

**INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA
DE GOIÁS
CÂMPUS ITUMBIARA
CURSO DE LICENCIATURA EM QUÍMICA**

BRUNO BERNARDES DE MENEZES

**EXTRAÇÃO DO INSETICIDA CARBARIL EM CASCA E POLPA DE
BANANA**

ITUMBIARA-GO

2020

**TERMO DE AUTORIZAÇÃO PARA DISPONIBILIZAÇÃO
NO REPOSITÓRIO DIGITAL DO IFG - ReDi IFG**

Com base no disposto na Lei Federal nº 9.610/98, AUTORIZO o Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Goiás, a disponibilizar gratuitamente o documento no Repositório Digital (ReDi IFG), sem ressarcimento de direitos autorais, conforme permissão assinada abaixo, em formato digital para fins de leitura, download e impressão, a título de divulgação da produção técnico-científica no IFG.

Identificação da Produção Técnico-Científica

- | | |
|--|---|
| ☐ Tese | ☐ Artigo Científico |
| ☐ Dissertação | ☐ Capítulo de Livro |
| ☐ Monografia – Especialização | ☐ Livro |
| ☒ TCC - Graduação | ☐ Trabalho Apresentado em Evento |
| ☐ Produto Técnico e Educacional - Tipo: _____ | |

Nome Completo do Autor: Bruno Bernardes de Menezes

Matrícula: 20171040030010

Título do Trabalho: Extração do inseticida Carbaril em casca e polpa de banana

Autorização - Marque uma das opções

1. ☒ Autorizo disponibilizar meu trabalho no Repositório Digital do IFG (acesso aberto);
2. ☐ Autorizo disponibilizar meu trabalho no Repositório Digital do IFG somente após a data ____/____/____ (Embargo);
3. ☐ Não autorizo disponibilizar meu trabalho no Repositório Digital do IFG (acesso restrito).

DECLARAÇÃO DE DISTRIBUIÇÃO NÃO-EXCLUSIVA

O/A referido/a autor/a declara que:

- i. o documento é seu trabalho original, detém os direitos autorais da produção técnico-científica e não infringe os direitos de qualquer outra pessoa ou entidade;
- ii. obteve autorização de quaisquer materiais incluídos no documento do qual não detém os direitos de autor/a, para conceder ao Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Goiás os direitos requeridos e que este material cujos direitos autorais são de terceiros, estão claramente identificados e reconhecidos no texto ou conteúdo do documento entregue;
- iii. cumpriu quaisquer obrigações exigidas por contrato ou acordo, caso o documento entregue seja baseado em trabalho financiado ou apoiado por outra instituição que não o Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Goiás.

Itumbiara, 06/11/2020.

Bruno Bernardes de Menezes

Assinatura do Autor e/ou Detentor dos Direitos Autorais

BRUNO BERNARDES DE MENEZES

**EXTRAÇÃO DO INSETICIDA CARBARIL EM CASCA E POLPA DE
BANANA**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à Banca examinadora do Curso de Licenciatura em Química do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Goiás, Câmpus Itumbiara, como parte dos requisitos necessários para obtenção do título de Licenciado em Química.

Área de Concentração: Química Analítica.

Orientador(a): Dra. Simone Machado Goulart.

Coorientador(a): Dr. João Paulo Victorino Santos.

**ITUMBIARA-GO
2020**

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

M543e Menezes, Bruno Bernardes de
 Extração do inseticida Carbaril em casca e polpa de banana /
 Bruno Bernardes de Menezes. – Itumbiara, 2020.
 35 p. : il. color.

Trabalho de conclusão de curso (Licenciatura em Química) –
Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Goiás,
Câmpus Itumbiara, 2020.

Orientadora: Profa. Dra. Simone Machado Goulart
Coorientador: Dr. João Paulo Victorino Santos

1. Química analítica. 2. Produtos químicos agrícolas. 3.
Química agrícola.

I. Título. II. Goulart, Simone Machado. III. Instituto Federal de
Educação, Ciência e Tecnologia de Goiás.

CDD 543



INSTITUTO FEDERAL
Goiás

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
SECRETARIA DE EDUCAÇÃO PROFISSIONAL E TECNOLÓGICA
INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE GOIÁS
CÂMPUS ITUMBIARA

BRUNO BERNARDES DE MENEZES

EXTRAÇÃO DO INSETICIDA CARBARIL EM CASCA E POLPA DE BANANA

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à Banca examinadora do Curso de Licenciatura em Química do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Goiás (IFG), Câmpus Itumbiara, como parte dos requisitos para a conclusão do Curso de Licenciatura em Química e obtenção do título de licenciado em Química.
Área de concentração: Química Analítica.

Aprovada em 22 de outubro de 2020.

Profa. Dra. Simone Machado Goulart
Orientadora
IFG – Câmpus Itumbiara

Prof. Dr. Guilherme Soares Buzzo
UNA - Itumbiara

Ma. Maraina Souza Medeiros
IFG - Câmpus Itumbiara

ITUMBIARA - GO
2020

Documento assinado eletronicamente por:

- **Guilherme Soares Buzzo**, **GUILHERME SOARES BUZZO - OUTROS - UNA (05648257003436)**, em 29/10/2020 22:01:15.
- **Maraina Souza Medeiros**, **AUXILIAR DE BIBLIOTECA**, em 29/10/2020 20:57:36.
- **Simone Machado Goulart**, **PROFESSOR ENS BASICO TECN TECNOLOGICO**, em 29/10/2020 20:38:03.

Este documento foi emitido pelo SUAP em 28/10/2020. Para comprovar sua autenticidade, faça a leitura do QRCode ao lado ou acesse <https://suap.ifg.edu.br/autenticar-documento/> e forneça os dados abaixo:

Código Verificador: 98700

Código de Autenticação: 45b20e0b58



Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Goiás
Avenida Fumas, nº 55, Bairro Village Imperial, ITUMBIARA / GO, CEP 75524-010
(64) 2103-5624 (ramal: 5624)

Dedico este Trabalho de Conclusão de Curso à
minha querida avó Francisca Joaquina da
Conceição (*In memoriam*).

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradecer a Deus, por abençoar meus caminhos, me proporcionando saúde, sabedoria e discernimento para construir e desenvolver este Trabalho de Conclusão de Curso.

Agradeço aos meus pais, Francisco Bernardes da Silva e Aparecida Oneide Menezes Silva, e minha irmã, Maria de Fátima Bernardes de Menezes, por seu amor e apoio incondicional durante todas as etapas de minha formação e para realização deste trabalho, pois sem eles nada seria possível. Aos meus avós, tios e primos que me deram apoio nesta jornada, o meu muito obrigado.

Meus sinceros agradecimentos aos professores orientadores, Dra. Simone Machado Goulart e Dr. João Paulo Victorino Santos, e ao servidor Me. Adilson Correia Goulart, por suas grandes contribuições, sugestões e tempo disponibilizados para realização e conclusão deste trabalho.

Agradeço aos meus amigos do grupo “Apê da Susu”, Lucas Carvalho, Suelen Boena, Maria Laiza do Carmo, Pedro Almeida, Elizana Resende, Stenio Carvalho, Claudio Henrique, Eloiza Resende, Everton Camargo por todo o seu apoio e presença nestes momentos de grande importância.

Meus agradecimentos ao Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia – Campus Itumbiara, por toda a estrutura disponibilizada durante minha formação acadêmica e realização deste trabalho, estendo meus agradecimentos a todos os professores, servidores e técnico-administrativos do campus, que direta ou indiretamente me auxiliarem nesta jornada.

Minha gratidão aos professores Dr. Fernando Dos Reis de Carvalho e Dra. Glaucia Aparecida Andrade Rezende, por sua disposição em me auxiliar em dúvidas que surgiram ao decorrer do trabalho, e por sugestões que vieram agregar valor à escrita e organização do trabalho.

Fica registrado meus agradecimentos a egressa do Curso de Licenciatura em Química do IFG, Alessandra Timóteo Cardoso, por suas contribuições para o trabalho, por seu auxílio e companhia nas tardes de pesquisa no laboratório do Câmpus.

Minha gratidão ao Programa de Educação Tutoria (PET), o qual tive o prazer de fazer parte durante um período de minha graduação no IFG, no qual desenvolvi atividades que agregaram minha formação profissional e pessoal, estendo meus agradecimentos aos demais alunos que fizeram parte do programa no mesmo período, os quais tive o prazer de conviver.

Grato a Agência Goiana de Defesa Agropecuária (AGRODEFESA) e aos seus servidores pela parceria firmada para realização desta pesquisa.

E por fim, aos amigos que fiz neste período de graduação no IFG, Lorriana Ribeiro e Henrique Faria, e aos meus colegas da turma 2017/01, Maria Stéfane, Karolayne Amorim, Maria Paula Moreira e Danniany Vieira, meu muito obrigado por tudo o que vivenciamos nestes anos de convívio, foram dias de luta e dias de glória.

