

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

ALESSANDRA TIMÓTEO CARDOSO

**EXTRAÇÃO SÓLIDO-LÍQUIDO COM PARTIÇÃO À BAIXA
TEMPERATURA PARA DETERMINAÇÃO DE CARBARIL EM BANANA
PRATA (*Musa Sapientum*)**

**ITUMBIARA-GO
2019**



INSTITUTO FEDERAL
Goiás

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
SECRETARIA DE EDUCAÇÃO PROFISSIONAL E TECNOLÓGICA
INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
SISTEMA INTEGRADO DE BIBLIOTECAS

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: Alessandra Timóteo Cardoso

Matrícula: 20161040030013

Título do Trabalho: Extração Líquido com Partição à Baixa Temperatura para determinação de carbaril em banana

Autorização - Marque uma das opções

- ☐ Autorizo disponibilizar meu trabalho no Repositório Digital do IFG (acesso aberto);
- ☒ Autorizo disponibilizar meu trabalho no Repositório Digital do IFG somente após a data 31/07/2021 (Embargo);
- ☐ Não autorizo disponibilizar meu trabalho no Repositório Digital do IFG (acesso restrito).

Ao indicar a opção **2** ou **3**, marque a justificativa:

- ☐ O documento está sujeito a registro de patente.
☒ O documento pode vir a ser publicado como livro, capítulo de livro ou artigo.
☐ Outra justificativa: _____

DECLARAÇÃO DE DISTRIBUIÇÃO NÃO-EXCLUSIVA

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

- 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;
- 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;
- 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.

Goiânia, 15/11/2020.

Local Data

Alessandra Timóteo Cardoso

Assinatura do Autor e/ou Detentor dos Direitos Autorais

ALESSANDRA TIMÓTEO CARDOSO

**EXTRAÇÃO SÓLIDO-LÍQUIDO COM PARTIÇÃO À BAIXA
TEMPERATURA PARA DETERMINAÇÃO DE CARBARIL EM BANANA
PRATA (*Musa Sapientum*)**

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.

Co-orientador(a): Me. Adilson Correia Goulart.

ITUMBIARA-GO

2019

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

C268e

Cardoso, Alessandra Timóteo

Extração sólido líquido com partição à baixa temperatura para análise de carbaril em banana prata (*musa sapientum*). / Alessandra Timóteo Cardoso.
-- 2019.

43 f. : il.

Trabalho de conclusão de curso (Licenciatura em Química) - Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Goiás, Câmpus Itumbiara, 2019.

Orientador: Prof. Dra. Simone Machado Goulart

1. Banana - Método de produção 2. Agrotóxicos 3. Produtos químicos agrícolas I. Título. II. Goulart, Simone Machado.

CDD: 634.773

Bibliotecária: Rosiane Gonçalves de Lima CRB/1-1684

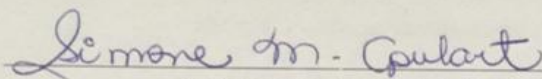
ALESSANDRA TIMÓTEO CARDOSO

**EXTRAÇÃO SÓLIDO-LÍQUIDO COM PARTIÇÃO À BAIXA TEMPERATURA
PARA DETERMINAÇÃO DE CARBARIL EM BANANA PRATA (*Musa Sapientum*)**

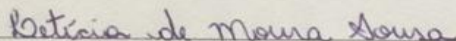
Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à
Coordenação do Curso de Licenciatura em
Química do Instituto Federal de Educação, Ciência
e Tecnologia de Goiás (IFG), Câmpus Itumbiara,
como parte dos requisitos para a conclusão do
Curso de Licenciatura em Química e obtenção do
título de licenciado em Química.

Área de concentração: Química Analítica

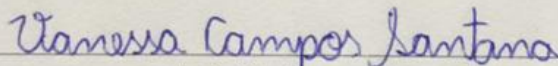
Aprovado em 04 de dezembro de 2019.



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



Profª. Ma. Leticia de Moura Sousa
IFG



Profª. Ma. Vanessa Campos Santana
Serviço Nacional de Aprendizagem Industrial - SENAI

Itumbiara - GO
2019

Em memória da minha avó Quitéria Vicente
Teixeira, que muito me ensinou sobre a vida.
Infelizmente não está mais aqui, mas com certeza
estaria muito orgulhosa dessa conquista.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, por sempre me guiar no caminho certo, iluminar a minha vida desde a escolha do curso, não deixar que o cansaço e as dificuldades fizessem com que eu desistisse. Toda a honra e glória seja dada a Ele!

Agradeço a minha mãe Luzia Timóteo, que me deu toda força e apoio sempre exercendo as funções de pai e mãe, principalmente na minha vida acadêmica desde o ensino básico até aqui. Parte desse sucesso é fruto da maravilhosa educação que recebi.

Agradeço ao meu pai Cláudio Alves, que independente dos laços de sangue, sempre me deu a melhor educação e trabalhou dias a fio, para que eu pudesse seguir estudando. Agradeço também por ter ajudado a desenvolver esse trabalho, cultivando bananas orgânicas em seu emprego.

Agradeço aos meus irmãos Júlio César Timóteo e Ana Julia Timóteo pelo apoio e por cada vibração ao ver meu sucesso e por serem meus incentivos diários para prosseguir neste caminho de luz, como sempre digo: *“um por todos e todos por um”*.

A minha orientadora, Prof. Dra. Simone Machado Goulart por tanta dedicação e disposição para ensinar ao longo desses quatro anos, e principalmente por acreditar na minha capacidade quanto pesquisadora, minha inspiração diária por sua humildade e inteligência. Que Deus ilumine infinitamente o seu caminho.

Ao meu coorientador Me. Adilson Correia, por toda ajuda e disposição. Agradeço também aos demais membros da equipe de pesquisa de resíduos de agrotóxicos em alimentos do IFG *campus* Itumbiara: o Prof. Dr. João Paulo Victorino e o estudante Bruno Bernardes, que auxiliaram no desenvolvimento desta pesquisa.

Ao Programa de Educação Tutorial (PET - Química), o qual fiz parte durante três anos e foi responsável pelo meu desenvolvimento pessoal e profissional durante a graduação.

Agradeço a Agência Goiana de Defesa Agropecuária – AGRODEFESA, e a Dra. Mansuêmia Alves, pela parceria ao longo destes quatro anos de pesquisa, e por oportunizar o conhecimento acerca das plantações de banana na região de Itumbiara.

Agradeço a equipe de pesquisa do Laboratório Multiusuário do Pontal da Universidade Federal de Uberlândia pela parceria, por oportunizar que parte dos experimentos desse trabalho fossem executados.

Agradeço também a minha profa. Dra. Lígia Viana Andrade, que mesmo chegando no final da minha jornada enquanto estudante, tem um papel importante na conclusão dessa etapa, por sempre acreditar no meu sucesso futuro.

Por fim, agradeço as minhas amigas Ana Carolina, Ludmilla, Nathália e Thainá, por serem parceiras durante esses quatro anos de graduação, e proporcionarem os melhores momentos juntas e uma amizade que irá durar para toda a vida. Que Deus as abençoe infinitamente.

O conhecimento nos enche de orgulho, mas o amor nos faz progredir na fé (I Coríntios 8:1).

RESUMO

Há anos os produtos químicos vêm sendo utilizados no cultivo de diversas culturas alimentícias para o controle de pragas e doenças que afetam a produção agrícola. Cada vez mais, torna-se necessário o monitoramento do uso desses agrotóxicos, para avaliar se os agricultores estão respeitando os cuidados necessários e limites aceitáveis para cada tipo de cultura. Várias metodologias vêm sendo desenvolvidas para avaliar a presença de agrotóxicos em matrizes de alimentos. Levando em conta a necessidade de métodos cada vez mais práticos, menos poluentes e com baixo custo, alguns pesquisadores utilizaram o método de Extração Sólido-líquido com Partição a Baixa Temperatura (ESL-PBT) para análise de agrotóxicos em alimentos de origem vegetal, pois apresenta alta aplicabilidade e seletividade. No Brasil, a banana é plantada e comercializada em todos os estados, tanto pelo seu alto valor nutritivo, quanto pelo seu baixo custo. Na região do município de Itumbiara, há plantações da fruta, e por isso foi escolhida como matriz para essa pesquisa. Assim, o objetivo desse trabalho foi otimizar o método ESL-PBT para determinação de carbaril em banana e posteriormente com a verificação dos resultados e definição do melhor ensaio, analisar a presença de carbaril em bananas no comércio e plantação de Itumbiara-GO. Para otimização dos parâmetros de análise, foi empregado um planejamento fatorial completo, 2³: relação entre volume de água e solvente extrator, concentração salina e tipo de solvente extrator. Para separação, identificação e quantificação de carbaril foi utilizada a Cromatografia Líquida de Alta Eficiência com detector Ultravioleta (CLAE-UV). A partir do estudo dos resultados obtidos pelas análises, a pesquisa permitiu a otimização do método e se mostrou eficiente para a análise do carbaril em banana, pois a ESL-PBT possui boa seletividade, é de fácil execução, simples e de baixo custo. Na otimização, o ensaio 2 (dois) foi escolhido, apresentando eficiência de extração de 108,18%, com o Fator 1 (Relação do volume de água e solução extratora de 1:2), utilizando, portanto, 2 mL de água e 4 mL de solvente; Fator 2 (sem adição de NaCl) e Fator 3 (Acetonitrila como solvente extrator). Além disso, o valor da taxa de recuperação do agrotóxico pesquisado (111,4%), esteve dentro de parâmetros estabelecidos para a análise de resíduos, por órgãos nacionais e internacionais. Os experimentos com amostras de banana provenientes de plantações e verduras na região de Itumbiara utilizando o método ESL-PBT otimizado nesse trabalho e consequente análise por CLAE-UV não mostraram a presença de carbaril. Amostras de banana comercializadas em dois supermercados da cidade de Itumbiara e região também foram analisadas, sendo que apenas nas amostras do supermercado 1 houve a presença do agrotóxico em concentração de 0,49 mg/kg, quase três vezes acima do limite máximo permitido. Pesquisas como estas são de extrema importância, não só para a conscientização dos produtores rurais quanto às causas do uso indiscriminado de agrotóxicos sobre os efeitos a curto e longo prazo sobre a saúde humana e ambiental, mas também para conhecimento da sociedade, sobre a qualidade do que está sendo consumido.

Palavras-chave: Banana. Carbaril. ESL-PBT. Otimização. Agrotóxico em alimentos.

