

Análise de pesticidas em folhas de alface via cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massa

FULANO C. SILVA¹, AUTOR², AUTOR³, AUTOR⁴
(Times New Roman, 11, Centralizado, Máximo quatro autores)

¹ Graduando em Tecnologia de Biocombustíveis, Bolsista PIBIFSP, IFSP, Câmpus Matão

³ Área de conhecimento (Tabela CNPq): 1.06.04.00-6- Química Analítica

Apresentado no

10º Congresso de Inovação, Ciência e Tecnologia do IFSP ou no 4º Congresso de Pós-Graduação do IFSP

27 e 28 de novembro de 2019- Sorocaba-SP, Brasil

RESUMO: Os agrotóxicos surgiram na Segunda Guerra Mundial, com o propósito de funcionarem como arma química. Com o pós-guerra, o produto passou a ser utilizado como defensivo agrícola, ficando conhecido também como pesticida, praguicida ou produto fitossanitário. Na legislação brasileira, o termo utilizado é agrotóxico, mas estão tentando ter mudanças.

O maior motivo de preocupação com o uso (principalmente o abusivo) dos agrotóxicos é pelo fato de eles não somente atingirem determinadas espécies nocivas a uma plantação, mas também outros seres vivos, como abelhas, minhocas, outras plantas e também os seres humanos.

A maior parte dos casos de intoxicação por agrotóxicos se dá pela falta de controle do uso destas substâncias tóxicas e pela falta de conscientização da população com relação aos riscos provocados à saúde humana. De acordo com a Organização Mundial da Saúde (OMS), para cada caso noticiado de intoxicação por agrotóxicos, outros 50 não são notificados.

Este projeto irá tratar da análise de pesticidas em folhas de alface utilizando cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (GC-MS).

PALAVRAS-CHAVE: Agrotóxicos; produto; legislação brasileira; espécies nocivas; GC-MS.

Pesticide analysis on lettuce leaves via gas chromatography coupled to mass spectrometry

ABSTRACT: Pesticides emerged in World War II for the purpose of functioning as a chemical weapon. After the war, the product was used as a pesticide, becoming also known as pesticide, pesticide or phytosanitary product. In Brazilian law, the term used is pesticide, but they are trying to make changes. The biggest reason for concern about pesticide use (especially abuse) is that they not only target certain species harmful to a crop, but also other living things such as bees, worms, other plants and also humans. Most cases of poisoning by pesticides are due to the lack of control of the use of these toxic substances and the lack of awareness of the population regarding the risks to human health. According to the World Health Organization (WHO), for each reported case of pesticide poisoning, another 50 are not reported. This project will address pesticide analysis on lettuce and honey leaves using gas chromatography coupled with mass spectrometry (GC-MS), high performance liquid chromatography and Fourier transform infrared.

KEYWORDS:

Pesticides; product; Brazilian legislation; harmful species; GC-MS.

INTRODUÇÃO

O consumo de hortaliças como a alface tem crescido junto com o aumento da população mundial, esse crescimento tem causado grandes preocupações, pois como a alface é muito perecível se torna muito propício sofrer ataques de pragas. Com isso, pesticidas de diversos grupos químicos têm sido

empregados em alguma etapa da produção agrícola, tanto no tratamento prévio das sementes, como durante o cultivo ou após a colheita (FENOOL, et al., 2077).

O uso de pesticidas traz benefícios no aumento da produção agrícola, sua toxicidade deve ser considerada, e para isso é necessário um controle da qualidade dos produtos hortícolas, com isso evitando possíveis riscos para os consumidores (FENOLL, et al., 2007).

Os pesticidas malationa, parationa metílica, pirimicarbe, procimidona, α -endossulfam podem ser aplicados nos solos, por meio de água de irrigação ou diretamente sobre a cultura. Em qualquer desses casos, eles serão absorvidos pelas raízes e pelas folhas e transportado para todas as partes das plantas, podendo chegar pela cadeia alimentar ao homem (BARBOSA, 2004).

Esses pesticidas são muito utilizados nas culturas de hortaliças, incluindo a alface, sendo que desses só os pesticidas pirimicarbe, procimidona e malationa é que são regulamentados pela ANVISA para serem utilizados na alface.

A alface foi a matriz escolhida para o estudo de análise de pesticidas por se tratar da hortaliça mais popular do Brasil, segundo a ANVISA. Diante do risco potencial de resíduos de pesticidas na alface, também tem a questão de constante monitoramento dos níveis de concentração dessas substâncias.