“A vida está cheia de surpresas e de momentos
inesquecíveis, por isso, quando conseguir
alcançar seus sonhos, não esqueça de olhar a
seu redor para dizer obrigada a todos aqueles
que de alguma maneira te deram a mão para
que pudesse chegar onde você está.”
(*Maite Perroni*)

RESUMO

No Brasil, a banana é considerada a segunda fruta mais cultivada e apresenta significância para os brasileiros, não só por seu valor nutritivo, mas por sua acessibilidade. O Carbaril é um agrotóxico indicado e regulamentado pela Agência Nacional de Vigilância Sanitária para a cultura da banana. Embora seja autorizado para essa cultura, seu uso inadequado, por ser altamente tóxico, pode vir a provocar quadros de intoxicação em humanos e/ou provocar a morte, dependendo do grau de exposição. O objetivo deste trabalho foi a verificação da aplicabilidade da extração sólido-líquido com partição à baixa temperatura (ESL-PBT) e análise por cromatografia líquida de alta eficiência para determinação de Carbaril nas partes individuais da banana, levando em consideração seu estágio de maturação, métodos de homogeneização e tempo para fortificação das amostras. As matrizes foram trabalhadas em seus dois estágios de desenvolvimento, ou seja, madura e verde, sendo separadas em: casca verde, polpa verde, casca madura e polpa madura. As amostras foram trituradas para homogeneização das partes individuais e, em seguida, foram pesados 1,0000 g de amostra para cada tubo. Para a técnica de ESL-PBT, foi utilizada a metodologia proposta por Goulart et al. (2010). Foram utilizados 200 mg L⁻¹ de solução padrão de Carbaril para fortificar cada uma das amostras. Algumas amostras fortificadas aguardavam 3 h para extração após fortificação. No processo de extração foram adicionados 2 mL de água e 4 mL do solvente Acetonitrila (ACN), como solvente orgânico. Esse sistema foi agitado. Quando foi utilizado o banho ultrassônico, o tempo foi de 10 min. Quando se utilizou agitação em vortex, o tempo foi de 1 minuto. Após essa etapa, o sistema foi congelado por 3 horas (partição a baixa temperatura) e retirou-se 1 mL do sobrenadante para posterior análise cromatográfica. Nesse trabalho, verificou-se que as partes individuais analisadas da banana (polpa e casca) independentemente do método realizado (fortificação e agitação), e do seu estado de maturação (verde e madura) não apresentaram resultados distintos como mostra os valores estatísticos obtidos pelo teste t de Student, ao nível de significância de 5%. No que se refere ao tempo de fortificação não há a necessidade de se empregar o intervalo de 3 horas, o que torna a ESL-PBT mais rápida. No que tange os métodos para homogeneização dos sistemas, em todos os ensaios realizados, a agitação em vortex ou em banho ultrassônico, não apresentaram diferenças entre si, devido à agilidade no preparo de amostras, recomendando-se o banho ultrassônico. As porcentagens de recuperação obtidas com a utilização da técnica ESL-PBT que foi aplicada visando a determinação de Carbaril em banana (casca e polpa), independentemente do tratamento, ficaram com porcentagens dentro dos parâmetros aceitos pelo órgão fiscalizador no Brasil, a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA), que estabelece porcentagens de recuperações na faixa de 70 a 120%.

Palavras-chave: Banana. Carbaril. ESL-PBT. Casca e polpa.

ABSTRACT

In Brazil, the banana is considered the second most cultivated fruit and has significance for Brazilians, not only for its nutritional value, but for its accessibility. Carbaryl is a pesticide indicated and regulated by the National Health Surveillance Agency for banana cultivation. Although it is authorized for this culture, its inappropriate use, as it is highly toxic, can cause intoxication in humans and / or cause death, depending on the degree of exposure. The objective of this work was to verify the applicability of solid-liquid extraction with low temperature partition (SLE-LTP) and analysis by high-performance liquid chromatography to determine carbaryl in the individual parts of the banana, taking into account its stage of ripeness, homogenization methods and time for sample fortification. The matrices were worked in their two stages of development, that is, ripe and green, being separated into: green peel, green pulp, ripe peel and ripe pulp. The samples were crushed to homogenize the individual parts, and then 1.0000 g of sample was weighed for each tube. For the ESL-PBT technique, the methodology proposed by Goulart et al., (2010) was used. 200 mg L⁻¹ of standard solution of carbaryl was used to fortify each sample. Some fortified samples waited 3 h for extraction after fortification. In the extraction process, 2 mL of water and 4 mL of the Acetonitrile solvent (ACN) were added as an organic solvent. This system was agitated. When the ultrasonic bath was used, the time was 10 min. When vortexing was used, the time was 1 minute. After this stage, the system was frozen for 3 hours (low temperature partition) and 1 mL of the supernatant was removed for further chromatographic analysis. In this work, it was found that the analyzed individual parts of the banana (pulp and peel) regardless of the method used (fortification and agitation), and its ripeness status (green and ripe) do not differ by their statistical values by the t test of Student, at the 5% significance level. Regarding the fortification time, there is no need to use the 3-hour interval, which makes the SLE-LTP faster. Regarding the methods for homogenizing the systems, in all tests performed, agitation in vortex or in an ultrasonic bath, did not present any differences between them, due to the agility in the preparation of samples, ultrasonic bathing is recommended. The percentages of recovery obtained with the use of the SLE-LTP technique that was applied aiming at the determination of carbaryl in banana (peel and pulp), regardless of the treatment, remained with percentages within the parameters accepted by the inspection agency in Brazil, which establishes percentages of recoveries in the range of 70 to 120%.

Keywords: Banana. Carbaryl. SLE-LTP. Peel and pulp.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 01 - Fórmula estrutural do Carbaril.....	17
Figura 02 - Tubos contendo as amostras de casca e polpa aguardando para o congelamento.....	20
Figura 03 - <i>Vials</i> prontos para inserção no HPLC.....	21
Figura 04 - Distribuição dos tratamentos das partes individuais da banana.....	22
Figura 05 - Equipamento HPLC no qual foram realizadas as análises das amostras....	23
Figura 06 - Comparação dos dois cromatogramas do extrato de banana, isento de Carbaril (—) e fortificado com 5 mg.L ⁻¹ de Carbaril (—).....	24
Figura 07 - Curva analítica do Carbaril.....	24
Figura 08 - Taxas de recuperação da polpa de banana verde e casca de banana verde aguardando e não aguardando intervalo de 3h após fortificação.....	26
Figura 09 - Taxas de recuperação da polpa de banana madura e casca de banana madura.....	26
Figura 10 - Taxa de recuperação da polpa verde e casca verde de banana em relação ao banho ultrassônico e agitação em vortex.....	27
Figura 11 - Taxa de recuperação da polpa madura e casca madura de banana em relação ao banho ultrassônico e agitação em vortex.....	28
Figura 12 - Taxa de recuperação da polpa verde e polpa madura e de casca madura com casca verde em relação a utilização do banho ultrassônico.....	28
Figura 13 - Taxa de recuperação da polpa madura em relação a casca madura.....	29

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	13
1.1 Objetivos.....	13
1.1.1 Objetivo geral.....	13
1.1.2 Objetivos específicos	14
1.2 Justificativa	14
2 REVISÃO DE LITERATURA	16
2.1 Banana.....	16
2.2 Agrotóxicos.....	16
2.3 Carbamatos.....	17
2.3.1 Carbaril.....	17
2.3.2 Fiscalização	18
2.4 Extração sólido-líquido com partição em baixa temperatura (ESL/PBT).....	18
2.5 Banho ultrassônico e agitação em vortex	19
2.6 Cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC)	19
3 MATERIAL E MÉTODOS.....	20
3.1 Preparo das amostras.....	20
3.2 Análise de Carbaril em diferentes partes da banana	21
3.3 Condições Cromatográficas.....	22
3.4 Análise estatística	23
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	24
4.1 Análise cromatográfica	24
4.2 Ensaios realizados.....	25
5 CONSIDERAÇÕES FINAIS	31
REFERÊNCIAS.....	32

1 INTRODUÇÃO

Pertencente à família Musaceae, a banana *Musa sapientum* é uma das frutas tropicais mais plantada em todo o mundo. No Brasil, é considerada a segunda fruta mais cultivada, sendo presente comercialmente em todos os Estados da Federação, da região litorânea até aos planaltos, apresenta significância para os brasileiros, não só por seu valor nutritivo, mas por sua acessibilidade (MORENO et al., 2016). Dados da EMBRAPA (2018) apontam, que somente no ano de 2017, o Brasil apresentou uma área cultivada de 465.434 ha (hectares) da fruta, apresentando neste mesmo ano uma produção de 6.675.100 t (toneladas).

Os agrotóxicos são compostos químicos que são utilizados visando a proteção de determinadas culturas contra doenças, ao ataque de pragas e a plantas daninhas, entretanto, seu uso indiscriminado pode trazer riscos à saúde humana (MELLO et al., 2019).

O Carbaril é um agrotóxico indicado e regulamentado pela Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) para a cultura da banana, sendo encontrado comercialmente com outros nomes, como por exemplo, o Sevin, Fersol®. O limite máximo de resíduo permitido (LMR) pela Vigilância Sanitária nos alimentos é de 0,2 miligramas (mg) de Carbaril por quilograma (kg) de fruta a ser consumida (BRASIL, 2003).

Nas avaliações a respeito da dissipação e da contaminação com agrotóxicos são necessárias técnicas de extração e de determinação da presença destes contaminantes de maneira eficiente, pois o método de extração deve ser compatível com o princípio ativo da matriz (PERES et al., 2002).

A técnica de extração sólido-líquido (ESL) com partição em baixa temperatura (PBT) se trata de uma técnica de simples utilização, apresentando benefícios em relação às demais técnicas existentes. Este método é muito objetivo, pois apresenta um número de etapas reduzido, além de alta eficiência analítica e de baixo consumo de amostra e de solventes orgânicos (GOULART et al., 2010).