ABSTRACT

For years the chemicals have been used in the cultivation of various food crops for the control of pests and diseases that affect agricultural production. Increasingly, it is necessary to monitor the use of these pesticides, to evaluate if farmers are using these products in a conscious way, respecting the necessary care and acceptable limits for each type of crop. Several techniques have been developed to evaluate the presence of pesticides in food matrices. Considering the need for increasingly practical, efficient, less polluting and low-cost methods, some researchers used the Low Temperature Partition Solid-Liquid Extraction (LSE-LTP) method for the analysis of pesticides in foods of plant origin, because it has high applicability, and selectivity. Banana in Brazil is planted and marketed in all states, both for its high nutritional value and low cost. In the region of the municipality of Itumbiara, there are fruit plantations, and therefore it was chosen as a matrix for this research. Thus, the objective of this work was to optimize the LSE-LTP method for determining carbaryl in bananas and later with the verification of the results and definition of the best test, to analyse the presence of carbaryl in bananas in the Itumbiara-GO trade and plantation. For optimization of the analysis parameters, a complete 2^3 factor planning was employed: relation between water volume and solvent extractor, saline concentration and type of solvent extractor. For the separation, identification and quantification of carbaryl, High Performance Liquid Chromatography with UV detector (HPLC-UV) was used. From the study of the results obtained by the analyses, it was verified that the research allowed the optimization of the method and proved efficient for the analysis of the banana carbaryl, since LSE-LTP has good selectivity, is easy to run, simple and low-cost. In the optimization, test 2 (two) was chosen, with extraction efficiency of 108.18%, with Factor 1 (Relation of water volume and extractor solution of 1:2), thus using a volume of water of 2 mL and solvent of 4 mL; Factor 2 (without addition of NaCl) and Factor 3 (ACN as solvent extractor). In addition, the value of the rate of recovery of the surveyed pesticides (111.4%) was within parameters established for the analysis of residues by national and international bodies. Experiments with banana samples from plantations and greens in the Itumbiara region using the LSE-LTP method optimized in this work and subsequent analysis by HPLC-UV did not show the presence of carbaryl. Samples of bananas marketed in two supermarkets in the city of Itumbiara and region were also analysed and samples from supermarket 2 did not show carbaryl, However, in supermarket 1 there was the presence of pesticides in concentration (0.49 mg/kg), almost three times the maximum allowed limit. Research such as this is extremely important, not only to raise awareness among farmers of the causes of the indiscriminate use of pesticides on the short and long-term effects on human and environmental health, but also for knowledge of society, about the quality of what is being consumed.

Keywords: Banana. Carbaryl. LSE-LTP. Optimization. pesticides in foods.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 01 -	Estrutura Química do Carbaril	20
Figura 02 -	Amostras de banana antes da agitação em vórtex a esquerda, e amostra depois do tempo de agitação no equipamento à direita.	24
Figura 03 -	Amostras de banana depois da partição a baixa temperatura à esquerda e sobrenadante retirado das amostras à direita.	24
Figura 04 -	Ensaio 1 e 3 preparados de acordo com os fatores dispostos no planejamento fatorial após o congelamento e suas replicatas.	26
Figura 05 -	Ensaio do ponto quatro, do segundo bananal, após a partição à baixa temperatura e sua replicata.	27
Figura 06 -	Comparação dos dois cromatogramas do extrato de banana, isenta de carbaril (—) e fortificado com 5 mg L ⁻¹ de carbaril (—).	28
Figura 07 -	Curva analítica do Carbaril.	29
Figura 08 -	Comparação das amostras coletadas nos pontos 1(—) (—) e 4 (—) (—) do bananal 1 e suas repetições.	32
Figura 09 -	Amostra do ponto 4 coletada no bananal 1 (—) em comparação com o padrão de carbaril a 5,0 mg. L ⁻¹ (—).	32
Figura 10 -	Comparação das amostras coletadas nos pontos 1(—) (—) e 4 (—) (—) do bananal 2 e suas repetições.	33
Figura 11 -	Amostra do ponto 4 coletada no bananal2 (—) em comparação com o padrão de carbaril a 5,0 mg. L ⁻¹ (—).	33
Figura 12 -	Cromatograma de extratos obtidos de matrizes reais de banana do verdurão 1 (—) e replicata (—).	34
Figura 13 -	Cromatograma de extratos obtidos de matrizes reais de banana do verdurão 2 (—) e replicata (—).	34
Figura 14 -	Comparação das amostras coletadas nos supermercado 1(—) e replicata (—) no mesmo tempo de retenção do padrão de carbaril a 5,0 mg.L ⁻¹ (—).	35
Figura 15 -	Comparação das amostras coletadas no supermercado 2(—) e replicata (—) sem a presença de carbaril.	35

LISTA DE TABELAS

- Tabela 01** - Planejamento fatorial 2^3 realizado para estabelecer melhores condições para extração de carbaril em amostras de banana. 25
- Tabela 02** - Resultados do planejamento fatorial para extração de carbaril em amostras de banana. 30

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

- ANVISA** - Agência Nacional de Vigilância Sanitária.
- APL** - Arranjo Produtivo Local
- CLAE-UV** - Cromatografia Líquida de Alta Eficiência com detector Ultravioleta
- ESL-PBT** - Extração Sólido Líquido com Partição à Baixa Temperatura
- FAEG** - Federação de Agricultura e Pecuária de Goiás
- IBGE** - Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística.
- LSPA** - Levantamento Sistemático da Produção Agrícola.
- PARA** - Programa de Análise de Resíduos de Agrotóxicos em Alimentos
- QuEChERS** - Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged and Safe

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	13
1.1	Objetivo Geral.....	15
1.2	Objetivos Específicos.....	15
1.2	Justificativa.....	15
2	REFERENCIAL TEÓRICO.....	17
2.1	A utilização de agrotóxicos nas lavouras.....	17
2.2	A banana prata – <i>Musa sapientum</i>	18
2.3	Carbaril.....	20
2.4	Técnicas aplicadas para a extração de agrotóxicos.....	21
3	MATERIAL E MÉTODOS.....	23
3.1	Aplicabilidade da técnica ESL-PBT.....	23
3.2	Otimização da técnica utilizando o planejamento fatorial 2 ³	25
3.3	Análise de amostras de banana comercializadas e plantadas em Itumbiara-GO e região.....	26
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	28
4.1	Seletividade e aplicabilidade do método ESL-PBT proposto para casca e polpa de banana.....	28
4.2	Otimização do método ESL-PBT para extração de carbaril em banana.....	29
4.3	Análises das amostras reais de banana.....	31
5	CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	37
	REFERÊNCIAS.....	39

1. INTRODUÇÃO

O uso excessivo de agrotóxicos e seus efeitos vêm sendo discutidos a alguns anos, tanto por órgãos fiscalizadores, quanto por pesquisadores da área. De acordo com Lopes e Albuquerque (2018), na última década, o Brasil expandiu em 190% o mercado de agrotóxicos, o que colocou o País em primeiro lugar no ranking mundial de consumo desde 2008.

O Brasil é um dos maiores produtores agropecuários do mundo e o segundo país que mais exporta esses produtos, desempenhando um importante papel na economia local, utilizando para manter tal produção, sementes transgênicas e insumos químicos (PIGNATI et. al, 2017). Para tanto, ações que propiciem o monitoramento se tornam cada vez mais necessárias para avaliar se o uso destes agrotóxicos está de acordo com os limites aceitáveis para cada tipo de cultura, bem como, os cuidados necessários como tempo de coleta dos alimentos e descarte correto das embalagens.

No final do ano de 2017, o Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística - IBGE divulgou um Levantamento Sistemático da Produção Agrícola – LSPA, o qual mostrava o acompanhamento das safras agrícolas no ano civil para diversas culturas de ciclo curto ou médio, como arroz, aveia, batata-inglesa, cebola, cevada, feijão, milho, soja, tomate e trigo, e culturas de ciclo longo ou permanentes como abacaxi, café, cana-de-açúcar, laranja, maçã, mamona, mandioca e uva (BRASIL, 2017).

Dentre as culturas de ciclo longo estava a banana, que é uma das frutas mais plantadas e comercializadas no estado de Goiás. Para a banana, o LSPA mostrou que no ano de 2017, a área plantada foi de 486.766 hectares, e a produção foi em torno de 7.185.903 toneladas da fruta, gerando um rendimento de 14.763 kg/ha, 2,5% a mais que no ano de 2016 (BRASIL, 2017).

Na cultura da banana, alguns fatores como temperatura e umidade podem influenciar na ocorrência de várias pragas e doenças que atacam a cultura (MORENO; SILVA; SILVA, 2016). Dentre alguns métodos de controle como limpeza e desbaste do bananal está o uso de agrotóxicos. Diversos agrotóxicos são autorizados para a banana por órgãos de fiscalização como a Agência Nacional de Vigilância Sanitária - ANVISA, sendo o carbaril, um deles.

O limite máximo de resíduo de carbaril permitido para essa cultura 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).

É de extrema importância que haja um monitoramento quanto a aplicação dos agrotóxicos nos alimentos de origem vegetal, pois há uma ampla utilização desses produtos na produção desses alimentos e quando usados irregularmente pode causar danos à saúde, como desenvolvimento de doenças crônicas como o câncer (LOPES; ALBUQUERQUE, 2018).

De acordo com Meira (2015) há, portanto, a necessidade de métodos de análise cada vez mais rápidos, de baixo custo, que utilizem menores quantidades de solventes e, em contrapartida, que apresentem resultados precisos e englobem o maior número de compostos possível em uma única análise.

Várias metodologias analíticas têm sido utilizadas para extração de agrotóxicos em frutas e verduras, como a extração acelerada por solventes - PLE (SINGH et al., 2004), dispersão da matriz em fase sólida - MSPD (RAMOS et al., 2002) e a Extração Acelerada por Solvente – ASE (MEIRA, 2015). Além desses, o método que utiliza extração sólido-líquido com partição em baixa temperatura (ESL-PBT) tem sido aplicado e desenvolvido com sucesso em várias matrizes para extração de diferentes classes de agrotóxicos, apresentando, dentre várias vantagens, a seletividade e aplicabilidade (COSTA, 2011; HELENO; QUEIROZ; NEVES; OLIVEIRA, 2013).

Um estudo recente feito por Rodrigues et al. (2018), mostra que na extração do agrotóxico carbofurano, também classe dos carbamatos, em matrizes de abobrinha a ESL-PBT se mostrou seletiva, simples e de baixo custo, pois consumiu pequenas quantidades de solventes e amostras, com porcentagens de recuperação de 75,88%.

Devido a região do município de Itumbiara ser repleta de plantações de banana, é importante que haja um monitoramento do uso de agrotóxicos nesta cultura visando avaliar se os produtores rurais estão respeitando os limites de aplicação, o que acarreta em uma segurança alimentar da população. Assim, o objetivo desta pesquisa foi otimizar o método de Extração ESL-PBT para extração de carbaril em banana e posterior aplicação da técnica na análise de carbaril em amostras de banana (*Musa sapientum*) plantadas e comercializadas na região de Itumbiara-GO.

