- Brasil. Ministério da Agricultura e Pecuária – MAPA. Banco de informações sobre produtos agroquímicos e afins (Agrofit). Disponível em <https://www.gov.br/agricultura/pt-br/assuntos/insumos-agropecuarios/insumos-agricolas/agrotoxicos/agrofit>, acesso em Fev. 2024.
- Campos, J. O.; Chaves, H. M. L. Tendências e variabilidades nas séries históricas de precipitação mensal e anual no Bioma Cerrado no período 1977-2010. **Revista Brasileira de Meteorologia**, v. 35, p. 157-169, 2020. <https://doi.org/10.1590/0102-7786351019>

Carbo, L., Martins, E.L., Dores, E.F.G.C., Spadotto, C.A., Weber, O.L.S., De-Lamonica-Freire, E.M. Acetamiprid, carbendazim, diuron and thiamethoxam sorption in two Brazilian tropical soils. **Journal of Environmental Science and Health, Part B**, v. 42, n. 5, p. 499-507, 2007. <https://doi.org/10.1080/03601230701389439>

Chen, C., Guo, W., Ngo, H.H. Pesticides in stormwater runoff - A mini review. **Frontiers of Environmental Science & Engineering**, v. 13, p. 1-12, 2019. <https://doi.org/10.1007/s11783-019-1150-3>

CLIMATEMPO. Climatologia dos municípios de Itumbiara, Goiatuba e Morrinhos. Disponível em <https://www.climatepo.com.br/>. Acesso em Fev. 2024.

Cohen, S.Z., Wauchope, R.D., Klein, A.W., Eadsforth, C.V., Graney, R.L. 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. <https://doi.org/10.1351/pac199567122109>

CONAMA. Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução nº 491, de 19 de novembro de 2018. Dispõe sobre os padrões de qualidade do ar. Diário Oficial da União: nº 223, de 21 nov. 2018, Seção 01, p. 155-156. Disponível em <https://www.legisweb.com.br/legislacao/?id=369516>. Acessado em Fev. 2024.

Cosgrove, S., Jefferson, B., Jarvis, P. et al. Pesticide removal from drinking water sources by adsorption: a review. **Environmental Technology Reviews**, v. 8, n. 1, p. 1-24, 2019. <https://doi.org/10.1080/21622515.2019.1593514>

Da Silva, F. H. K. P.; Antunes, L.F.S.; Vaz, A.F.S.; Silva, M. S. R. Agrotóxicos no Brasil: uma compreensão do cenário atual de utilização e das propriedades do solo que atuam na dinâmica e retenção destas moléculas. **Research, Society and Development**, v. 11, n. 9, p. e7911931614, 2022.

Daly, G.L., Lei, Y.D., Teixeira, C., Muir, D.C.G., Wania, F. Pesticides in western Canadian mountain air and soil. **Environmental science & technology**, v. 41, n. 17, p. 6020-6025, 2007. <https://doi.org/10.1021/es070848o>

Davie-Martin, C.L., Hageman, K.J., Chin, Y.P., Rougé, V., Fujita, Y. Influence of temperature, relative humidity, and soil properties on the soil–air partitioning of semivolatile pesticides: laboratory measurements and predictive models. **Environmental Science & Technology**, v. 49, n. 17, p. 10431-10439, 2015. <https://doi.org/10.1021/acs.est.5b02525>

Dugan, S.T., Muhammetoglu, A., Uslu, A. A combined approach for the estimation of groundwater leaching potential and environmental impacts of pesticides for agricultural lands. **Science of The Total Environment**, v. 901, p. 165892, 2023. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2023.165892>

EMBRAPA. Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. **Manual do usuário do programa AGROSCRE: apoio à avaliação de tendências de transporte de princípios de agrotóxicos** / Maria Conceição Peres Young Pessoa, Aldemir Chaim, Vera Lúcia Ferracini, Shirlei Scramin. – Jaguariúna: Embrapa Meio Ambiente, 2007. Disponível em <https://www.infoteca.cnptia.embrapa.br/infoteca/bitstream/doc/15747/1/ManualAgroscrePessoa2007.pdf>. Acesso em Jan. 2024.

Francelino, J.W.C., Azevedo, F.R., Oliveira, A.H.B., Menezes, J.M.C., Paula Filho, F.J. Water vulnerability to pesticide contamination in a Brazilian semiarid watershed. **Integrated Environmental Assessment and Management**, v. 19, n. 3, p. 804-816, 2023. <https://doi.org/10.1002/ieam.4703>

Freitas, L.M., Bonfatti, R., Vasconcellos, L.C.F. Impactos da pulverização aérea de agrotóxicos em uma comunidade rural em contexto de conflito. **Saúde em Debate**, v. 46, p. 224-235, 2022. <https://doi.org/10.1590/0103-11042022E215>

Gagnon, P., Sheedy, C., Rousseau, A.N., Bourgeois, G., Chouinard, G. Integrated assessment of climate change impact on surface runoff contamination by pesticides. **Integrated Environmental Assessment and Management**, v. 12, n. 3, p. 559-571, 2016. <https://doi.org/10.1002/ieam.1706>

Galo, L., Bragagnolo, L., Korf, E.P., Santos, J.B., Barroso, G.M., Ribeiro, V.H.V. Mobility and environmental monitoring of pesticides in the atmosphere - a review. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 28, n. 25, p. 32236-32255, 2021. <https://doi.org/10.1007/s11356-021-14258-x>

Google Maps. Localização do curso d'água Ribeirão Santa Maria. Disponível em <https://maps.app.goo.gl/V33WBAh7Uf8Bh9UC9>. Acesso em Fev. 2024.

Goss, D.W. Screening procedure for soils and pesticides for potential water quality impacts. **Weed Technology**, Champaign, Vol. 6, n.4, p.701-708, 1992. <https://doi.org/10.1017/S0890037X00036083>

Guida, Y.S., Meire, R.O., Torres, J.P.M., Malm, O. Air contamination by legacy and current-use pesticides in Brazilian mountains: an overview of national regulations by monitoring pollutant presence in pristine areas. **Environmental pollution**, v. 242, p. 19-30, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.06.061>

Gupta, S., Gupta, K. Bioaccumulation of pesticides and its impact on biological systems, in: Srivastava, P.K., Singh, V.P., Singh, A., Tripathi, D.K., Singh, S., Prasad, S.M., Chauhan, D.K. (Eds.), **Pesticides in Crop Production: Physiological and Biochemical Action**. John Wiley & Sons, Chichester, pp. 55-67 2020. <https://doi.org/10.1002/9781119432241.ch4>

Gustafson, D. I. Groundwater ubiquity score: a simple method for assessing pesticide leachability. **Environmental Toxicology and Chemistry**, Elmsford, Vol. 8, n. 4, p. 339-357, 1989. <https://doi.org/10.1002/etc.5620080411>

Hong, S., Park, J., Jeong, H., Lee, S., Choi, L., Zhao, L., Zhu, H. Fluid dynamic approaches for prediction of spray drift from ground pesticide applications: A review. **Agronomy**, v. 11, n. 6, p. 1182, 2021. <https://doi.org/10.3390/agronomy11061182>

Hartz, K.E.H.; Edwards, T.M.; Lydy, M.J. Fate and transport of furrow-applied granular tefluthrin and seed-coated clothianidin insecticides: comparison of field-scale observations and model estimates. **Ecotoxicology**, v. 26, p. 876-888, 2017. <https://doi.org/10.1007/s10646-017-1818-z>

INMET. Instituto Nacional de Meteorologia. Dados históricos. Disponível em <https://portal.inmet.gov.br/dadoshistoricos>. Acesso em Fev. 2024.

IBGE, Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. **Produção agrícola dos municípios**. Disponível em <https://www.ibge.gov.br/estatisticas/economicas/agricultura-e-pecuaria/9117-producao-agricola-municipal-culturas-temporarias-e-permanentes.html>. Acesso em Fev. 2024.

Ismael, L.L., Rocha, E.M.R. Estimativa de contaminação de águas subterrâneas e superficiais por agrotóxicos em área sucroalcooleira, Santa Rita/PB, Brasil. **Ciência & Saúde Coletiva**, v. 24, p. 4665-4676, 2019. <https://doi.org/10.1590/1413-812320182412.27762017>

Jiang, J., He, B., Liu, X., Liu, D., Zhou, Z., Wang, P. Influence of co-exposure to sulfamethazine on the toxicity and bioaccumulation kinetics of chlorpyrifos in zebrafish (*Danio rerio*). **Chemosphere**, v. 308, p. 136317, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.136317>

Jonsson, C.M., Moura, M.A.M., Ferracini, V.L., Paraíba, L.C. Bioconcentrations of herbicides used in sugarcane crops in tilapia (*Oreochromis niloticus*) and the risk for human consumption. **Heliyon**, v. 5, n. 8, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2019.e02237>

Kalyabina, V.P., Esimbekova, E.N., Kopylova, K.V., Kratasyuk, V.A. Pesticides: formulants, distribution pathways and effects on human health - a review. **Toxicology reports**, v. 8, p. 1179-1192, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.toxrep.2021.06.004>

Lavorenti, A., Prata, F., Regitano, J.B. **Comportamento de pesticidas em solos: fundamentos**. In: CURI, N. et al. Tópicos especiais em ciência do solo. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2003. v. 3, p. 335- 400.

Marrafon, V.H.; Reboita, M.S. Características da precipitação na América do Sul reveladas através de índices climáticos. **Revista brasileira de climatologia**, v. 26, p. 663-676, 2020. <https://doi.org/10.5380/abclima.v26i0.72181>

Martins, E. L. **Interações sortivas do pesticida clorpirifós em Gleissolo e Latossolo amarelo**. Monografia (conclusão de curso de Agronomia), Universidade Federal de Mato Grosso, Cuiabá, 2004.

Meire, R.O., Lee, S.C., Yao, Y., Targino, A.C., Torres, J.P.M., Harner, T. Seasonal and altitudinal variations of legacy and current-use pesticides in the Brazilian tropical and subtropical mountains. **Atmospheric Environment**, v. 59, p. 108-116, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2012.05.018>

Mojiri, A., Zhou, J.L., Robinson, B., Ohashi, A., Ozaki, N., Kindaichi, T., Farraji, H., Vakili, M. Pesticides in aquatic environments and their removal by adsorption methods. **Chemosphere**, v. 253, 126646, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.126646>

NPIC. National Pesticide Information Center. 2022. Disponível em <http://npic.orst.edu/>. Acesso em Abr. 2024.

Oliveira, L. N.; Aquino, C. M. S. Dinâmica Temporal do uso e cobertura da terra na fronteira agrícola do MATOPIBA: Análise na sub-bacia hidrográfica do rio Gurguéia-Piauí. **Revista Equador**, v. 9, n. 1, p. 317-333, 2020. <https://doi.org/10.26694/equador.v9i1.9461>

Parente, T. C.; Queiroz, S. C. N.; Filho, J.T. A aplicação manual de atrazina em parcelas experimentais e suas perdas por escoamento superficial de água. **Boletim Campineiro de Geografia**, v. 12, n. 2, p. 321-338, 2022. <https://doi.org/10.54446/bcg.v12i2.2845>

Park, W.P.; Chang, K.M.; Hyun, H.N.; Boo, K.H.; Koo, B.J. Sorption and leaching characteristics of pesticides in volcanic ash soils of Jeju Island, Korea. **Applied Biological Chemistry**, v. 63, p. 1-13, 2020.

Pérez-Lucas, G., Gambín, M., Navarro, S. Leaching behaviour appraisal of eight persistent herbicides on a loam soil amended with different composted organic wastes using screening indices. **Journal of Environmental Management**, v. 273, 111179, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2020.111179>

Pérez-Lucas, G., Vela, N., El Aatik, A., Navarro, S. Environmental risk of groundwater pollution by pesticide leaching through the soil profile. **Pesticides-use and misuse and their impact in the environment**, p. 1-28, 2019.

PPDB - Pesticide Properties Data Base. Agricultural substances databases: background and support information. Disponível em <https://sitem.herts.ac.uk/aeru/iupac/atoz.htm>. Acesso em Jun. 2024.

Projeto MAPBIOMAS 2022. Disponível em <https://brasil.mapbiomas.org/>. Acesso em Out. 2023.

PUBCHEM. Explore Chemistry. Disponível em <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/>. Acesso em Jun. 2024.

Queiroz, L.A.P., Goulart, A.C., Goulart, S.M., Santos, J.P.V. Prognóstico do potencial da contaminação hídrica superficial e subterrânea dos principais agrotóxicos comercializados no Estado de Goiás. **Águas Subterrâneas**, v. 37, n. 1, 2023. <http://doi.org/10.14295/ras.v37i1.30191>

Rabelo, R. M.; Caldas, E. D. Avaliação de risco ambiental de ambientes aquáticos afetados pelo uso de agrotóxicos. **Química Nova**, v. 37, n. 7, 1199-1208, 2014. <https://doi.org/10.5935/0100-4042.20140165>

Raffa, C.M., Chiampo, F. Bioremediation of agricultural soils polluted with pesticides: A review. **Bioengineering**, v. 8, n. 7, p. 92, 2021. <https://doi.org/10.3390/bioengineering8070092>

Rajmohan, K.S., Chandrasekaran, R., Varjani, S. A review on occurrence of pesticides in environment and current technologies for their remediation and management. **Indian journal of microbiology**, v. 60, p. 125-138, 2020. <https://doi.org/10.1007/s12088-019-00841-x>

Rasool, S., Rasool, T., Gani, K.M. A review of interactions of pesticides within various interfaces of intrinsic and organic residue amended soil environment. **Chemical Engineering Journal Advances**, v. 11, 100301, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.100301>

Ribeiro, A. C.; Dorés, E. F. G. C.; Amorim, R. S. S.; Lourencetti, C. Resíduos de pesticidas em águas superficiais de área de nascente do rio São Lourenço-MT: Validação de método por extração em fase sólida e cromatografia líquida. **Química Nova**, v. 36, n. 2, p. 284-290, 2013. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422013000200015>

Rumschlag, S.L., Bessler, S.M., Rohr, J.R. Evaluating improvements to exposure estimates from fate and transport models by incorporating environmental sampling effort and contaminant use. **Water research**, v. 156, p. 372-382, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2019.03.038>

Silva, D.M., Medeiros, M.S., Cardoso, A.T., Goulart, S.M., Santos, J.P.V., Goulart, A.C. Microbacia do Ribeirão Santa Maria: Diagnóstico ambiental e análise de carbofurano em água superficial. **Revista Ifes Ciência**, v. 9, n. 1, p. 01-12, 2023. <https://doi.org/10.36524/ric.v9i1.2105>

Soares, D.F., Faria, A.M., Rosa, A.H. Análise de risco de contaminação de águas subterrâneas por resíduos de agrotóxicos no município de Campo Novo do Parecis (MT), Brasil. **Engenharia sanitária e ambiental**, v. 22, p. 277-284, 2016. <https://doi.org/10.1590/S1413-41522016139118>

Soares, R.B., Silva, S.M.O., Souza Filho, F.A. Groundwater vulnerability to agrochemical contamination. **Brazilian Journal of Environmental Sciences (RBCIAMB)**, v. 55, n. 4, p. 440-455, 2020. <https://doi.org/10.5327/Z2176-947820200531>

Suryapratap, R., Sanjana, T.S. Bioaccumulation of pesticides in fish resulting toxicities in humans through food chain and forensic aspects. **Environmental Health and Toxicology: EHT**, v. 38, n. 3, p. 2-2, 2023. <https://doi.org/10.5620/eaht.2023017>

Tan, H.; Zhang, H.; Wu, C.; Wang, C.; Li, Q. Pesticides in surface waters of tropical river basins draining areas with rice–vegetable rotations in Hainan, China: Occurrence, relation to environmental factors, and risk assessment. **Environmental Pollution**, v. 283, 117100, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2021.117100>

Taylor, M., Lytons, S.M., Davie-Martin, C.L., Geoghegan, T.S., Hageman, K.J. Understanding trends in pesticide volatilization from agricultural fields using the pesticide loss via volatilization model. **Environmental Science & Technology**, v. 54, n. 4, p. 2202-2209, 2019. <https://doi.org/10.1021/acs.est.9b04762>

Teixeira, P. R.; Dusi, R. G.; Jimenez, P. C.; Espindola, L. S.; Costa-Lotufo, L. V. What can we learn from commercial insecticides? Efficacy, toxicity, environmental impacts, and future developments. **Environmental Pollution**, v. 300, p. 118983, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2022.118983>

Tongo, I., Onokpasa, A., Emerure, F., Balogun, P.T., Enuneku, A.A., Erhunmwunse, N., Asemota, O., Ogbomida, E., Ogbeide, O., Ezemonye, L. Levels, bioaccumulation and biomagnification of pesticide residues in a tropical freshwater food web. **International Journal of Environmental Science and Technology**, p. 1-16, 2022. <https://doi.org/10.1007/s13762-021-03212-6>

Tudi, M., Ruan, H.D., Wang, L., Lyu, J., Sadler, R., Connell, D., Chu, C., Phung, D.T. Agriculture development, pesticide application and its impact on the environment. **International journal of environmental research and public health**, v. 18, n. 3, p. 1112, 2021. <https://doi.org/10.3390/ijerph18031112>

USEPA. Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos. **Clorpirifós: avaliação revista do risco para a saúde humana para revisão do registro**. Disponível em

<https://www.regulations.gov/document?D=EPA-HQ-OPP-2015-0653-0454>. Acesso em Dez. 2023.

Vendruscolo, J.; Boone, N.R.V.; Moreto, R.F.; Santos Júnior, N. R. F.; Soares, G. S.; Lima, A. C. R.; Cavalheiro, W. S. S.; Scooti, M.S.V.; Maia, E.; Hara, F.A.S. Características da paisagem da sub-bacia do rio Escondido, Amazônia sul-ocidental, Brasil. **Research, Society and Development**, v. 10, n. 3, e22210313253, 2021. <https://doi.org/10.33448/rsd-v10i3.13253>

Viana, N.P., Silva, L.C.M., Portruneli, N., Soares, M.P., Cardoso, I.L., Bonansea, R.I., Goulart, B.V., Montagner, C.C., Espíndola, E.L.G., Wunderlin, D.A., Fernandes, M.N. Bioconcentration and toxicological impacts of fipronil and 2, 4-D commercial formulations (single and in mixture) in the tropical fish, Danio rerio. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 29, p. 11685-11698, 2022. <https://doi.org/10.1007/s11356-021-16352-6>

Wang, F., Li, X., Yu, S., He, S., Cao, D., Yao, S., Fang, H., Yu, Y. Chemical factors affecting uptake and translocation of six pesticides in soil by maize (*Zea mays* L.). **Journal of hazardous materials**, v. 405, p. 124269, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.124269>

Wang, X.Q., Liu, J., Zhang, N., Yang, H. Adsorption, mobility, biotic and abiotic metabolism and degradation of pesticide exianliumi in three types of farmland. **Chemosphere**, v. 254, 126741, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.126741>

Xie, Y., Luo, Y., Singhasemanon, N., Goh, K.S. Regulatory modeling of pesticide aquatic exposures in California's agricultural receiving waters. **Journal of Environmental Quality**, v. 47, n. 6, p. 1453-1461, 2018. <https://doi.org/10.2134/jeq2018.05.0198>

CAPÍTULO 3:
DESENVOLVIMENTO DE MÉTODOS PARA
DETERMINAÇÃO DE AGROTÓXICOS EM
AMOSTRAS DE SOLO E ÁGUA, BASEADOS
NAS ESL-PBT E ELL-PBT

1 INTRODUÇÃO

Durante a aplicação dos agrotóxicos apenas uma parte do produto aplicado atinge o seu alvo. O solo é o compartimento ambiental que recebe o maior volume dessas substâncias, mesmo quando não é o objeto de tratamento. Por isso, o solo pode se tornar local de armazenagem de diferentes resíduos de compostos e atuar como via de contaminação dos recursos hídricos e atmosfera (Taylor *et al.*, 2019; Fernandes *et al.*, 2020; Tang *et al.*, 2021; Tudi *et al.*, 2021). Desta forma, os resíduos de agrotóxicos tem sido uma das principais preocupações no que diz respeito a poluição do meio ambiente (Rajmohan *et al.*, 2020; Sarker *et al.*, 2021; Schleiffer; Speiser, 2022). Sendo assim, pesquisas voltadas para o desenvolvimento de métodos analíticos para a determinação multirresidual de agrotóxicos, com vistas ao monitoramento de matrizes ambientais, são primordiais.

No monitoramento do ambiente quanto a contaminação por agrotóxicos, a análise química tem um papel fundamental. Como os agrotóxicos são substâncias químicas e o seu monitoramento requer o uso de técnicas que possibilitem extrações dos solos e posterior análise qualitativa e quantitativa das moléculas de interesse, a química analítica é a área responsável por estas etapas. Adicionalmente, os resíduos de agrotóxicos nas amostras, em muitos casos, se apresentam em concentrações muito baixas e, dependendo do composto, os limites máximos de resíduos permitidos são consideravelmente baixos (Kaur *et al.*, 2021; Prasad *et al.*, 2021; Wahab *et al.*, 2022). Além disso, dependendo do tipo de amostra, os componentes que constitui a matriz interferem significativamente na detecção e identificação dos agrotóxicos, exigindo técnicas de preparo de amostras eficientes e robustas e técnicas de análise de alta detectabilidade (Kaur *et al.*, 2021; Mohamed *et al.*, 2023).

No desenvolvimento de novos métodos analíticos, a fase de preparação da amostra é uma etapa decisória no êxito da metodologia. Isso porque, na grande maioria das vezes, é nesta etapa que ocorre a extração e concentração do analito de interesse (Song *et al.*, 2019; Narendaran *et al.*, 2020; Kanu, 2021). Existem várias técnicas para o preparo de amostras que permitem a extração, isolamento e concentração de compostos orgânicos com alta eficiência, como a extração por solvente convencional (ELL ou ESL); extração em fase sólida (SPE, *solid-phase extraction*); microextração em fase sólida (SPME, *solid-phase microextraction*); dispersão da matriz em fase sólida (MSPD, *matrix solid-phase dispersion*) e o método QuEChERS (*Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged, and Safe*). Este último tem sido o método mais difundido na preparação de amostras de alimentos contaminadas com agrotóxicos e considerado como método de referência por diversas agências internacionais de regulação

(Musarurwa *et al.*, 2019; Vázquez *et al.*, 2019; Narendaran *et al.*, 2020; Nasiri *et al.*, 2020; Kaur *et al.*, 2021; Mohamed *et al.*, 2023).

Apesar de todas as técnicas supracitadas desempenharem o seu papel com eficiência e gerarem resultados satisfatórios, elas frequentemente requerem grandes quantidades de amostras e/ou solventes orgânicos, além de envolverem múltiplas etapas no preparo das amostras. Somado a isso, essas técnicas apresentam custos elevados e utilizam diferentes filtros e sorventes no processo de purificação dos extratos (Anastassiades *et al.*, 2003; Song *et al.*, 2019; Yang *et al.*, 2019; Kanu, 2021). Dessa forma, as técnicas tradicionais de preparo de amostra se tornam trabalhosos e apresentam custo relativamente elevado. Com o propósito de minimizar o número de etapas, a intervenção do analista e a geração de resíduos no processo de preparo de amostras, novas técnicas de preparo de amostras vem sendo explorados de forma intensiva nas últimas duas décadas (Viana *et al.*, 2021; Câmara *et al.*, 2022; Casado *et al.*, 2022; Araújo *et al.*, 2023; Souza *et al.*, 2023; Liu *et al.*, 2024).

As técnicas de ESL-PBT e ELL-PBT têm sido considerados excelentes alternativas para a preparação de amostra na determinação de diferentes compostos orgânicos, em especial para agrotóxicos (Liu *et al.*, 2015; Santana *et al.*, 2018; Barros *et al.*, 2019; Ambrósio *et al.*, 2022; Caminhas *et al.*, 2024; Costa *et al.*, 2024; Lopes *et al.*, 2024; Soares *et al.*, 2024; Teófilo *et al.*, 2024). Algumas vantagens das ESL-PBT e ELL-PBT são: o uso de volumes reduzidos de amostras e de solventes orgânicos; número reduzidos de etapas; pouca intervenção do analista; além de não requerer etapas adicionais de limpeza do extrato, pois o processo de partição a baixa temperatura funciona como uma barreira física para a passagem de componentes das amostras para o solvente extrator (Rodrigues *et al.*, 2018; Heleno *et al.*, 2019; Azevedo *et al.*, 2023; Freitas *et al.*, 2023).