1.1 Objetivos

1.1.1 Objetivo geral

- Avaliar a aplicabilidade da técnica de extração sólido-líquido (ESL) com partição em baixa temperatura (PBT) em casca e polpa de banana visando a extração do inseticida Carbaril.

1.1.2 Objetivos específicos

- Verificar se o método de homogeneização interfere na ESL-PBT;
- Constatar se a utilização de intervalo para a realização da fortificação das amostras interfere na extração do Carbaril;
- Investigar se o estado de maturação da banana interfere na técnica de extração do Carbaril;
- Analisar qual a parte individual da banana (casca e/ou polpa) apresenta maior taxa de recuperação do agrotóxico.

1.2 Justificativa

Na literatura poucos são os trabalhos sobre determinação de agrotóxicos em casca e polpa individualmente, não havendo referencial teórico amplo para pesquisa. O presente trabalho propõe ainda uma metodologia até o momento não avaliada, visto que, em trabalhos existentes, os autores utilizaram os procedimentos empregados pela ANVISA em suas análises, ou seja, a fruta madura como um todo, sem distinção entre suas partes e estado de maturação.

A banana verde juntamente com sua casca pode ser utilizada na alimentação humana, visto que a biomassa que é produzida com o cozimento e processamento da fruta integral, que é utilizada na produção de alimentos como fonte de combate à desnutrição, além de atuar como agente espessante e também na alimentação de pessoas com restrições alimentares (RANIERI, DELANI, 2018; SILVA, 2003). Portanto, estudos em casca de alimentos são importantes visto a atual utilização das mesmas na alimentação sob várias formas.

Os agrotóxicos são insumos utilizados em larga escala em todas as atividades do setor agrícola, sendo o Brasil um dos maiores consumidores do planeta. O Carbaril é um princípio ativo presente em produtos comerciais que são utilizados na cultura da banana para controle de pragas, e por ser altamente tóxico, a exposição humana a esta substância pode vir a provocar quadros de intoxicação e/ou provocar a morte, dependendo do grau exposição.

Além dos casos de intoxicação, os resíduos de agrotóxicos presentes em alimentos estão sendo associados ao surgimento de diversas doenças e ao desenvolvimento de cânceres, como neoplasia no cérebro, linfoma não-Hodgkin, melanoma cutâneo, câncer no sistema digestivo, sistemas genitais masculino e feminino, sistema urinário, sistema respiratório, câncer de mama e câncer de esôfago, dentre outros males para a saúde humana (LOPES; ALBUQUERQUE, 2018).

Devido a estes casos de contaminações de pessoas pelo uso abusivo ou inadequado de agrotóxicos nas lavouras, se faz necessário o desenvolvimento de técnicas de análises eficientes para a detecção de resíduos presentes em alimentos, buscando verificar se as normas de segurança para o uso destas substâncias tóxicas ao ser humano e ambiente estão sendo cumpridas.

2 REVISÃO DE LITERATURA

2.1 Banana

A bananicultura é uma atividade do agronegócio brasileiro que apresenta significativa lucratividade, sendo desenvolvida em todo o território nacional, constituindo-se como uma cultura de suma importância socioeconômica. As bananeiras que são produtoras de frutos comestíveis para comercialização são pertencentes à classe Monocotyledoneae, da ordem Scitaminales, da família Musaceae, e subfamília Musoideae, do gênero *Musa* (LIMA; SILVA; FERREIRA, 2003).

Como toda cultura de interesse agrônomo, a banana também tem suas pragas específicas. A traça da banana (*Opogona sacchari*) é uma praga que ataca os frutos em seu estágio de desenvolvimento, e a presença deste inseto deve ser verificada em restos florais de frutos que estão em crescimento. O inseto ataca a banana provocando lesões, tornando-a inviável para o comércio. A presença da praga é detectada pela maturação prematura de frutos em relação aos demais da área de produção (AGROLINK, 2019a).

2.2 Agrotóxicos

Entende-se por agrotóxicos aqueles produtos e os agentes de processos físicos, químicos ou biológicos, que se destinam ao uso nos setores de produção agrícola, desde o armazenamento ao beneficiamento de produtos, utilização em pastagens, na proteção de florestas, sendo elas nativas ou implantadas, e dentre outros ecossistemas, inclusive os ambientes urbanos, hídricos e industriais. Seu uso, em linhas gerais, tem a finalidade de alterar a composição da fauna ou flora, visando sua preservação contra a ação danosa provocada pelos seres vivos considerados como sendo nocivos (LOPES, 2017).

Os efeitos do manuseio, bem como a utilização de agrotóxicos sobre a saúde da população mundial é uma questão que tem sido o foco de estudos da comunidade científica de todo o planeta, sobretudo, nos países emergentes (NEVES; MENDONÇA, 2018).

2.3 Carbamatos

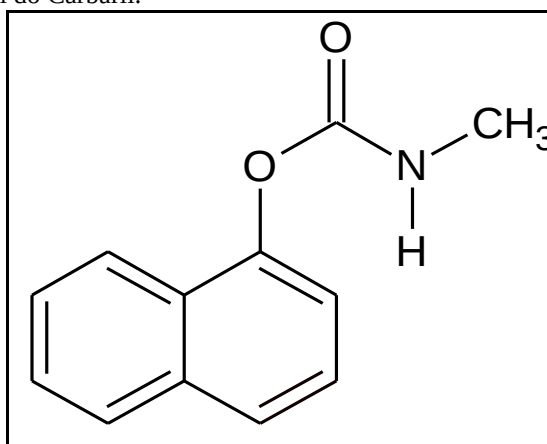
Devido a sua baixa persistência no meio ambiente e sua toxicidade, os carbamatos são umas das classes de agrotóxicos orgânico sintéticos mais utilizadas em todo o mundo. Esta classe, em contato com mamíferos, ataca o sistema nervoso dos indivíduos, inibindo suas sinapses. Os sintomas de contaminação podem ser vistos e variáveis, mas deve-se atentar para a presença de vômito, diarreias, sudorese, cianose, contrações de músculos e hiperatividade (OLIVEIRA, 2017).

Dentro da classe dos carbamatos existem diversos produtos comerciais, com diferentes princípios ativos para utilização na agricultura, sendo o Carbaril o princípio ativo de interesse para o presente estudo.

2.3.1 Carbaril

Como citado, Carbaril (Figura 01) é o nome comum deste ingrediente ativo, sendo seu nome químico 1-nafitilmetilcarbamato. A fórmula molecular bruta deste composto é descrita como sendo $C_{12}H_{11}NO_2$, dentro da classe toxicológica das substâncias é considerado como sendo altamente tóxico, ou seja, é da Classe II (BRASIL, 2003).

Figura 01 - Fórmula estrutural do Carbaril.



*Estrutura adaptada no Software ACD / ChemSketch versão 2019.1.2.

Fonte: Adaptado de BRASIL (2003).

Na bananicultura, do ponto de vista agrônômico, o Sevin®, um dos produtos comerciais do Carbaril, atua com função inseticida contra a traça da banana, apresentando modo de ação por contato e/ou ingestão. Sua formulação enquanto produto comercial, é um pó molhável, que após as diluições recomendadas pela bula do fabricante, é aplicado na presença dos primeiros

sinais de aparecimento da praga. Para a aplicação do inseticida é recomendada a utilização de 1000 L de calda / ha, sendo recomendada a aplicação sobre os cachos da bananeira, sendo o intervalo de segurança recomendando de 14 dias (AGROLINK, 2019b).

O LMR (Limite Máximo de Resíduo) de Carbaril permitido para a cultura de banana é de 0,2 mg de agrotóxico por kg de banana com um intervalo de segurança entre a aplicação até colheita de 14 dias. Limites acima dessa concentração podem causar danos, não só ao consumidor, mas também ao meio ambiente (BRASIL, 2013).

2.3.2 Fiscalização

O Poder Legislativo brasileiro deveria ser o responsável pela vigilância acerca do uso dos agrotóxicos, desde as legalizações envolvendo sua utilização, a punições do uso indiscriminado, até a casos de contaminação. Entretanto, esta responsabilidade é de órgãos do Poder Executivo, ou seja, da Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA), o Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Nacionais Renováveis (IBAMA), o Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), dentre outros órgãos e instituições (SERRAGLIO; GOMES, 2017).

2.4 Extração sólido-líquido com partição em baixa temperatura (ESL/PBT)

Diversos trabalhos utilizando a técnica de extração sólido-líquido com partição em baixa temperatura (ESL/PBT) e análise por HPLC-UV foram realizadas. Rodrigues e colaboradores (2018) aplicaram a ESL-PBT em amostras de abobrinhas, visando determinar a aplicabilidade da técnica para detecção de carbofurano em matrizes de abobrinha, sendo constada pelos autores sua eficácia, além do baixo consumo de solventes e amostras, com porcentagem média de recuperação de 75,88%.

A técnica ESL-PBT é viável para outras culturas, como a banana, conforme constata Cardoso e colaboradores (2017), em seus experimentos, que após submeter suas amostras de bananas em CLAE-UV, verificaram que o método ESL-PBT na determinação de Carbaril em amostras de bananas é seletiva, apresentando excelentes resultados no que se refere a porcentagem da recuperação do Carbaril. Vários fatores podem interferir na ESL-PBT, tais como tipo de agitação, tempo de fortificação, solvente extrator, contaminação da matriz analisada devido à presença de contaminantes orgânicos, sendo necessário a otimização do sistema analítico (CHIARELLO, 2018).