1.1 Objetivo Geral

Otimização e aplicação da técnica de ESL-PBT para análise de carbaril em banana.

1.2 Objetivos Específicos

- Verificar a seletividade e aplicabilidade da técnica ESL-PBT para extração de carbaril em banana e posterior análise por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência com detector Ultravioleta (CLAE-UV);
- Otimizar os parâmetros de análise, tais como: relação entre volume de água e solvente, adição de sal e solvente extrator;
- Analisar a presença de carbaril em bananas no comércio e plantação de Itumbiara-GO e região, utilizando a técnica otimizada nesse trabalho.

1.3 Justificativa

No ano de 2016, Rodrigues e colaboradores fizeram uma pesquisa acerca do uso de agrotóxicos no município de Itumbiara – GO. Os resultados dessa pesquisa apontaram que a utilização de agrotóxicos em Itumbiara vem se intensificando, uma vez que todos os agricultores pesquisados afirmam o uso desses produtos no desenvolvimento de suas atividades rurais.

Além disso, os autores também mostraram que nos hospitais da região, os casos por ano de pacientes relacionados ao uso de agrotóxicos chegavam entre 5 e 6, sendo que os principais casos de intoxicação são de produtores rurais, por uso de “chumbinho”, cujo um dos princípios ativos é o carbofurano, da classe dos carbamatos (RODRIGUES et al., 2016).

Esses resultados servem de embasamento para estratégias de monitoramento das plantações acerca da utilização de agrotóxicos em alimentos cultivados na região de Itumbiara. Um dos principais alimentos cultivados na região de Itumbiara é a banana, que está presente na dieta dos brasileiros e é comercializada para todo sul de Goiás. Diante deste cenário, esta pesquisa se faz necessária, pois é preciso alertar a população em geral sobre a segurança alimentar local, verificando riscos e evidenciando a importância do monitoramento desse alimento para o consumo humano.

Diferentes técnicas analíticas são citadas na literatura para análise de carbamatos em frutas, incluindo a banana. No estudo de Castro e colaboradores (2005), “Efeitos de tratamentos diferenciados no plantio de banana prata-anã através da quantificação de resíduos de carbofurano” foi realizada uma análise por cromatografia gasosa de alta resolução com detector de nitrogênio-

fósforo (CGAE-DNP). A imunoabsorção enzimática também foi aplicada para análise de carbaril em frutas e vegetais (NUNES et al., 1999).

A metodologia analítica utilizada pela ANVISA para extração de resíduos de agrotóxicos é o método QuEChERS - Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged and Safe (MEIRA, 2015). É um método multirresíduo, porém, laborioso, se comparado a outros métodos de extração. Além disso, consome grandes quantidades de solventes orgânicos.

Segundo Paschoal e colaboradores (2008), o método ESL-PBT tem sido aplicado em várias matrizes para extração de diferentes classes de agrotóxicos, apresentando, dentre várias vantagens, a seletividade (ausência de interferentes no tempo de retenção do carbaril) e aplicabilidade (porcentagens de recuperação de 70% a 120%). Outra vantagem desse método é o baixo consumo de solventes para a extração do carbaril e a simplicidade da execução da metodologia com um número reduzido de etapas, mostrando que a sua utilização como técnica analítica é muito promissora.

Na busca por utilizar métodos mais simples de extração, a técnica de Extração Sólido Líquido com Partição à Baixa Temperatura (ESL-PBT) foi escolhida, por ser aplicada em várias matrizes devido a simplicidade e seletividade na execução, além de utilizar uma quantidade menor de reagentes, o que é menos poluente para o meio ambiente (ARAÚJO et al., 2016).

Castricini et. al, (2019), em seu trabalho, utilizaram as metodologias de extração QuEChERS e ESL-PBT para determinação de bifentrina durante a maturação da banana de variedade 'Grande Naine' por cromatografia em fase gasosa acoplada ao espectrômetro de massa no modo de íons seletivos (GC-MS-SIM). No entanto, inexiste até o presente momento trabalhos de pesquisa que envolvam análise do agrotóxico carbaril na banana pela técnica ESL-PBT aplicada e otimizada nesse trabalho. Consequentemente, esse trabalho será de grande importância para literatura acerca de metodologias de extração para análise de agrotóxico em alimentos.

2. REFERENCIAL TEÓRICO

2.1. A utilização de agrotóxicos nas lavouras

A utilização de substâncias químicas como o arsênico, ou a piretrina obtida das flores de crisântemos por povos chineses e romanos, para controle ou eliminação dos problemas decorrentes dos ataques de pragas e doenças nas plantas cultivadas e nos animais de criação pode ser identificada em registros que remontam a Antiguidade Clássica (ALVES FILHO, 2002).

De acordo com Londres (2011), a indústria produtora de agrotóxicos iniciou-se no período das grandes guerras mundiais, em que esses insumos eram utilizados para matar a vegetação, dificultando o esconderijo da parte inimiga e também como armas químicas. No período pós-guerra, esse produto ficou em desuso, porém, para que não ocorresse prejuízo para as empresas produtoras, o seu uso foi redirecionado para o agronegócio, contribuindo para o aumento da produção dos mesmos (HADDAD et al., 2019).

A utilização em massa de agrotóxicos na agricultura se inicia na década de 1950, nos Estados Unidos, com a chamada ‘Revolução Verde’, que teria o intuito de modernizar a agricultura e aumentar sua produtividade. No Brasil, com a implantação do Programa Nacional de Defensivos Agrícolas (PNDA), esse movimento ganha impulso na década de 1970 (LOPES; ALBUQUERQUE, 2018). Ao condicionar o crédito rural à compra de agrotóxicos, o Estado foi o principal incentivador do pacote tecnológico que representava a “modernidade” na agricultura, passando o mercado brasileiro a figurar entre os mais importantes para a indústria dos agrotóxicos (SIQUEIRA et. al, 2013).

Com o decorrer dos tempos o Brasil se sucedeu como um grande produtor agrícola, chegando a um abusivo uso de agrotóxico que passou de R\$ 6 bilhões para R\$ 26 bilhões em 10 anos, em 2014 ultrapassando um milhão de toneladas desse produto, que equivale a cerca de 5,2kg por pessoa ao ano (CUNHA, 2015).

De acordo com Pereira e colaboradores (2019), tal abundância é decorrente do número de agricultores que se utilizam dessa “ferramenta tecnológica”, que não é privilégio dos grandes produtores, uma vez que os pequenos produtores também fazem uso desses produtos de forma passiva. Nesse contexto, Jobim et. al, (2010), pondera que a “modernização agrícola”, se por um lado gera crescimento econômico, por outro tem riscos potenciais ao ambiente e à saúde humana como efeitos prejudiciais associados ao uso massivo e crônico de agrotóxicos.

Atualmente, o Brasil ainda possui políticas públicas que fomentam o uso e o comércio de agrotóxicos mantidas pela influência da bancada ruralista no Congresso Nacional (LOPES; ALBUQUERQUE, 2018). De acordo com Tooge (2019), até o mês de outubro, o número de registros de agrotóxicos chegava a 382, mantendo o nível de registros como o mais alto da série desde 2005. Dos 57 produtos anunciados no mês de outubro, 10 são biológicos, que são utilizados na agricultura orgânica, 6 são novos e 41 são genéricos. Ainda, segundo o governo, a maior velocidade na liberação de agrotóxicos se deve a medidas de desburocratização que foram adotadas desde 2015 na fila de registros.

De acordo com (SIQUEIRA et. al, 2013), a exposição humana a agrotóxicos constitui um grave problema de saúde pública em todo o mundo, principalmente nos países em desenvolvimento. O desconhecimento dos riscos e das normas de segurança, a falta de fiscalização e a livre comercialização dos agroquímicos têm contribuído para o agravamento dos quadros de doenças relacionadas a esses produtos.

Diante deste cenário, cada vez mais, é importante o monitoramento do uso irregular dos agrotóxicos, assim, a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) realiza o monitoramento dos resíduos de agrotóxicos em alimentos, tendo como objetivo apresentar os resultados por meio de relatórios em várias regiões do país.

No último relatório do Programa de Análise de Resíduos de Agrotóxicos em Alimentos (PARA), lançado em 2016, foram feitas análises em 12.051 amostras de 25 alimentos de origem vegetal.

Nesse relatório, no período de 2013 a 2015, 232 agrotóxicos diferentes foram pesquisados nas amostras monitoradas. Dentre as frutas analisadas estava a banana, que possui destaque no comércio de Itumbiara-GO. Apesar da maioria das amostras de banana analisadas não terem apresentado resíduos acima do limite máximo permitido, e de grande parte não conter os agrotóxicos pesquisados, em seis das amostras analisadas foi detectada a presença de resíduos de agrotóxicos não autorizados para essa cultura (BRASIL, 2016).

2.2. A banana prata - *Musa sapientum*

De nome científico *Musa sapientum*, a banana prata pertence à família Musaceae, que é constituída de diversas espécies, sendo considerada uma das frutas tropicais mais cultivadas mundialmente. No Brasil, é a segunda fruta mais cultivada e está presente no comércio em todos os Estados, desde o litoral até os planaltos e possui essencial significância para os brasileiros, não somente pelo seu alto valor nutritivo, mas

principalmente por estar acessível para todas as camadas sociais, inclusive as menos favorecidas (MORENO et al., 2016).

Economicamente, a banana destaca-se na quinta posição na produção agrícola de alimentos em termos de comércio mundial, após o café, cereais, açúcar e cacau. É cultivada em mais de 130 países (SINGH et al., 2016). As variedades mais conhecidas são: nanica, prata, banana-terra e a banana maçã. Neste trabalho, a cultivar escolhida é da espécie prata-anã, por ser a mais cultivada nas proximidades de Itumbiara-GO.

De acordo com a Federação de Agricultura e Pecuária de Goiás - FAEG, em 2018, a cultura da banana ocupava a primeira posição em área de produção de frutas em Goiás com uma área aproximada de 10 mil hectares. Somente em 2013, foram 11.745 hectares de área plantada, que corresponde a 37,14% da produção de fruticultura no estado (FAEG, 2018).

Em comparação às demais Unidades Federativas do Centro Oeste, em 2014, Goiás era o principal produtor de banana (197.990 cachos). A banana destaca-se por der uma fruta com produção espalhada, sendo que 150 municípios goianos possuem a produção, e como destaques os municípios de Pirenópolis e Anápolis. Além disso, destaca-se também a existência do Arranjo Produtivo Local - APL da bananicultura em Buriti Alegre, que é o sexto no *ranking* de produção de bananas em Goiás no ano de 2012, conforme estatística do IBGE (CASTRO; LOPES e TEIXEIRA, 2014).