Neste capítulo, o objetivo do trabalho foi propor, otimizar e validar dois métodos analítico para determinação dos agrotóxicos carbendazim, tiodicarbe, diuron, fipronil e clorpirifós em amostras de solo e água para o monitoramento da sub-bacia do Ribeirão Santa Maria/GO. Devido as vantagens já mencionadas e visando diminuir a propagação de erros e o número de etapas no processo de preparo de amostras, as técnicas ESL-PBT e ELL-PBT foram selecionadas para o estudo. A separação, identificação e quantificação dos agrotóxicos nos extratos foi realizada por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE-UV).

2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Equipamentos

Os equipamentos utilizados para o desenvolvimento dos métodos de determinação dos agrotóxicos nas amostras de solo e água foram: cromatógrafo a líquido, Shimadzu LC com detector UV-VIS Shimadzu modelo SPD-20A; sistema de aquisição/tratamento de dados LabSolutions; agitador de tubos vórtex (Biomixer, velocidade até 2.800 rpm, potência 60 W; freezer vertical (Modelo CVU20GB Consul); balança semi-analítica de precisão 0,1 mg (Shimadzu ATX224, capacidade 220g); sistema de purificação de água Milli-Q da Millipore; banho ultrassônico e bomba a vácuo.

2.2 Solventes e padrões analíticos de agrotóxicos

Para otimização e validação das técnicas de ESL-PBT e ELL-PBT foram utilizados água ultrapura com resistividade maior que 18,2 M Ω cm obtida em sistema Milli-Q; acetonitrila pureza 99,9 % grau UV/HPLC (Êxodo Científica); acetonitrila UV/HPLC pureza 99,9 % (Dinâmica); metanol grau UV/HPLC pureza 99,9 % (Êxodo Científica); cloreto de sódio PA (Êxodo Científica); ácido nítrico PA 70% (Hexis Científica). Os padrões dos agrotóxicos utilizados foram carbendazim 98,2% de pureza (OuroFino S.A.); tiodicarbe e diuron 99,6%, fipronil 99,9 % e clorpirifós 99,9 % (Pestanal[®], Sigma-Aldrich).

2.3 Soluções estoque e de trabalho dos agrotóxicos

As soluções estoque dos 5 agrotóxicos estudados foram preparadas individualmente em acetonitrila na concentração de 1000 mg L⁻¹. Para o preparo das soluções foi levado em consideração o grau de pureza de cada padrão analítico. Desta maneira, foi pesada a massa de 10 (\pm 0,2) mg de cada padrão e adicionada uma alíquota de 5 mL de acetonitrila para a solubilização dos solutos. Cada solução foi vertida em seus próprios balões volumétricos, os quais foram completados com acetonitrila até 10 mL. Para o carbendazim a solubilização não ocorreu de forma completa, sendo necessária a adição de uma pequena alíquota, cerca de 5 μ L, de ácido nítrico HNO₃ a 70%, resultando na completa solubilização do agrotóxico em acetonitrila. As soluções estoque foram armazenadas em frascos âmbar a - 20 °C até o momento de serem utilizadas.

As soluções padrão de trabalho, que consistiram na mistura dos 5 agrotóxicos, foram preparadas em acetonitrila na concentração de 100 mg L^{-1} . Desta forma, foi adicionada uma alíquota de 2,5 mL da solução estoque de cada agrotóxico, completando o balão volumétrico de 25 mL com acetonitrila. A solução de trabalho dos agrotóxicos foi acondicionada em frasco de vidro âmbar e mantida a -20°C até o momento do manuseio. A solução de trabalho de agrotóxicos foi utilizada para a preparação das soluções padrões para construção das curvas analíticas e para a fortificação das matrizes de solo e de água durante os estudos de otimização e validação.

2.4 Otimização das condições cromatográficas

Com a finalidade de facilitar o processo de otimização das condições cromatográficas e evitar maior gasto de recursos, solventes e tempo, foi realizada uma análise de condições cromatográficas publicadas nos principais periódicos da área envolvendo os compostos estudados. As condições cromatográficas iniciais de testes para a separação dos compostos foram baseadas nos trabalhos desenvolvidos por Silvério *et al.* (2012); Barros *et al.* (2019) e Ambrosio *et al.* (2022). A partir dos ajustes adequados nas condições cromatográficas e injeções das soluções-padrão de trabalho dos agrotóxicos no cromatógrafo a líquido, foram definidas as seguintes condições ótimas para análise dos extratos: coluna Kinetex® 5 μm EVO C_{18} de $150 \text{ mm} \times 4,6 \text{ mm d.i.}$; vazão da fase móvel: $0,8 \text{ mL min}^{-1}$; temperatura da coluna: 30°C ; volume de injeção: $20 \mu\text{L}$; tempo de análise total de 15 min e detecção UV a 203 nm; 213 nm, 234 nm; 260 nm; 280 nm e 290 nm.

Com base nos estudos realizados sobre as propriedades físico-químicas dos agrotóxicos analisados, foi possível prever que, devido às variações de polaridade e classe química dos analitos, a separação das substâncias não seria viável utilizando um método isocrático de eluição da fase móvel. Assim sendo, foi realizado um gradiente de eluição da fase móvel exploratório, em que o canal A da bomba cromatográfica do sistema CLAE continha H_2O e no canal B foram testados os solventes acetonitrila ou metanol. A variação do gradiente exploratório segue descrita na Tabela 1. As alterações nas porcentagens do gradiente exploratório foram testadas tanto para o solvente metanol (CH_3OH) quanto para o solvente acetonitrila (CH_3CN). Para avaliar as condições de análise e o gradiente exploratório, foi injetada uma mistura dos cinco agrotóxicos estudados, cada um na concentração de 5 mg L^{-1} , em triplicata.

Tabela 1 – Gradientes exploratórios de fase móvel avaliados na separação dos 5 agrotóxicos estudados. A: H₂O e B: CH₃OH ou CH₃CN.

Tempo em minutos	Gradiente 1		Gradiente 2		Gradiente 3	
	%A	%B	%A	%B	%A	%B
0,01	80	20	65	35	55	45
1,00	55	45	45	55	40	60
1,50	40	60	30	70	25	75
2,00	30	70	20	80	15	85
7,00	30	70	20	80	15	85
7,01	80	20	65	35	55	45
15,0	80	20	65	35	55	45

Fonte: Elaborada pelo autor (2024).

2.5 Amostras de solo e de água (branco)

As amostras de solo e de água (branco) foram coletadas às margens do Ribeirão Santa Maria/GO. Foram coletados aproximadamente 2 Kg de amostra de solo, retirados da camada superficial até 30 cm de profundidade. A amostra foi acondicionada em saco plástico com fecho hermético e transportada para o laboratório, onde foi seca à temperatura ambiente e peneirada.

Para o desenvolvimento e validação do método ELL-PBT foram coletados 2 litros de água do Ribeirão Santa Maria. As amostras de água foram coletadas em frasco de polipropileno, previamente lavado com detergente neutro, esponja de poliuretano e água ultrapura. Antes da coleta, o frasco foi ambientado três vezes na própria água do Ribeirão. A amostra de água foi filtrada utilizando uma bomba a vácuo, funil de Büchner e papel filtro qualitativo com porosidade 3 µm. Posteriormente, as amostras foram acondicionadas em freezer até o momento da utilização.

O local de coleta escolhido, mostrado na Figura 1, apresentava características de preservação, como mata ciliar, e não foram identificadas culturas de qualquer tipo nas proximidades, o que sugere a ausência dos agrotóxicos estudados. As coletas foram realizadas no mês de julho, período em que a precipitação média é baixa (< 5 mm), o que minimiza a probabilidade do escoamento superficial de agrotóxicos para o Ribeirão. Tais cuidados foram adotados com o propósito de minimizar as chances de contaminação por agrotóxicos no branco das amostras. Em ambas as amostras, de solo e água, foram realizadas extrações e injeções na CLAE-UV para verificar a presença de picos cromatográficos.

Figura 1 – Coleta das amostras de solo e água referência, no Ribeirão Santa Maria, para otimização e validação das técnicas de ESL-PBT e ELL-PBT. Solo (Latitude 18°22'9.59"S; Longitude 49° 9'45.16"O); Água (Latitude 18°22'13.82"S; Longitude 49° 9'40.53"O).



Fonte: O autor (2024).

2.6 Fortificação das amostras com soluções padrão dos agrotóxicos

Para a fortificação das amostras de solo, foi pesado 1,0000 g da amostra em 24 frascos de 22 mL. Para as amostras de água foram medidos 2,0 mL em 24 frascos também de 22 mL. Em seguida, as amostras de solo e água foram fortificadas com uma solução de trabalho contendo a mistura dos agrotóxicos para que nas concentrações finais fosse obtida uma concentração de 5 mg L^{-1} . Após a fortificação, aguardou-se 1 h para a evaporação da acetonitrila e para permitir a interação dos agrotóxicos com os componentes das matrizes. Após esse período, foi adicionada uma alíquota de 2 mL de água ultrapura aos frascos que continham as amostras de solo. Essa etapa é fundamental na ESL-PBT, pois a partição dos compostos para a fase extratora e o congelamento da amostra a baixa temperatura dependem da presença de água, o que é essencial para a correta separação das fases. Em seguida, as amostras de solo e água fortificadas foram submetidas aos processos de extração e otimização.

2.7 Otimização das técnicas de ESL-PBT e ELL-PBT

Com o propósito de verificar a influência e significância de alguns fatores no processo de extração dos agrotóxicos das amostras de solo e de água, foi delineado um planejamento fatorial completo 2^3 . Os fatores e os níveis avaliados no processo de extração dos agrotóxicos carbendazim, tiodicarbe, diuron, fipronil e clorpirifós das amostras foram o tempo de agitação das amostras em contato com o solvente extrator (1 ou 2 min), adição ou ausência de cloreto de

sódio para avaliar o efeito da força iônica e o volume de acetonitrila (4 mL ou 6 mL). A Tabela 2 apresenta a matriz de experimentos do planejamento fatorial 2^3 aplicada na otimização das técnicas de ESL-PBT e ELL-PBT para a determinação dos agrotóxicos carbendazim, tiodicarbe, diuron, fipronil e clorpirifós nas amostras de solo e de água.

Tabela 2 – Matriz de experimentos dos planejamentos fatoriais 2^3 para otimização da extração dos agrotóxicos carbendazim, tiodicarbe, diuron, fipronil e clorpirifós das amostras de solo e de água.

	Fatores codificados			Fatores originais		
	1	2	3	Tempo de agitação (min)	Adição de NaCl (20 mg)	Volume de solvente (mL)
Ensaio 1	-	-	-	1	Não	4
Ensaio 2	+	-	-	2	Não	4
Ensaio 3	-	+	-	1	Sim	4
Ensaio 4	+	+	-	2	Sim	4
Ensaio 5	-	-	+	1	Não	6
Ensaio 6	+	-	+	2	Não	6
Ensaio 7	-	+	+	1	Sim	6
Ensaio 8	+	+	+	2	Sim	6

Fonte: Elaborada pelo autor (2024).

De acordo com o planejamento fatorial 2^3 foram realizados 8 experimentos e cada ensaio foi avaliado em triplicata para ambas as amostras estudadas. Os efeitos dos fatores estudados no processo de ESL-PBT e ELL-PBT foram determinados pela diferença das médias das recuperações dos agrotóxicos das amostras nos níveis alto (+) e baixo (-) para cada fator (Equação 1). As recuperações médias foram calculadas de acordo com a Equação 2.

$$Ef_{(fator\ i)} = \bar{R}_{(+)} - \bar{R}_{(-)} \quad \text{Equação 1}$$

$$R(\%) = \frac{[\text{agrotóxico}]_{(\text{extraído})}}{[\text{agrotóxico}]_{(\text{fortificado})}} \times 100 \quad \text{Equação 2}$$

Em que: $Ef_{(fator\ i)}$ é o efeito do fator i na extração dos agrotóxicos das amostras; $\bar{R}_{(+)}$ é a recuperação média de um agrotóxico no nível alto do fator i ; $\bar{R}_{(-)}$ é a recuperação média de um agrotóxico no nível baixo do fator i ; $R(\%)$ é a porcentagem de recuperação de um agrotóxico obtido pelas técnicas ESL-PBT ou ELL-PBT.

2.8 Avaliação do tempo de congelamento das técnicas ESL-PB e ELL-PBT

Após a definição das melhores condições para a extração do carbendazim, tiodicarbe, diuron, fipronil e clorpirifós nas matrizes de solo e água, foi realizado um estudo univariado para avaliar a influência do tempo de congelamento na determinação dos agrotóxicos. Para isso, as amostras de solo e de água foram fortificadas com a solução de trabalho com a mistura dos agrotóxicos a 5 mg L^{-1} e submetidas à extração pelas técnicas de ESL-PBT e ELL-PBT otimizadas. Para avaliar o tempo de congelamento, o sobrenadante foi coletado após 2 h, 4 h, 8 h, 12 h e 24 h de congelamento, em triplicata, para os dois tipos de amostras estudados.

2.9 Validação das técnicas de determinação dos agrotóxicos em amostras de solo e água

Para validar as técnicas de determinação dos agrotóxicos de amostras de solo e água, os parâmetros analíticos avaliados foram seletividade, linearidade, faixa de trabalho, efeito matriz, limites de detecção (LD) e quantificação (LQ), precisão, exatidão e robustez. A validação dos parâmetros foi realizada de acordo com as diretrizes recomendadas pelo guia de validação europeu SANTE/11312/2021 (SANTE, 2021).

2.9.1 Seletividade

Para a determinação da seletividade, os cromatogramas dos extratos obtidos da ESL-PBT e ELL-PBT de amostras de solo e água em branco foram comparados com os cromatogramas dos extratos das mesmas amostras, porém fortificadas com uma solução padrão contendo uma mistura dos agrotóxicos estudados a 5 mg L^{-1} . Essa comparação permite avaliar se os métodos conseguem determinar os agrotóxicos sem interferência de outros compostos presentes nas amostras.

2.9.2 Linearidade, faixa de trabalho e efeito matriz

A linearidade, a faixa de trabalho e o efeito matriz dos métodos de determinação dos agrotóxicos em amostras de água e solo foram avaliados por meio da construção de duas curvas analíticas. A primeira curva foi obtida por meio da diluição da solução de trabalho da mistura de agrotóxicos, seguindo o método do padrão externo. Já a segunda curva foi construída pela fortificação das matrizes de solo e água, que em seguida foram submetidas às técnicas de ESL-

PBT e ELL-PBT otimizadas, caracterizando o método de calibração na matriz. As faixas de trabalho do método envolveram as seguintes concentrações de agrotóxicos: 0,03; 0,06; 0,09; 0,15; 0,20; 0,30; 0,40; 0,50; 0,60; 0,70; 0,80; 0,90 e 1,00 mg L⁻¹. Em ambos os métodos de calibração, as concentrações foram analisadas em triplicata.

A linearidade de resposta foi determinada pela aplicação da regressão linear e o critério de aceitação estabelecido foi de coeficiente de determinação (R^2) maior que 0,99. O efeito matriz, para as amostras de solo e água, foi avaliado pela Equação 3, a partir dos coeficientes angulares da curva analítica obtida pelo método da calibração na matriz (S_m) e da curva analítica obtida pelo método do padrão externo (S_p).

$$\text{Efeito matriz (\%)} = \frac{S_m - S_p}{S_p} \times 100 \quad \text{Equação 3}$$

2.9.3 Limite de detecção (LD) e limite de quantificação (LQ)

Para verificar o LQ, soluções padrão de trabalho da mistura dos agrotóxicos foram injetadas na CLAE-UV em concentrações decrescentes até a ausência de sinal cromatográfico. A menor concentração que ainda apresentou sinal foi injetada em triplicata, e os resultados foram avaliados pelo desvio padrão relativo (RSD, *relative standard deviation*). O valor de LQ foi avaliado conforme critérios do guia de validação SANTE/11312/2021. Para validação, amostras de água e solo foram fortificadas, em triplicata, com alíquotas da solução padrão da mistura dos agrotóxicos, de forma que nos extratos finais fossem obtidas as menores concentrações de cada agrotóxico correspondentes ao LQ determinado. As variações das áreas cromatográficas obtidas também foram avaliadas pelo (RSD), a fim de garantir a precisão dos métodos nas concentrações próximas ao LQ. Quanto ao LD, ele foi calculado usando a Equação 4 (SANTE, 2021).

$$LD = LQ \div 3,3 \quad \text{Equação 4}$$

2.9.4 Precisão e exatidão

Para avaliar a precisão e a exatidão, as amostras de solo e de água foram fortificadas com diferentes alíquotas da solução padrão de trabalho da mistura dos agrotóxicos, e submetidas aos processos de extração otimizados. A precisão e a exatidão foram avaliadas em

três níveis de concentração, sendo o primeiro exatamente o valor do LQ e os outros dois correspondendo a 3 e 10 vezes o LQ. Cada concentração foi avaliada em sextuplicata e em três dias diferentes para verificar a precisão nos níveis de repetibilidade (intra-dias) e reprodutibilidade dentro do laboratório (inter-dias). A exatidão dos métodos foi avaliada por meio das porcentagens de recuperação dos agrotóxicos, enquanto a precisão foi aferida por meio do (RSD) das medições (SANTE, 2021).

2.9.5 Robustez

Com o intuito de avaliar a resposta dos métodos validados frente a pequenas variações nas condições experimentais e cromatográficas, foi utilizado o teste proposto por Youden e Steiner (1975). Esse teste é amplamente aplicado em estudos de robustez, pois além de avaliar a robustez do método, também indica quais condições experimentais são mais sensíveis a pequenas variações (César; Pianetti, 2009; Karageorgou; Samanidou, 2014; Ambrosio *et al.*, 2022). O teste de Youden e Steiner é baseado em um planejamento fatorial fracionário 2^{7-4} , em que são avaliadas 7 variáveis, cada uma em dois níveis, realizando um total de oito experimentos. Os níveis estudados das variáveis correspondem às condições otimizadas e a pequenas variações deliberadas nessas condições. Na Tabela 3, são apresentados os fatores e seus respectivos níveis aplicados no estudo.

Tabela 3 – Fatores e níveis estudados para avaliação da robustez de acordo com o teste de Youden.

Parâmetros avaliados	Otimizados	Variação
%Acetonitrila da fase móvel	(A) Gradiente 1	(a) Gradiente 2
Marca do extrator ACN	(B) Fornecedor A	(b) Fornecedor B
Volume/massa da amostra	(C) 1,0 g solo/2 mL água	(c) 0,8 g solo/1,5 mL água
Temperatura da coluna	(D) 35 °C	(d) 38 °C
Fluxo da fase móvel	(E) 0,8 mL/min	(e) 1,0 mL/min
Volume de ACN extração	(F) 6,0 mL	(f) 5,8 mL
Volume de injeção	(G) 20 µL	(g) 18 µL

Fonte: Elaborada pelo autor (2024). Letras maiúsculas: condição otimizada; letras minúsculas: condição deliberadamente variada.

A composição da fase móvel foi codificada como (A), que corresponde ao gradiente 1 otimizado. Por sua vez, a variação deliberada nesse gradiente está representada por (a), que se refere ao gradiente 2. A variação entre os dois gradientes foi de -2 % ACN, considerando a

condição otimizada. O teste de Youden e Steiner se refere a um planejamento fatorial fracionário, e os experimentos foram realizados conforme a matriz de experimentos apresentada na Tabela 4. Todos os 8 ensaios foram realizados em triplicata e os extratos injetados foram obtidos após a fortificação das amostras de água e solo, seguidos da aplicação da ESL-PBT e ELL-PBT validados. Os efeitos dos fatores de cada ensaio foram avaliados com base na variação das porcentagens médias de recuperação dos agrotóxicos.

Tabela 4 – Matriz de experimentos do teste de Youden e Steiner para avaliação da robustez na determinação dos agrotóxicos em amostras de solo e de água.

Parâmetros avaliados	Combinação fatorial dos ensaios								Cálculo dos efeitos
	1	2	3	4	5	6	7	8	
% Acetonitrila da fase móvel	A	A	A	A	a	a	a	a	$\bar{R}_A - \bar{R}_a$
Marca da ACN extração	B	B	b	b	B	B	b	b	$\bar{R}_B - \bar{R}_b$
Volume/massa da amostra	C	c	C	c	C	c	C	c	$\bar{R}_C - \bar{R}_c$
Temperatura da coluna	D	D	d	d	d	d	D	D	$\bar{R}_D - \bar{R}_d$
Fluxo da fase móvel	E	e	E	e	e	E	e	E	$\bar{R}_E - \bar{R}_e$
Volume de ACN extração	F	f	f	F	F	f	f	F	$\bar{R}_F - \bar{R}_f$
Volume de injeção	G	g	g	G	g	G	G	g	$\bar{R}_G - \bar{R}_g$

Fonte: Elaborada pelo autor (2024).

2.10 Avaliação do caráter verde das técnicas ELL-PBT e ESL-PBT

A eco-escala analítica ou métrica da Química Analítica Verde (*Green Analytical Chemistry metrics*) é uma ferramenta semiquantitativa utilizada para avaliar o quão verde um método analítico pode ser considerado. Essa métrica foi proposta inicialmente por Aken *et al.* (2006) e aprimorada por Galuszka *et al.* (2012). Segundo os autores, as métricas utilizadas para calcular o caráter verde de um método analítico são: as características e os riscos oferecidos pelos reagentes utilizados no procedimento; a quantidade de reagente consumidos; volume de resíduo gerado e quantidade de energia gasta durante a execução do método (Aken *et al.*, 2006; Galuszka *et al.*, 2012).

A cada uma das métricas, Galuszka *et al.* (2012) definiu indicadores e pontos de penalidade, que são somados e subtraídos de um total de 100 pontos, conforme apresentado na Tabela 5. Os valores obtidos após a subtração indicam que o procedimento de preparo de amostra apresenta caráter verde (> 75 pontos), caráter verde aceitável (50 pontos) ou caráter verde inadequado (< 50 pontos) (Duan *et al.*, 2020; Rashed *et al.*, 2020; Shakeel *et al.*, 2023).

Na Tabela 5 estão apresentadas as diretrizes propostas por Galuszka *et al.* (2012) para avaliar o caráter verde das técnicas ELL-PBT e ESL-PBT.

Tabela 5 – Indicadores propostos por Galuszka *et al.* (2012) para avaliar o caráter verde das técnicas ELL-PBT e ESL-PBT.

Métricas	Indicadores	Pontos de penalidades
Quantidade de reagente consumido	<10 mL ou g	1
	10-100 mL ou g	2
	>100 mL	3
Perigo atribuído aos reagentes	Nenhum	0
	Risco menos grave	1
	Risco mais grave	2
Bloco A = (Quantidade X Perigo)		Subtotal A
Quantidade de resíduo gerado	Nenhum	0
	< 1 mL	1
	1-10 mL	3
	> 10 mL	5
Característica do reagente	Reciclável	0
	Degradável	1
	Passivo	2
	Não admite tratamento	3
Bloco B = (Quantidade X Característica)		Subtotal B
Energia consumida	≤ 1,0 kWh por amostra	0
	≤ 1,5 kWh por amostra	1
	> 1,5 kWh por amostra	2
Bloco C		Subtotal C
Risco ocupacional	Processo analítico	0
	Emissão de vapores e gases	3
Bloco D		Subtotal D
Índice de verbor do método		[100 - (A+B+C+D)]

Fonte: Adaptada de Galuszka *et al.* (2012).

As características e riscos ocupacionais da acetonitrílica foram avaliados por meio da Ficha de Informações de Segurança de Produtos Químicos (FISPQ) do solvente. Para calcular o consumo de energia, em kWh, de cada equipamento utilizado no método, foi empregada a Equação 5 (Duan *et al.*, 2020; Rashed *et al.*, 2020; Shakeel *et al.*, 2023).

$$\text{Consumo (kWh)} = P(W) \times \text{tempo de uso (h)} \div 1000$$

Equação 5

Em que: P(W) é a potência do aparelho; (h) é o tempo de uso do aparelho em horas; (kWh) é o consumo total de energia do equipamento em Kilowatts por hora.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Otimização do gradiente de eluição da fase móvel

Os testes exploratórios dos gradientes de eluição da fase móvel no cromatógrafo a líquido foram realizados por meio de injeções da solução padrão de trabalho da mistura dos agrotóxicos carbendazim, tiodicarbe, diuron, fipronil e clorpirifós a 5,0 mg L⁻¹. Foi observado que os dois solventes orgânicos, acetonitrila e metanol, testados na fase móvel foram eficientes para a separação dos 5 agrotóxicos estudados. Na Tabela 6 são apresentadas as proporções de solventes da fase móvel nos gradientes de eluição otimizados, utilizando água (H₂O), metanol (CH₃OH) e acetonitrila (CH₃CN).