MATERIAL E MÉTODOS

Alface;

Diclorometano;

Bomba a vácuo;

Estufa;

Ao iniciar a análise das pesticidas presentes na alface, separou algumas folhas, picou-as e pesou 10g de alface picado. Adicionou-se 25mL de diclorometano e agitando bem, aguardou 15 minutos. Após, filtrou a solução a vácuo e o filtrado foi evaporado em estufa a 60°C com a porta semiaberta. Adicionou 5mL de diclorometano e colocou em um vial e armazenou a amostra na geladeira a fim de analisar posteriormente.

Para análise, utilizou-se a Cromatografia Gasosa acoplada com um Espectrômetro de Massa, Shimadzu GCMS-QP2010, o qual encontrou-se estabilizado por 24 horas e com a coluna já limpa. Utilizou uma coluna RTX-MS (30m; 0,30mm; 0,25 μ m). A temperatura inicial da coluna foi definida para 80°C e em rampa chegar até 310°C. Utilizou o método de injeção Splitless, e a temperatura do injetor foi definida em 260°C. Injetou a amostra e acompanhou-se o cromatograma.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Alface 29/08/2019; GC-MS SHIMADZU			Tabela 2 - Rtx-5MS	
Pico	R.T. (Tempo de Retenção)	Área	Provável Pesticida	R.T.
1	8.040	240296	Chlorpropham	8.031
2	10.420	197154	Benfuresate	10.46
3	10.948	331550	Carbaryl	10.94
4	12.003	1438023	Fenthion	12.015
5	12.131	286146		

6	13.727	314364	Chinomethionat	13.716
7	14.883	230657	p,p'-DDE	14.826
8	15.375	660942		
9	16.758	1311105		
10	16.887	2386274		
11	18.381	4192020		
12	18.459	553556		
13	19.809	6176149		
14	19.867	7799986		
15	20.350	1818021	Phosalone	20.248
16	20.724	576488	Cyhalothrin 1	20.635
17	21.322	8314559	Acrinathrin	21.369
18	21.426	5394861		
19	22.208	346211		
20	22.746	11379048		
21	23.228	6020459		
22	23.602	425035	Cyfluthrin 2	23.655
23	23.756	255312	Cyfluthrin 3	23.801
24	23.927	254220	Cyfluthrin 4	23.876
25	24.123	6430708		
26	24.242	902074	Cypermethrin 2	24.245
27	24.607	4017009		
28	24.682	767767		
29	24.958	360611		
30	25.109	274012		
31	25.477	4160801	Pyrimidifen	25.428
32	25.543	19221961		
33	25.951	7351247		
34	26.286	360588		
35	26.441	742491		
36	26.558	446356	Difenoconazole 1	26.545
37	26.810	3589355		
38	26.958	612556		
39	27.492	1260957		
40	27.862	529164		
41	27.950	217889		
42	28.364	3791502		
43	29.039	483691		
44	30.218	1366719		
45	32.457	1258880		
46	37.259	556942		
47	38.030	522400		
48	39.491	912363		
49	40.031	8120136		
50	40.377	2114747		

A tabela 1 trata-se de dados referentes á análise da alface no GC-MS contendo resultados dos possíveis pesticidas encontrados.

Chlorpropham: é um regulador de crescimento de plantas e herbicida usado como um inibidor de broto para gramíneas, alface, lima e feijão, mirtilos, frutas de cana, cenouras, alho, sementes de grama, cebola, espinafre, beterraba sacarina, tomate, cártamo soja, gladiólo e viveiro lenhoso. O Chlorpropham apresenta um perfil de toxicidade de baixo nível, sem sinais de toxicidade aguda após exposição inferior a 1000 mg / kg / dia.

A ingestão diária aceitável varia de 0,03 mg / kg (FAO 2001) a 0,05 mg / Kg (EPA 1996 e EC 2003).

Benfuresate: é um herbicida pós-emergência que não é aprovado para uso na UE. Tem uma solubilidade aquosa moderada e é relativamente volátil. Não é persistente em sistemas de solo, mas normalmente não é persistente na água. Tem uma baixa toxicidade em mamíferos e um baixo potencial de bioacumulação.

Carbaryl: é um químico da família dos carbonatos, usado principalmente como inseticida nas plantações de milho, feijão, soja, trigo e aveia. A intoxicação por carbaryl é reversível.

Fenthion: aplicação foliar nas culturas de abóbora, algodão, ameixa, café, caqui, citros, fumo, goiaba, maçã, manga, maracujá, marmelo, melancia, melão, néspera, noz pecan, pepino, pêra, pêssego e uva. Aplicação no controle de formigas e cupins e outros insetos.

Chinometionato: foi desenvolvido em 1960 e é usado como acaricida, inseticida e fungicida. É contra bolor e aranha ácaros utilizados em frutos, plantas ornamentais, abóboras, algodão, café e assim por diante. Nos países da UE, como a Alemanha, a Áustria e a Suíça, não são autorizado qualquer produto fito farmacêutico que contenha esta substância ativa. Não tem registro do que acontece caso ingerido.