Segundo Oliveira e colaboradores (2014), os prejuízos por insetos nessa cultura apresentam cerca de 10% da produção, acarretando perdas anuais da ordem de 383 milhões de dólares. Os fungos de maior preocupação para a bananeira são os agentes causais da Sigatoka-amarela (*Mycosphaerella musicola*, Leach), Sigatoka-negra (*Mycosphaerella fijiensis*, Morelet), mal-do-Panamá (*Fusarium oxysporum* f. sp. *cubense*) e traça da banana (*Opogona sacchari*) (SILVA et, al. 2013; COLEPICCOLO, 2018).

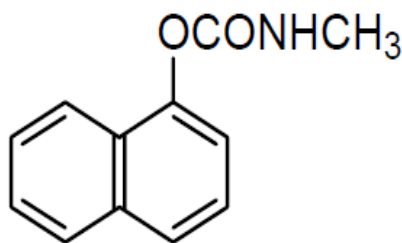
Segundo resultados de Potenza e colaboradores (2000), o agrotóxico carbaril apresentou altos níveis de mortalidade em lagartas *O. sacchari* alimentadas com superfícies de bananas dopadas com o agrotóxico, em laboratório. O carbaril é um agrotóxico da classe dos carbamatos autorizado para a cultura da bananeira, de acordo com a ANVISA.

2.3. Carbaril

O 1-nafitil metilcarbamato (Figura 1), mais comumente chamado de carbaril, pertence à classe dos carbamatos. É um inseticida utilizado para combater pragas de 14 culturas, dentre elas banana, batata, feijão, tomate, maçã e abacaxi, sendo indicada como modalidade de emprego foliar (BRASIL, 2013).

O carbaril pertence à classe toxicológica II, sendo considerado altamente tóxico. Na banana, a Ingestão Diária Aceitável (IDA) de resíduos de carbaril é de 0,003 mg/kg (miligramas de carbaril por peso corpóreo) e sua fórmula molecular é $C_{12}H_{11}NO_2$ (BRASIL, 2013).

Figura 01 - Estrutura química do Carbaril



Fonte: BRASIL, 2013.

Os inseticidas possuem ação de combate a insetos, larvas e formigas e pertencem a quatro grupos químicos distintos, os carbamatos, os organofosforados, os organoclorados e os piretróides (COLONETTI, 2003). Os carbamatos são uma das principais classes de agrotóxicos orgânicos utilizados em todo o mundo. Seu crescente consumo na produção agrícola é devido a sua persistência no meio ambiente ser mais curta e a toxicidade ser menor para mamíferos em comparação aos agrotóxicos organofosforados e organoclorados (OLIVEIRA, 2017).

O uso de agrotóxicos foi estimulado sem a preocupação prévia de orientar os agricultores sobre o risco para a sua saúde, meio ambiente e para o consumidor de forma a criar entre os agricultores um falso conceito que os produtos aplicados são praticamente inofensivos para o meio ambiente e a saúde do ser humano (MATA; FERREIRA, 2013).

Para tanto, ações que propiciem o esclarecimento do uso correto desses produtos químicos e a fiscalização dos órgãos oficiais constituem medidas importantes para garantir a saúde da população (GERMANO; GERMANO, 2011).

2.4. Técnicas aplicadas para extração de agrotóxicos

Várias técnicas para a extração de agrotóxicos em alimentos vêm sendo desenvolvidas por pesquisadores e utilizadas por órgãos de fiscalização, buscando-se fazer um monitoramento da qualidade desses alimentos e conhecimento da população.

Segundo Castricini e colaboradores (2019), realizou-se uma comparação da técnica utilizada pela ANVISA – QuEChERS, e da técnica ESL-PBT para extração de bifentrina em casca e polpa da banana. Nesse trabalho, os autores apontaram que as porcentagens de recuperação de bifentrina na casca e polpa de banana obtidas pelos métodos QuEChERS e ESL-PBT foram de 97% e 117% e, ficando dentro dos critérios de aceitabilidade para resíduos de agrotóxicos de acordo com a legislação brasileira.

Entretanto, a ESL-PBT possui algumas vantagens em relação às demais técnicas de extração, como praticidade, número reduzido de etapas, baixo consumo de solventes orgânicos, além de ser confiável e seletiva (GOULART et al.; 2010).

Nunes e colaboradores (2019), utilizaram a mesma técnica para determinação do carbaril em matrizes de abacaxi. Os resultados demonstraram linearidade nas respostas do detector na faixa de concentração estudada, além da média em relação as porcentagens de recuperação de 106% e o coeficiente de variação de 9,90%, mostrarem a eficiência da ESL- PBT na determinação do carbaril na fruta estudada, pois os resultados ficaram dentro dos parâmetros estabelecidos pelo guia SANTE/11813/2017.

De acordo com Jardim e colaboradores (2009), a extração dos agrotóxicos é particular para cada matriz e, por isso, deve ser desenvolvida uma otimização das condições experimentais do processo extrativo envolvido. O uso de planejamentos fatoriais, é uma das melhores ferramentas quando se tem como objetivo a otimização de métodos analíticos, pois por meio deste, pode-se estudar variáveis de forma simultânea e em diferentes níveis com um número mínimo de experimentos, reduzindo o tempo e os custos da análise (BARROS NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2010).

O método de planejamentos fatoriais é constituído de combinações de condições experimentais, os fatores ou tratamentos, nas quais alguns ou todos os fatores estudados ocorrem conjuntamente com dois ou mais níveis de outro fator (BRASIL, 2011), assim, é possível saber a

significância das variáveis e de suas interações, fornecendo um conhecimento global de todo domínio experimental (LEARDI, 2009). Existem variados tipos de planejamentos que podem ser úteis de acordo com o objetivo do trabalho, os mais comuns são o planejamento fatorial completo, fatorial fracionado e o fatorial com componente central (SOUZA, 2014).

Neste trabalho, para a otimização da técnica ESL-PBT, foi utilizado planejamento fatorial completo 2^3 , para avaliação do comportamento simultâneo de três fatores: relação entre volume de água e solvente extrator, concentração salina e tipo de solvente extrator.

3. MATERIAL E MÉTODOS

3.1. Aplicabilidade da técnica ESL-PBT

Primeiramente, foi realizada a metodologia de extração do carbaril da banana utilizando a técnica ESL-PBT, seguida de análise por CLAE-UV. Nesta fase, foi verificada a seletividade e aplicabilidade da técnica ESL-PBT em matrizes de banana empregando a metodologia proposta por Goulart e colaboradores (2010) com modificações.

Amostras de banana prata-anã (*Musa spp*) isentas do carbaril foram adquiridas de culturas nas quais o carbaril não foi aplicado. As mesmas foram cultivadas e coletadas na zona rural do município de Itumbiara-GO.

Após liquidificar casca e polpa da banana até completa homogeneização, foi pesada 1 g de amostra de banana e colocada em frascos de vidro transparente (22 mL). Posteriormente, as amostras foram fortificadas com 40,0 µL de solução-padrão contendo o agrotóxico Carbaril a 5,0 mg.L⁻¹ e homogeneizadas, buscando obter no extrato final a mesma concentração de agrotóxico inserido na amostra. Após fortificação, as matrizes foram submetidas à extração ESL-PBT, seguida de análise por CLAE-UV. Também, foi feito um “branco da banana”, ou seja, uma duplicata sem adição do padrão, para verificar a seletividade da ESL-PBT em comparação com as amostras fortificadas. A ESL-PBT foi executada inicialmente em todas as amostras, conforme descrito a seguir:

- Adição de 2 mL de água às amostras fortificadas.
- Homogeneização do sistema por 60 segundos em agitador de tubos vórtex;
- Resfriamento desse sistema a -20 °C por no mínimo 3 horas em freezer;
- Retirada de 1mL da fase orgânica para análise cromatográfica.

O equipamento utilizado nas análises tem as seguintes especificações: HPLC Alliance Waters e2695 separations module.2998 PDA Detector, gerenciado pelo software Empower 3. As condições cromatográficas utilizadas foram: Detector de UV a 213 nm; Coluna Kinetex 5 µm EVO C 18 - 150 X 4,6 mm; fase móvel (modo isocrático); Acetonitrila:Água deionizada 35:65 v/v; Vazão da fase móvel: 0,8 mL min⁻¹; Temperatura da coluna: 35 °C; Volume de injeção: 20 µL; e Tempo de análise: 10 minutos.

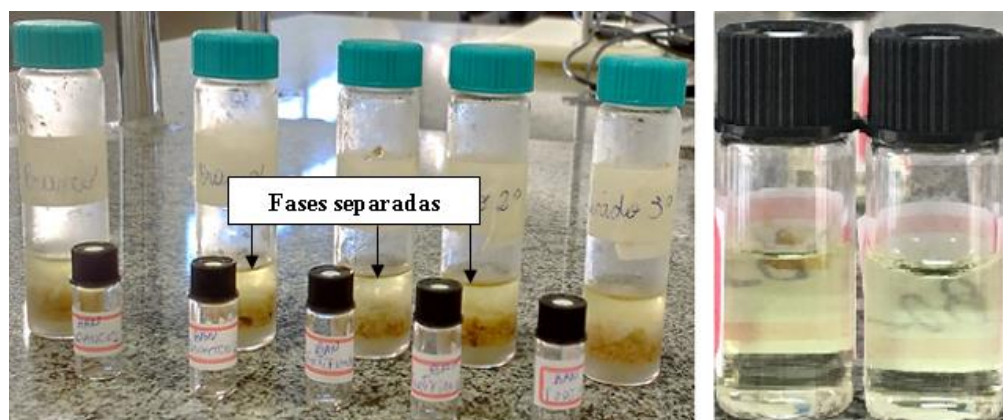
Na Figura 2, está disposto os frascos antes e depois da agitação das amostras no vórtex. Já na figura 3 está disposto os frascos contendo as amostras após o congelamento, evidenciando a partição de fases a baixa temperatura, seguido dos vials contendo o sobrenadante retirado de algumas amostras.

Figura 02 – Amostras de banana antes da agitação em vórtex a esquerda, e amostra depois do tempo de agitação no equipamento à direita.



Fonte: Autoria própria.

Figura 03 – Amostras de banana depois da partição a baixa temperatura à esquerda e sobrenadante retirado das amostras à direita.



Fonte: Autoria própria.

3.2.Otimização da técnica utilizando o planejamento fatorial 2³

Após verificação da aplicabilidade da técnica foi realizado o processo de otimização do método. Para tanto, foi empregado um planejamento fatorial completo 2³, para avaliação do comportamento simultâneo de três fatores em dois níveis. O processo de otimização seguiu o planejamento fatorial respeitando os fatores e níveis estabelecidos e as análises foram realizadas em duplicata.