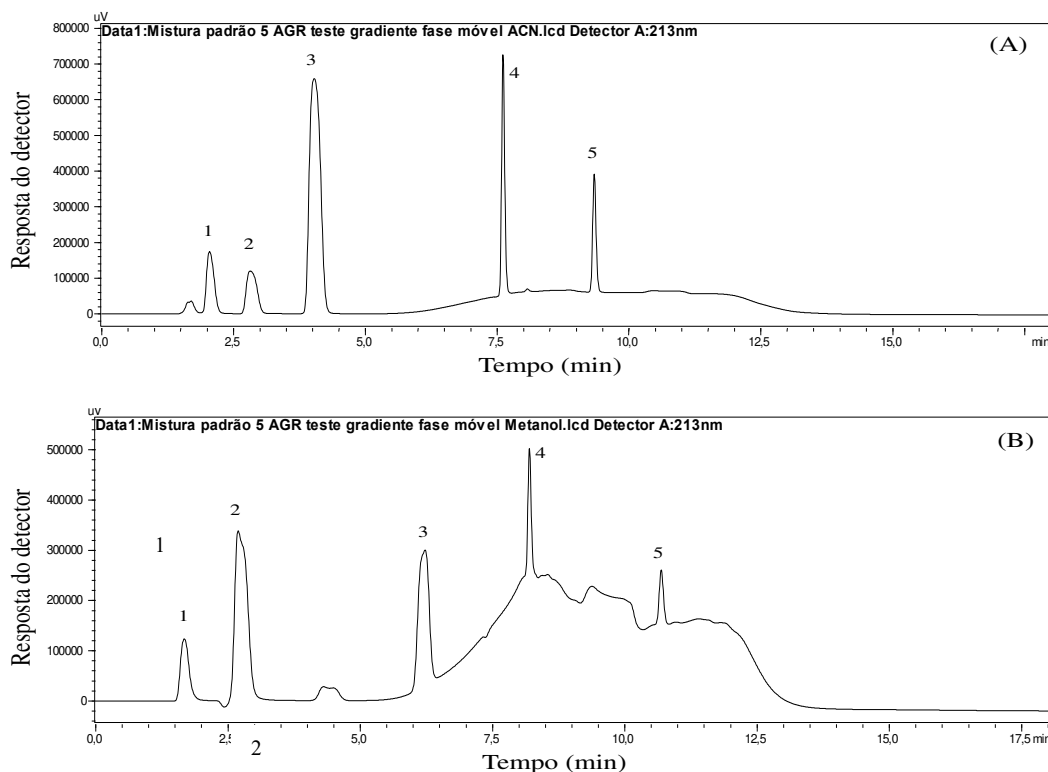
Tabela 6 – Gradientes de fase móvel otimizados para a separação dos agrotóxicos carbendazim, tiodicarbe, diuron, fipronil e clorpirifós por CLAE-UV. Canal A: H₂O e canal B: CH₃OH ou CH₃CN.

Tempo (min)	Gradiente Metanol		Gradiente Acetonitrila	
	%A	%B	%A	%B
0,00	45	55	55	45
1,00	30	70	40	60
1,50	15	85	25	75
2,00	5	95	15	85
7,00	5	95	15	85
7,01	45	55	55	45
15,0	45	55	55	45

Fonte: Elaborada pelo autor (2024).

Conforme apresentado na Tabela 6, para o gradiente utilizando metanol foi necessário um aumento de 10 % a 15% em sua proporção ao longo do tempo de eluição dos compostos analisados, em comparação com a acetonitrila. Este acréscimo no volume de metanol está relacionado com a força de eluição do solvente orgânico (Poople; Atapattu, 2022), e já era esperado conforme previsto no triângulo de seletividade proposto por Snyder *et. al* (2011). Na Figura 2 são apresentados os cromatogramas dos analitos eluídos com a fase móvel constituída por acetonitrila:H₂O (A) e metanol:H₂O (B).

Figura 2 – Cromatogramas da separação de uma mistura padrão dos agrotóxicos (1) carbendazim, (2) tiodicarbe, (3) diuron, (4) fipronil e (5) clorpirifós a 5 mg L⁻¹. (A) Gradiente de CH₃CN:H₂O e (B) gradiente de CH₃OH:H₂O.



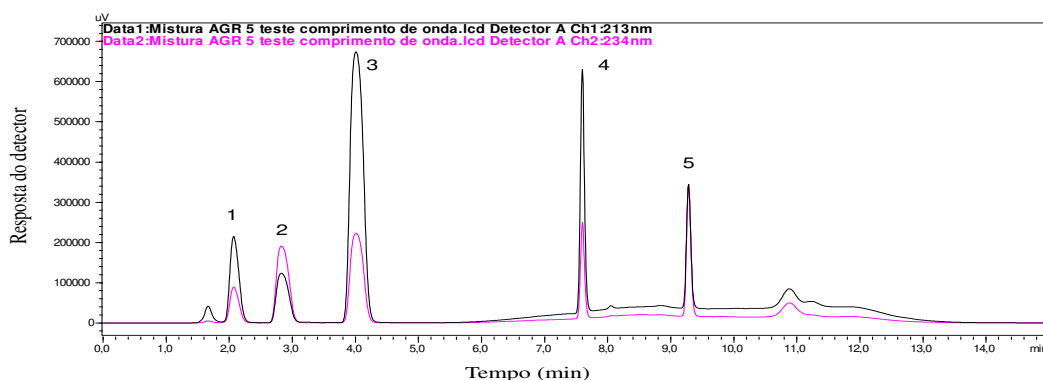
Como pode ser observado na Figura 2, as duas misturas de fase móvel foram eficientes na separação dos 5 agrotóxicos. No entanto, é visto que a fase móvel utilizando metanol aumentou o tempo de retenção de todos os analitos. Este acréscimo no tempo de retenção estendeu o tempo da análise cromatográfica em aproximadamente 2,5 min. Outro inconveniente observado foi o aumento no tempo de reequilíbrio da coluna entre as análises cromatográficas. Ao utilizar acetonitrila, o sistema estabilizou a linha de base após 5 minutos, permitindo a próxima injeção. Em contrapartida, com o uso de metanol, a estabilidade da linha de base foi alcançada entre 7 e 8 minutos após o término da análise cromatográfica. Desta forma, pensando na frequência analítica das análises, a fase móvel CH₃CN:H₂O foi escolhida para prosseguir os experimentos de otimização e validação das técnicas ELL-PBT e ESL-PBT na determinação dos agrotóxicos nas amostras de solo e de água.

3.2 Definição do comprimento de onda para detecção simultânea dos agrotóxicos

Em razão das diferentes classes químicas dos agrotóxicos selecionados para este estudo, são observados diferentes grupos cromóforos nestas espécies. Desta forma, os compostos

absorvem radiação UV em diferentes comprimentos de onda (PPDB, 2023; PUBCHEM, 2023). Para uma determinação simultânea dos compostos, sem a necessidade de injeções múltiplas de uma mesma amostra e análise individual dos compostos, foram avaliados diferentes comprimentos de onda do detector UV para as análises dos agrotóxicos. Em dois comprimentos de onda foram obtidas absorção de radiação UV para todos os agrotóxicos: 213 e 234 nm. Na Figura 3 são apresentados os cromatogramas obtidos nos dois comprimentos de onda.

Figura 3 – Cromatograma da separação dos agrotóxicos obtidos em dois comprimentos de onda na detecção UV: (—) 213 nm e (—) 234 nm. Identificação dos picos: (1) carbendazim, (2) tiodicarbe, (3) diuron, (4) fipronil e (5) clorpirifós.

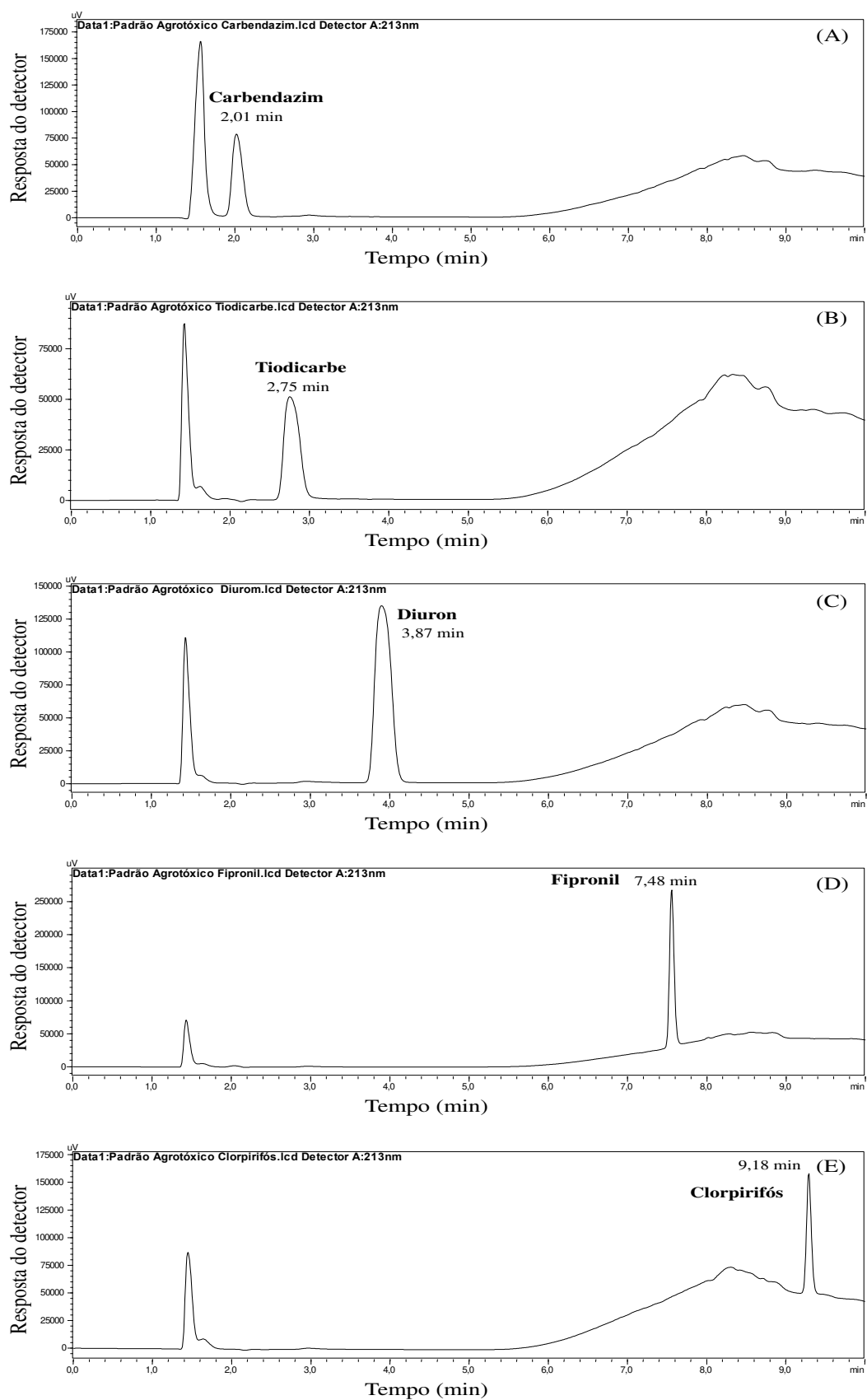


Como pode ser observado na Figura 3, os dois comprimentos de onda proporcionaram a detecção simultânea dos cinco analitos. No entanto, é verificado que carbendazim, diuron, fipronil e clorpirifós apresentaram maior intensidade de sinal a 213 nm. Desta forma, este comprimento de onda foi ajustado no detector e definido como o comprimento de onda do método.

3.3 Identificação dos tempos de retenção dos agrotóxicos

Após a obtenção das condições de separação e detecção UV dos agrotóxicos, objetivando identificar o tempo de retenção de cada composto nas condições otimizadas, foram injetadas soluções padrões individuais dos 5 agrotóxicos. A Figura 4 apresenta os cromatogramas individuais de cada agrotóxico e o registro do tempo de retenção dos picos cromatográficos, possibilitando a identificação de carbendazim, tiodicarbe, diuron, fipronil e clorpirifós no cromatograma de separação da mistura.

Figura 4 – Cromatogramas obtidos pela injeção individual de solução padrão dos agrotóxicos (A) carbendazim, (B) tiodicarbe, (C) diuron, (D) fipronil e (E) clorpirifós a 5 mg L⁻¹.



Como visto na Figura 4, a ordem de eluição dos compostos analisados foi: carbendazim ($t_r = 2,01$ min); tiodicarbe ($t_r = 2,75$ min); diuron ($t_r = 3,87$ min); fipronil ($t_r = 7,48$ min) e clorpirifós ($t_r = 9,18$). Devido a polaridade dos agrotóxicos analisados, esta ordem de eluição dos compostos já era esperada, isso porque, é observado no gradiente que a polaridade da fase móvel é maior nos minutos iniciais da corrida cromatográfica. Desta forma, os agrotóxicos que apresentam maior polaridade, como carbendazim ($\text{LogP} = 1,48$) e tiodicarbe ($\text{LogP} = 1,62$) tendem a eluir primeiro (Poople; Atapattu, 2020; Poople; Atapattu, 2022; PUBCHEM, 2023).

Ao aumentar a porcentagem de solvente orgânico e, conseqüentemente, diminuir a polaridade da fase móvel, ocorre uma eluição mais rápida do agrotóxico diuron ($\text{LogP} = 2,87$), que é moderadamente polar, seguido dos mais apolares da mistura, fipronil ($\text{LogP} = 3,75$) e clorpirifós ($\text{LogP} = 4,7$) (Poople; Atapattu, 2020; PPDB, 2023; PUBCHEM, 2023). Dessa forma, considerando os valores de LogP de cada agrotóxico carbendazim – < tiodicarbe < diuron < fipronil < clorpirifós –, a ordem de eluição dos agrotóxicos aumenta conforme a apolaridade dos compostos se eleva, uma vez que a coluna utilizada é do tipo C_{18} , que possui características apolares.

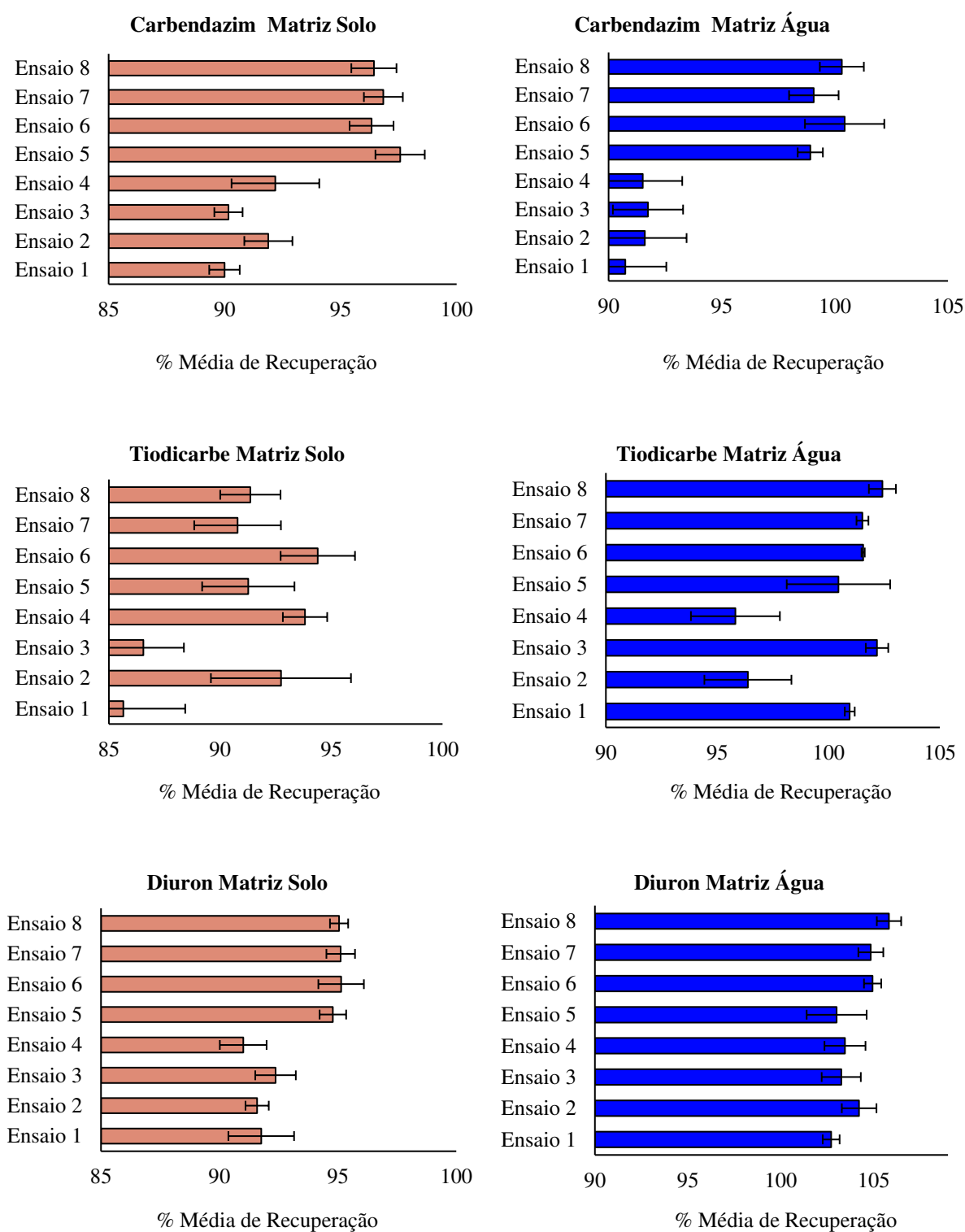
3.4 Otimização das técnicas ESL-PBT e ELL-PBT

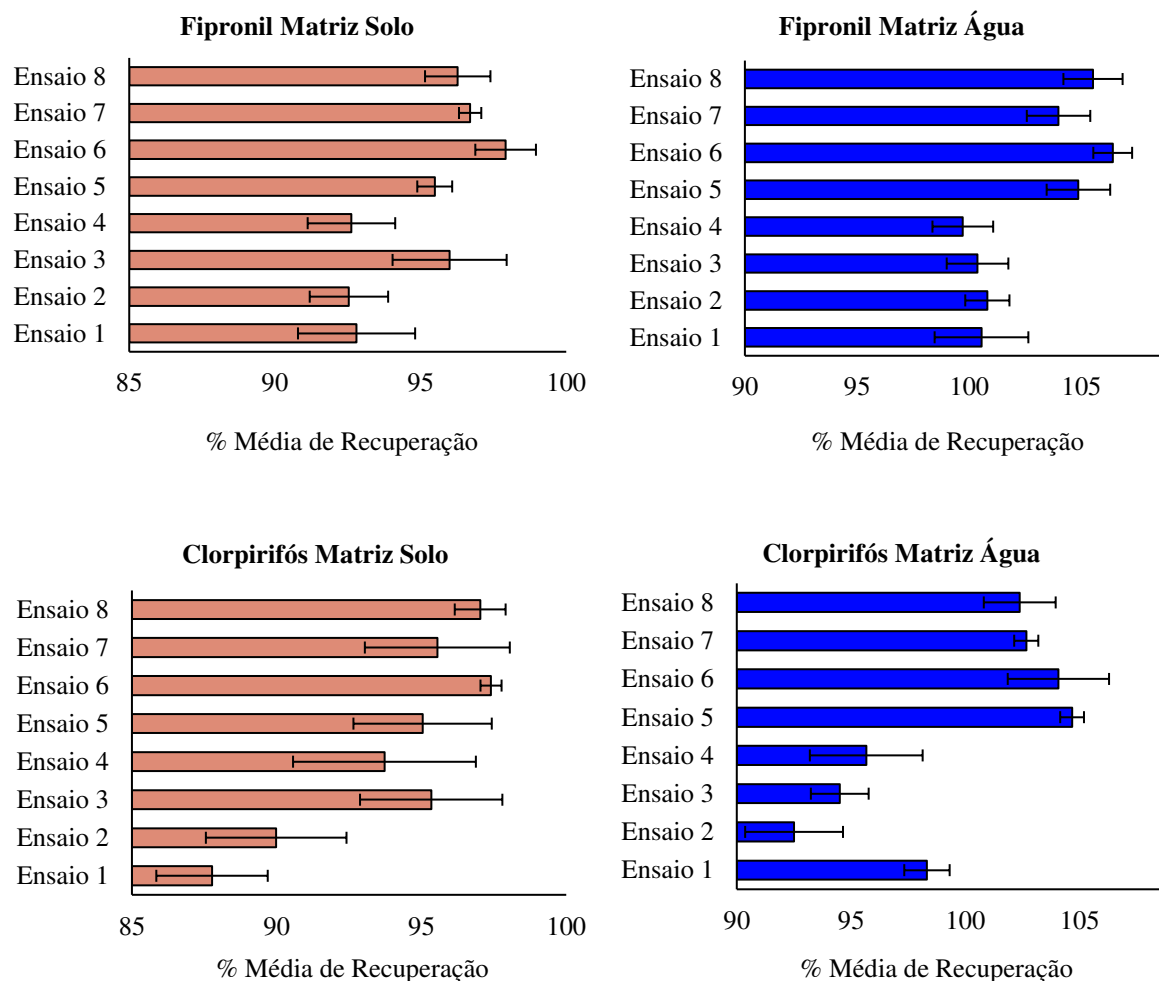
A etapa de otimização das técnicas ESL-PBT e ELL-PBT para determinação dos agrotóxicos nas amostras de solo e de água, foi realizada seguindo um planejamento fatorial completo 2^3 . No planejamento foi avaliada a influência dos fatores: volume de acetonitrila (4 ou 6 mL); tempo de agitação (1 ou 2 min) e a adição ou não de NaCl ao sistema de extração (força iônica). Seguindo o planejamento fatorial, foram realizados 8 ensaios em triplicata, gerando 24 respostas para cada amostra analisada. Com base nas porcentagens de recuperação de cada experimento, foi possível calcular os efeitos de cada fator individual e de suas interações, bem como selecionar seus níveis que resultaram nas maiores taxas de recuperação dos agrotóxicos estudados.

3.4.1 Porcentagens de recuperação dos agrotóxicos das amostras de solo e de água

Na Figura 5 são apresentadas as porcentagens de recuperação dos agrotóxicos carbendazim, tiodicarbe, diuron, fipronil e clorpirifós das amostras de solo e de água, empregando os planejamentos fatoriais 2^3 .

Figura 5 – Porcentagens de recuperação obtidas na extração dos agrotóxicos carbendazim, tiodicarbe, diuron, fipronil e clorpirifós de amostras de solo e água, empregando as técnicas ESL-PBT e ELL-PBT e a CLAE-UV para quantificação, conforme planejamentos fatoriais 2^3 .