Diclorodifenildicloroetileno (p, p' - DDE): é um composto químico formado pela perda de cloreto de hidrogênio (desidrohalogenação) do DDT, que é um dos produtos de decomposição mais comuns. Devido à grande prevalência do DDT na sociedade e na agricultura durante meados do século 20, o DDT e DDE ainda são amplamente vistos em amostras de tecido animal. Com 79,6 mg / kg DDE e seu pai, DDT, são tóxicos reprodutivos para certas espécies de aves.

Fosalona: é um organofosforado químico comumente usados como inseticida e acaricida. Ele é desenvolvido pela Rhône-Poulenc na França, mas a UE o eliminou do registro de pesticidas em dezembro de 2006.

A dose letal mediana de exposição oral em ratos é de 85 mg / kg e a da pele é de 390 mg / kg. É um inibidor fraco da acetilcolinesterase.

Cyhalothrin 1: é um composto orgânico usado como pesticida. Piretróides, como a cialotrina, são frequentemente preferidos como um ingrediente ativo em inseticidas porque permanecem efetivos por períodos de tempo mais longos que a piretrina. É um sólido incolor, embora as amostras possam parecer bege, com um odor suave.

Acrinathrin: são um piretróide usado como inseticida e acaricida. Na apicultura, ela é usada para controlar o ácaro *Varroa jacobsoni*, embora a resistência esteja se desenvolvendo.

Cyfluthrin: é um inseticida piretróide e pesticida doméstico comum. Geralmente é fornecido como um concentrado líquido de 10 a 25% para uso comercial e é diluído antes da pulverização em culturas agrícolas e dependências.

Cypermethrin: é um piretróide sintético utilizado como inseticida em aplicações agrícolas comerciais em grande escala, bem como em produtos de consumo para fins domésticos.

Difenoconazole: é um fungicida sistêmico do grupo dos triazóis, do ativo Difenoconazole, e atua no fungo inibindo a biossíntese de ergosterol. Utilizado na pulverização dos cultivos de alface, algodão, alho, batata.

Pyridifen: Não foi encontrado informações sobre.

CONCLUSÕES

Baseando-se nos pesticidas identificados, concluiu-se que não são utilizados na cultura da alface, podendo ter ocorrido a contaminação pelo solo, da água utilizada, de fezes de animais, ou pelo vento.

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao professor e orientador, pela orientação incrível, pela paciência, calma e todo apoio laboratorial, pelo apoio nas análises, aos técnicos do laboratório, ao IFSP campus Matão pela estrutura para o desenvolvimento do projeto.

REFERÊNCIAS

Biblioteca digital brasileira de teses e dissertações, Fitorremediação de pesticidas utilizados em lavouras de arroz através do cultivo hidropônico de alface (*Lactuca sativa* L.). Disponível em: http://bdtd.ibict.br/vufind/Record/UNIP_d2df15b421534b14704964616fbda7bd. Acesso em: 29/08/2019

EQUIPE, ecycle. "O que são agrotóxicos". Disponível em: <https://www.ecycle.com.br/3671-agrotoxicos.html>. Acesso em: 29/08/2019.

FENOLL, J(A), HELLIN, P., LOPEZ, J., GONZALEZ, A., FLORES, R.; determination of pesticide residues in lettuce by gas chromatography with electron-capture detection. *Journal of AOAC Internacional*, v.90, p. 1670-1676. 2007. Acesso em: 29/08/2019

FENOLL, J(A), HELLIN, P., LOPEZ, J., GONZALEZ, A., FLORES, R.; Simplified multiresidue method for determination of pesticide residues in lettuce by gas chromatography with nitrogen-phosphorus detection. *Analytical Bioanalytical Chemistry*, v.389, p. 643-651, 2007.

RESOLUÇÃO CONAMA no 396, de 3 de abril de 2008. Publicada no DOU nº 66, de 7 de abril de 2008, Seção 1, páginas 64-68)

SCIENCE DIRECT, Determination of imidacloprid in beehive samples by UHPLC-MS/MS. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0026265X18303278>. Acesso em: 29/08/2019

SILVA, Fernando Carvalho, CARDEAL, Zenilda de Lourdes." Determinação de pesticidas organofosforados em água usando microextração em fase sólida e CGAR-EM". Disponível em: http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40421999000200010. Acesso em: 29/08/2019

SOUZA, Luiz Di, SILVA, Alriberto Germano. Disponível: <http://www.orbital.ufms.br/index.php/Chemistry/article/download/792/pdf>. Acesso em: 29/08/2019.