Os experimentos foram realizados utilizando a fruta inteira (casca e polpa), a fim de se verificar a presença de carbaril nas duas partes da fruta. Na Tabela 1 está apresentado o planejamento fatorial 2³ utilizado.

Tabela 01 - Planejamento fatorial 2³ realizado para estabelecer melhores condições para extração de carbaril em amostras de banana.

Ensaio	Fatores Codificados			Fatores Originais		
	F(1)	F(2)	F(3)	(1) Relação do volume de água e extrator	(2) Adição NaCl (1,5% <i>m/m</i>)	(3) Solução Extratora
1	-	-	-	1:1	0	ACN
2	+	-	-	1:2	0	ACN
3	-	+	-	1:1	1,5	ACN
4	+	+	-	1:2	1,5	ACN
5	-	-	+	1:1	0	ACN/ACE
6	+	-	+	1:2	0	ACN/ACE
7	-	+	+	1:1	1,5	ACN/ACE
8	+	+	+	1:2	1,5	ACN/ACE

Fonte: Autoria própria.

O processo de otimização seguiu o planejamento fatorial, respeitando os fatores e níveis estabelecidos. Os resultados obtidos foram analisados estatisticamente pelo teste de *t-Student* ao nível de 95% de confiança e 5% de significância.

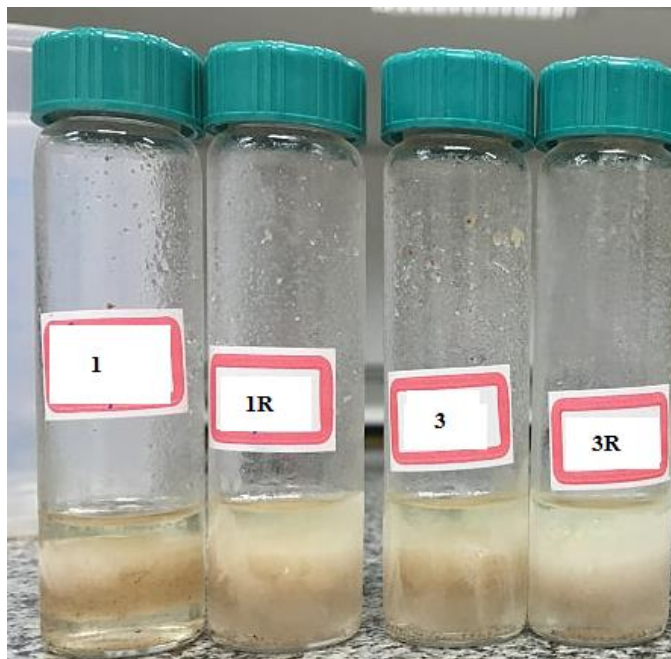
Os resultados das combinações dos fatores foram registrados para análise e interpretação em planilhas eletrônicas construídas no Excell[®] disponibilizadas pela Universidade de Campinas-UNICAMP.

Essas planilhas possibilitam uma interpretação rápida e eficiente na escolha das melhores condições para otimização da técnica ESL-PBT (TEÓFILO; FERREIRA, 2006). Os experimentos da aplicabilidade e otimização da técnica foram conduzidos no Laboratório Multiusuário do Pontal

da Universidade Federal de Uberlândia, devido alguns problemas técnicos do equipamento HPLC no *campus* Itumbiara.

Na Figura 4 está disposto as amostras nas quais o planejamento fatorial foi realizado respeitando os níveis e os fatores estabelecidos.

Figura 04 – Ensaios 1 e 3 preparados de acordo com os fatores dispostos no planejamento fatorial após o congelamento e suas replicatas.



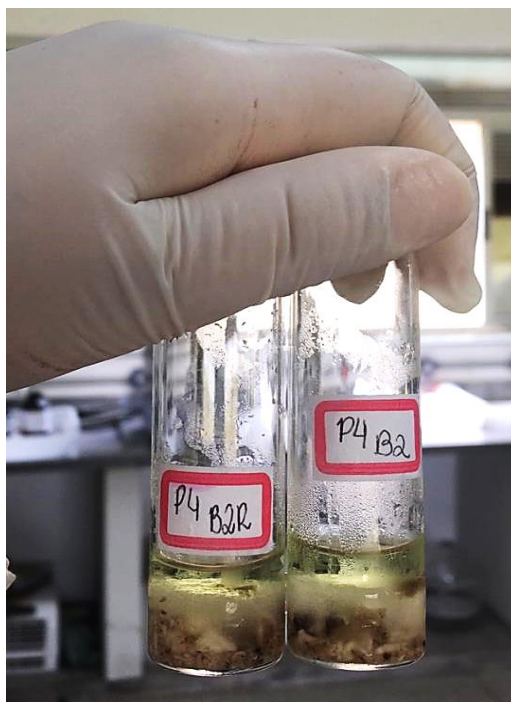
Fonte: Autoria própria.

3.3. Análise de amostras de banana comercializadas e plantadas em Itumbiara-GO e região.

Após otimização da técnica, análise dos resultados, e escolha do melhor ensaio, foram estabelecidos os locais de coleta. Os pontos escolhidos foram duas lavouras de banana na região de Itumbiara, próximas a cidade de Buriti-Alegre. Nas duas lavouras, traçou-se quatro pontos na diagonal (um no início, dois pontos no meio e um ponto no final da plantação) para possibilitar a verificação das amostras de mais de um ponto ao longo das plantações. As amostras foram acondicionadas em sacos plásticos e encaminhadas no mesmo dia para o laboratório, onde foram armazenadas em geladeira (10 a 15°C) até o momento do preparo para extração.

A Figura 5 apresenta alguns ensaios de amostras coletadas em um dos bananais após a partição a baixa temperatura.

Figura 05 – Ensaio do ponto quatro, do segundo bananal, após a partição à baixa temperatura e sua replicata.



Fonte: Autoria própria.

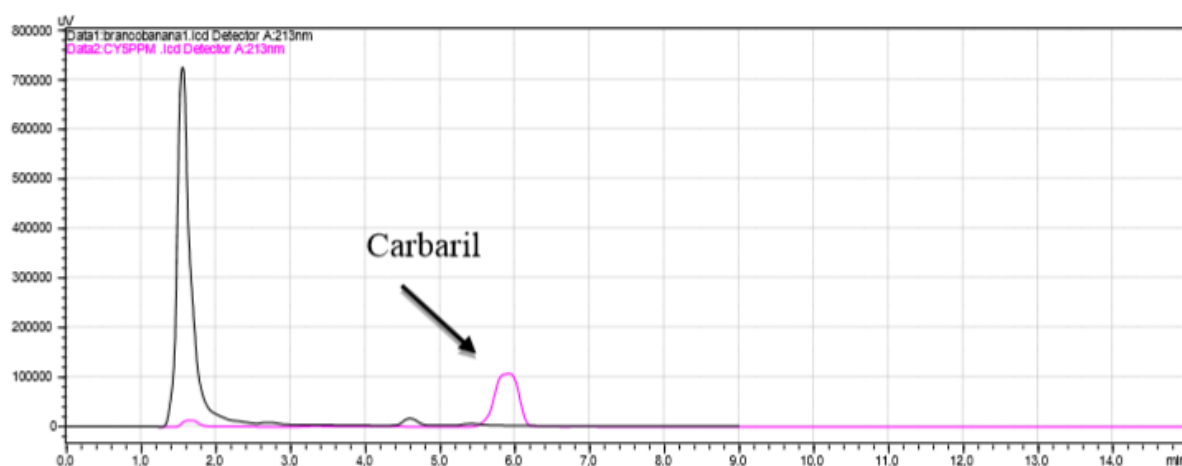
Também foram coletadas amostras de dois verdurões na cidade de Itumbiara, e dois supermercados, sendo um na região de Araporã- MG próximo a Itumbiara e outro na cidade de Itumbiara. As análises foram realizadas em duplicata e a quantificação do carbaril nas amostras de banana foi realizada usando o método da padronização externa utilizando 5 (cinco) concentrações diferentes do agrotóxico carbaril: 0,1 mg.L⁻¹; 0,5 mg.L⁻¹; 1 mg.L⁻¹; 2 mg.L⁻¹; 5 mg.L⁻¹; e 10 mg.L⁻¹ a 5 mg.L⁻¹. Para essa parte do experimento foi utilizado um cromatógrafo líquido Shimadzu LC com detector UV/VIS Shimadzu SPD localizado no laboratório do IFG - *campus* Itumbiara. As condições cromatográficas foram: Coluna C18; fase móvel: água purificada: acetonitrila 65:35 v:v, vazão da fase móvel: 0,8 mL.min⁻¹, temperatura da coluna: 35°C e volume de injeção 20µL. Detector de UV (λ: 213 nm).

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Seletividade e aplicabilidade do método ESL-PBT proposto para casca e polpa de banana

A seletividade do método foi comprovada por comparação dos cromatogramas obtidos a 213 nm de extratos de banana prata-anã fortificadas com os extratos de amostras livres de carbaril (Figura 6). Todas as extrações (branco e extrato fortificado) foram realizadas em duplicata, verifica-se na Figura 6, que o carbaril apresenta um tempo de retenção nas condições cromatográficas utilizadas de 7,18 min.

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



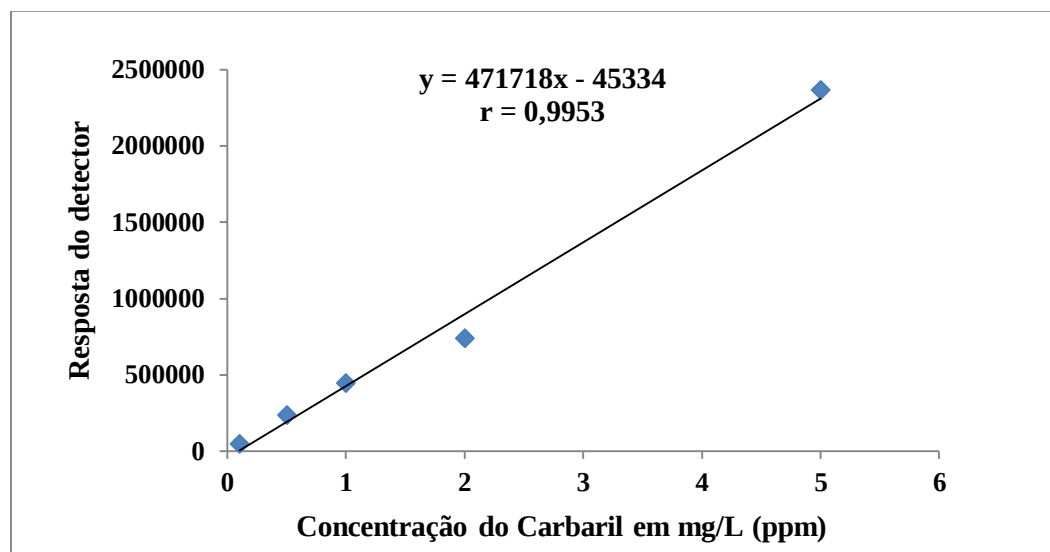
Fonte: Autoria própria.