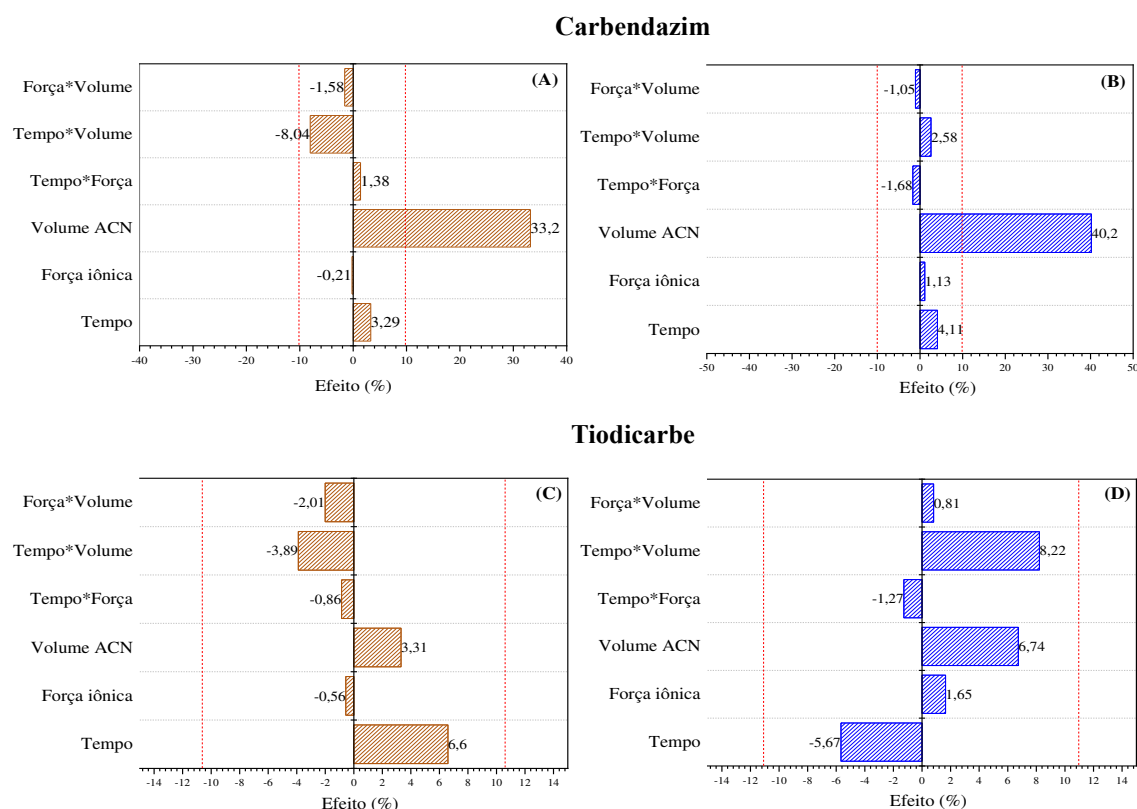
Fonte: Elaborada pelo autor (2024).

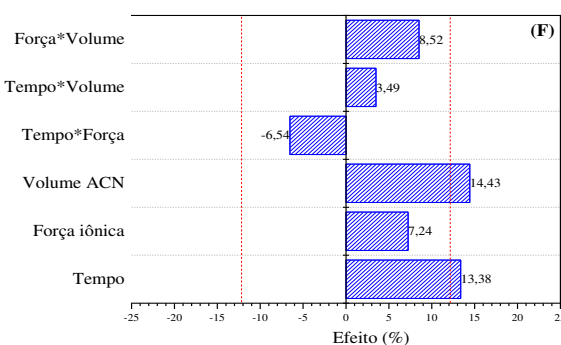
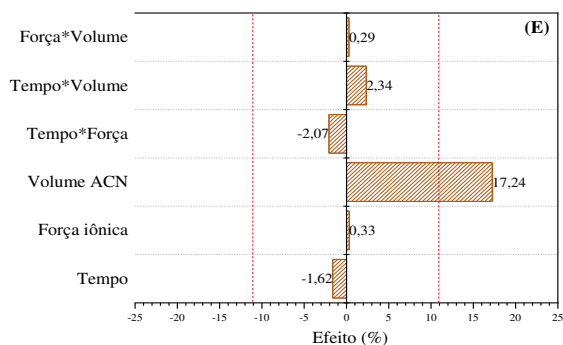
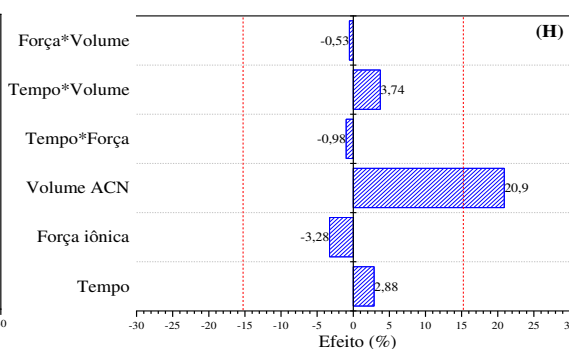
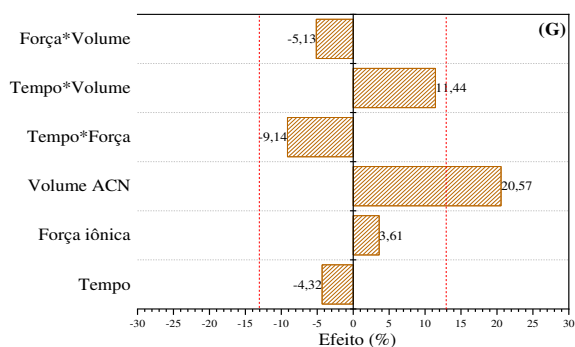
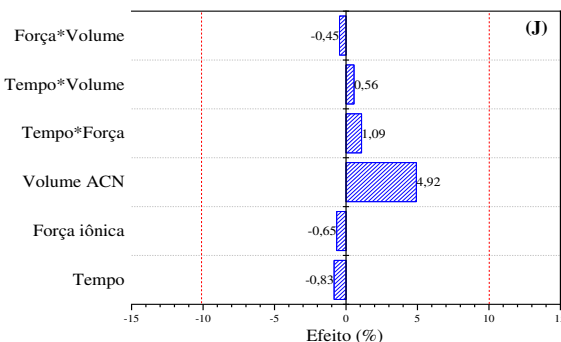
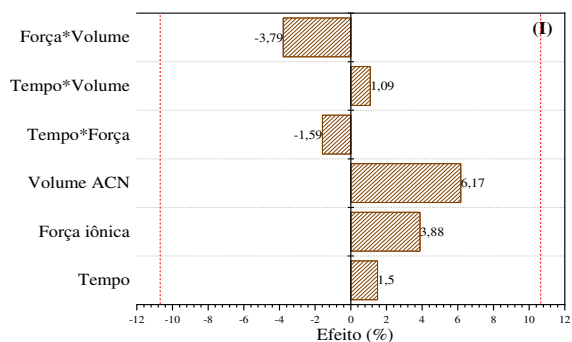
Como pode ser observado na Figura 5 todos os 8 ensaios de extração dos agrotóxicos das amostras de solo e água proporcionaram recuperações entre 85 e 105 %. As extrações dos agrotóxicos das amostras de solo proporcionaram médias de recuperação entre 85 % e 98 %. Para as extrações dos agrotóxicos das amostras de água, as recuperações ficaram entre 90 % e 105 %. Em relação aos desvios padrão relativo das medidas, seus valores foram sempre menores que 20 % para todos os ensaios nas duas amostras. As porcentagens de recuperação média e desvio padrão relativo estão de acordo com as diretrizes preconizadas pelo guia de validação de métodos analíticos de resíduos de agrotóxicos, documento SANTE (2021). Segundo o documento, os critérios de aceitação para as porcentagens de recuperação dos compostos em níveis minoritários nas amostras devem estar entre 70 % e 120 %, enquanto o desvio padrão relativo deve ser inferior a 20 %.

3.4.2 Avaliação dos efeitos dos fatores estudados no planejamento fatorial 2³

A influência dos fatores estudados, assim como suas interações, na extração dos agrotóxicos das amostras de solo e água pelas técnicas ESL-PBT e ELL-PBT, respectivamente, foram avaliadas em um nível de confiança de 95 % pelo teste *t* de Student. Com a realização da análise estatística foi possível inferir que, no intervalo investigado, não houve interação significativa entre as três variáveis, volume de solvente, tempo de agitação e força iônica, estabelecidas nos dois planejamentos fatoriais. A ausência de interação entre os fatores indica que um estudo univariado seria suficiente para determinar os efeitos principais de cada fator na porcentagem de extração dos agrotóxicos (Barros *et al.*, 2002; Teófilo; Ferreira, 2006). Na Figura 6 são apresentados os gráficos de Pareto com os efeitos de cada fator avaliado e suas interações no processo de otimização das técnicas ELL-PBT e ESL-PBT para determinação dos agrotóxicos carbendazim, tiodicarbe, diuron, fipronil e clorpirifós das amostras de solo e de água, respectivamente.

Figura 6 – Gráfico de Pareto para avaliação dos efeitos dos fatores: volume de acetonitrila, tempo de agitação e força iônica, na extração dos agrotóxicos das amostras de solo (A, C, E, G, I) e água (B, D, F, H, J) aplicando as técnicas de ESL-PBE e ELL-PBT e análise por CLAE-UV.



Diuron**Fipronil****Clorpirifós**

Fonte: Elaborada pelo autor (2024)

Observando os gráficos de Pareto, na Figura 6, é visto que o volume de acetonitrila foi a variável mais significativa dentre as avaliadas. É verificado que o aumento do volume de acetonitrila, de 4 mL para 6 mL, proporcionou resultados positivos na recuperação dos 5 agrotóxicos. Este aumento foi observado tanto para as amostras de solo quanto para as amostras da água. O aumento na extração foi estatisticamente significativo apenas para os agrotóxicos carbendazim, diuron e fipronil, em ambas as amostras. Observa-se que, ainda de acordo com a Figura 6, os efeitos mais significativos do volume de acetonitrila na extração dos agrotóxicos resultaram em aumentos de 33,2 %, 20,6 % e 17,2 % na extração do carbendazim, fipronil e

diuron em amostras de solo, e de 40,3 %, 20,9 % e 14,4 % nas amostras de água, respectivamente.

Uma possível explicação para o efeito positivo do volume de solvente na recuperação dos agrotóxicos das amostras de solo, é que os agrotóxicos carbendazim, tiodicarbe, diuron, fipronil e clorpirifós apresentam altos coeficientes de adsorção à matéria orgânica (K_{oc}), o que indica uma adsorção moderada a forte ao solo (PPDB, 2023; PUBCHEM, 2023). O aumento do volume de acetonitrila eleva a quantidade de moléculas desse solvente no processo de equilíbrio, deslocando o equilíbrio em direção à fase extratora e, assim, aumentando a transferência dos agrotóxicos para essa fase.

Os efeitos positivos do aumento no volume de solvente na extração dos agrotóxicos das amostras de água podem ter sido ocasionados pela maior hidrofobicidade dos compostos. Eles possuem coeficientes de partição octanol-água (LogP) igual ou superior a 1,5. Além disso, os cinco agrotóxicos têm baixa a moderada solubilidade em água e uma alta afinidade por solventes orgânicos (PPDB, 2023; PUBCHEM, 2023). Assim, os ensaios que utilizaram volumes maiores de acetonitrila resultaram em maiores porcentagens de recuperação dos agrotóxicos.

Um dos principais motivos para a ascensão das técnicas ELL-PBT e ESL-PBT como técnicas alternativas para análises de poluentes é a utilização de baixos volumes de solventes no processo de extração dos analitos (Barros *et al.*, 2019; Ávila *et al.*, 2020; Ambrosio *et al.*, 2022). No entanto, esperava-se que a variação no volume de solvente orgânico não fosse significativa, possibilitando a utilização de 4 mL ao invés de 6 mL. Entretanto, mesmo que ambas as técnicas tenham apresentado melhores resultados com maior volume de acetonitrila, ainda assim, esta alíquota de solvente é considerada baixa quando comparada a outras técnicas de preparo de amostras empregados na extração e análise de agrotóxicos, que tipicamente utilizam volumes superiores a 10 mL de solventes extratores para as mesmas quantidades de amostras como no método QuEChERS, por exemplo (Nakhjavan *et al.*, 2021; García-Vara *et al.*, 2023).

A força iônica é uma variável importante e que vem sendo continuamente estudada no processo de otimização da ESL-PBT e ELL-PBT (Goulart *et al.*, 2010; Pinho *et al.*, 2010a; Moraes *et al.*, 2014; Costa *et al.*, 2015; Rodrigues *et al.*, 2018; Barros *et al.*, 2019). A força iônica elevada em uma solução pode promover o chamado efeito *salting out* das espécies químicas dissolvidas na água (Nemeskalová *et al.*, 2019; Li *et al.*, 2021; Wang *et al.*, 2021). O efeito *salting out* é um fenômeno que ocorre quando se adiciona um eletrólito à amostra de água contendo os agrotóxicos. O eletrólito dissolve-se na água e as moléculas de água se orientam ao redor dos íons do eletrólito, criando uma atmosfera de carga ao redor deles. Essa atmosfera

de carga diminui a atração da água pelos agrotóxicos, ou seja, diminui a solvatação das moléculas dos agrotóxicos, pois os íons do eletrólito atraem as moléculas de água mais fortemente do que as dos agrotóxicos. Assim, os agrotóxicos se tornam menos solúveis na água e são mais facilmente particionados para o solvente extrator (Tang; Weng, 2013; Moreno-González; García-Campana, 2017).

Apesar do efeito favorável à extração de compostos orgânicos de amostras de água com a adição de sal, experimentalmente observou-se uma maior dificuldade de congelamento da fase aquosa durante a PBT, requerendo tempos de congelamento mais elevados, quando foram adicionados 2 % (m/v) de NaCl nas amostras. Analisando a Figura 6, observa-se que o efeito *salting out* não resultou em aumento significativo na recuperação dos agrotóxicos das amostras de solo e água. Em média, as recuperações dos experimentos em que foram adicionados 20 mg de NaCl foram estatisticamente similares aos experimentos em que não se adicionou o sal. Provavelmente, estas respostas foram obtidas devido à baixa quantidade de sal adicionada à amostra.

Resultados semelhantes foram verificados por Pinho *et al.* (2010a), que avaliaram o efeito da força iônica para a extração de clorpirifós, λ -cialotrina, cipermetrina e deltametrina em tomate; por Costa *et al.* (2015) que alteraram a força iônica da amostra na tentativa de melhorar a extração de agrotóxicos de amostras de alface; por Moraes *et al.* (2014) que avaliaram o efeito da força iônica na extração de tiametoxam, triadimenol e deltametrina em amostras de abacaxi; por Rodrigues *et al.* (2018) que adicionaram NaCl à amostra para testar o efeito *salting out* na recuperação de resíduos de carbofurano em amostras de abobrinha. Nestes trabalhos, as porcentagens de recuperação dos analitos não apresentaram influência da força iônica no processo de extração. No entanto, efeitos de força iônica significativos foram relatados por Goulart *et al.* (2010) na determinação dos agrotóxicos aldicarbe, carbofurano e carbarila em água e por Barros *et al.* (2019) na extração de agrotóxicos de águas superficiais.

A agitação, que promove maior contato entre a amostra e o solvente extrator, é uma etapa crucial no processo de partição. Nesse momento, ocorre o contato mais intenso entre as moléculas do solvente e a amostra, permitindo o acesso às moléculas dos agrotóxicos. Essa agitação aumenta a superfície de contato entre o solvente extrator e os analitos, facilitando a extração dos agrotóxicos. Logo, a avaliação do tempo de agitação torna-se um fator importante para garantir que o solvente tenha acesso ao máximo de moléculas dos agrotóxicos. Dessa forma, foi analisado o efeito do tempo de agitação em vórtex nos intervalos de 1 e 2 minutos. Conforme mostrado na Figura 6, o efeito do tempo de agitação vórtex no processo de extração dos agrotóxicos das amostras de solo e água não foi estatisticamente significativo para a maioria

dos compostos. Apenas para a extração de diuron em amostra de água o efeito foi relevante. Com o aumento do tempo de agitação de 1 para 2 min, a recuperação do diuron das amostras de água aumentou em 13,4%. No entanto, como esse efeito foi observado apenas para um agrotóxico e exclusivamente nas amostras de água, optou-se por não aumentar o tempo de agitação, já que não proporcionaria uma melhoria significativa na extração dos agrotóxicos.

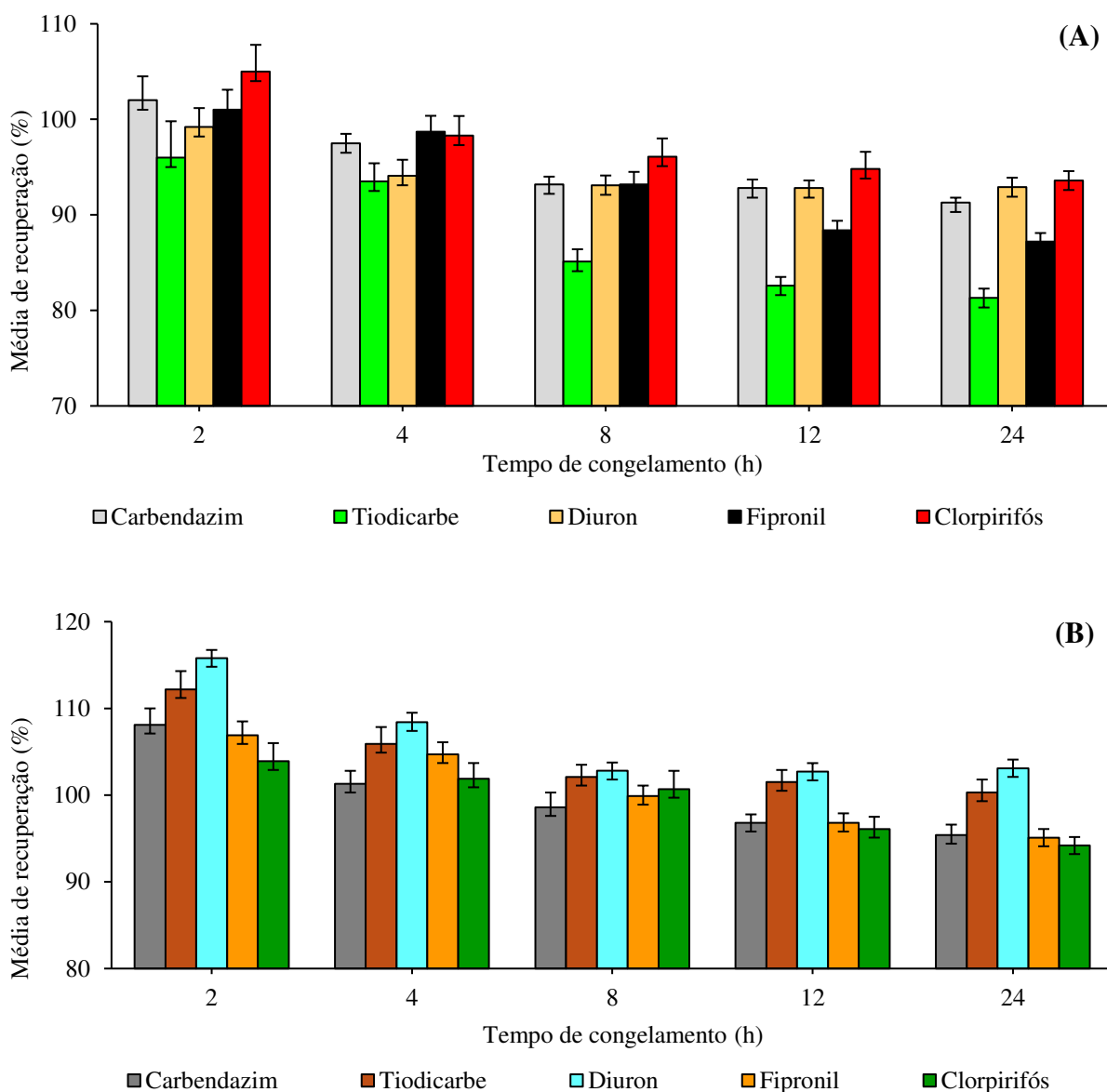
Freitas *et al.* (2014) ao otimizar a ESL-PBT para a extração dos agrotóxicos bifentrina e pirimifós-metílico em grãos de milho verificaram que a variação do tempo de agitação, de 1 a 3 min no vórtex, não resultou no aumento significativo da recuperação dos compostos estudados. Tempos mais curtos de agitação foram suficientes para a interação entre os analitos presentes na matriz da amostra e o solvente extrator, resultando em porcentagens de recuperação estatisticamente equivalentes às aquelas obtidas com tempos de agitação maiores. Vieira *et al.* (2007) também não obtiveram aumento significativo nas porcentagens de recuperação de piretróides de amostras de água na otimização do método ELL-PBT.

Observando a análise estatística dos efeitos de todos os fatores e as porcentagens médias de recuperação avaliados no planejamento fatorial 2^3 , o ensaio 5 foi considerado como as condições ótimas das técnicas de ESL-PBT e ELL-PBT para determinação dos agrotóxicos carbendazim, tiodicarbe, diuron, fipronil e clorpirifós nas amostras de solo e de água, respectivamente.

3.4.3 Avaliação do tempo de congelamento no processo PBT

Durante o processo de otimização das técnicas ESL-PBT e ELL-PBT, a etapa de resfriamento é a que consome maior tempo no preparo da amostra. Ao monitorar o tempo necessário para o congelamento e a partição dos agrotóxicos das amostras de solo e água para o solvente extrator, verificou-se que o congelamento da fase aquosa e a completa separação das fases ocorriam após 1,5 h nas amostras de solo e 2 h nas amostras de água. A Figura 7 apresenta as porcentagens médias de recuperação e seus respectivos RSD para os agrotóxicos carbendazim, tiodicarbe, diuron, fipronil e clorpirifós. Na Figura 7A apresenta os resultados do efeito do tempo de congelamento na aplicação da técnica ESL-PBT de agrotóxicos de amostras de solo, enquanto a Figura 7B exibe os resultados obtidos com a técnica ELL-PBT para amostras de água, ambos em função do tempo de congelamento.

Figura 7 – Porcentagens de recuperação dos agrotóxicos carbendazim, tiodicarbe, diuron, fipronil e clorpirifós em função do tempo de congelamento (A) das amostras de solo e (B) de água, empregando ESL-PBT e ELL-PBT, respectivamente.



Fonte: Elaborada pelo autor (2024).

Analisando as porcentagens de recuperação dos agrotóxicos em função do tempo de resfriamento, observa-se uma redução na recuperação dos agrotóxicos à medida que o tempo de congelamento aumenta. Ao comparar as porcentagens de recuperação dos agrotóxicos após 2 e 24 h de congelamento, foi observado que nas amostras de solo ocorreu uma diminuição de 10,7 % para o carbendazim, 14,7 % para o tiodicarbe, 6,3 % para o diuron, 13,8 % para o fipronil e 11,4 % para o clorpirifós. Já para as amostras de água, a redução foi de 11,3 % para o carbendazim, 11,9 % para o tiodicarbe, 12,7 % para o diuron, 11,8 % para o fipronil e 9,7 %

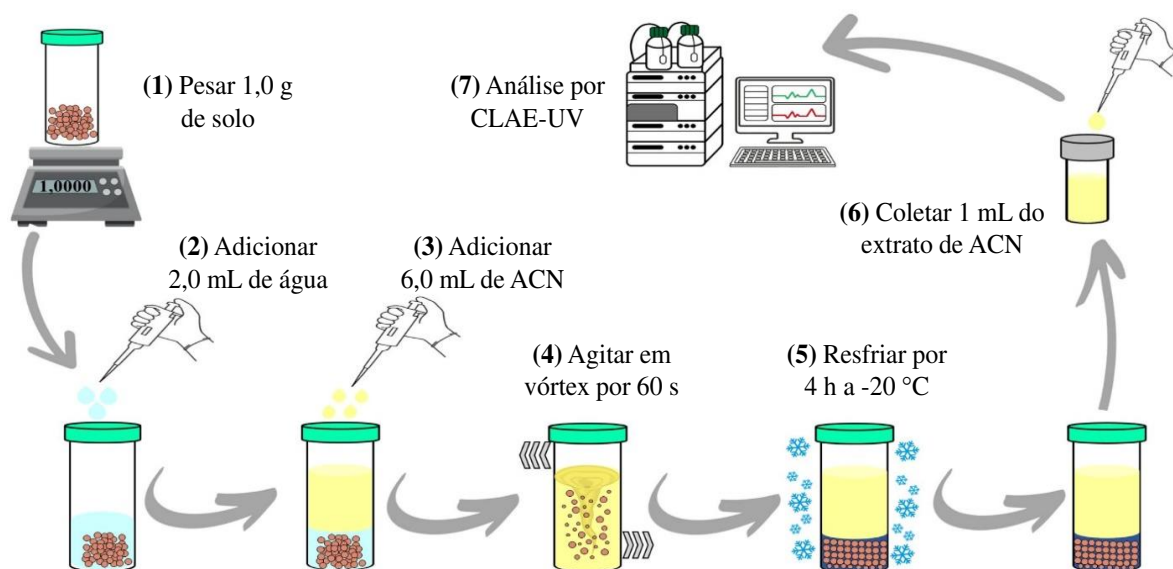
para o clorpirifós. Mesmo com a diminuição da porcentagem de recuperação dos agrotóxicos ao longo do tempo de congelamento das amostras, observa-se que a faixa de resfriamento avaliada proporcionou porcentagens de recuperação entre 80% e 120%. Além disso, os desvios padrão relativo das repetições ficaram abaixo de 5%, em conformidade com as diretrizes estabelecidas pelo guia de validação SANTE/11312/2021.