2.5 Banho ultrassônico e agitação em vortex

Cobus e Prado (2019) consideram o banho ultrassônico como sendo uma alternativa eficaz em relação aos métodos convencionais de homogeneização, sendo uma forma de substituição ao método de aquecimento e agitação mecânica (vortex) para realização dos processos de reação.

O processo de funcionamento do ultrassom é simples, e se baseia no emprego de ondas em baixa frequência, que formam microbolhas que ocasionam áreas de alta pressão e de temperatura na solução em análise (LUZ, 1998).

O método de agitação em vortex, como seu próprio nome remete, consiste no simples ato de agitar o sistema no vortex para promover a homogeneização. O banho ultrassônico atua promovendo a extração de elementos, sedimentando materiais particulados que estão em suspensão na solução, além de causar a rompimento de células vegetais. Este método além de fácil manuseio, é eficiente para extração de elementos em amostras de alimentos, pois não necessita de longos períodos para o preparo das amostras, além do fato de não se utilizar de elevadas temperaturas e altas pressões para o preparo de amostras (CAVALHEIRO, 2013).

2.6 Cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC)

A cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE), termo que é traduzido do inglês High Performance Liquid Chromatography (HPLC), consiste de uma técnica analítica que tem como foco a separação de constituintes de uma mistura, visando sua identificação e consequente quantificação deste em uma amostra de interesse. É muito utilizada na análise e quantificação de agrotóxicos em alimentos (CHIARELLO, 2018). Dentre as vantagens apresentadas pelo uso do HPLC, deve se dar destaque a sua alta sensibilidade e precisão na quantificação de diversos tipos de analitos, além de sua capacidade em separar os constituintes da amostra. O elevado custo deste aparelho e de sua manutenção são considerados como sendo uma grande desvantagem (SOUSA, 2018).

3 MATERIAL E MÉTODOS

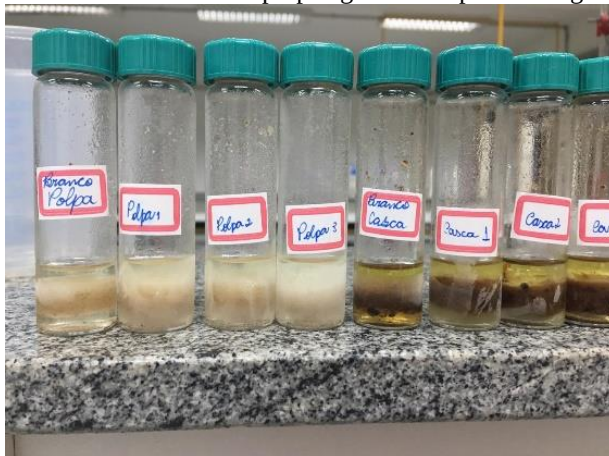
3.1 Preparo das amostras

As amostras de banana utilizadas para a realização do experimento foram adquiridas de uma propriedade rural vizinha ao município de Itumbiara, Goiás. Os frutos foram obtidos na fazenda em questão porque o produtor rural não utiliza da aplicação de defensivos agrícolas, havendo confiabilidade de que as amostras coletadas estavam isentas de agrotóxicos.

As matrizes componentes da pesquisa foram trabalhadas em seus dois estágios de desenvolvimento, ou seja, madura e verde, separadas em: casca verde, polpa verde, casca madura e polpa madura.

Realizou-se a trituração das amostras para homogeneização das partes individuais, sendo pesado em seguida 1,0000 g de cada parte da amostra para cada tubo, devidamente identificado (Figura 02).

Figura 02 - Tubos contendo as amostras de casca e polpa aguardando para o congelamento



Para a técnica de ESL-PBT, foi utilizada a metodologia proposta por Goulart e colaboradores (2010). Solução padrão de Carbaril foi utilizada para fortificar cada uma das amostras de 1,0000 g de banana (após trituração em mixer), obtendo-se no extrato final 5 mg L⁻¹ do Carbaril.

Algumas amostras fortificadas permaneceram aguardando por um período de 3 h após fortificação, outras receberam os solventes na sequência após fortificação. No processo de extração, adicionou-se 2 mL de água e 4 mL do solvente Acetonitrila (ACN), como solvente orgânico, e posteriormente agitação (em banho ultrassônico ou vórtex).

Quando foi utilizado o banho ultrassônico, o tempo de agitação foi de 10 min. Quando se utilizou da agitação em vórtex, o tempo de agitação foi de 1 minuto. Após essa etapa o sistema esteve congelado por 3 horas (partição a baixa temperatura). Após esse período retirou-se 1 mL do sobrenadante para posterior análise cromatográfica.

Enquanto as amostras que apresentavam intervalo de espera de 3 h após fortificação aguardavam, as demais passaram pelo processo de preparo e procederam para o resfriamento a -20°C . As amostras branco, ou seja, as bananas isentas de Carbaril, participaram de todos os processos descritos.

Após a partição a baixa temperatura, uma alíquota de 1 mL do sobrenadante de cada um dos ensaios realizados foi retirada, e posteriormente, transferidos para os *vials* (Figura 03) e em seguida alocados no cromatógrafo a líquido de alta eficiência no qual foi realizada a análise.

Figura 3: Vials prontos para inserção no HPLC.



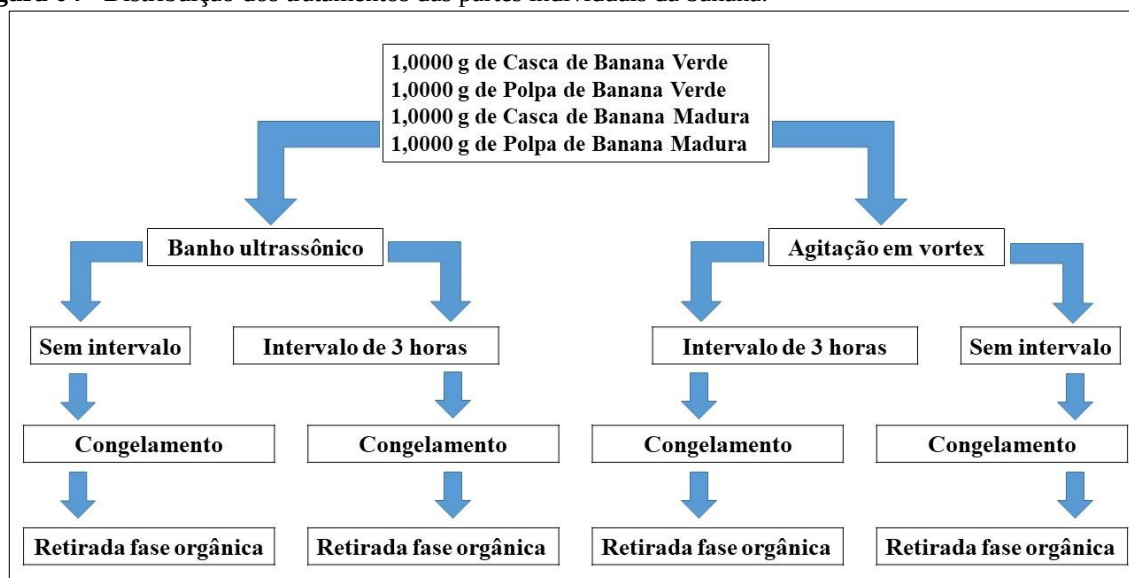
3.2 Análise de Carbaril em diferentes partes da banana

Com o propósito de verificar as melhores condições na extração do Carbaril nas matrizes que foram estudadas de banana verde e madura, as amostras se constituíram em 4 diferentes testes, conforme pode-se observar a seguir:

- Teste I – Banho ultrassônico com intervalo de 3 horas para fortificação;
- Teste II – Banho ultrassônico sem intervalo de 3 horas para fortificação;
- Teste III – Agitação em vortex com intervalo de 3 horas para fortificação e,
- Teste IV – Agitação em vortex sem intervalo de 3 horas para fortificação.

Com base nos ensaios realizados, as amostras individuais de cada parte da banana ficaram agrupadas de maneira que possibilite uma comparação entre si, a organização dos testes pode ser observada na Figura 04 a seguir.

Figura 04 - Distribuição dos tratamentos das partes individuais da banana.



3.3 Condições Cromatográficas

As condições cromatográficas no HPLC (Figura 05) foram as seguintes: HPLC marca SHIMADZU, Coluna Kinetex 5 µm EVO C 18 - 150 X 4,6 mm; fase móvel (modo isocrático): Acetonitrila: água purificada 35:65 v:v; vazão da fase móvel: 0,8 mL min⁻¹; temperatura da coluna: 35 °C; volume de injeção 20µL e pressão: 67 kgf. Detector Ultravioleta (UV) (λ: 213 nm).

A análise qualitativa do Carbaril foi realizada por meio do tempo de retenção no cromatograma. As porcentagens de recuperação das amostras fortificadas foram verificadas por meio da curva analítica utilizando o padrão Carbaril em Acetonitrila nas concentrações 0,1 mg.L⁻¹; 0,5 mg.L⁻¹; 1 mg.L⁻¹; 2 mg.L⁻¹ e 5 mg.L⁻¹.