Comparando os cromatogramas, foi verificado que os extratos de banana livres de carbaril não apresentaram picos nos tempos de retenção do agrotóxico, mostrando a seletividade da técnica ESL-PBT para matrizes de banana. Isso vai ao encontro a afirmação de Paschoal et. al. (2008) em sua pesquisa quando explica que para os métodos cromatográficos a seletividade se dá quando o pico de resposta do analito (agrotóxico pesquisado), é proveniente exclusivamente do mesmo e não de outros compostos interferentes, como por exemplo pigmentos presentes na amostra. Sendo assim, pode se comprovar que o método ESL-PBT na análise de carbaril em banana apresenta seletividade.

Com o intuito de verificar a aplicabilidade do método ESL-PBT em matrizes de banana uma curva analítica foi construída (Figura 7) 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; 5 mg.L⁻¹ e 10 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.



Fonte: Autoria própria.

A ANVISA em sua resolução que estabelece critérios para a validação de métodos analíticos 166/2017, define que o coeficiente de correlação deve estar acima de 0,990 (BRASIL, 2017). Portanto, o coeficiente de correlação obtido na equação da reta pode ser considerado um valor significativo, indicando a linearidade da resposta do detector na faixa de concentração estudada.

No cálculo da porcentagem média de recuperação, obteve-se 111,4% de carbaril recuperado em banana, a partir da técnica ESL-PBT e o coeficiente de variação, também chamado de desvio padrão relativo, de 3,05%. De acordo com o “European Commission” no Guia SANTE 11813/2017, recuperações de 70 a 120% são aceitáveis para extração de agrotóxicos.

4.2. Otimização do método ESL-PBT para extração de carbaril em banana

No processo de otimização do método foi empregado um planejamento fatorial completo 2³, para avaliação do comportamento simultâneo de três fatores, Fator 1: relação do volume de água e solução extratora (ACN ou ACN/ACE) (1:1 ou 1:2); Fator 2: adição de sal (sem ou com 1,5% (m/m) de NaCl); e Fator 3: solvente extrator (ACN ou ACN/ACE 81,25:18,75). Os resultados

das combinações dos fatores foram registrados para análise e interpretação em planilhas eletrônicas construídas no Excel®.

A escolha das melhores condições para aplicação da técnica ESL-PBT favorece melhores resultados, levando a maior frequência analítica (agilidade nas análises por unidade de tempo) e menor custo. Os resultados do planejamento fatorial são apresentados na Tabela 2.

Tabela 02 - Resultados do planejamento fatorial para extração de carbaril em amostras de banana.

Ensaio	Fator (1)	Fator (2)	Fator (3)	%R.M		Efeitos	Erros	p-valor
1	01:01	0	ACN	102,97	Fator 1	2,188	± 1,662	0,22
2	01:02	0	ACN	108,18	Fator 2	-2,28	± 1,662	0,17
3	01:01	1,5	ACN	102,3	Fator 3	-3,513	± 1,662	0,07
4	01:02	1,5	ACN	105,2	Interação 1x2	-1,173	± 1,662	0,50
5	01:01	0	ACN/ACE	108,99	Interação 1x3	-1,865	± 1,662	0,30
6	01:02	0	ACN/ACE	110,5	Interação 2x3	-0,657	± 1,662	0,70
7	01:01	1,5	ACN/ACE	107,4	Interação 1x2x3	-0,02	± 1,662	1,00
8	01:02	1,5	ACN/ACE	106,17				

Fonte: Autoria própria.

Para verificação da significância dos dados apresentados na Tabela 3, foi aplicado o teste t de *t-Student* ao nível de 95% de confiança e 5% significância, como estabelece a ANVISA na Resolução 166/2017 (BRASIL, 2017). Verifica-se que estatisticamente, nos níveis estabelecidos, os fatores não são significativos ao ponto de interferir no aumento ou diminuição das porcentagens de recuperação do carbaril em banana. Entretanto, a fim de selecionar o melhor ensaio para determinação e quantificação desse agrotóxico na matriz investigada é importante discutir cada fator no processo.

Observando-se a relação do Fator 1, relação do volume de água e solução extratora (1:1 ou 1:2), foi verificado que elevando o volume de solvente extrator para 4 mL houve um aumento de recuperação do carbaril de 2,188%. Maiores volumes de solvente extrator podem facilitar a migração dos agrotóxicos para a fase orgânica (VIEIRA; NEVES & QUEIROZ, 2007).

A adição de NaCl ao sistema foi o fator que diminuiu as porcentagens de recuperação, com o aumento da força iônica no sistema, observou-se uma diminuição de 2,48% na eficiência da extração. Dependendo da matriz, a adição de sal pode dificultar a formação de fase única, diminuindo a porcentagem de extração dos agrotóxicos (KRUBE et al.; 2008).

Com relação à solução extratora, observou-se que nos ensaios em que foi empregada a mistura acetonitrila: acetato de etila (81,25: 18,75) obteve-se um aumento da extração do carbaril

em 3,513%. Resultados semelhantes foram obtidos na determinação de agrotóxicos em tomates realizada por Pinho e colaboradores (2010), quando empregaram a combinação de dois solventes.

Entretanto, esse aumento não é estatisticamente significativo. Além da eficiência de extração outros fatores devem ser avaliados para escolha do melhor solvente extrator, entre eles a viabilidade econômica, a facilidade de execução do método de extração e o descarte dos resíduos dos solventes orgânicos.

Como as médias de recuperação estatisticamente não diferem entre si, optou-se por utilizar apenas a acetonitrila, uma vez que ela é miscível em água e facilita a partição à baixa temperatura em função do baixo ponto de fusão (-44°C) além de ser considerada, um dos melhores solventes extratores para a análise de agrotóxicos, pois geralmente apresenta compatibilidade com o analito (PINHO, 2007).

Assim, o ensaio 2 (dois), com eficiência de extração de 108,18%, com o Fator 1 (Relação do volume de água e solução extratora de 1:2), Fator 2 (sem adição de NaCl) e Fator 3 (ACN como solvente extrator) foram escolhidos para dar continuidade ao trabalho.

Verifica-se que em todos os ensaios os resultados das porcentagens de recuperação ficaram dentro da faixa de aceitação de 70 a 120% conforme estabelecido no Guia SANTE 11813/2017, o qual é referência para controle de qualidade, otimização e validação para processos envolvendo análises de resíduos de agrotóxicos. Porcentagens de recuperação acima de 100% indicam um efeito de matriz na extração do agrotóxico na matriz banana. Segundo Pinho e outros (2010), esse efeito de matriz, também conhecido como “aumento da resposta cromatográfica induzida pela matriz”, é usado para explicar as taxas de recuperação de agrotóxicos que excederem 100% e a baixa precisão de resultados, avaliando os componentes da matriz que interferem no sinal analítico.

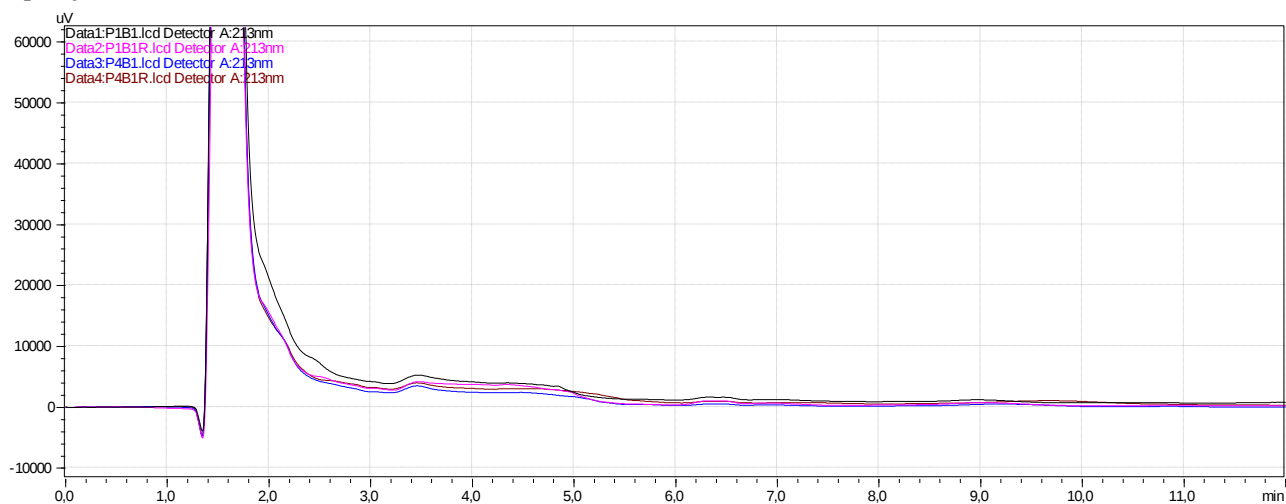
4.3. Análises das amostras reais de banana

As amostras de banana plantadas e comercializadas no município de Itumbiara e região, coletadas e processadas conforme descrito anteriormente, foram submetidas, em duplicata, à técnica otimizada de ESL/PBT.

O ensaio 2 (dois) do planejamento foi aplicado nas amostras reais para determinação de carbaril, devido sua praticidade e menor consumo de reagente empregado. A fim de comparação dos tempos de retenção carbaril e das matrizes pesquisadas, um padrão de carbaril em acetonitrila na concentração de 5 mg.L⁻¹ foi preparado e injetado juntamente com amostras.