Como pode ser observado na Figura 7, a partir de 2 h de congelamento são obtidas porcentagens de recuperação superiores a 80% e inferiores a 120% e (RSD) menores que 20% para ambas as técnicas. No entanto, após 4 h de congelamento, foi observado extratos orgânicos mais límpidos, possivelmente, em razão do maior período de decantação dos sólidos das amostras de solo e de água (devido a turbidez das amostras coletadas no Ribeirão Santa Maria). Além disso, após esse período de congelamento foram observados menores valores de (RSD), desta forma, com o intuito de prevenir danos ao equipamento cromatográfico e menor dispersão nos resultados, foi escolhido o tempo de 4 h de congelamento para ambas as técnicas.

3.4.4 Técnicas de ESL-PBT e ELL-PBT otimizadas

Na Figura 8 são apresentadas as etapas e condições otimizadas para a extração dos agrotóxicos carbendazim, tiodicarbe, diuron, fipronil e clorpirifós das amostras de solo, empregando o método ESL-PBT.

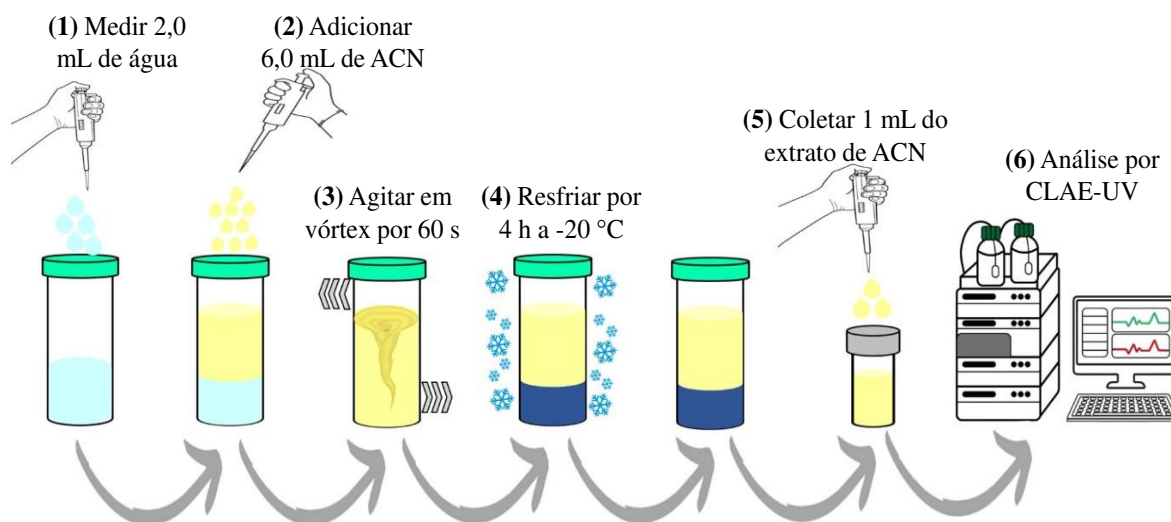
Figura 8 – Etapas do método ESL-PBT otimizadas para a extração dos agrotóxicos carbendazim, tiodicarbe, diuron, fipronil e clorpirifós das amostras de solo.



Fonte: Elaborada pelo autor (2024).

A Figura 9 mostra as etapas, com as condições otimizadas, para a extração de carbendazim, tiodicarbe, diuron, fipronil e clorpirifós das amostras de água, empregando a ELL-PBT.

Figura 9 – Etapas do método ELL-PBT otimizadas para a extração dos agrotóxicos carbendazim, tiodicarbe, diuron, fipronil e clorpirifós das amostras de água.



Fonte: Elaborada pelo autor (2024).

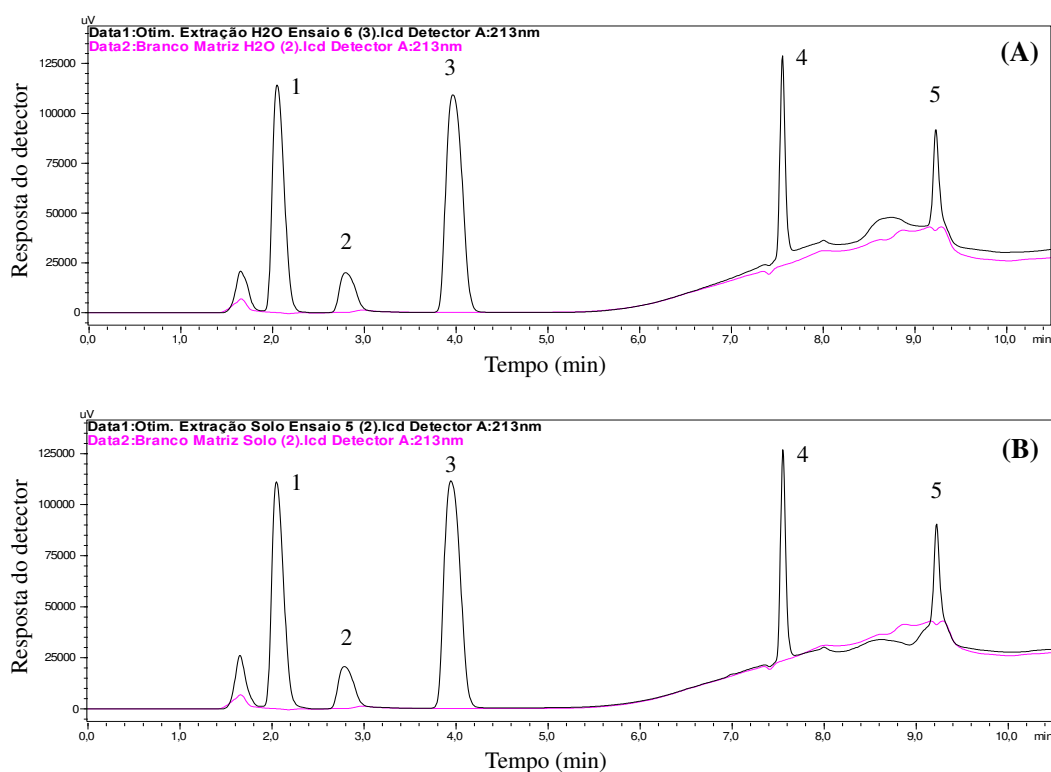
As técnicas ELL-PBT e ESL-PBT otimizadas para a determinação do carbendazim, tiodicarbe, diuron, fipronil e clorpirifós em amostras de solo e água, ao serem comparados a outros métodos analíticos disponíveis na literatura (Jin *et al.*, 2017; He *et al.*, 2018; Song *et al.*, 2019; Yang *et al.*, 2019; Valverde *et al.*, 2021), podem ser consideradas como técnicas mais simples e fáceis de serem executados, uma vez que necessitam de menores quantidades de amostras e solventes, além de envolverem menos etapas no preparo das amostras. O tempo de congelamento de 4 h pode ser considerado como uma desvantagem em termos de frequência analítica do preparo de amostra. No entanto, é importante destacar que múltiplas extrações podem ser realizadas simultaneamente, aumentando a frequência analítica dos métodos. Além disso, a PBT atua como uma etapa de limpeza do extrato, já que o congelamento da fase aquosa cria uma barreira física que impede a transferência de componentes e materiais particulados das amostras. Isso elimina a necessidade de etapas adicionais de limpeza, que normalmente são complexas e envolvem o uso de solventes, sorventes, dispositivos e sais complexos, aumentando o custo da análise e a chance de erro no método.

3.5 Validação das técnicas ESL-PBT e ELL-PBT

3.5.1 Seletividade

Com o propósito de verificar a existência de picos cromatográfico no mesmo tempo de retenção dos agrotóxicos foram realizadas extrações utilizando a ESL-PBT e ELL-PBT otimizadas em amostras de solo e água isentas de agrotóxicos (branco). Posteriormente, cromatogramas obtidos por meio da fortificação das amostras, com solução padrão dos 5 agrotóxicos, e submetidas a ESL-PBT e ELL-PBT foram sobrepostos para verificar a seletividade. Na Figura 10A pode ser observada a seletividade do método para determinação dos agrotóxicos em amostras de água e na Figura 10B a seletividade do método para determinação dos agrotóxicos em amostras de solo.

Figura 10 – Cromatogramas dos extratos obtidos pela aplicação da ELL-PBT (A) e ESL-PBT (B) das amostras branco (—) e fortificadas (—) com solução padrão dos agrotóxicos (1) carbendazim, (2) tiodicarbe, (3) diuron, (4) fipronil e (5) clorpirifós a 5 mg L⁻¹.



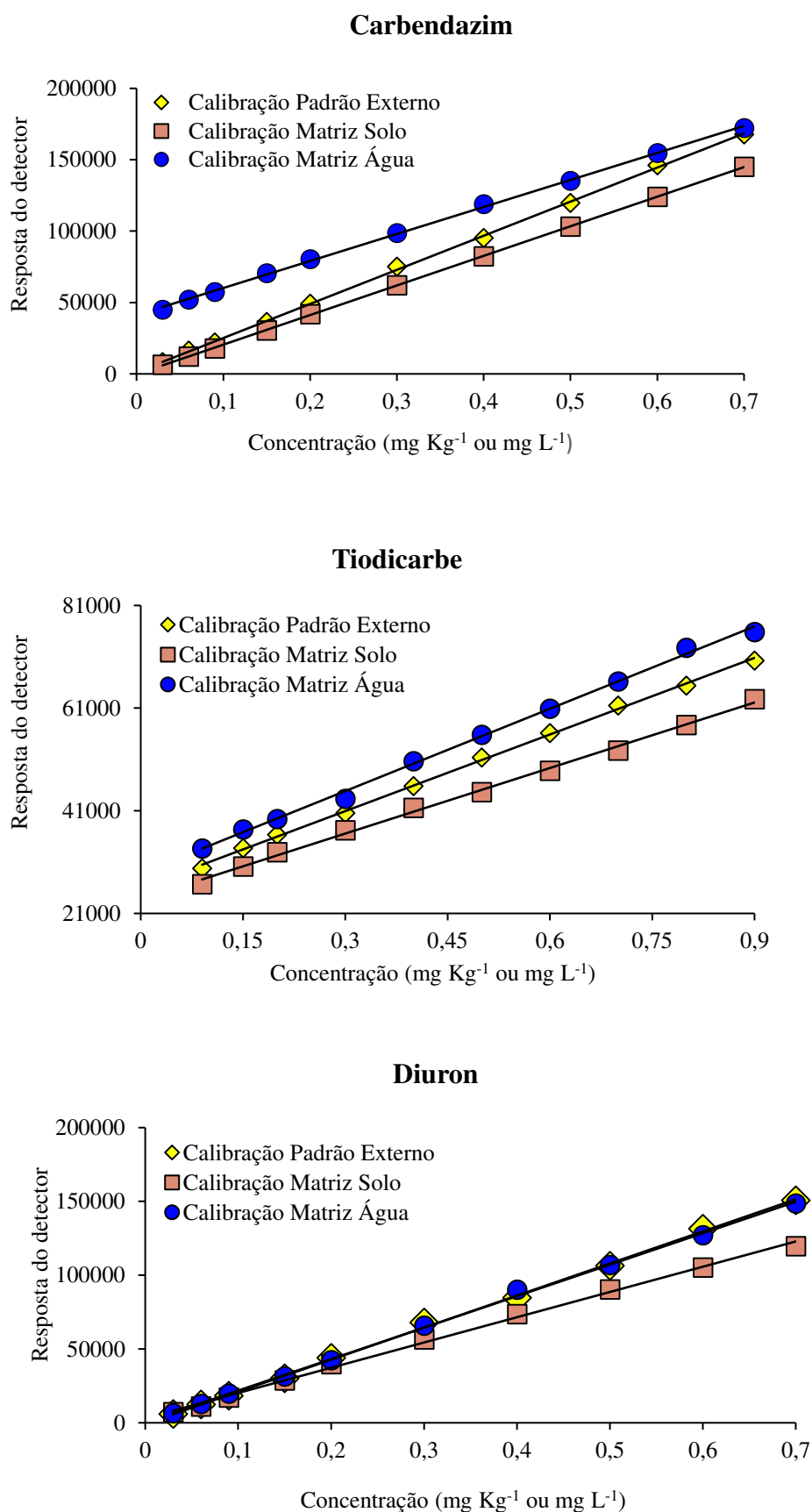
Conforme mostrado nas Figuras 10A e 10B, não foram observados picos nos tempos de retenção dos agrotóxicos carbendazim, tiodicarbe, diuron, fipronil e clorpirifós nos cromatogramas obtidos pela aplicação da ESL-PBT e ELL-PBT em amostras branco de solo e de água, sendo assim, as matrizes não interferem na determinação dos agrotóxicos estudados. A seletividade pode ser afetada principalmente pela co-extração de componentes e/ou impurezas das matrizes. Para minimizar a extração de espécies químicas que não são de interesse na análise, algumas precauções comuns incluem a adoção de etapas de limpeza ao final do processo de extração (Stock *et al.*, 2019; Vázquez *et al.*, 2019; Narendranet *et al.*, 2020). No entanto, para a ESL-PBT e ELL-PBT otimizadas neste estudo, não foram necessárias etapas de limpeza, uso de filtros e sorventes mesmo para as amostras de solo, que é considerada como matriz complexa.

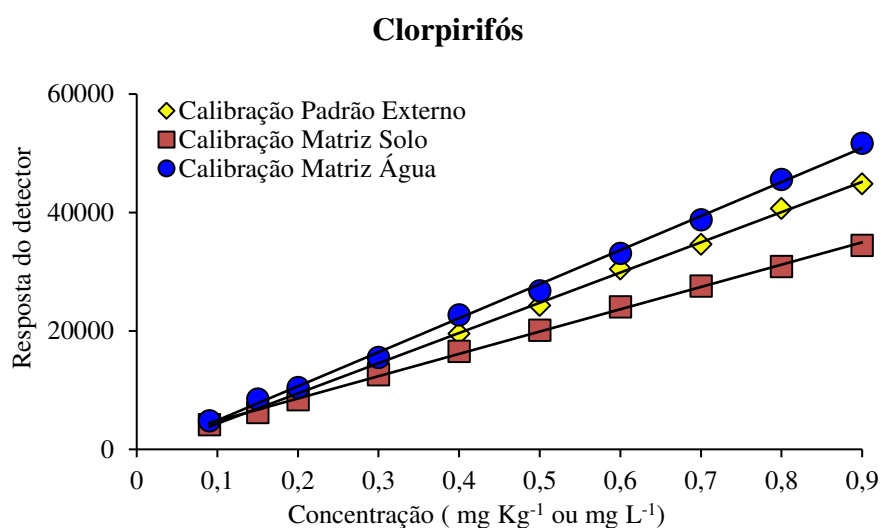
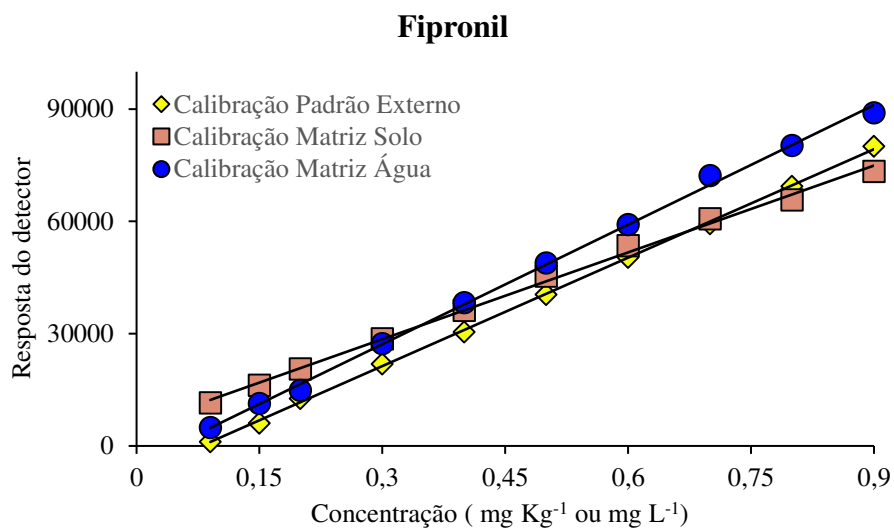
Outros estudos com objetivos semelhantes ao da presente pesquisa demonstraram a seletividades dos métodos que utilizam as técnicas de ESL-PBT e ELL-PBT para a extração de diferentes tipos de compostos em várias matrizes, sem a necessidade de etapas adicionais de limpeza. Alguns exemplos incluem leite (Goulart *et al.*, 2008), tomate (Pinho *et al.*, 2010), músculo suíno (Lopes *et al.*, 2011), fígado humano (Magalhães *et al.*, 2012), alface (Costa *et al.*, 2015), larvas necrófagas (França *et al.*, 2013), cajá-manga (Santana *et al.*, 2018), pimentão (Heleno *et al.*, 2019), cascas de ovos de tartaruga (Ambrósio *et al.*, 2022) e cerveja (Azevedo *et al.*, 2023). As matrizes supracitadas apresentam alto grau de complexidade, pois são ricas em compostos orgânicos como proteínas, carboidratos, fibras, lipídios, gorduras e pigmentação intensa. No entanto, apesar dessas características, os extratos obtidos foram suficientemente limpos para garantir seletividade nos métodos utilizados.

3.5.2 Faixa de trabalho e linearidade

As curvas analíticas dos agrotóxicos carbendazim, tiodicarbe, diuron, fipronil e clorpirifós, preparadas pelo método do padrão externo e calibração na matriz (a partir da fortificação das matrizes de solo e de água e extraídas pela ESL-PBT e ELL-PBT otimizadas), estão apresentadas na Figura 11.

Figura 11 – Curvas analíticas dos agrotóxicos carbendazim, tiodicarbe, diuron, fipronil e clorpirifós, preparadas pelo método do padrão externo e da calibração na matriz para amostras de solo e de água.





Fonte: Elaborada pelo autor (2024).

Na Tabela 7 estão apresentadas as faixas de trabalho, os coeficientes de determinação (R^2), os coeficientes de correlação linear (r) e as equações de reta obtidos das curvas analíticas dos agrotóxicos carbendazim, tiodicarbe, diuron, fipronil e clorpirifós. Esses dados foram gerados pelos métodos do padrão externo e calibração nas matrizes de solo e água, utilizando as técnicas ESL-PBT e ELL-PBT otimizadas, com análise por CLAE-UV.

Tabela 7 – Parâmetros das curvas analíticas obtidas para os agrotóxicos carbendazim, tiodicarbe, diuron, fipronil e clorpirifós obtidas pelo método do padrão externo e calibração na matriz para amostras de solo e água, empregando as técnicas ESL-PBT e ELL-PBT otimizados.

Agrotóxicos	Faixa de trabalho (mg L ⁻¹ ou mg kg ⁻¹)	Método de calibração	r	R ²	Equação da reta
Carbendazim	0,03 a 0,70	Padrão externo	0,9998	0,9995	y=238808x+1243
		Calibração na matriz de solo	0,9999	0,9999	y=207281x-248,83
		Calibração na matriz água	0,9996	0,9992	y=189253x+41227
Tiodicarbe	0,09 a 0,90	Padrão externo	0,9994	0,9988	y=49746x+26015
		Calibração na matriz de solo	0,9990	0,9979	y=42551x+23798
		Calibração na matriz água	0,9986	0,9973	y=53436x+28817
Diuron	0,03 a 0,70	Padrão externo	0,9998	0,9995	y=217398x+733,95
		Calibração na matriz de solo	0,9988	0,9975	y=171122x+3070,5
		Calibração na matriz água	0,9988	0,9975	y=213202x+511,31
Fipronil	0,09 a 0,90	Padrão externo	0,9998	0,9995	y=96578x+7629,9
		Calibração na matriz de solo	0,9986	0,9971	y=77325x+5329,2
		Calibração na matriz água	0,9992	0,9983	y=106483x+4759,5
Clorpirifós	0,09 a 0,90	Padrão externo	0,9996	0,9991	y=51042x+770,33
		Calibração na matriz de solo	0,9994	0,9988	y=37676x+1053,5
		Calibração na matriz água	0,9994	0,9988	y=57497x+851,72

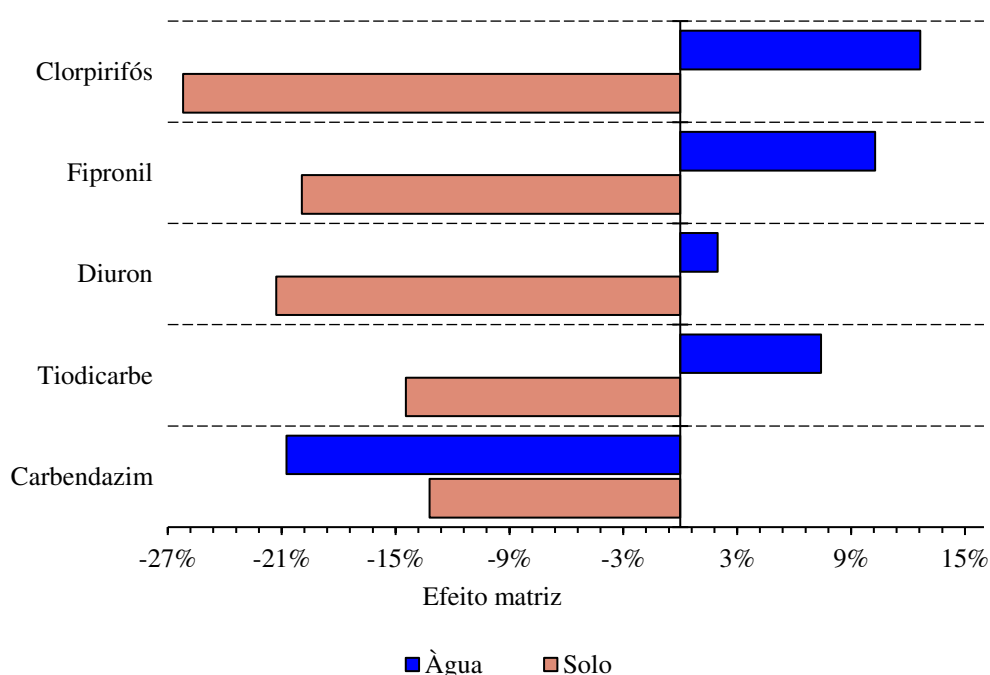
Fonte: Elaborada pelo autor (2024).

Conforme mostrado na Tabela 7 todas as curvas analíticas, sejam as obtidas pelo método do padrão externo ou pela calibração na matriz, apresentaram coeficientes de determinação (R^2) e correlação (r) superiores a 0,99, em conformidade com as diretrizes do guia de validação de métodos SANTE/11312/2021. Desta forma, a linearidade dos métodos de determinação dos agrotóxicos carbendazim, tiodicarbe, diuron, fipronil e clorpirifós em matrizes de solo e água foi validada. Ao analisar os coeficientes angulares das curvas analíticas, observou-se que os agrotóxicos carbendazim e diuron apresentaram as maiores sensibilidades, enquanto o tiodicarbe foi o que mostrou menor sensibilidade pelo método.

3.5.3 Efeito matriz

Para quantificar o efeito matriz dos métodos desenvolvidos para determinação dos agrotóxicos estudados, os coeficientes angulares das curvas analíticas, apresentados na Tabela 7, foram aplicados à Equação 2 descrita no item 2.9.2. Na Figura 12 estão apresentados os resultados do efeito matriz para os agrotóxicos extraídos de amostras de solo e de água.

Figura 12 – Efeito matriz (%) dos métodos na determinação dos agrotóxicos carbendazim, tiodicarbe, diuron, fipronil e clorpirifós em amostras de solo e de água.



Fonte: Elaborada pelo autor (2024).