Figura 05 - Equipamento HPLC no qual foram realizadas as análises das amostras.



3.4 Análise estatística

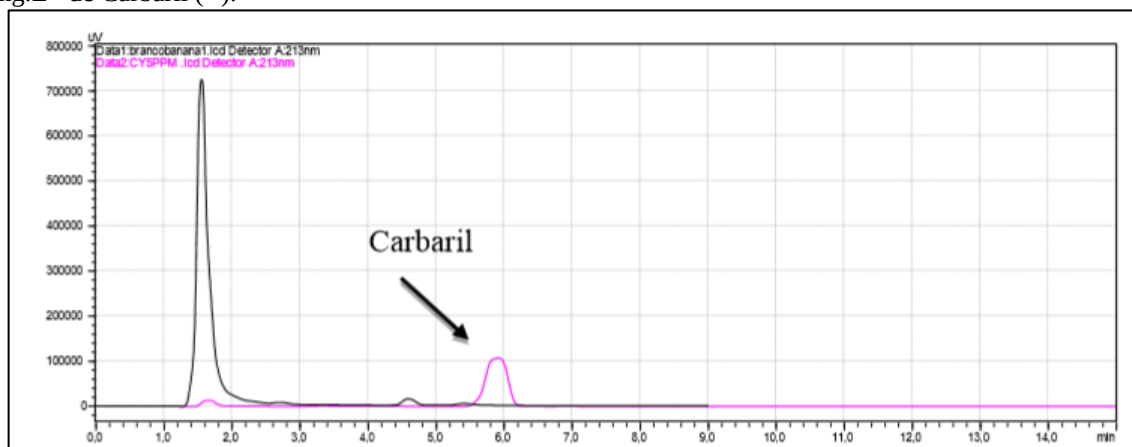
Ao final da condução da pesquisa, realizou-se o tratamento estatístico dos dados obtidos. O teste realizado foi o teste “t” de Student, o qual foi adotado por se tratar de um estudo envolvendo amostras independentes, visando informar se existiu diferenças estatisticamente significativas entre as médias de dois grupos na população. Com base na hipótese do teste, quando valor se for $p > 0,05$ (nível de significância) as médias não diferem entre si, ou seja, são iguais, ao passo de que valores de $p < 0,05$ as médias serão estatisticamente diferentes (ALVES, 2017).

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Análise cromatográfica

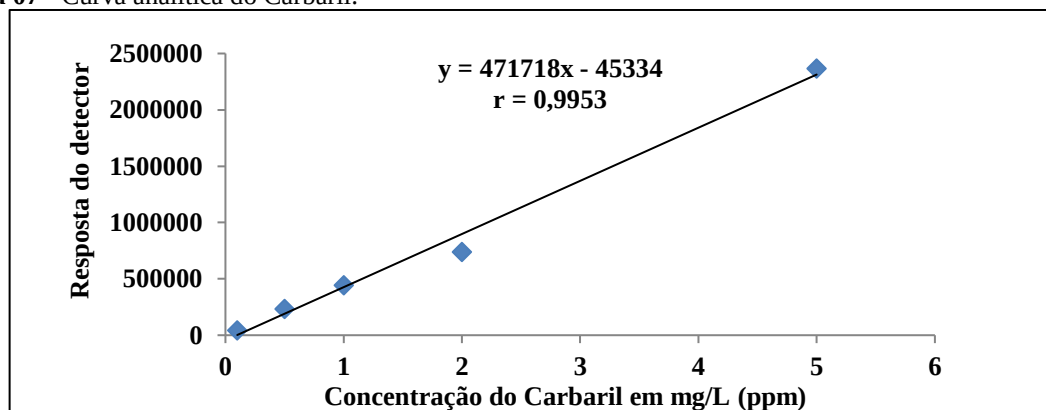
Todas as extrações (branco e extrato fortificado) em todos os ensaios foram realizadas em duplicata. Verifica-se na Figura 06, que o Carbaril apresenta um tempo de retenção nas condições cromatográficas utilizadas de 5,88 min. Essa é a forma de analisar qualitativamente o Carbaril, por meio do seu tempo de retenção nas condições cromatográficas utilizadas nesse trabalho.

Figura 06 – Comparação dos dois cromatogramas do extrato de banana, isento de Carbaril (—) e fortificado com 5 mg.L⁻¹ de Carbaril (—).



A análise quantitativa para verificar a porcentagem de recuperação do Carbaril foi realizada construindo uma curva analítica (Figura 07) utilizando o padrão Carbaril em Acetonitrila nas concentrações 0,1 mg.L⁻¹; 0,5 mg.L⁻¹; 1 mg.L⁻¹; 2 mg.L⁻¹ e 5 mg.L⁻¹. A equação da reta obtida foi $y = 471718x - 45334$ com coeficiente de correlação de 0,9953.

Figura 07 - Curva analítica do Carbaril.



4.2 Ensaios realizados

Com base nos resultados obtidos com a realização da análise estatística das variáveis analisadas no processo de otimização univariada, os que foram dados obtidos aplicando a técnica ESL-PBT são apresentados na Tabela 01 a seguir. De acordo com o teste “t” de Student, médias seguidas de mesma letra não diferem entre si ao nível de significância de 5%.

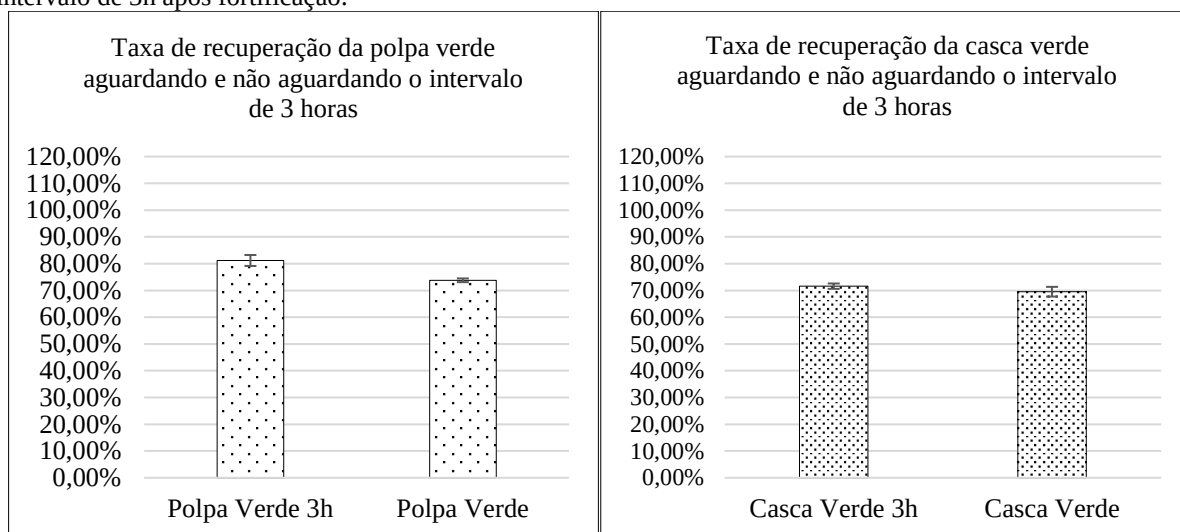
Tabela 01 - Resultados da análise estatística das amostras de casca e polpa com base no estado de maturação, tempo após fortificação e método de homogeneização.

Amostra	Média	Desvio Padrão
Polpa verde/3 h	81,20% a	2,0506097
Polpa verde/0 h	73,79% a	0,6929646
Casca verde/3 h	71,60% a	1,0040916
Casca verde/0 h	70,53% a	1,8172644
Polpa madura/3h	108,99% a	13,9370747
Polpa madura/0 h	101,10% a	3,4011836
Casca madura/3h	87,44% a	7,4741187
Casca madura/0 h	90,92% a	4,9356053
Polpa verde com banho ultrassônico	81,20% a	2,0506097
Polpa verde com agitação em vortex	74,47% a	4,7517576
Casca verde com banho ultrassônico	71,60% a	1,0040916
Casca verde com agitação em vortex	75,26% a	1,45664
Polpa madura com banho ultrassônico	108,99% a	13,9370747
Polpa madura com agitação em vortex	110,83% a	0,9263099
Casca madura com banho ultrassônico	87,44% a	7,4741187
Casca madura com agitação em vortex	92,87% a	3,3234019
Polpa verde com banho ultrassônico	81,20% a	2,0506097
Polpa madura com banho ultrassônico	108,99% a	13,9370747
Casca verde com banho ultrassônico	71,60% a	1,0040916
Casca madura com banho ultrassônico	87,44% a	7,4741187
Polpa madura com banho ultrassônico	108,99% a	13,9370747
Casca madura com banho ultrassônico	87,44% a	7,4741187

*Médias seguidas pela letra “a” não diferem entre si pelo teste de “t” ao nível de significância de 5%.