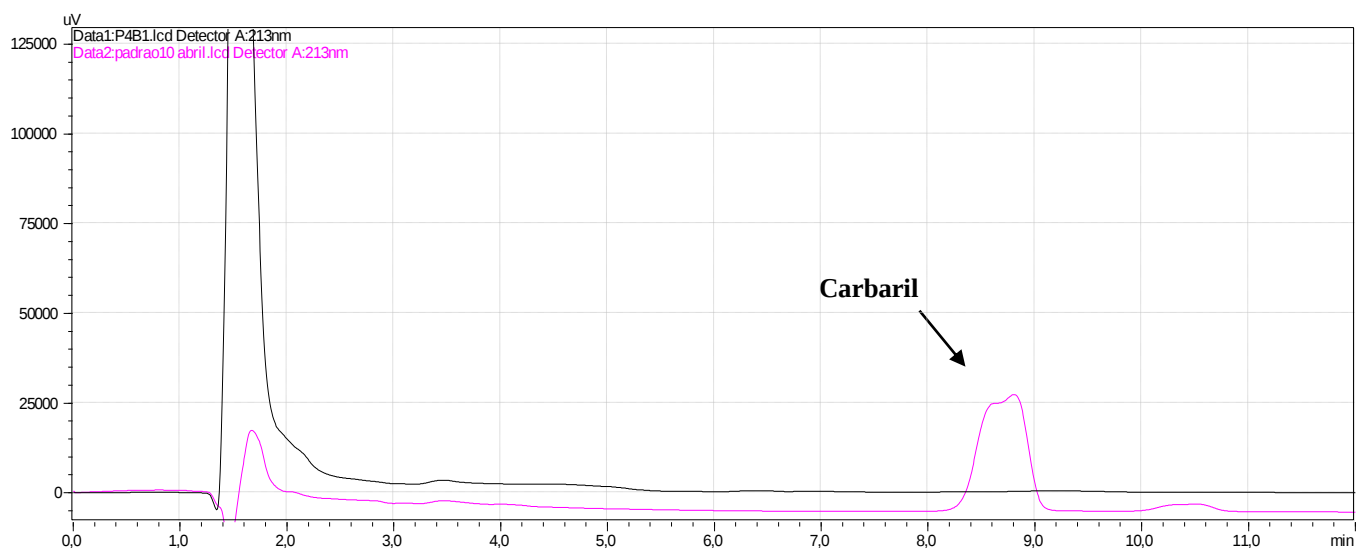
Em seguida, são apresentados os cromatogramas das análises em duplicata, dos pontos 1 e 4 dos dois bananais (Figuras 8 a 11).

Figura 08 - Comparação das amostras coletadas nos pontos 1(—) (—) e 4 (—) (—) do bananal 1 e suas repetições.



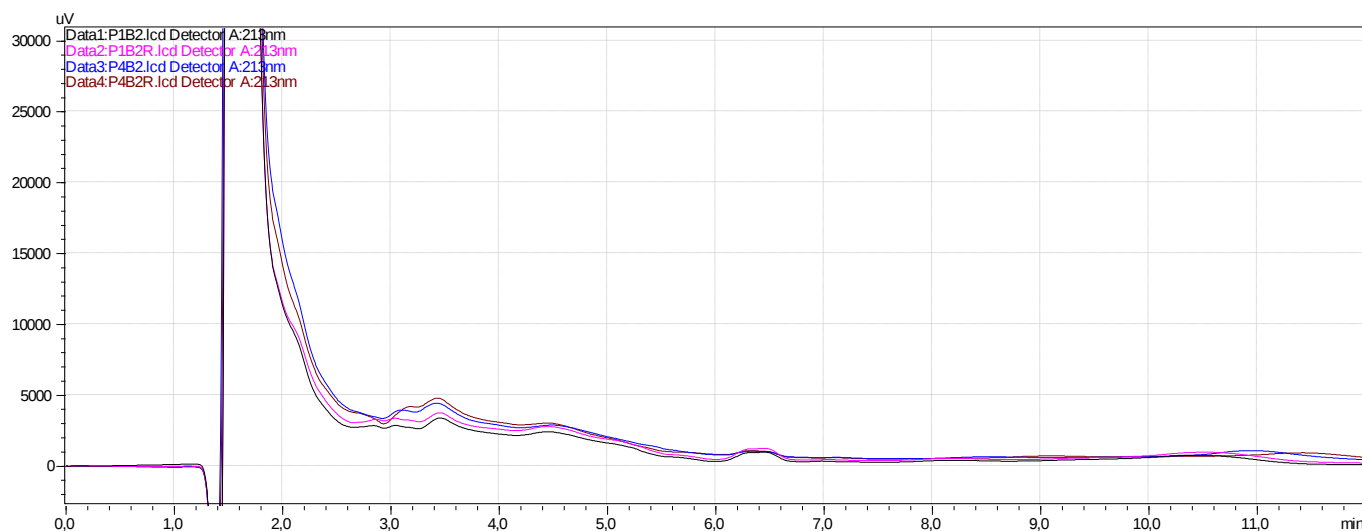
Fonte: Autoria própria.

Figura 09 – Amostra do ponto 4 coletada no bananal 1 (—) em comparação com o padrão de carbaril a 5,0 mg. L⁻¹(—).



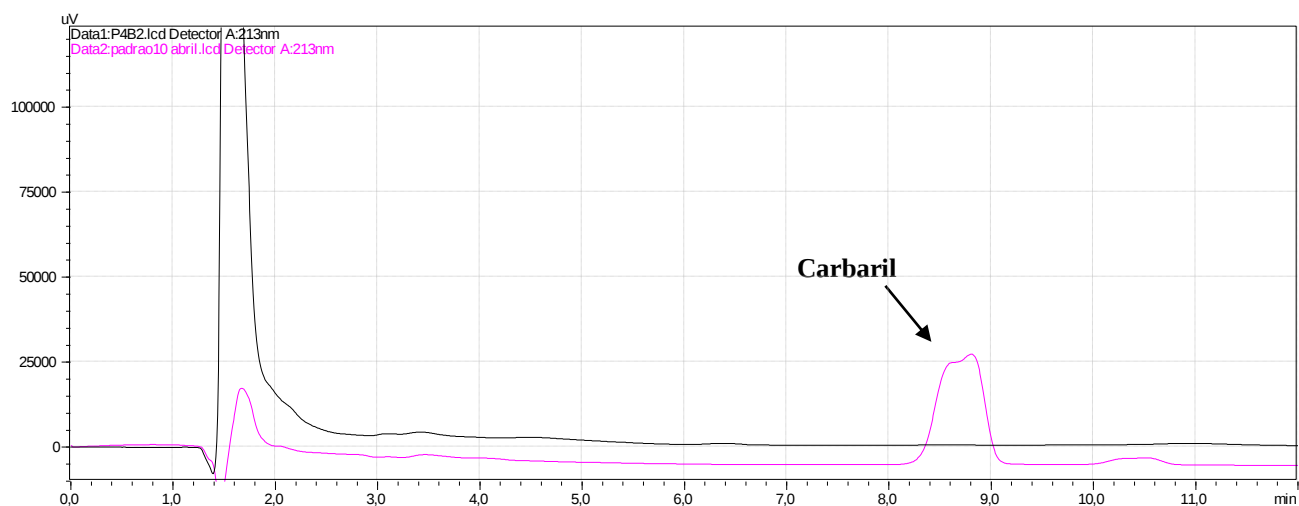
Fonte: Autoria própria.

Figura 10 - Comparação das amostras coletadas nos pontos 1(—) (—) e 4 (—) (—) do bananal 2 e suas repetições.



Fonte: Autoria própria.

Figura 11 – Amostra do ponto 4 coletada no bananal 2 (—) em comparação com o padrão de carbaril a 5,0 mg. L⁻¹ (—).

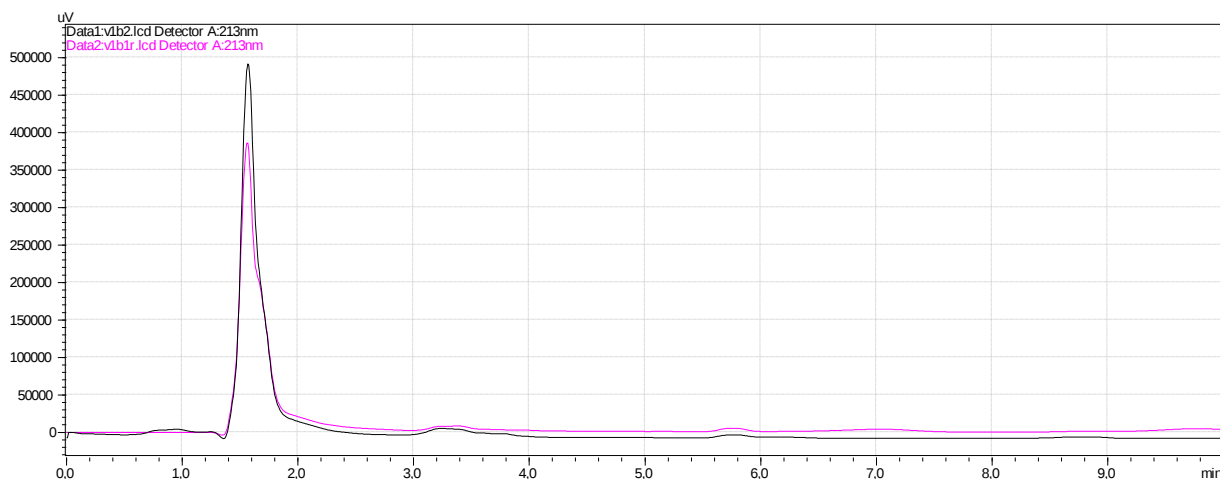


Fonte: Autoria própria.

Conforme ilustrado nos cromatogramas das figuras 09 a 11, o comparativo entre as amostras reais de banana e o padrão de carbaril a 5,0 mg.L⁻¹, não foi evidenciada a presença de carbaril dentro da faixa de detecção do método e do aparelho em nenhuma das amostras dos pontos 1 e 4 dos dois bananais avaliados. Verifica-se na Figura 11, que o tempo de retenção do padrão de carbaril foi de 8,6 min.

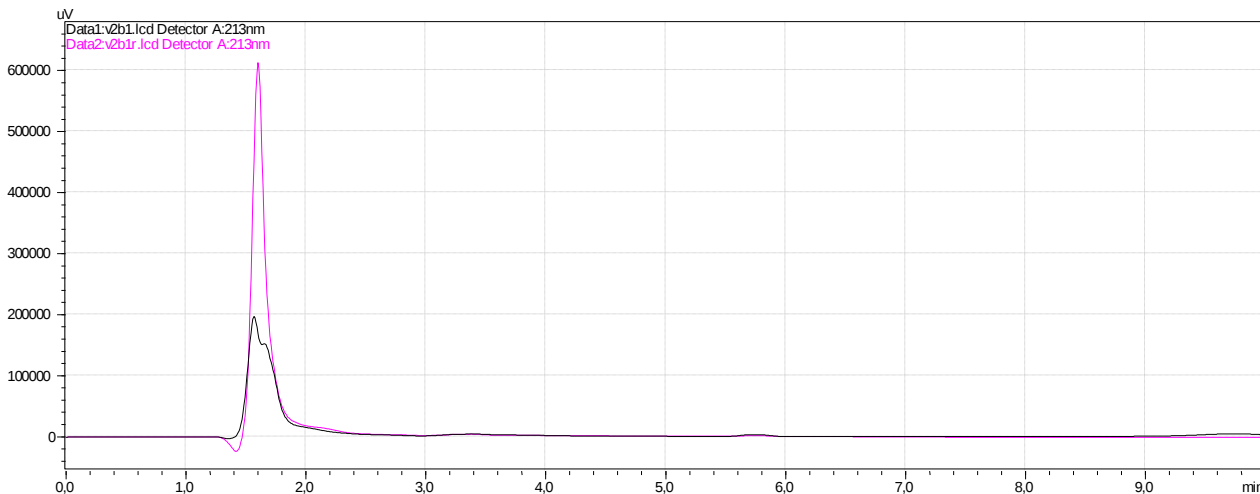
As amostras de banana comercializadas no município de Itumbiara, também foram submetidas ao método de otimização de ESL/PBT. Nas Figuras 12 e 13 estão dispostos os cromatogramas das matrizes de bananas coletadas nos verdurões 1 e 2 com suas repetições. Ambas amostras coletadas nos verdurões apresentaram a ausência do agrotóxico carbaril, não demonstrando picos no tempo de retenção do padrão comparativo (entre 8,0 e 9,0 min).