Como pode ser observado na Figura 12, as maiores porcentagens de efeito matriz ocorreram na determinação dos agrotóxicos nas amostras de solo, o que era esperado devido à complexidade dessa matriz. Todos os cinco agrotóxicos apresentaram diminuição na resposta cromatográfica quando preparados na própria amostra de solo, com variações entre -26 % e -13 %. A redução do sinal cromatográfico foi significativa para os agrotóxicos diuron (-21 %) e clorpirifós (-26 %), sendo esses os únicos compostos que apresentaram efeito de matriz relevante. Isso porque, segundo SANTE (2021) interferências de até 20 % na resposta dos analitos são consideradas como não significativas em termos de efeito matriz. De acordo com Pinho *et al.* (2009) em matrizes complexas as interferências de componentes das amostras são presumíveis. Além disto, como já discutido anteriormente, os agrotóxicos carbendazim,

tiodicarbe, diuron, fipronil e clorpirifós apresentam altos valores de coeficiente de adsorção à matéria orgânica do solo (K_{oc}).

Por outro lado, no método de determinação de agrotóxicos em amostras de água, foi observado um aumento no sinal cromatográfico de até 12 %, para quatro dos agrotóxicos estudados, com exceção do carbendazim que apresentou supressão de -20 %. Assim o carbendazim foi o único agrotóxico a sofrer um pequeno efeito matriz. A água é considerada uma matriz de baixa complexidade, sendo assim, a ocorrência de efeito matriz significativos pode estar associada a problemas instrumentais (Pinho *et al.*, 2009; Pinho *et al.*, 2010b).

É importante destacar que os efeitos matriz percentuais observados na determinação dos agrotóxicos nas amostras de solo e água pela ESL-PBT e ELL-PBT, respectivamente, não são considerados significativos. Segundo guia SANTE (2021), efeitos matriz de até 20 % é considerado negligenciável, enquanto valores entre 20-50% são classificados como moderados. Os percentuais observados neste estudo estão próximos de 20 %, indicando que o efeito é minimamente relevante.

3.5.4 Limites de detecção (LD) e limites de quantificação (LQ)

Um método analítico deve apresentar limite de quantificação (LQ) baixo o suficiente para discriminar se um determinado compartimento ambiental está ou não contaminado com resíduos de agrotóxicos. Assim, o ideal é que o método analítico que está sendo proposto apresente LQ para os compostos inferiores aos limites máximos de resíduos (LMR) ou valores máximos permitidos (VMP) desses compostos nas amostras em análise (Brasil, 2017; Brasil, 2023a). No entanto, os valores de LMR e VMP nem sempre estão regulamentados para alguns agrotóxicos naquelas amostras que estão sendo analisadas (Brasil, 2005; Brasil, 2008; Brasil, 2017).

Desta forma, para o desenvolvimento de métodos analíticos em matrizes ambientais como, por exemplo, em amostras de solo e de águas não existem referências da concentração máxima permitida para alguns dos agrotóxicos estudados e, portanto, os LD e LQ almejados no desenvolvimento do método analítico devem ser os menores possíveis e comparáveis com aqueles obtidos por outros métodos analíticos que foram eficientes na determinação dos mesmos agrotóxicos em matrizes similares.

Sendo assim, os valores de LD e LQ propostos para determinação dos agrotóxicos carbendazim, tiodicarbe, diuron, fipronil e clorpirifós, foram comparados aos LMR estabelecidos pela ANVISA para alimentos (Brasil, 2023a) e VMP dos agrotóxicos em água

pelo Ministério da Saúde (Brasil, 2017) ou por outros métodos analíticos com mesma finalidade. Na Tabela 8 são apresentados os valores de LD e LQ dos 5 agrotóxicos, que foram obtidos no desenvolvimento e otimização da ESL-PBT e ELL-PBT nas amostras de solo e água.

Tabela 8 – Limites de detecção e limites de quantificação na determinação dos agrotóxicos carbendazim, tiodicarbe, diuron, fipronil e clorpirifós em amostras de solo e água, propostos neste trabalho.

Agrotóxicos	LQ	LD	LMR (mg kg ⁻¹) ANVISA ¹	VMP em água (mg L ⁻¹) MS ²
	Em solo (mg kg ⁻¹) Em água (mg L ⁻¹)	Em solo (mg kg ⁻¹) Em água (mg L ⁻¹)		
Carbendazim	0,03	0,01	0,05 a 5,00	0,12
Tiodicarbe	0,09	0,03	0,05 a 0,20	NR
Diuron	0,03	0,01	0,05 a 2,00	0,09
Fipronil	0,09	0,03	0,01 a 0,10	NR
Clorpirifós	0,09	0,03	0,01 a 2,00	0,03

Fonte: Elaborada pelo autor (2024). ¹Monografias de agrotóxicos (Brasil, 2023a); ²Portaria Nº 5/2017 Ministério da Saúde (Brasil, 2017). NR – Não recomendado.

Como pode ser observado na Tabela 8, os valores de LD e LQ obtidos estão dentro da faixa de valores estabelecidos pela ANVISA e pelo Ministério da Saúde para esses agrotóxicos. Sendo assim, os valores de LD e LQ obtidos para determinação dos agrotóxicos nas amostras de solo e água foram considerados satisfatórios para determinar os resíduos de carbendazim, tiodicarbe, diuron, fipronil e clorpirifós nas amostras.

3.5.5 Exatidão e precisão

Para avaliar a precisão e exatidão da ESL-PBT e ELL-PBT na determinação dos agrotóxicos carbendazim, tiodicarbe, diuron, fipronil e clorpirifós nas amostras de solo e de água, amostras em branco foram fortificadas com solução padrão da mistura dos 5 agrotóxicos, em 3 níveis de concentração (baixa = 1×LQ; média = 3×LQ; alta = 10×LQ). Após a fortificação, as amostras foram submetidas a ESL-PBT e ELL-PBT e os extratos analisados por CLAE-UV.

A exatidão do método foi avaliada pelas porcentagens de recuperação (R%) dos 5 agrotóxicos. Cada nível de concentração foi avaliado em seis repetições, desta forma, a precisão foi aferida pelo desvio padrão relativo (RSD) obtido dessas medidas, de acordo com as diretrizes apresentadas no guia de validação de métodos analíticos SANTE/11312/2021. Como critérios de aceitação, o documento SANTE estabelece que a exatidão de um método analítico

é assegurada quando as taxas médias de recuperação estiverem na faixa de 80 % a 120 % e que a precisão é característica de métodos que apresentarem desvios padrão relativos (RSD) inferiores a 20 %. Na Tabela 9 são apresentadas as porcentagens de recuperação (R%) e os desvios padrão relativos (RSD) do carbendazim, tiodicarbe, diuron, fipronil e clorpirifós em amostras de solo e de água, empregando extrações pelos métodos ESL-PBT e ELL-PBT otimizados e análise dos extratos por CLAE-UV.

Tabela 9 – Porcentagens de recuperação (R%) obtidas para os agrotóxicos de amostras de solo e água fortificadas em 3 níveis de concentração (1×, 3× e 10×LQ), empregando ESL-PBT e ELL-PBT otimizadas e análise dos extratos por CLAE-UV.

Agrotóxico	Amostras	Fortificação das amostras					
		1×LQ (n=6)		3×LQ (n=6)		10×LQ (n=6)	
		R%	%RSD	R%	%RSD	R%	%RSD
Carbendazim	Solo	90	11	91	9	97	6
	Água	86	10	92	9	97	5
Tiodicarbe	Solo	88	7	93	4	94	6
	Água	90	8	97	4	101	6
Diuron	Solo	88	9	97	9	99	7
	Água	103	3	104	1	103	4
Fipronil	Solo	91	7	95	10	97	7
	Água	92	9	106	5	99	2
Clorpirifós	Solo	83	9	90	6	91	4
	Água	92	13	96	10	98	5

Fonte: Elaborada pelo autor (2024).

Como pode ser observado na Tabela 9, as porcentagens médias de recuperação dos 5 agrotóxicos nas amostras de solo e de água apresentaram valores entre 83 % e 106 %. Os valores de RSD foram inferiores a 13 % para todos os agrotóxicos pelos dois métodos, independentemente do nível de fortificação das amostras. Sendo assim, a repetibilidade e a exatidão dos métodos aplicados na extração de carbendazim, tiodicarbe, diuron, fipronil e clorpirifós em amostras de solo e água, utilizando as técnicas ESL-PBT e ELL-PBT, respectivamente, com quantificação dos extratos por CLAE-UV, foram validadas conforme diretrizes estabelecidas no documento SANTE/11312/2021.

Com o intuito de avaliar a reprodutibilidade dentro do laboratório (precisão inter-dias), amostras de solo e de água foram fortificadas com solução padrão dos agrotóxicos em três

níveis (1×, 3× e 10×LQ), em sextuplicatas, e submetidas aos respectivos a ESL-PBT e ELL-PBT em 3 dias diferentes. A Tabela 10 apresenta as recuperações médias e os valores de RSD para os agrotóxicos empregando a ESL-PBT e ELL-PBT e determinação por CLAE-UV.

Tabela 10 – Taxas de recuperação dos agrotóxicos de amostras de solo e água, fortificadas em três níveis de concentração com solução padrão dos agrotóxicos (1×, 3× e 10×LQ), e submetidas a ESL-PBT e ELL-PBT em três dias distintos.

		Recuperação média (%)									
		Carbendazim		Tiodicarbe		Diuron		Fipronil		Clorpirifós	
	Nível	ELL-PBT	ESL-PBT	ELL-PBT	ESL-PBT	ELL-PBT	ESL-PBT	ELL-PBT	ESL-PBT	ELL-PBT	ESL-PBT
1º Dia	1×LQ	85	89	89	87	102	88	92	91	91	83
	3×LQ	91	90	97	92	103	96	106	95	95	89
	10×LQ	97	97	101	93	103	98	98	97	98	91
15º Dia	1×LQ	74	80	82	82	96	91	98	88	98	90
	3×LQ	81	77	93	90	109	83	93	83	89	80
	10×LQ	88	96	98	90	98	100	92	95	91	90
45º Dia	1×LQ	75	76	79	74	109	79	84	79	85	80
	3×LQ	79	85	86	98	106	93	104	92	98	84
	10×LQ	96	90	94	93	99	94	98	92	103	86
		Desvio padrão relativo (RSD) (%)									
	1×LQ	8	8	6	8	6	7	7	7	7	6
	3×LQ	7	7	5	4	2	7	6	6	5	5
	10×LQ	5	3	3	2	2	3	3	2	6	2

Fonte: Elaborada pelo autor (2024).

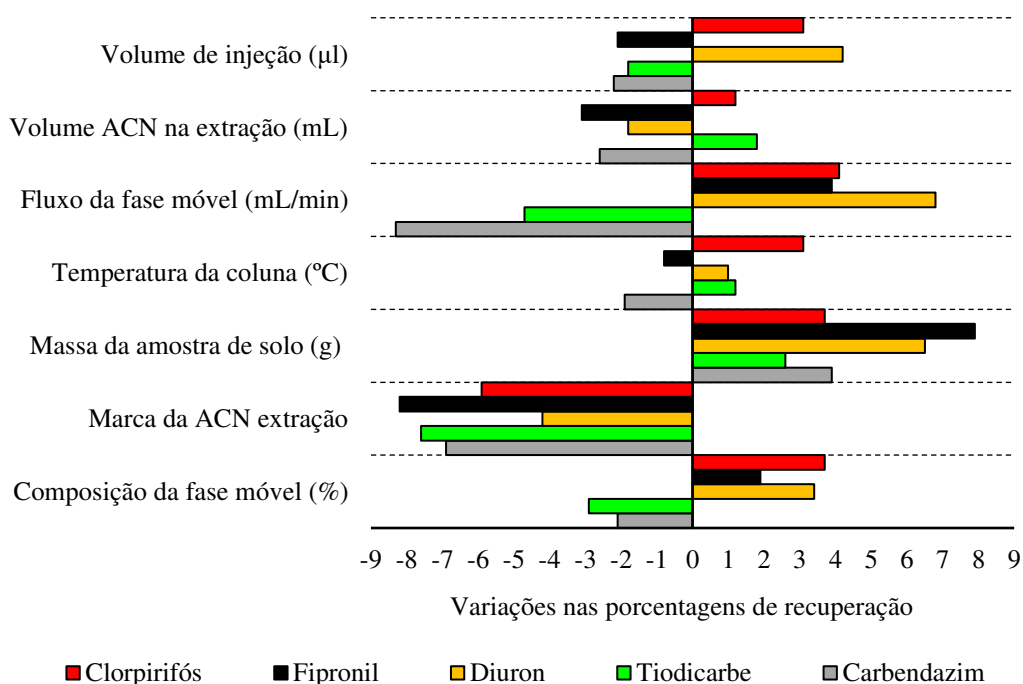
De acordo com a Tabela 10, as porcentagens médias de recuperação dos agrotóxicos carbendazim, tiodicarbe, diuron, fipronil e clorpirifós, obtidas após aplicação da ESL-PBT e ELL-PBT otimizados em amostras de solo e água e análise dos extratos por CLAE-UV, estão entre 74% e 109%. Segundo o guia SANTE/11312/2021 é recomendado que na validação de métodos analíticos as porcentagens de recuperação estejam entre 80% e 120%, no entanto, dependendo da concentração do analito e do tipo de matriz são aceitáveis porcentagens inferiores ou superiores a faixa estabelecida. Como por ser observado na Tabela 10, apenas nas concentrações mais baixas dos agrotóxicos foram obtidas recuperações médias inferiores a 80%, entretanto, acima de 74% que é um valor bem próximo ao recomendado.

Em relação ao (RSD) das medidas realizadas em sextuplicatas em três dias distintos são observados valores de até 8 %. É importante ressaltar que a dispersão máxima aceitável é de 20 %, de acordo com o documento SANTE/11312/21. Sendo assim, diante das porcentagens de recuperação e dos valores de RSD obtidos, é possível afirmar que os métodos propostos para determinação de carbendazim, tiodicarbe, diuron, fipronil e clorpirifós em amostras de solo e água podem ser considerados precisos e exatos.

3.5.6 Robustez

Para avaliar a robustez dos métodos propostos para a determinação do carbendazim, tiodicarbe, diuron, fipronil e clorpirifós em amostras de solo e de águas foram realizadas pequenas e deliberadas variações nas condições otimizadas dos dois métodos. Os efeitos dessas variações das condições experimentais dos métodos na taxa de recuperação dos agrotóxicos foram medidas de acordo com o sugerido no teste de Youden e Steiner (1975). Os parâmetros avaliados e seus efeitos nas porcentagens de recuperação dos agrotóxicos carbendazim, tiodicarbe, diuron, fipronil e clorpirifós nas amostras de solo estão apresentados na Figura 13.

Figura 13 – Variações nas taxas de recuperação dos agrotóxicos obtidas na determinação de carbendazim, tiodicarbe, diuron, fipronil e clorpirifós em amostras de solo, após variações em sete condições experimentais do método.

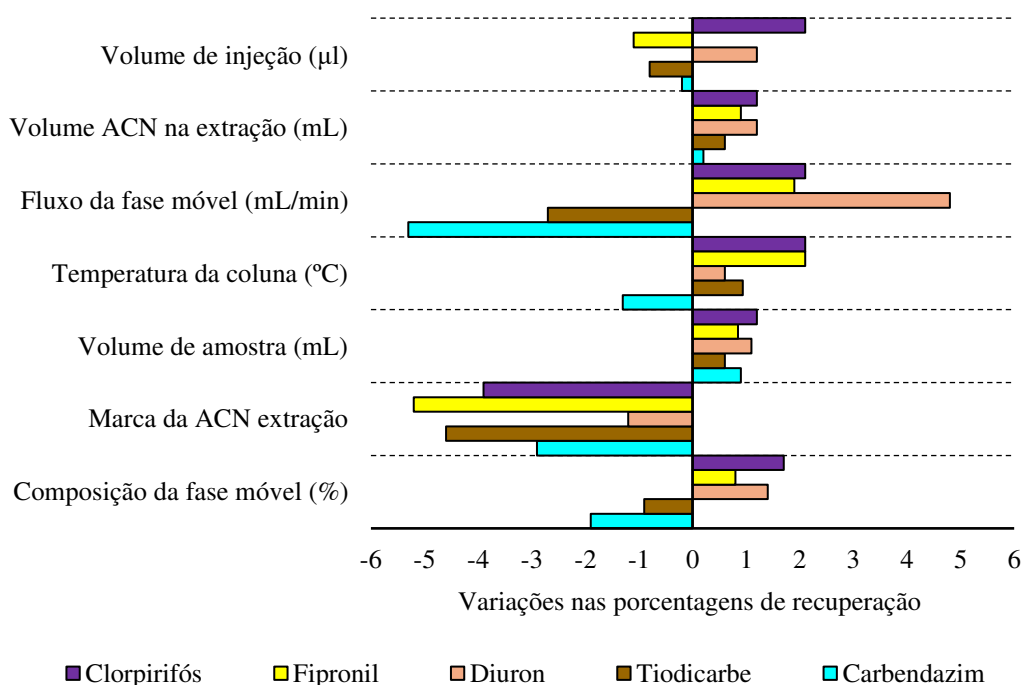


Fonte: Elaborada pelo autor (2024).

Como visto na Figura 13 as variações nas condições experimentais do método ESL-PBT-CLAE-UV provocaram variações de até 8 %, positivas e negativas, nas porcentagens de recuperação dos agrotóxicos das amostras de solo. O efeito que provocou maior supressão, em todos os agrotóxicos analisados, foi a variação da marca da acetonitrila provocando uma diminuição de até 8 % na recuperação dos agrotóxicos. Em contrapartida, a diminuição de 0,2 g, na quantidade de amostra aumentaram as porcentagens de recuperação dos agrotóxicos em até 7,9 %. Estas variações nas taxas de recuperação, no entanto, não foram suficientes para que a exatidão do método fosse prejudicada, já que as taxas de recuperação dos agrotóxicos mantiveram-se na faixa de 80 a 120 %. Portanto, o método proposto para a determinação dos agrotóxicos em amostras de solo pode ser considerado robusto.

Na Figura 14 é apresentado o resultado do estudo da robustez do método proposto para a determinação dos agrotóxicos carbendazim, tiodicarbe, diuron, fipronil e clorpirifós nas amostras de água.

Figura 14 – Variações nas taxas de recuperação dos agrotóxicos obtidas na determinação de carbendazim, tiodicarbe, diuron, fipronil e clorpirifós em amostras de água, após variações em sete condições experimentais do método.



Fonte: Elaborada pelo autor (2024).

Como pode ser observado na Figura 14, os efeitos das variações nas condições experimentais do método ELL-PBT ficaram cerca de $\pm 5\%$. Assim como no método para

determinação dos agrotóxicos nas amostras de solo, a mudança na marca da acetonitrila foi o parâmetro que provocou maior variação na taxa de recuperação da maioria dos agrotóxicos em amostras de água, resultando em um decréscimo de ~5 % na recuperação dos agrotóxicos.

É importante ressaltar que embora as variações aplicadas na vazão e composição da fase móvel não tenha provocado efeitos significativos na porcentagem de recuperação dos agrotóxicos, essas alterações impactam os tempos de retenção, especialmente para o carbendazim e o tiodicarbe. Como esses dois agrotóxicos eluem rapidamente na coluna podem sofrer interferência de coextrativos presentes nas amostras de solo e água, que normalmente tendem a eluir nessa mesma região do cromatograma. Assim, para que a seletividade do método não seja comprometida, é importante que o gradiente de eluição seja mantido estável, sem grandes variações, e que a vazão da fase móvel seja mantida em $0,8 \text{ mL min}^{-1}$.

3.6 Caráter verde (*greenness*) das técnicas ESL-PBT e ELL-PBT

Para avaliar o caráter verde da ESL-PBT e ELL-PBT na determinação dos agrotóxicos em amostras de solo e água, utilizando as técnicas de ESL-PBT e ELL-PBT, foram considerados diversos fatores. Esses incluem a quantidade de solvente utilizada, o consumo de energia, a geração de resíduos durante o preparo das amostras de solo e de água para extração dos agrotóxicos, além do tempo de 15 minutos gasto na análise cromatográfica, necessário para a separação e quantificação dos agrotóxicos carbendazim, tiodicarbe, diuron, fipronil e clorpirifós.

Como visto anteriormente, para as extrações dos agrotóxicos carbendazim, tiodicarbe, diuron, fipronil e clorpirifós das amostras de solo e água são necessárias as mesmas quantidades de insumos químicos no preparo das amostras e tempo de análise cromatográfica equivalentes. Sendo assim, os pontos de penalidades e os critérios avaliados são equivalentes para ESL-PBT e ELL-PBT. Na Tabela 11 são apresentados os pontos de penalidades para a ESL-PBT e ELL-PBT na determinação dos agrotóxicos carbendazim, tiodicarbe, diuron, fipronil e clorpirifós em amostras de água e solo.

Tabela 11 – Pontos de penalidades (PP) atribuídos a ESL-PBT e ELL-PBT no preparo das amostras de solo e água para determinação dos agrotóxicos carbendazim, tiodicarbe, diuron, fipronil e clorpirifós por CLAE-UV.

Métricas	Consumo	PP e resultados
Quantidade de reagente consumido	20 mL de ACN	2
Perigo atribuído aos reagentes	Risco mais grave	2
	Subtotal A	4
Quantidade de resíduo gerado	20 mL de ACN	5
Característica do reagente	Não admite tratamento	3
	Subtotal B	15
Energia consumida	HPLC (450 W - 0,25 h)	0
	Freezer (300 W – 4,0 h)	1
	Vórtex (30 W - 0,016 a 0,033 h)	0
	Subtotal C	1
Risco ocupacional	Emissão de vapores e gases	3
	Subtotal D	3
Total de pontos de penalidades	(A+B+C+D)	23
Índice de verdura do método	[100- (A+B+C+D)]	77

Fonte: Elaborada pelo autor (2024).

O valor obtido após a aplicação da eco-escala analítica para ESL-PBT e ELL-PBT foi de 77 pontos, atribuindo a ambas as técnicas caráter verde. Não foram encontrados estudos que aplicaram a eco-escala analítica ou qualquer outra métrica de caráter verde para métodos baseados nas técnicas de ESL-PBT e ELL-PBT. No entanto, ao comparar o valor calculado para os métodos ESL-PBT e ELL-PBT desenvolvidos neste trabalho com outros métodos analíticos que utilizaram o QuEChERS como técnica de preparo de amostras, foi verificada similaridade no caráter verde de ambos. Duan *et al.* (2020) desenvolveram uma metodologia analítica para determinação de sulfonamidas em amostras de leite e carne bovina alcançando 86 pontos na eco-escala analítica; León *et al.* (2022) propuseram uma metodologia para determinação de alcaloides em chás e ervas de infusão obtendo grau de verdura de 76 pontos; e, Portoti *et al.* (2023) otimizaram e validaram um método para determinação de bisfenol em amostras de mel, alcançando uma pontuação de 79 pontos no referido instrumento de aferição. Desta forma, os valores da eco-escala analítica dos dois métodos propostos indicam que as técnicas ESL-PBT e ELL-PBT são técnicas de preparo de amostras alternativas de caráter verde para a extração de agrotóxicos de amostras de solos e águas.

4 CONCLUSÕES

A otimização das técnicas ESL-PBT e ELL-PBT resultou em taxas de recuperação satisfatórias dos resíduos de carbendazim, tiodicarbe, diuron, fipronil e clorpirifós nas amostras de solo e água. Os fatores e níveis avaliados no planejamento fatorial 2^3 proporcionaram porcentagens médias de recuperação acima de 85 %. Foi observado que o volume de acetonitrila interfere significativamente na recuperação da maioria dos agrotóxicos estudados nas amostras de solo e de água. A avaliação da fase móvel demonstrou que os compostos podem ser analisados empregando uma mistura de metanol e água, porém, uma mistura de fase móvel utilizando acetonitrila como solvente orgânico proporciona análises mais rápidas e com menor variação da linha base dos cromatogramas. Além disso, o comprimento de onda de 213 nm foi ideal para a detecção simultânea dos compostos no sistema CLAE-UV.