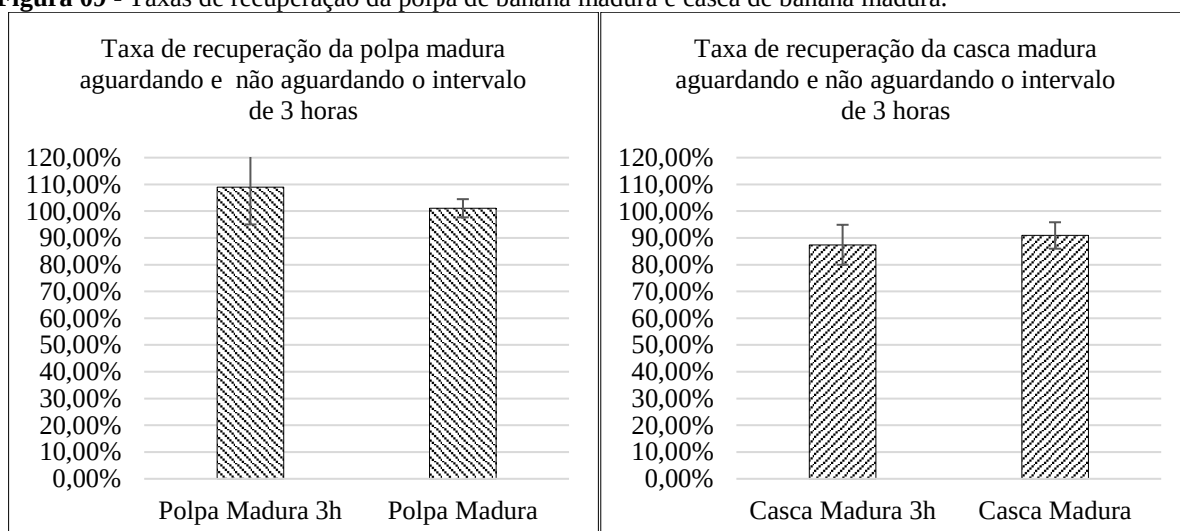
Conforme pode-se observar na Figura 08, quando comparamos as porcentagens de recuperação da amostra de polpa verde com intervalo de espera de 3 horas após a aplicação da solução de Carbaril com as amostras sem intervalo de espera, a amostra em espera apresentou uma porcentagem de recuperação superior. Este mesmo resultado pode ser observado com a amostra de casca verde que também apresentou porcentagem de recuperação maior após 3 h de fortificação. Embora estes valores obtidos não foram significativos estatisticamente.

Figura 08 - Taxas de recuperação da polpa de banana verde e casca de banana verde aguardando e não aguardando intervalo de 3h após fortificação.



Ao analisarmos a fruta madura, os resultados encontrados para polpa madura também foram maiores com tempo de espera de 3 h. Já para a casca madura foram inversos, ou seja, há uma maior recuperação do Carbaril extraindo logo após fortificação (Figura 09). Uma hipótese seria uma menor interação dos analitos com os componentes da casca madura, que não reteve fortemente o Carbaril e esse foi extraído mais facilmente. Apesar dos valores obtidos não apresentarem diferença expressiva estatisticamente.

Figura 09 - Taxas de recuperação da polpa de banana madura e casca de banana madura.



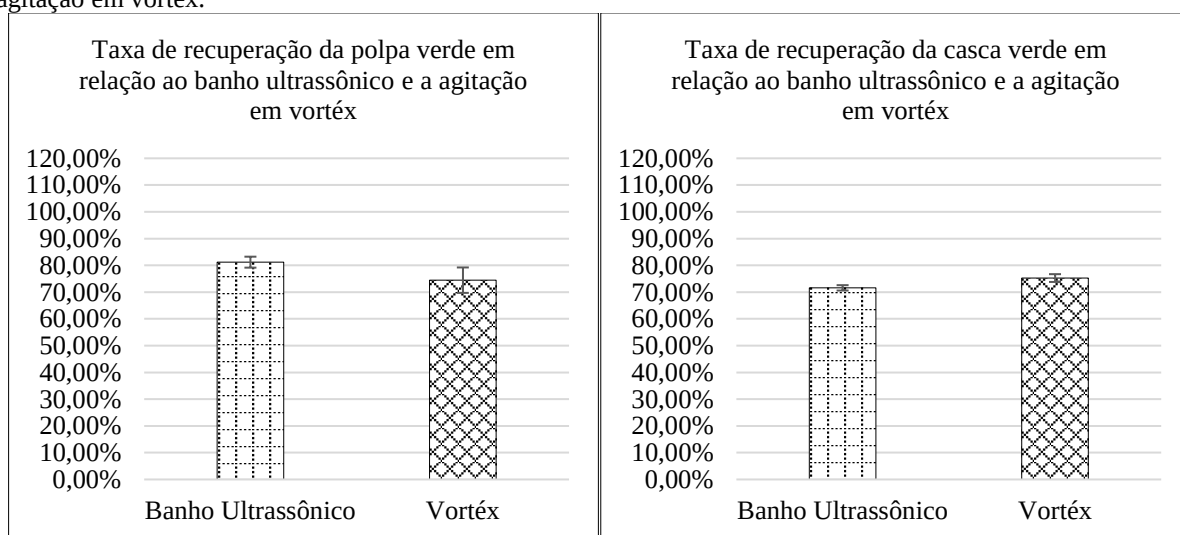
Durante seu processo de amadurecimento as frutas realizam etapas de degradação de pigmentos presentes em sua composição, resultando em mudanças de coloração (CHITARRA; CHITARRA, 1990).

Estes componentes presentes na matriz podem ser erroneamente identificados na cromatografia como sendo o analito de interesse na pesquisa, este erro na identificação por fim acaba gerando um falso positivo (PINHO et al., 2009). Esse fenômeno é conhecido como efeito de matriz, entretanto, não foi o objetivo principal desse estudo avaliar o efeito de matriz. Em trabalhos posteriores, sugere-se um estudo mais complexo sobre tal fenômeno em relação ao estágio de maturação da banana.

Quando se analisa o comportamento das amostras quanto a agitação em vortex e banho ultrassônico, é possível perceber que as partes individuais da fruta verde se comportaram de maneiras distintas. Quando comparadas entre si, a polpa em banho apresenta uma recuperação mais elevada em relação ao vortex, o contrário ocorre com a casca verde que apresentou melhores valores de recuperação no vortex, sendo inferior ao banho ultrassônico.

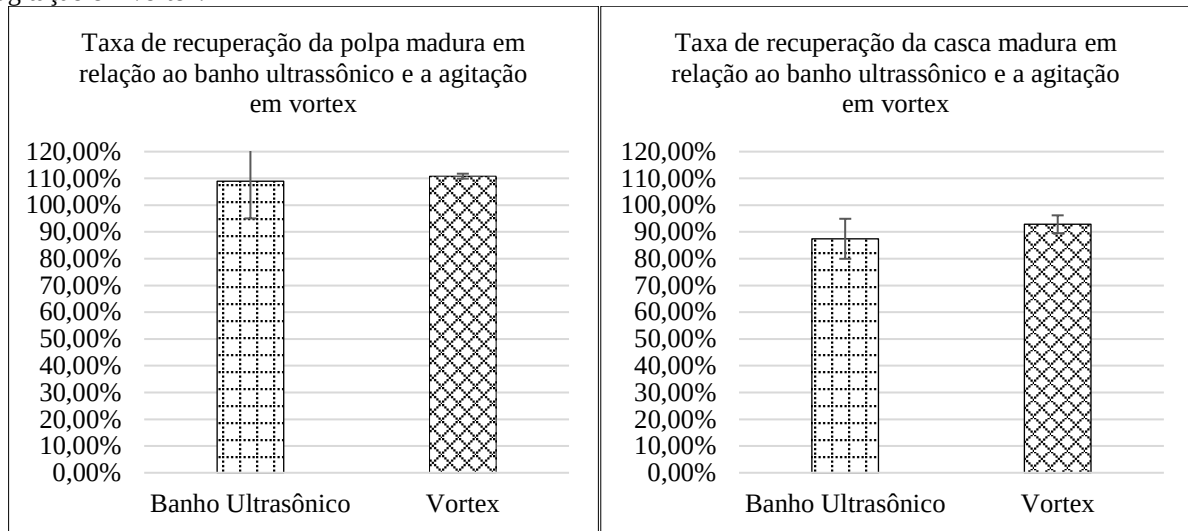
A Figura 10 apresenta o comportamento das amostras de polpa verde em relação a agitação com vortex e o banho ultrassônico ao qual cada amostra foi submetida, analisando a Figura 10 é possível perceber que as amostras verdes submetidas ao banho ultrassônico apresentaram melhor desempenho neste método, mesmo que não exista diferença significativa quando se analisa os dados estatisticamente.

Figura 10 - Taxa de recuperação da polpa verde e casca verde de banana em relação ao banho ultrassônico e agitação em vortex.