Os parâmetros de validação avaliados neste trabalho demonstraram que os métodos propostos empregando extrações por ESL-PBT e ELL-PBT e a quantificação por CLAE-UV são precisos e exatos para análise dos 5 agrotóxicos nas amostras de solo e de água. Embora não exista legislação vigente que estabeleça limite máximo de resíduos para matrizes ambientais, os valores de LD e LQ ficaram dentro dos limites máximos de resíduos para alimentos e água de abastecimento estabelecidos pela ANVISA e Ministério da Saúde. Além disso, o teste de Youden sugere robustez e a eco-escala analítica atribuiu caráter verde aos métodos desenvolvidos neste trabalho. Sendo assim, conclui-se que os métodos, baseados nas técnicas nas técnicas ESL-PBT e ELL-PBT, desenvolvidos e validados neste trabalho são eficientes e podem ser aplicados no monitoramento dos agrotóxicos carbendazim, tiodicarbe, diuron, fipronil e clorpirifós nas amostras de água e solo do Ribeirão Santa Maria, localizado na cidade de Itumbiara/GO, como se propõe neste trabalho.

REFERÊNCIAS

- Aken, Koen Van; Streckowski, Lucjan; Patiny, Luc. EcoScale, a semi-quantitative tool to select an organic preparation based on economical and ecological parameters. **Beilstein journal of organic chemistry**, v. 2, n. 1, p. 3, 2006. <https://doi.org/10.1186/1860-5397-2-3>
- Ambrosio, I. S., Otaviano, C. M., Castilho, L. M. B., Santos A. L. R., Mendonça, J. S., Faria, A. M. Development and validation of a solid-liquid extraction with a low-temperature partitioning method for the determination of fipronil in turtle eggshell. **Microchemical Journal**, v. 178, 107393, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2022.107393>
- Anastassiades, M.; Lehotay, S.J.; Štajnbaher, D.; Schenck, F.J. Fast and easy multiresidue method employing acetonitrile extraction/partitioning and “dispersive solid-phase extraction” for the determination of pesticide residues in produce. **Journal of AOAC international**, v. 86, n. 2, p. 412-431, 2003. <https://doi.org/10.1093/jaoac/86.2.412>
- Araújo, F.D.; Silva, G.L.O.; Silvério, F.O.; Pinho, G.P. Development of methods based on low-temperature partitioning (LTP) for monitoring cresols and chlorophenols in sewage sludge, soil, and water in column leaching. **Journal of Environmental Science and Health, Part B**, v. 58, n. 7, p. 530-538, 2023. <https://doi.org/10.1080/03601234.2023.2236915>
- Ávila, M. B. R., Faroni, L. R. A., Heleno, F. F., Queiroz, M. E. L. R., Almeida, R. I. A simple and efficient optimized solid-liquid extraction with low temperature partition procedure for dissipation and translocation study of pesticide residues in rice grains. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 31, p. 1991-1999, 2020. <https://doi.org/10.21577/0103-5053.20200099>
- Azevedo, M. M., Miranda, L. D. L., Queiroz, M. E. L. R., Oliveira, A. F., Pereira, A. F., Neves, A. A. Silva, T. L. R. Low-Temperature Partitioning: A Simple Screening Method for Determining Diethylene Glycol in Beer by Gas Chromatography. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 34, p. 452-460, 2023. <https://doi.org/10.21577/0103-5053.20220123>
- Barros, A. L. C., Abreu, C. G., Cunha, C. C. R. F., Rodrigues, D. A. S., Afonso, R. J.C. F. Silva, G. A. Method development for simultaneous determination of polar and nonpolar pesticides in surface water by low-temperature partitioning extraction (LTPE) followed by HPLC-ESI-MS/MS. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 26, p. 31609-31622, 2019. <https://doi.org/10.1007/s11356-019-06286-5>
- 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.
- Brasil, Lei. Resolução CONAMA nº 357, de 17 de março de 2005. **Diário Oficial da União**, n. 53, p. 58-63, 2005. Disponível em https://www.guarantadonorte.mt.gov.br/fotos_institucional/41.pdf. Acesso em Jan. 2023.
- Brasil, Lei. Resolução CONAMA nº 396, de 3 de abril de 2008. **Diário Oficial da União**, n. 66, p. 64-68, 2008. Disponível em <http://portalpnqa.ana.gov.br/Publicacao/RESOLU%C3%87%C3%83O%20CONAMA%20n%C2%BA%20396.pdf>. Acesso em Jan. 2023.

Brasil. Agência Nacional de Vigilância Sanitária – ANVISA. **Monografias de agrotóxicos**. Disponível em <https://www.gov.br/anvisa/pt-br/sectorregulado/regularizacao/agrotoxicos/monografias/monografias-autorizadas-por-letra>, Acesso em Jan. 2023a.

Brasil. ANVISA. Agência Nacional de Vigilância Sanitária – ANVISA; Resolução da diretoria colegiada-RDC nº 166, de julho de 2017: **Guia para validação de métodos analíticos e bioanalíticos**, Ministério da Saúde: Brasil, 2017.

Câmara, J.S.; Perestrelo, R.; Berenguer, C.V.; Andrade, C.F.P.; Gomes, T.M.; Olayanju, B.; Kabir, A.; Rocha, C.M.R.; Teixeira, J.A.; Pereira, J.A.M. Green extraction techniques as advanced sample preparation approaches in biological, food, and environmental matrices: a review. **Molecules**, v. 27, n. 9, 2953, 2022. <https://doi.org/10.3390/molecules27092953>

Caminhas, L.D.; Souza, G.F.P.; Rath, S. Assessment of tropane alkaloid levels in Brazilian buckwheat flour products: A novel LC-UHPLC-MS/MS approach using solid-liquid extraction at low temperature. **Food Chemistry**, v. 438, 138010, 2024. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2023.138010>

Casado, N.; Morante-Zarcelero, S.; Sierra, I. Application of the QuEChERS strategy as a useful sample preparation tool for the multiresidue determination of pyrrolizidine alkaloids in food and feed samples: a critical overview. **Applied Sciences**, v. 12, n. 9, 4325, 2022. <https://doi.org/10.3390/app12094325>

César, I. C.; Pianetti, G. A. Robustness evaluation of the chromatographic method for the quantitation of lumefantrine using Youden's test. **Brazilian Journal of Pharmaceutical Sciences**, v. 45, p. 235-240, 2009. <https://doi.org/10.1590/S1984-82502009000200007>

Costa, A. I.G., Queiroz, M. E. L. R., Neves, A. A., Assis, R. C., Soares, C. E. S., Silva, A. A., D'Antonino, L., Oliveira, A. F., Bellato, C. R. Determination of pesticides in lettuce using solid-liquid extraction with low temperature partitioning. **Food Chemistry**, v. 181, p. 64-71, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2015.02.070>

Costa, L.S.; Schettino, C.F.; Sicupira, L.C.; Pinho, G.P.; Silvério, F. O. Determining pyroxasulfone herbicide in honey samples using liquid-liquid extraction with low temperature purification (LLE-LTP). **Talanta**, v. 273, 125870, 2024. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2024.125870>

Duan, X.; Liu, X.; Dong, Y.; Yang, J.; Zhang, J.; He, S.; Yang, F.; Wang, Z.; Dong, Y. A green HPLC method for determination of nine sulfonamides in milk and beef, and its greenness assessment with analytical eco-scale and greenness profile. **Journal of AOAC International**, v. 103, n. 4, p. 1181-1189, 2020. <https://doi.org/10.1093/jaoacint/qsaa006>

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

Fernandes, C.L.F.; Volcão, L.M.; Ramires, P.F.; Moura, R.R.; Silva Júnior, F.M.R. Distribution of pesticides in agricultural and urban soils of Brazil: a critical review. **Environmental science: Processes & impacts**, v. 22, n. 2, p. 256-270, 2020. <https://doi.org/10.1039/C9EM00433E>

França, J. A., Brandão, M., Sodré, F. F., Caldas, E. D. Simultaneous determination of prescription drugs, cocaine, aldicarb, and metabolites in larvae from decomposed corpses by

LC–MS–MS after solid–liquid extraction with low temperature partitioning. **Forensic Toxicology**, v. 33, p. 93-103, 2015. <https://doi.org/10.1007/s11419-014-0255-4>

Freitas, J.F.; Queiroz, M.E.L.R.; Oliveira, A.F.; Ribeiro, L.P.; Salvador, D.V.; Miranda, L.D.L.; Alves, R.R.; Rodrigues, A.A.Z. Evaluation of imazalil dissipation/migration in postharvest papaya using low-temperature partition extraction and GC-MS analysis. **Food Chemistry**, v. 418, 135969, 2023. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2023.135969>

Freitas, R. S., Queiroz, M. E. L. R., Faroni, L. R. D., 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, p. 238-243, 2014. <http://dx.doi.org/10.5935/0100-4042.20140041>

Galuszka, A.; Migaszewski, Z. M.; Konieczka, P.; Namieśnik, J. Analytical Eco-Scale for assessing the greenness of analytical procedures. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, v. 37, p. 61-72, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2012.03.013>

García-Vara, M., Postigo, C., Palma, P., Alda, M. L. Development of QuEChERS-based multiresidue analytical methods to determine pesticides in corn, grapes, and alfalfa. **Food Chemistry**, v. 405, 134870, 2023. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2022.134870>

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**, v. 671, p. 41-47, 2010. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2010.05.003>

Goulart, S. M., Queiroz, M. E. L.R., Neves, A. A., Queiroz, J. H. Low-temperature clean-up method for the determination of pyrethroids in milk using gas chromatography with electron capture detection. **Talanta**, v. 75, p. 1320-1323, 2008. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2008.01.058>

He, Z., Wang, Y., Xu, Y., Liu, X. Determination of antibiotics in vegetables using QuEChERS-based method and liquid chromatography-quadrupole linear ion trap mass spectrometry. **Food Analytical Methods**, v. 11, p. 2857-2864, 2018. <https://doi.org/10.1007/s12161-018-1252-8>

Heleno, F. F., Rodrigues, A. A. Z., Queiroz, M. E.L.R., Neves, A. A., Oliveira, A. F., Libardi, V. M. Determination of fungicides in bell pepper using solid-liquid extraction with low temperature partitioning. **Microchemical Journal**, v. 148, p. 79-84, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2019.04.045>

Heleno, F.F.; Queiroz, M.E.L.R.; Neves, A.A.; Freitas, R.S.; Faroni, L.R.A.; Oliveira, A.F. Effects of ozone fumigation treatment on the removal of residual difenoconazole from strawberries and on their quality. **Journal of Environmental Science and Health**, v. 49, p. 94-101, 2023. <https://doi.org/10.1080/03601234.2014.846736>

Jin, Y., Zhang, J., Zhao, W., Zhang, W., Wang, L., Zhou, J., Li, Y. Development and validation of a multiclass method for the quantification of veterinary drug residues in honey and royal jelly by liquid chromatography–tandem mass spectrometry. **Food Chemistry**, v. 221, p. 1298-1307, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2016.11.026>

Kanu, U. B. Recent developments in sample preparation techniques combined with high-performance liquid chromatography: A critical review. **Journal of Chromatography A**, v. 1654, 462444, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2021.462444>

Karageorgou, E.; Samanidou, V. Youden test application in robustness assays during method validation. **Journal of Chromatography A**, v. 1353, p. 131-139, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2014.01.050>

Kaur, N.; Khunger, A.; Wallen, S.L.; Kaushik, A.; Chaudhary, G.R.; Varma, R.S. Advanced green analytical chemistry for environmental pesticide detection. **Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry**, v. 30, 100488, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.cogsc.2021.100488>

León, N.; Miralles, P.; Yusà, V.; Coscollà, C. A green analytical method for the simultaneous determination of 30 tropane and pyrrolizidine alkaloids and their N-oxides in teas and herbs for infusions by LC-Q-Orbitrap HRMS. **Journal of Chromatography A**, v. 1666, 462835, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2022.462835>

Li, M.; Wang, H.; Huan, X.; Cao, N.; Guan, H.; Zhang, H.; Cheng, X.; Wang, C. Simultaneous LC-MS/MS bioanalysis of alkaloids, terpenoids, and flavonoids in rat plasma through salting-out-assisted liquid-liquid extraction after oral administration of extract from *Tetradium rutilcarpum* and *Glycyrrhiza uralensis*: A sample preparation strategy to broaden analyte coverage of herbal medicines. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 413, p. 5871-5884, 2021. <https://doi.org/10.1007/s00216-021-03568-1>

Liu, H.; Lin, T.; Mao, J.; Lu, H.; Yang, D.; Wang, J.; Li, Q. Paclobutrazol residue determination in potato and soil using low temperature partition extraction and ultrahigh performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry. **Journal of Analytical Methods in Chemistry**, v. 2015, 404923, 2015. <https://doi.org/10.1155/2015/404925>

Liu, W.; Liu, F.; Che, A.; Chen, Y.; Cai, J.; Liu, W.; Jing, G.; Li, W.; Yu, J. Investigation of low-temperature partitioning with dispersive solid-phase extraction for quantification of pesticides in apples followed by electrospray-ionization mobility spectrometry: Comparison with conventional procedure. **Journal of Chromatography B**, v. 1234, 124014, 2024. <https://doi.org/10.1016/j.jchromb.2024.124014>

Lopes, J. C. S.; Sicupira, L. C.; Pinho, G. P.; Silvério, F. O. Extraction Method for Determining Florypyrauxifen-Benzyl Herbicide in Rice. **Food Analytical Methods**, v. 17, p. 322-331, 2024. <https://doi.org/10.1007/s12161-023-02569-3>

Lopes, R. P.; Augusti, D. V.; Souza, L. F.; Santos, F. A.; Lima, J. A.; Vargas, E. A.; Augusti, R. Development and validation (according to the 2002/657/EC regulation) of a method to quantify sulfonamides in porcine liver by fast partition at very low temperature and LC-MS/MS. **Analytical Methods**, v. 3, p. 606-613, 2011. <https://doi.org/10.1039/C0AY00587H>

Magalhães, E. J.; Nascentes, C. C.; Augusti, R.; Queiroz, M. E. L. R.; Silva, J. C. C.; Afonso, R. J. C. F. Fast determination of benzodiazepines in human urine via liquid-liquid extraction with low temperature partitioning and LC-HRMS. **American Journal of Analytical Chemistry**, v. 3, p. 118-124, 2012. <https://doi.org/10.4236/ajac.2012.32017>

Mohamed, A. H.; Noorhisham, N. A.; Yahaya, N.; Mohamad, S.; Kamaruzzaman, S.; Osman, H.; Aboul-Enein, H.. Sampling and sample preparation techniques for the analysis of

organophosphorus pesticides in soil matrices. **Critical reviews in analytical chemistry**, v. 53, n. 4, p. 906-927, 2023. <https://doi.org/10.1080/10408347.2021.1992262>

Morais, E. H. C., Rodrigues, A. A. Z., Queiroz, M. E. L. R., Neves, A. A., Morais, P. H. D. Determination of thiamethoxam, triadimenol and deltamethrin in pineapple using SLE-LTP extraction and gas chromatography. **Food Control**, v. 42, p. 9-17, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.foodcont.2014.01.024>

Moreno-González, D.; García-Campana, A. M. Salting-out assisted liquid-liquid extraction coupled to ultra-high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry for the determination of tetracycline residues in infant foods. **Food Chemistry**, v. 221, p. 1763-1769, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2016.10.107>

Musarurwa, H. ; Chimuka, L.; Pakade, V.E.; Tavengwa, N.T. Recent developments and applications of QuEChERS-based techniques on food samples during pesticide analysis. **Journal of Food Composition and Analysis**, v. 84, 103314, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.jfca.2019.103314>

Nakhjavan, B.; Graça, J.S.; Khosravifard, M. Optimization of a Multiresidue Analysis of 65 Pesticides in Surface Water Using Solid-Phase Extraction by LCS/MS. **Molecules**, v. 26, n. 21, 6627, 2021. <https://doi.org/10.3390/molecules26216627>

Narenderan, S.T., Meyyanathan, S.N., Babu, B. Review of pesticide residue analysis in fruits and vegetables. Pre-treatment, extraction and detection techniques. **Food Research International**, v. 133, 109141, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2020.109141>

Nasiri, M.; Ahmadzadeh, H.; Amiri, A. Sample preparation and extraction methods for pesticides in aquatic environments: A review. **TrAC-Trends in Analytical Chemistry**, v. 123, 115772, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2019.115772>

Nemeškalová, A.; Bursová, M.; Sýkora, D.; Kuchař, M.; Čabala, R.; Hložek, T. Salting out assisted liquid-liquid extraction for liquid chromatography tandem-mass spectrometry determination of amphetamine-like stimulants in meconium. **Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis**, v. 172, p. 42-49, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.jpba.2019.04.036>

Pinho, G. P., Neves, A. A., Queiroz, M. E. L. R., Silvério, F. O. Efeito de matriz na quantificação de agrotóxicos por cromatografia gasosa. **Química Nova**, v. 32, p. 987-995, 2009. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422009000400030>

Pinho, G. P., Silvério, F. O., Neves, A. A., Queiroz, M. E. L. R., Starling, M. A. V. M. Influência dos constituintes químicos dos extratos de diferentes matrizes na resposta cromatográfica de agrotóxicos. **Química Nova**, v. 33, p. 909-913, 2010b. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422010000400028>

Pinho, G.P.; Neves, A.A.; Queiroz, M.E.L.R.; Silvério, F.O. Pesticide determination in tomatoes by solid-liquid extraction with purification at low temperature and gas chromatography. **Food chemistry**, v. 121, n. 1, p. 251-256, 2010a. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2009.11.080>

Poole, C.F.; Atapattu, S.N. Determination of physicochemical properties of small molecules by reversed-phase liquid chromatography. **Journal of Chromatography a**, v. 1626, 461427, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2020.461427>

Poole, C.F.; Atapattu, S.N. Study of system properties in reversed-phase liquid chromatography for binary and ternary solvent mobile phase compositions using the solvation parameter model. **Journal of Chromatography Open**, v. 2, 100039, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.jcoa.2022.100039>

Potorti, A.G.; Litrenta, F.; Sgrò, B.; Bella, G.; Albergamo, A.; Mansour, H.B.; Beltifa, A.; Benameur, Q.; Turco, Vincenzo. A green sample preparation method for the determination of bisphenols in honeys. **Green Analytical Chemistry**, v. 5, 100059, 2023. <https://doi.org/10.1016/j.greeac.2023.100059>

PPDB - Pesticide Properties Data Base. **Agricultural substances databases: background and support information**. Disponível em <http://sitem.herts.ac.uk/aeru/iupac/atoz.htm>. Acesso em Jan. 2023.

Prasad, S.N.; Bansal, V.; Ramanathan, R. Detection of pesticides using nanozymes: trends, challenges and outlook. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, v. 144, 116429, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2021.116429>

PUBCHEM. **Explore Chemistry**. Disponível em <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/>. Acesso em Jan. 2023.

Rajmohan, K.S.; Chandrasekaran, R.; Varjani, S. A review on occurrence of pesticides in environment and current technologies for their remediation and management. **Indian journal of microbiology**, v. 60, n. 2, p. 125-138, 2020. <https://doi.org/10.1007/s12088-019-00841-x>

Rashed, N.S.; Zayed, S.; Abdelazeem, A.; Fouad, F. Development and validation of a green HPLC method for the analysis of clorsulon, albendazole, triclabendazole and ivermectin using monolithic column: Assessment of the greenness of the proposed method. **Microchemical Journal**, v. 157, 105069, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2020.105069>

Rodrigues, R. P., Farias, W. R., Goulart, S. M., Goulart, A. C., Santos, J. P. V., Queiroz, M. E. L. R. Otimização da extração sólido-líquido com partição em baixa temperatura para determinação de carbofurano em *Cucurbita pepo* l (“abobrinha”) por cromatografia líquida de alta eficiência. **Química Nova**, v. 41, p. 213-218, 2018. <https://doi.org/10.21577/0100-4042.20170141>

Santana, E. T. D., Soares, D. F. Faria, A. M. Development of a methodology for the determination of pesticide residues in Caja-Manga pulp (*Spondias dulcis* L.) using solid-liquid extraction with low-temperature partitioning. **Journal of Chemistry**, v. 2018, 6012503, 2018. <https://doi.org/10.1155/2018/6012503>

SANTE, Documento SANTE/11312/2021, **Analytical quality control and method validation procedures for pesticide residues analysis in food and feed**. 2021. Disponível em https://www.eurlpesticides.eu/userfiles/file/EurlALL/SANTE_11312_2021.pdf, Acesso em Jan. 2023.

Sarker, S.; Akbor, A.; Nahar, A.; Hasan, M.; Islam, A. R.M.d. T.; Siddique, A.B. Level of pesticides contamination in the major river systems: A review on South Asian countries perspective. **Heliyon**, v. 7, n. 6, E07270, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2021.e07270>

Schleiffer, M.; Speiser, B. Presence of pesticides in the environment, transition into organic food, and implications for quality assurance along the European organic food chain—A

review. **Environmental Pollution**, v. 313, 120116, 2022.

<https://doi.org/10.1016/j.envpol.2022.120116>

Shakeel, I.; Alam, P.; Alqarni, M.H.; Iqbal, M.; Anwer, D. K.; Alshehri, S. A greener RP-HPTLC-densitometry method for the quantification of apremilast in nanoformulations and commercial tablets: Greenness assessment by analytical eco-scale, ChlorTox, and AGREE methods. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 17, 105571, 2023.

<https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2023.105571>

Silvério, F. O., Silva, J. G. S., Aguiar, M. C. S., Cacique, A. P. Pinho, G. P. Análise de agrotóxicos em água usando extração líquido-líquido com partição em baixa temperatura por cromatografia líquida de alta eficiência. **Química Nova**, v. 35, p. 2052-2056, 2012

<https://doi.org/10.1590/S0100-40422012001000027>

Snyder, L. R.; Kirkland, J. J.; Dolan, J. W. **Introduction to modern liquid chromatography**. John Wiley & Sons, 2011.

Soares, S.B.; Sicupira, L.C.; Pinho, G.P.; Silvério, F.O. Extraction Method for Determining Dinotefuran Insecticide in Soil Samples. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 35, e-20230190, 2024. <https://doi.org/10.21577/0103-5053.20230190>

Song, S., Chen, Z., Wei, J., Lei, Y., Deng, C Tan, H., Li, X. Determination of polyoxin B in cucumber and soil using liquid chromatography-tandem mass spectrometry coupled with a modified QuEChERS method. **Acta Chromatographica**, v. 31, p. 157-163, 2019.

<https://doi.org/10.1556/1326.2018.00427>

Souza, I.D.; Queiroz, M.E.C. Organic-silica hybrid monolithic sorbents for sample preparation techniques: A review on advances in synthesis, characterization, and applications. **Journal of Chromatography A**, v. 1713, 464518, 2023.

<https://doi.org/10.1016/j.chroma.2023.464518>

Stock, F., Kochleus, C., Bänisch-Baltruschat, B., Brennholt, N., Reifferscheid, G. Sampling techniques and preparation methods for microplastic analyses in the aquatic environment review. **TrAC-Trends in Analytical Chemistry**, v. 113, p. 84-92, 2019.

<https://doi.org/10.1016/j.trac.2019.01.014>

Tang, F. H. M.; Maggi, F. Pesticide mixtures in soil: a global outlook. **Environmental Research Letters**, v. 16, n. 4, 044051, 2021. <https://doi.org/10.1088/1748-9326/abe5d6>

Tang, Y. Q.; Weng, N. Salting-out assisted liquid-liquid extraction for bioanalysis. **Bioanalysis**, v. 5, n. 12, p. 1583-1598, 2013. <https://doi.org/10.4155/bio.13.117>

Taylor, M.; Lyons, S.M.; Davie-Martin, C.L.; Geoghegan, T.S.; Hageman, K.J. Understanding trends in pesticide volatilization from agricultural fields using the pesticide loss via volatilization model. **Environmental Science & Technology**, v. 54, n. 4, p. 2202-2209, 2019.

<https://dx.doi.org/10.1021/acs.est.9b04762?ref=pdf>

Teófilo, K. R.; Sicupira, L. C.; Silvério, F. O. Determining Tolfenpyrad in Water Samples Using Liquid-Liquid Extraction with Low Temperature Purification (LLE-LTP). **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 35, e-20240006, 2024. <https://doi.org/10.21577/0103-5053.20240006>

Teófilo, R. F.; Ferreira, M. M. C. Quimiometria II: Planilhas Eletrônicas para cálculos de planejamentos experimentais, um tutorial. **Química Nova**, v. 29, n. 2, p. 338-350, 2006. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422006000200026>

Tudi, M.; Ruan, H.D.; Wang, L.; Lyu, J.; Sadler, R.; Connell, D.; Chu, C.; Phung, E.T. Agriculture development, pesticide application and its impact on the environment. **International journal of environmental research and public health**, v. 18, n. 3, 1112, 2021. <https://doi.org/10.3390/ijerph18031112>

Valverde, M. G., Bueno, M. J. M., Gómez-Ramos, M.M., Aguilera, A., García, M.D. G., Fernández- Alba, A.R. Determination study of contaminants of emerging concern at trace levels in agricultural soil. A pilot study. **Science of the Total Environment**, v. 782, 146759, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.146759>

Vázquez, P. P., Ferrer, C., Bueno, M.J. M., Fernández-Alba, A.R. Pesticide residues in spices and herbs: Sample preparation methods and determination by chromatographic techniques. **TrAC-Trends in Analytical Chemistry**, v. 115, p. 13-22, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2019.03.022>

Viana, J. L. M.; Menegário, A. A.; Fostier, A. H. Preparation of environmental samples for chemical speciation of metal/metalloids: A review of extraction techniques. **Talanta**, v. 226, 122119, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2021.122119>

Vieira, H. P., Neves, A. A., Queiroz, M. E. L. R. Otimização e validação da técnica de extração líquido-líquido com partição em baixa temperatura (ELL-PBT) para piretróides em água e análise por CG. **Química Nova**, v. 30, p. 535-540, 2007. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422007000300006>

Wahab, S.; Muzammil, K.; Nasir, N.; Khan, M.S.; Ahmad, F.; Khalid, M.; Ahmad, W.; Dawria, A.; Reddy, L.K.V.; Busayli, A.M. Advancement and new trends in analysis of pesticide residues in food: A comprehensive review. **Plants**, v. 11, n. 9, 1106, 2022. <https://doi.org/10.3390/plants11091106>

Wang, D.; Wang, X.; Hu, Q.; Zhang, C.; Li, F.; Wang, F.; Feng, Q. Salting-out assisted liquid-liquid extraction coupled to dispersive liquid-liquid microextraction for the determination of bisphenol A and six analogs (B, E, F, S, BADGE, BFDGE) in canned coffee drinks by ultra-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry. **Food Analytical Methods**, v. 14, n. 3, p. 441-452, 2021. <https://doi.org/10.1007/s12161-020-01879-0>

Yang, J., Li, Q., Wang, L., Shao, J., Mei, W., Wang, L. Development and application of a dispersive solid-phase extraction method for the simultaneous determination of chloroacetamide herbicide residues in soil by gas chromatography-tandem mass spectrometry (GC-MS/MS). **International Journal of Environmental Analytical Chemistry**, v. 99, p. 282-296, 2019. <https://doi.org/10.1080/03067319.2019.1593398>

Youden, W. J.; Steiner, E. H. **Statistical manual of AOAC - Association of Official Analytical Chemistry**. Washington: AOAC, 1975. 88 p.

CAPÍTULO 4:
APLICAÇÃO DOS MÉTODOS NA
DETERMINAÇÃO DE AGROTÓXICOS EM
AMOSTRAS DE SOLO E ÁGUA
SUPERFICIAL PROVENIENTES DO
RIBEIRÃO SANTA MARIA/GO

1 INTRODUÇÃO

Quando utilizados de maneira correta, os benefícios dos agrotóxicos sobressaem aos malefícios observados no manejo incorreto dessas substâncias (Guo *et al.*, 2023; Rajak *et al.*, 2023). Além disso, não restam dúvidas que os agrotóxicos exercem uma ação primordial em benefício do desenvolvimento social e econômico em todo o planeta, tornando o seu uso conveniente (Tudi *et al.*, 2021; Singh *et al.*, 2022; Rajak *et al.*, 2023). No entanto, o uso intensivo de agrotóxicos nas atividades agrícolas tem resultado em vários relatos de contaminação ambiental de solos, águas e até mesmo do ar em regiões de cultivos, principalmente de monoculturas. Sendo assim, o monitoramento acerca da contaminação ambiental proveniente de atividades agrícolas se torna uma ação essencial para evitar a degradação ambiental e casos agudos de doenças em seres humanos (Kuchheuser; Birringer, 2022; Andrade *et al.*, 2023).

Estudos de monitoramento de resíduos de agrotóxicos em bacias hidrográficas com características semelhantes a sub-bacia do Ribeirão Santa Maria/GO demonstram que os agrotóxicos carbendazim, tiodicarbe, diuron, fipronil e clorpirifós são habitualmente detectados em suas águas, sedimentos e solo. A Companhia Ambiental do Estado de São Paulo – CETESBE entre setembro de 2015 e agosto de 2016, realizou o monitoramento de algumas bacias hidrográficas do Estado de São Paulo quanto à contaminação por resíduos de agrotóxicos. No estudo foram investigados 41 diferentes tipos de agrotóxicos em amostras de sedimentos, águas subterrâneas e águas superficiais. Os resultados das análises realizadas nas amostras ambientais demonstraram maior frequência de detecção dos agrotóxicos carbendazim, tiodicarbe, diuron, fipronil e clorpirifós em águas superficiais. Dentre as 4.828 análises realizadas, os agrotóxicos diuron, carbendazim, fipronil e clorpirifós destacaram-se como os mais detectados, estando presentes em 91 %, 85 %, 62 % e 35 % das amostras de águas superficiais, respectivamente (CETESB, 2021).

Tan *et al.* (2021) analisaram 256 amostras de águas superficiais provenientes de uma bacia hidrográfica localizada em Hainan, província Chinesa. O estudo revelou que o carbendazim foi detectado em 59 %, enquanto o clorpirifós em 9 % das amostras analisadas. Souza *et al.* (2019) ao realizarem monitoramento entre 2014 e 2015 em um manancial localizado na cidade de Londrina-PR, constataram a presença de diuron em 75 % das amostras de água superficial coletadas. Rico *et al.* (2022) avaliaram a contaminação por resíduos de agrotóxicos em águas superficiais do Rio Amazonas e córregos urbanos nas cidades de Manaus, Santarém, Macapá e Belém no Estado do Amazonas. Foram monitorados 18 diferentes tipos de

agrotóxicos. Os agrotóxicos carbendazim, diuron, fipronil e clorpirifós foram os compostos com maior número de detecção. Os estudos supracitados demonstram a movimentação e o potencial de contaminação destes compostos, reforçando a importância e a necessidade de trabalhos voltados para o monitoramento de resíduos destes agrotóxicos em amostras ambientais.

Desta forma, considerando a relevância do Ribeirão Santa Maria para a região sul goiana, as atividades agropecuárias realizadas na região da sub-bacia e a ausência de dados sobre a contaminação ambiental por agrotóxicos nesta região, surge a necessidade de avaliar a presença dos agrotóxicos carbendazim, tiodicarbe, diuron, fipronil e clorpirifós em amostras de solo e águas superficiais provenientes da sub-bacia do Ribeirão Santa Maria. Para esta avaliação, foram empregados a ESL-PBT e ELL-PBT otimizadas e validadas especialmente desenvolvidos para esse fim.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Coleta das amostras de solo e água superficial

Foram selecionados 8 pontos de coletas de amostras de solos e 8 pontos de coletas de amostras de águas superficiais, totalizando 16 pontos de coleta. A definição dos pontos levou em consideração a existência de cultivos agrícolas, a facilidade de acesso aos locais, segurança e integridade física do analista. Ademais, as amostras de água superficial foram coletadas preferencialmente em locais onde a força hidráulica da água fluísse de forma lenta conforme indicado pela EMBRAPA (2006). Na Tabela 1 estão apresentadas as coordenadas geográficas dos pontos de coleta de cada amostra coletada.

Tabela 1 – Coordenadas geográficas de cada ponto de coleta das amostras de solo e água da sub-bacia do Ribeirão Santa Maria.

Pontos de coleta	Latitude	Longitude
Solo Ponto 1	18° 1'18.36"S	49°19'51.92"O
Água Ponto 1	18° 0'44.31"S	49°21'6.48"O
Solo Ponto 2	18° 8'26.11"S	49°18'37.76"O
Água Ponto 2	18° 8'44.38"S	49°17'17.22"O
Solo Ponto 3	18°11'32.06"S	49°16'20.17"O
Água Ponto 3	18°11'24.93"S	49°15'28.25"O
Solo Ponto 4	18°14'49.08"S	49°14'46.89"O
Água Ponto 4	18°14'1.86"S	49°13'17.27"O
Solo Ponto 5	18°16'3.75"S	49°10'55.65"O
Água Ponto 5	18°16'24.47"S	49°11'32.53"O
Solo Ponto 6	18°18'31.18"S	49°10'56.48"O
Água Ponto 6	18°18'33.34"S	49°10'12.72"O
Solo Ponto 7	18°22'39.01"S	49°10'52.99"O
Água Ponto 7	18°21'55.37"S	49° 9'30.77"O
Solo Ponto 8	18°24'3.55"S	49° 9'31.84"O
Água Ponto 8	18°24'7.91"S	49° 9'17.38"O

Fonte: Elaborada pelo autor (2024).

A Figura 1 apresenta a localização dos pontos de coleta das amostras de solo e de água superficiais no mapa da região, abrangendo a sub-bacia do Ribeirão Santa Maria/GO.

Figura 1 – Localização dos pontos de coleta das amostras de solo e de água na sub-bacia do Ribeirão Santa Maria.



2.1.1 Coleta das amostras de solo

A amostragem do solo na sub-bacia do Ribeirão Santa Maria foi realizada nos meses de julho/2023 e dezembro/2023, correspondendo, respectivamente, a época de estiagem e de maior índice pluviométrico da região. As coletas e conservação das amostras de solo foram realizadas conforme preconizadas pela Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (EMBRAPA) e Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB). Considerando os índices de GUS e GOSS, em cada ponto foram coletadas 5 amostras individuais de ± 100 gramas, na profundidade de 0-20 cm. No próprio local de coleta, as amostras individuais foram homogeneizadas para formar uma amostra composta de ± 500 gramas. Em seguida, retirou-se uma fração de ~ 100 gramas a qual foi transferida para sacos plásticos com fecho hermético previamente identificados. Por fim, cada amostra foi acondicionada em caixa térmica preenchida com gelo seco e transportadas para o Laboratório de Cromatografia e Espectroscopia do Instituto Federal de Goiás – *campus* Itumbiara, onde foi armazenada sob refrigeração a uma temperatura de $\pm 3,5$ °C até o momento do preparo das amostras (EMBRAPA, 2006; CETESB, 2011).

2.1.1 Coleta das amostras de águas superficiais

As amostras de água superficial foram coletadas nos meses de julho/2023; setembro/23; dezembro/2023 e março/2024. No entanto, apenas os pontos P2, P6 e P8 foram selecionados para avaliação em todos esses meses. Assim, nos meses de setembro de 2023 e março de 2024, somente esses três pontos foram coletados e analisados. As coletas e conservação das amostras de água superficial seguiram as diretrizes recomendadas pela EMBRAPA (2006) e CETESB (2011). Em frascos de vidro âmbar, previamente higienizados com detergente neutro, solução de ácido nítrico a 10% e triplice enxágue com água ultrapura, foi coletado 1 litro de água em uma profundidade de aproximadamente 30 cm da lâmina d'água em cada local de amostragem. Após a coleta, os frascos foram envolvidos com papel alumínio, identificados e acomodados na posição vertical, com o gargalo para cima em caixa térmica preenchida com gelo seco. As amostras foram então transportadas até o Laboratório de Cromatografia e Espectroscopia do Instituto Federal de Goiás – *campus* Itumbiara para análise.

2.2 Aplicação dos métodos de determinação de agrotóxicos nas amostras de solo e água coletadas na Sub-Bacia do Ribeirão Santa Maria/GO

2.2.1 Análise das amostras de solo

O método desenvolvido para a determinação de agrotóxicos em amostras de solo, empregando a ESL-PBT com análise por CLAE-UV, foi aplicado às amostras em até 7 dias após a coleta. Inicialmente, as amostras foram peneiradas em peneira de trama de aço inox com malha de 2 mm para remoção de restos de plantas e torrões de rochas (EMBRAPA, 2006; CETESB, 2011). A extração dos resíduos dos agrotóxicos carbendazim, tiodicarbe, diuron, fipronil e clorpirifós foi realizada de acordo com o método ESL-PBT desenvolvido e validado. Para isso, foi pesado 1,0 grama de cada amostra em 2 vials, aos quais foram adicionados 2 mL de água ultrapura e 6 mL de acetonitrila em cada vials. Em seguida, os sistemas foram agitados por 60 s em vórtex e colocados em freezer a temperatura de -20 °C por 4 h. Após este período, 1 mL da fase extratora foi retirado e injetado no sistema CLAE-UV para análise.

2.2.2 Análise das amostras de águas

O método desenvolvido para a determinação de agrotóxicos em amostras de água, empregando a ELL-PBT com análise por CLAE-UV, foi aplicado às amostras em até 72 horas após as coletas, conforme preconizado pela EMBRAPA e CETESB. A extração dos resíduos de agrotóxicos das amostras foi realizada pelo método ELL-PBT otimizado e validado, conforme previamente descrito. Para isso, 2 mL de amostra de água superficial foram medidos em 2 vials cada, em seguida, foram adicionados 6 mL de acetonitrila. Os frascos foram agitados por 60 s em vórtex e levados ao freezer a -20 °C por 4 h. Após o período de congelamento, 1 mL da fase extratora que permaneceu líquida foi analisada por CLAE-UV.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Determinação de resíduos de agrotóxicos nas amostras de solo e água superficial

Entre os meses de julho/2023 a março/2024 foram analisadas 16 amostras de solo e 22 amostras de água superficial provenientes da sub-bacia do Ribeirão Santa Maria/GO para avaliar a presença de resíduos dos agrotóxicos carbendazim, tiodicarbe, diuron, fipronil e clorpirifós. As análises cromatográficas realizadas nas amostras de solo coletadas em julho/2023 e dezembro de/2023 e extraídas pela técnica ESL-PBT otimizada e validada neste trabalho, não indicaram a presença dos agrotóxicos investigados acima do limite de detecção do método desenvolvido. Desse modo, os 8 pontos amostrados não estavam contaminados com os agrotóxicos mencionados nas datas coletadas ou apresentavam concentrações abaixo do limite de detecção do método que varia de 0,01 a 0,03 mg kg⁻¹.

Em contrapartida, as análises realizadas nas amostras de água superficial apontaram a presença de picos cromatográficos correspondentes aos tempos de retenção do carbendazim e do tiodicarbe em 2 dos 8 pontos onde as amostras de água foram coletadas. Isso sugere a presença desses compostos nos pontos supracitados, nos mesmos de dezembro/2023 e março/2024, conforme apresentado na Tabela 2.

Tabela 2 – Detecção de resíduos de agrotóxicos nas amostras de água superficial coletadas no Ribeirão Santa Maria/GO, empregando o método desenvolvido.

Pontos e datas analisados para monitoramento dos agrotóxicos						
	Latitude	Longitude	jul/23	set/23	dez/23	mar/24
P1	18° 0'44.31"S	49°21'6.48"O	ND	PNC	ND	PNC
P2	18° 8'44.38"S	49°17'17.22"O	ND	ND	ND	ND
P3	18°11'24.93"S	49°15'28.25"O	ND	PNC	ND	PNC
P4	18°14'1.86"S	49°13'17.27"O	ND	PNC	ND	PNC
P5	18°16'24.47"S	49°11'32.53"O	ND	PNC	ND	PNC
P6	18°18'33.34"S	49°10'12.72"O	ND	ND	CB/TD	CB
P7	18°21'55.37"S	49° 9'30.77"O	ND	PNC	ND	PNC
P8	18°24'7.91"S	49° 9'17.38"O	ND	ND	ND	CB

Fonte: Elaborada pelo autor (2024). (ND) não detectado; (PNC) Pontos não coletados; (CB) carbendazim; (TD) tiodicarbe.

Como visto na Tabela 2, no ponto P6 o carbendazim e o tiodicarbe foram detectados nas amostras coletadas no mês de dezembro/2023, enquanto nas amostras coletadas no ponto P8 o carbendazim foi detectado em dezembro/2023 e março/2024. É importante ressaltar que em todos os casos de detecção, os compostos estavam abaixo do limite de quantificação do método, $0,03 \text{ mg L}^{-1}$ para o carbendazim e $0,09 \text{ mg L}^{-1}$ para o tiodicarbe. A legislação brasileira não estabelece valor máximo permitido de resíduos dos agrotóxicos carbendazim e tiodicarbe em águas de classe do tipo 2, na qual se enquadra o Ribeirão Santa Maria, impossibilitando uma discussão acerca da contaminação ambiental (Brasil, 2005).

Conforme avaliação do potencial de escoamento superficial, apresentada no Capítulo 2, o tiodicarbe possui alto potencial de escoamento superficial quando dissolvido em água, o que aumenta significativamente a probabilidade de contaminação das águas superficiais, especialmente em períodos de maior volume de precipitação, como em dezembro/2023, quando a precipitação acumulada na região da sub-bacia do Ribeirão Santa Maria superou 200 milímetros. Por outro lado, o carbendazim apresenta um potencial médio de escoamento superficial. Contudo, apesar dessa característica, este agrotóxico foi o mais detectado nas amostras de água. Uma possível explicação para a recorrência na detecção do carbendazim nas amostras de água do Ribeirão Santa Maria/GO pode estar ligado a dois fatores: o alto volume de precipitação na região nos meses de dezembro/2023 e março/2024, quando o volume de chuva foi maior que 150 milímetros, associado a alta persistência do carbendazim em ambientes aquáticos, que é de aproximadamente 350 dias (PPDB, 2023 e PUBCHEM, 2023).

Sendo assim, os resultados das análises realizadas demonstram a relevância do monitoramento dos resíduos dos agrotóxicos carbendazim, tiodicarbe, diuron, fipronil e clorpirifós na sub-bacia, bem como novas pesquisas que visem o monitoramento de outros potenciais poluentes.

4 CONCLUSÕES

Amostras de solo e água superficial provenientes da sub-bacia do Ribeirão Santa Maria foram coletadas entre os meses de julho/2023 a março/2024 e analisadas pelos métodos desenvolvidos neste trabalho, com o objetivo de verificar a contaminação da sub-bacia por resíduos dos agrotóxicos carbendazim, tiodicarbe, diuron, fipronil e clorpirifós. As análises cromatográficas dos extratos das amostras de solo não indicaram a presença de nenhum pico nos tempos de retenção dos agrotóxicos estudados. Entretanto, as análises realizadas nas amostras de água superficial apontaram a presença de picos nos tempos de retenção do carbendazim e tiodicarbe em pelo menos dois locais da sub-bacia, em concentrações que estavam abaixo do limite de quantificação do método de determinação desenvolvido neste trabalho para estes dois agrotóxicos. A detecção dos dois picos, mesmo em baixas concentrações, demonstra que as águas do Ribeirão Santa Maria estão suscetíveis a substâncias que naturalmente não estão presentes na sub-bacia. Desta forma, é importante que o monitoramento destes e de outros contaminantes na sub-bacia do Ribeirão Santa Maria/GO, assim como em outras regiões com intensa atividade agrícola, seja realizado de forma contínua.

REFERÊNCIAS

- Andrade, J.C.; Galvan, D.; Kato, L.S.; Conte-Júnior, C. A. Consumption of fruits and vegetables contaminated with pesticide residues in Brazil: A systematic review with health risk assessment. **Chemosphere**, p. 138244, 2023. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2023.138244>
- Brasil, Lei. Resolução CONAMA nº 357, de 17 de março de 2005. **Diário Oficial da União**, n. 53, p. 58-63, 2005. Disponível em https://www.guarantadonorte.mt.gov.br/fotos_institucional/41.pdf. Acesso em Jan. 2024.
- CETESB. Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. **Diagnóstico da contaminação de águas superficiais, subterrâneas e sedimentos por agrotóxicos**. São Paulo, 2021. 150p. Disponível em: https://cetesb.sp.gov.br/wp-content/uploads/2021/10/Diagnostico-da-Contaminacao-de-Aguas-Superficiais-Subterraneas-e-Sedimentos-por-Agrotoxicos_.pdf. Acesso em Out. 2023.
- CETESB. Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. **Guia nacional de coleta e preservação de amostras: água, sedimento, comunidades aquáticas e efluentes líquidos**. Org. BRANDÃO, C. J.; BOTELHO, M. 115 J. C.; SATO, M. I. Z.; LAMPARELLI, M. C. São Paulo: CETESB; Brasília: ANA. 2011. 325p. Disponível em <https://cetesb.sp.gov.br/wp-content/uploads/2021/10/Guia-nacional-de-coleta-e-preservacao-de-amostras-2012.pdf>. Acesso em Jan. 2024.
- EMBRAPA. Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. **Manual de procedimentos de coleta de amostras em áreas agrícolas para análise da qualidade ambiental: solo, água e sedimentos** / editado por Heloisa Ferreira Filizola, Marcos Antonio Ferreira Gomes e Manoel Dornelas de Souza. - Jaguariúna: Embrapa Meio Ambiente, 169 p, 2006. Disponível em <https://www.embrapa.br/busca-de-publicacoes/-/publicacao/15292/manual-de-procedimentos-de-coleta-de-amostras-em-areas-agricolas-para-analise-da-qualidade-ambiental-solo-agua-e-sedimentos>. Acesso em Jan. 2024.
- Guo, C.; Wang, L.; Chen, N.; Zhang, M.; Jia, J.; Nível, L.; Li, M. Advances in research and utilization of botanical pesticides for agricultural pest management in Inner Mongolia, China. **Chinese Herbal Medicines**, v. 16, p. 248-262, 2023. <https://doi.org/10.1016/j.chmed.2023.04.002>
- Kuchheuser, P.; Birringer, M. Pesticide residues in food in the European Union: Analysis of notifications in the European Rapid Alert System for Food and Feed from 2002 to 2020. **Food Control**, v. 133, 108575, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.foodcont.2021.108575>
- PPDB - Pesticide Properties Data Base. **Agricultural substances databases: background and support information**. Disponível em <http://sitem.herts.ac.uk/aeru/iupac/atoz.htm>. Acesso em Jan. 2023.
- PUBCHEM. **Explore Chemistry**. Disponível em <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/>. Acesso em Jan. 2023.
- Rajak, P.; Roy, S.; Ganguly, A.; Mandi, M.; Dutta, A.; Das, K.; Nanda, S.; Ghanty, S.; Biswas, G. Agricultural pesticides—friends or foes to biosphere? **Journal of Hazardous Materials Advances**, v. 10, 100264, 2023. <https://doi.org/10.1016/j.hazadv.2023.100264>

Rico, A.; Oliveira R.; Nunes, G. S. S.; Rizzi, C.; Villa S.; Vizioli, B. C.; Montagner, C. C.; Waichman, A.V. Ecological risk assessment of pesticides in urban streams of the Brazilian Amazon. **Chemosphere**, v. 291, 132821, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.132821>

Singh, S.; Gupta, A.; Waswani, H.; Prasad, M.; Ranjan, R. **Impact of Pesticides on the Ecosystem**. In: Naeem, M., Bremont, J.F.J., Ansari, A.A., Gill, S.S. (eds) *Agrochemicals in Soil and Environment*. p. 157-181, 2022. https://doi.org/10.1007/978-981-16-9310-6_7

Souza, L. F. C. B.; Montagner, C. C.; Almeida, M. B.; Kuroda, E. K.; Vidal, C.; Freire, R. L. Determination of pesticides in the source and drinking waters in Londrina, Paraná, Brazil. **Semina: Ciências Agrárias**, v. 40, n. 3, p. 1153-1164, 2019. <https://doi.org/10.5433/1679-0359.2019v40n3p1153>

Tan, H.; Zhang, H.; Wu, C.; Wang, C.; Li, Q. Pesticides in surface waters of tropical river basins draining areas with rice–vegetable rotations in Hainan, China: Occurrence, relation to environmental factors, and risk assessment. **Environmental Pollution**, v. 283, 117100, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2021.117100>

Tudi, M., Ruan, H.D., Wang, L., Lyu, J., Sadler, R., Connell, D., Chu, C., Phung, D.T. Agriculture development, pesticide application and its impact on the environment. **International journal of environmental research and public health**, v. 18, n. 3, 1112, 2021. <https://doi.org/10.3390/ijerph18031112>