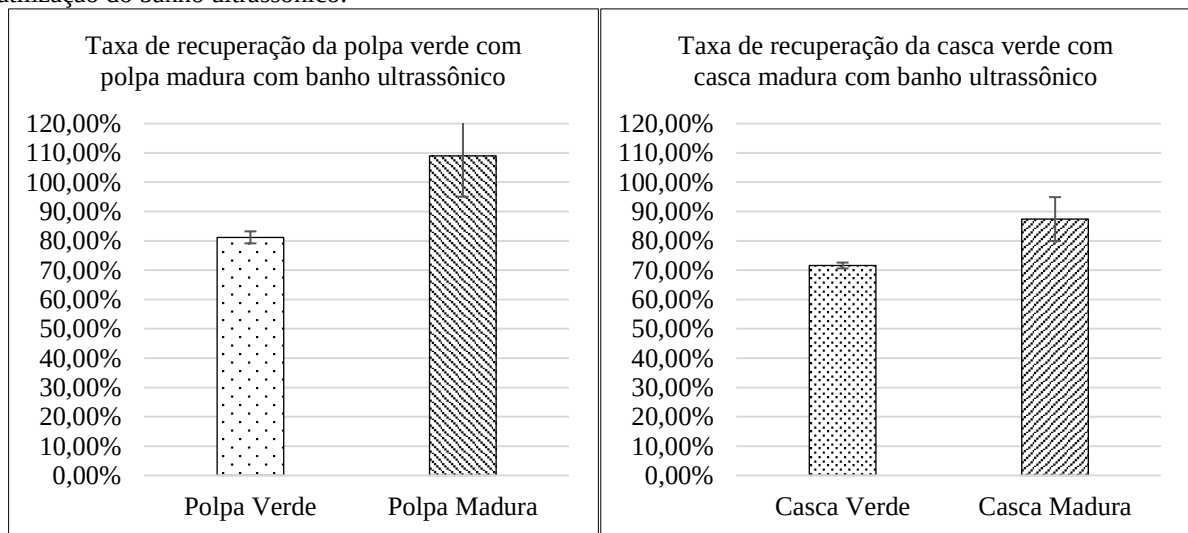
Quando se compara a polpa madura e casca madura (Figura 11) é possível perceber que não há uma diferença significativa entre os métodos utilizados para as amostras, em contrapartida, o método de banho ultrassônico é mais eficiente, pois nele são preparadas um número superior de amostras em um curto intervalo de tempo.

Figura 11 - Taxa de recuperação da polpa madura e casca madura de banana em relação ao banho ultrassônico e agitação em vortex.



Entretanto, ao compararmos as polpas e as cascas entre si, quando submetidas ao banho ultrassônico, conforme a Figura 12 demonstra, é possível constatar que há uma maior concentração de Carbaril na casca da fruta.

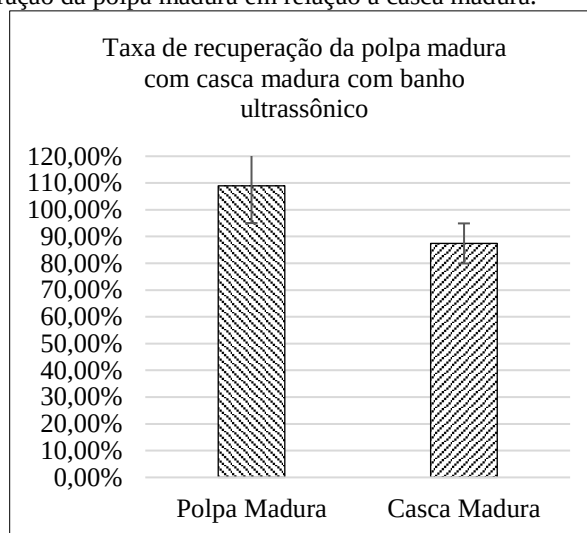
Figura 12 - Taxa de recuperação da polpa verde e polpa madura e de casca madura com casca verde em relação a utilização do banho ultrassônico.



O Carbaril se trata de um inseticida com método de ação via contato e ingestão, sua aplicação ocorre de maneira foliar, sendo aplicado diretamente sobre os cachos da planta. Após esta aplicação o intervalo de segurança é de 14 dias, este intervalo corresponde a última aplicação realizada do agrotóxico sobre a cultura até o momento que se pode realizar a colheita e/ou comercialização dos frutos sem resíduos do agrotóxico no alimento (BRASIL, 2013).

Conforme a Figura 12, existe uma taxa de recuperação muito maior na amostra da polpa da fruta, porém não significativo, independentemente de seu estado de desenvolvimento (verde e/ou madura), entretanto este nível é mais elevado na fruta madura, e comparando as partes maduras da banana (Figura 13), é possível perceber que o nível de presença de Carbaril é mais concentrado na parte externa da fruta.

Figura 13 - Taxa de recuperação da polpa madura em relação a casca madura.



Conforme pode ser observado nas Figuras, os resultados das taxas de recuperação encontrados neste trabalho permaneceram dentro dos níveis determinados pela ANVISA. Resultados semelhantes foram encontrados por Nunes e colaboradores (2017) que ao empregarem a técnica de extração sólido-líquido com partição a baixa temperatura (ESL-PBT) em amostras de abacaxi, detectaram porcentagens de recuperação dentro do nível aceito para validação da técnica, de 70 a 120% no analito de interesse na amostra.

Trabalhos semelhantes utilizando amostras de banana como fonte de pesquisa foram desenvolvidos por outros autores, como Cardoso e colaboradores (2018), que verificaram a aplicabilidade do método de extração em amostras de banana, no qual diferentemente da metodologia aplicada neste trabalho, foram utilizadas amostras inteiras da fruta para sua pesquisa, e verificou-se a aplicabilidade do método ESL-PBT.

No que se refere aos procedimentos de homogeneização (vortex e banho ultrassônico) do sistema para verificação da taxa de recuperação de agrotóxico em alimentos, mas especificamente em frutas, os resultados não diferem entre si, conforme pode ser observado nos resultados apresentados. Resultados semelhantes foram encontrados por Soares (2011) que visando validar a técnica de ESL-PBT avaliou 4 tipos de agitações de amostras possíveis, a

mesa agitadora, o vortex, o ultrassom e o agitador. Embora o banho ultrassônico seja mais demorado, várias amostras são agitadas em conjunto, enquanto no vortex, procede-se a agitação de uma única amostra por vez.

As porcentagens de recuperação obtidas com a utilização da técnica ESL/PBT que foi aplicada visando a determinação de Carbaril em matrizes de banana (casca e polpa), ficaram com porcentagens dentro dos parâmetros aceitos pelo órgão fiscalizado no Brasil, a ANVISA e pelo Guia SANTE 11813/2017, os quais estabelecem que porcentagens de recuperações na faixa de 70 a 120% são aceitáveis quando se realiza a extração de agrotóxicos em amostras de interesse, sendo deste modo a ESL-PBT válida para processos envolvendo análises de resíduos de agrotóxicos em casca e polpa de banana.

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Nesse trabalho verificou-se que as partes individuais analisadas da banana (polpa e casca) independentemente do método realizado (fortificação e agitação), e do seu estado de maturação (verde e madura) não se diferem por seus valores estatísticos.

No que se refere ao tempo de fortificação não há a necessidade de se empregar o intervalo de 3 horas, o que torna a ESL-PBT mais rápida.

Em se tratando dos métodos para homogeneização dos sistemas, em todos os ensaios realizados, a agitação em vortex ou em banho ultrassônico, não apresentaram diferenças entre si, no entanto devido à agilidade no preparo de amostras, recomenda-se o banho ultrassônico.

As porcentagens de recuperação obtidas com a utilização da técnica ESL-PBT que foi aplicada visando a determinação de Carbaril em banana (casca e polpa), ficaram com porcentagens dentro dos parâmetros aceitos pelo órgão fiscalizador no Brasil, que estabelece porcentagens de recuperações na faixa de 70 a 120% (BRASIL, 2013).

A ANVISA realiza seus testes com toda fruta triturada (casca e polpa), e nesse trabalho verificou-se que não há diferença entre análise da casca e da polpa individualmente. Portanto, salienta-se que para ESL-PBT em banana, pode-se trabalhar com a fruta inteira e também com as partes individuais da fruta. Conclui-se que o ultrassom em função da frequência analítica é preferível ao vortex e que não há necessidade de tempo de fortificação para extração do Carbaril. Verificou-se também que estatisticamente não há diferença entre o estágio de maturação da planta em relação aos teores de recuperação do Carbaril.

REFERÊNCIAS

ACD / ChemSketch, versão 2019.1.2, Advanced Chemistry Development, Inc., Toronto, ON, Canadá, www.acdlabs.com, 2019.

AGROLINK. **Traça da banana**. 2019a. Disponível em: <https://www.agrolink.com.br/problemas/traca-da-banana_433.html>. Acesso em: 12 de set. 2020.

AGROLINK. **Bula Sevin 850 WP**. 2019b. Disponível em: <https://www.agrolink.com.br/agrolinkfito/produto/sevin-850-wp_7626.html>. Acesso em: 23 de set. 2020.

ALVES, M. C. Teste t de Student. Universidade de São Paulo, Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz. **Seção Técnica de Informática**. Piracicaba, 2017.

BRASIL. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. **Monografia do carbaril**. 2003. Disponível em: <[http://www4.anvisa.gov.br/base/visadoc/CP/CP\[4711-1-0\].PDF](http://www4.anvisa.gov.br/base/visadoc/CP/CP[4711-1-0].PDF)>. Acesso em: 07 de nov. 2019.

BRASIL. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. **Monografia do Carbaril**. Brasília, 2013. Disponível em: <<http://portal.anvisa.gov.br/documents/111215/117782/C03%2B%2BCarbaril.pdf/f2b52d86-280c-4899-8ec2-7ba6b929433f>>. Acesso em: 20 de set. 2020.

CARDOSO, A. T.; GOULART, S. M.; GOULART, A. C. Aplicabilidade da extração sólido-líquido com partição à baixa temperatura na análise de carbaril em banana. In: SEMANA DE EDUCAÇÃO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA, 2018, Itumbiara. **Anais [...]**. Itumbiara: Instituto Federal de Goiás - Campus Itumbiara, 2018. Disponível em: <<http://eventos.ifg.edu.br/secitecitumbiara/wp-content/uploads/sites/9/2019/05/IC-02-APLICABILIDADE-DA-EXTRAÇÃO-SÓLIDO-LÍQUIDO-COM-PARTIÇÃO-À-BAIXA-TEMPERATURA-NA-ANÁLISE.pdf>>. Acesso em: 21 de nov. 2019.

CARDOSO, A. T.; RODRIGUES, R. P.; GOULART, S. M.; SANTOS, J. P. V.; GOULART, A. C.; OLIVEIRA, M. A. C. Seletividade da extração sólido-líquido com partição à baixa temperatura na análise de carbaril em banana. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE QUÍMICA, 57, 2017, Gramado. **Anais [...]**. Gramado: Associação Brasileira de Química, 2017. Disponível em: <<http://www.abq.org.br/cbq/2017/trabalhos/4/11829-14120.html>>. Acesso em: 09 de nov. 2019.

CAVALHEIRO, C. V. **Extração de Compostos Fenólicos Assistida por Ultrassom e Determinação de Ácidos Graxos e Minerais em Folhas de *Olea Europaea* L.** 2013. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia dos Alimentos) - Centro de Ciências Rurais, Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2013. Disponível em: <<https://repositorio.ufsm.br/bitstream/handle/1/5738/CAVALHEIRO%20CAROLINE%20VIEGAS.pdf?sequence=1&isAllowed=y>>. Acesso em: 07 de nov. 2020.

CHIARELLO, M. **Determinação de resíduos de pesticidas em alimentos por cromatografia a líquido acoplada a analisadores de espectrometria de massas**. 2018.

Dissertação (Doutorado em Biotecnologia) - Universidade de Caxias do Sul, Rio Grande do Sul, 2018. Disponível em: <<https://repositorio.ucs.br/xmlui/bitstream/handle/11338/4579/Tese%20Marilda%20Chiarello.pdf?sequence=6&isAllowed=y>>. Acesso em: 07 nov. 2019.

CHITARRA, M. I. F.; CHITARRA, A. B. **Pós-colheita de frutos e hortaliças: fisiologia e manuseio**. Lavras: ESAL/FAEPE, 1990. 293 p.

COBUS, D.; PRADO, G. G. **Produção de biodiesel por transesterificação utilizando banho ultrassônico**. 2019. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Engenharia Química) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Ponta Grossa. Disponível em: <http://repositorio.roca.utfpr.edu.br/jspui/bitstream/1/12166/1/PG_COENQ_2018_2_02.pdf>. Acesso em 08 nov. 2019.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. **Produção Agrícola Municipal, 2017**. 2018. Disponível em: <http://www.cnpmf.embrapa.br/Base_de_Dados/index_pdf/dados/brasil/banana/b1_banana.pdf>. Acesso em: 20 de set. 2020.

EUROPEAN COMMISSION. **Guidance document on analytical quality control and method validation procedures for pesticide residues and analysis in food and feed**. Safety SANTE n. 11945, 21-22 de novembro de 2017. Disponível em: <https://ec.europa.eu/food/sites/food/files/plant/docs/pesticides_mrl_guidelines_wrkdoc_2017-11813.pdf>. Acesso em: 23 de set. 2020.

GOULART, S. M.; ALVES, R. D.; NEVES, A. A.; QUEIROZ, J. H.; ASSIS, T. C.; QUEIROZ, M. E. L. 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.

LIMA, M. B.; SILVA, S. O. e; FERREIRA, C. F. (ed.). **Banana: O produtor pergunta, a Embrapa responde**. Brasília: Embrapa Informação Tecnológica, Embrapa Mandioca e Fruticultura, 2003, 182 p. (Coleção 500 perguntas, 500 respostas).

LOPES, C. A. É possível produzir alimentos para o Brasil sem agrotóxicos?. **Ciência e Cultura**, São Paulo, v. 69, n. 4, pág. 52-55, 2017. Disponível em: <http://cienciaecultura.bvs.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0009-67252017000400016&lng=en&nrm=iso>. Acesso em: 08 de nov. 2019.

LOPES, C. V. A.; ALBUQUERQUE, G. S. C. Agrotóxicos e seus impactos na saúde humana e ambiental: uma revisão sistemática. **Saúde debate**, Rio de Janeiro, v. 42, n. 117, p. 518-534, 2018. Disponível em <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0103-11042018000200518&lng=pt&nrm=iso>. Acesso em 22 set. 2020.

LUZ, L. P. **Estudo do Ultra-som como Técnica de Extração de Carvões e Caracterização dos Hidrocarbonetos Poliaromáticos**. 1998. Dissertação (Mestrado em Química) - Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 1998. Disponível em: <<https://www.lume.ufrgs.br/bitstream/handle/10183/27641/000221742.pdf?sequence=1>>. Acesso em: 08 de nov. 2020

MELLO, F. A.; FAGIANI, M. A. B.; SILVA, R. C. R. E; NAI, G. A. Agrotóxicos: impactos ao meio ambiente e à saúde humana. **Colloquium Vitae**, v. 11, n. 2, p. 37-44, 2019. Disponível em: <<https://revistas.unoeste.br/index.php/cv/article/view/2285/2787>>. Acesso em 08 de nov. 2020.

MORENO, N. B. C.; SILVA, A. A.; SILVA, D. F. Análise de variáveis meteorológicas para indicação de áreas agrícolas aptas para banana e caju no Estado do Ceará. **Revista Brasileira de Geografia Física**, [S.l.], v. 9, n. 1, p. 01-15, 2016. Disponível em: <Disponível em: <<https://periodicos.ufpe.br/revistas/rbgfe/article/view/232837>>. Acesso em: 26 set. 2019.

NEVES, P. D. M.; MENDONÇA, M. R. Distribuição espacial dos casos de intoxicação por agrotóxicos agrícolas em diferentes monocultivos no estado de Goiás (2005-2015). **Ateliê Geográfico**, Goiânia, v. 12, n. 2, p. 269-297, 2018. Disponível em: <<https://www.revistas.ufg.br/ateliê/article/view/55908/26578>>. Acesso em: 08 de nov. 2019.

NUNES, R. C. N.; RODRIGUES, R. P.; CARDOSO, A. T.; SANTOS, J. P. V.; GOULART, A. C.; GOULART, S. M. Avaliação da eficiência do método ESL-PBT na determinação de carbaril em abacaxi pérola (*ananas comosus*). In: CONGRESSO BRASILEIRO DE QUÍMICA, 57, 2017, Gramado. **Anais [...]**. Gramado: Associação Brasileira de Química, 2017. Disponível em: <<http://www.abq.org.br/cbq/2017/trabalhos/4/11940-20923.html>>. Acesso em 22 de set. 2019.

OLIVEIRA, K. C. **Desenvolvimento e validação de método multiresíduos de carbamatos em pimentão**. 2017. Dissertação (Mestrado em Química) - Centro de Ciências Exatas e da Terra, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2017. Disponível em: <<https://repositorio.ufrn.br/jspui/handle/123456789/24218>>. Acesso em: 07 de nov. 2020.

PERES, T. B.; PAPINI, S.; MARCHETTI, M.; NAKAGAWA, L. E.; MARCONDES, M. A.; ANDRÉA, M. M.; LUCHINI, L. C. Métodos de extração de agrotóxicos de diversas matrizes. **Arquivos do Instituto Biológico**. São Paulo, v. 69, n. 4, p. 87-94, 2002. Disponível em: <http://www.biologico.sp.gov.br/uploads/docs/arq/V69_4/peres.pdf>. Acesso em: 22 de set. 2020.

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**, São Paulo, v. 32, n. 4, p. 987-995, 2009. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422009000400030>. Acesso em: 25 de set. 2020.

RANIERI, L. M.; DELANI, T. C. de O. Banana verde (*Musa spp*): obtenção da biomassa e ações fisiológicas do amido resistente. **Revista UNINGÁ Review**, v. 20, n. 3, 2018.

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**, São Paulo, v. 41, n. 2, p. 213-218, 2018. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422018000200213&lng=en&nrm=iso>. Acesso em: 15 de out. 2020.

SERRAGLIO, H. Z.; GOMES, D. A responsabilidade civil decorrente do uso e da produção de agrotóxicos no Brasil. **Revista Direito Ambiental e sociedade**, v. 7, n. 2, p. 305-325, 2017. Disponível em: <<http://www.uces.br/etc/revistas/index.php/direitoambiental/article/view/4408>>. Acesso em: 10 de nov. 2019.

SILVA, G. Banana contra a fome! **Revista Partes**, ano II, n. 30, 2003

SOARES, C. E. S. **Extração sólido-líquido com partição a baixa temperatura e seu emprego na análise multirresíduos de agrotóxicos em uva e derivados**, 2011. Dissertação (Mestrado em Agroquímica) – Universidade Federal de Viçosa, Minas Gerais, 2011. Disponível em: <<https://www.locus.ufv.br/bitstream/handle/123456789/2101/texto%20completo.pdf?sequence=1&isAllowed=y>>. Acesso em: 23 set. 2020.

SOUSA, D. I. T. **Validação de Método Analítico por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (HPLC) de um Medicamento de associação dupla (20mg + 40mg)**. 2018. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química e Bioquímica) - Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa, Portugal, 2018. Disponível em: <<https://core.ac.uk/download/pdf/303759484.pdf>>. Acesso em: 04 nov. 2020.