Figura 12 - Cromatograma de extratos obtidos de matrizes reais de banana do verdurão 1 (—) e replicata (—).



Fonte: Autoria própria.

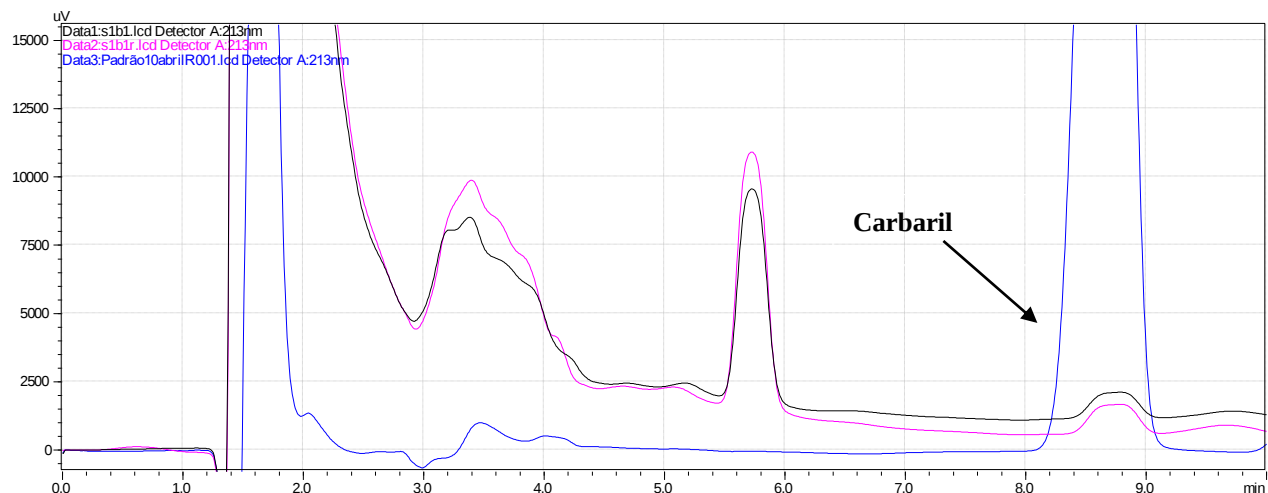
Figura 13 - Cromatograma de extratos obtidos de matrizes reais de banana do verdurão 2 (—) e replicata (—).



Fonte: Autoria própria.

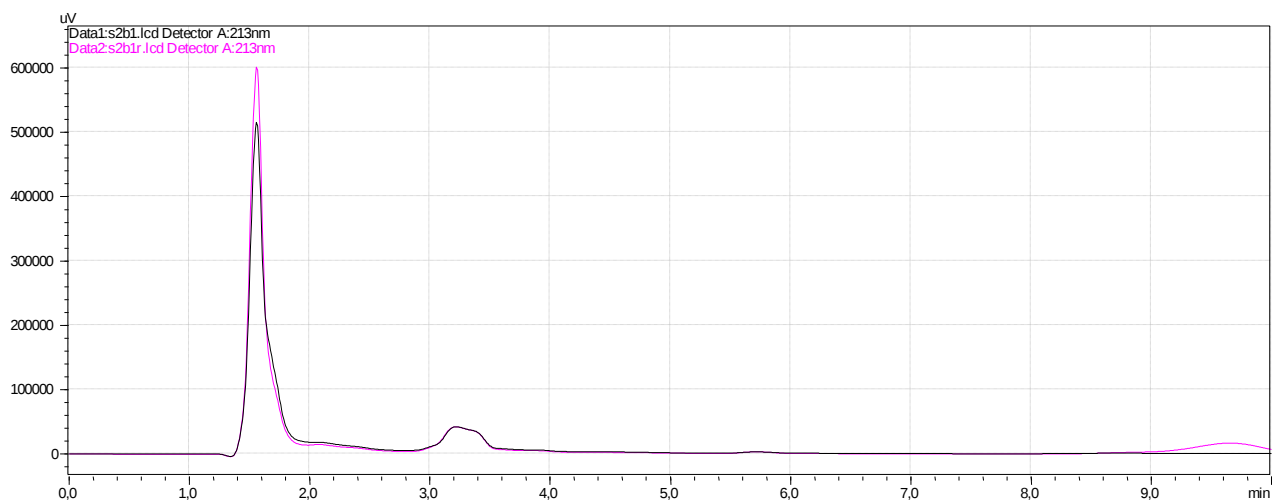
As amostras coletadas nos supermercados 1 e 2 também foram submetidas a análise cromatográfica. Os resultados dos cromatogramas de banana dos supermercados estão dispostos, nas Figuras 14 e 15.

Figura 14 - Comparação das amostras coletadas no supermercado 1 (—) e replicata (—) no mesmo tempo de retenção do padrão de carbaril a 5,0 mg.L⁻¹(—).



Fonte: Autoria própria.

Figura 15 - Comparação das amostras coletadas no supermercado 2 (—) e replicata (—) sem a presença de carbaril.



Fonte: Autoria própria.

Nota-se que a amostra coletada e analisada do supermercado 2 não apresentou pico nos mesmos tempos de retenção do carbaril. Entretanto, para o supermercado 1 as amostras apresentaram picos nos mesmos tempos de retenção do padrão, como observado na Figura 14. Na

quantificação das amostras comerciais de banana a concentração encontrada foi de 0,49 mg de carbaril por kg de banana.

Esse resultado indicou um dado alarmante sobre o comércio local, pois está acima do limite máximo permitido pela ANVISA, que é de 0,2 mg de carbaril por kg de banana. No caso das amostras analisadas, a concentração de carbaril está quase três vezes acima do limite máximo permitido.

Segundo Oliveira (2014), incentivar órgãos responsáveis pela saúde da população alvo cabe a ampliação das ações de monitoramento de resíduos, a fiscalização da qualidade e avaliação toxicológica de alimentos comercializados com finalidade de reduzir a exposição da população a substâncias de maior perigo

Desse modo, os resultados dessa pesquisa se mostram importantes tanto para alertar a população acerca da qualidade dos produtos que estão sendo comercializados na cidade de Itumbiara, bem como, informar os órgãos fiscalizadores locais como a AGRODEFESA para facilitar o monitoramento acerca das plantações e fornecimento de frutas para os comércios locais.

5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

A agricultura no Brasil avança ano após ano, com isso, aumenta também a diversidade de insetos e doenças que atacam as lavouras. Visando diminuir as consequências, bem como, o prejuízo que essas pragas podem causar aos grandes latifundiários, os agricultores optam na maioria das vezes por utilizar um método de controle que dará um retorno mais rápido e eficiente, como o uso de insumos agrícolas, por exemplo, os agrotóxicos.

Utilizar agrotóxicos não seria um problema se fossem respeitados os limites de aplicação estabelecidos por órgãos fiscalizadores. Entretanto, apesar das campanhas sobre a conscientização do uso irregular de agrotóxicos nas lavouras, o Brasil ainda é o maior consumidor desses produtos.

Várias técnicas são desenvolvidas para análise de agrotóxicos em matrizes de alimentos no Brasil. Nesta pesquisa, verificou-se que na aplicação da técnica ESL/PBT para determinação de carbaril em matrizes de banana obteve-se sucesso, ficando com porcentagens de recuperação de 111,4% da faixa aceitável e recomendável por órgãos como ANVISA e Guia SANTE.

Na otimização, escolheu-se o ensaio 2, por apresentar boa interação entre os fatores avaliados: Fator 1 (Relação do volume de água e solução extratora de 1:2), utilizando, um volume de água de 2 mL e de solvente de 4 mL; Fator 2 (sem adição de NaCl) e Fator 3 (ACN como solvente extrator), e taxa de recuperação de 108,18%. Porcentagens de recuperação acima de 100% indicaram um possível efeito de matriz na extração do agrotóxico na matriz banana. Estudos posteriores poderão elucidar quais compostos da banana podem estar interferindo na extração ou na resposta cromatográfica.

Para amostras de banana prata, pesquisada nesse trabalho provenientes de plantações e verdurões na cidade de Itumbiara e região, não foram encontrados resíduos de carbaril, ou os resultados estão abaixo do limite de detecção do método ou aparelho. Entretanto para amostras de um supermercado foram encontrados 0,49 mg/kg de carbaril, quase três vezes acima do limite máximo permitido pela ANVISA.

Os resultados desta pesquisa serão divulgados em eventos científicos, na comunidade local e para órgãos fiscalizadores como a AGRODEFESA, visando incentivar o monitoramento nos comércios locais.

Sendo assim, essa pesquisa se fez extremamente necessária, uma vez que uma das culturas mais cultivadas, comercializadas e consumidas na região de Itumbiara é a banana. Pode-se

considerar também a necessidade de se usar um método de extração de agrotóxico em matrizes eficaz, menos laborioso e menos poluente, visando a questão da preservação ambiental sobre a utilização e o descarte de solventes analíticos.

Por fim, o método se mostrou simples e eficaz, consumindo pequenas quantidades de solventes e amostras podendo ser aplicado em banana, além de mostrar a necessidade de manutenção de pesquisas sobre resíduos de agrotóxicos em alimentos visando a promoção da segurança alimentar, o que exige um monitoramento de resíduos de agrotóxicos em matrizes de alimentos diversos e a proteção do meio ambiente.

REFERÊNCIAS

- ALVES FILHO, JP. **Uso de agrotóxicos no Brasil**. São Paulo: Annablume; Fapesp, 2002.
- ARAÚJO, E. A.; LARA, M. C. R.; REIS, M. R.; VIRIATO, R. L. S.; ROCHA, R. A. R.; GONÇALVES, R. G. L.; HELENO, F. F.; QUEIROZ, M. E. L. R.; TRONTO, J.; PINTO, F. G. Determination of Haloxypop- Methyl, Linuron, and Procymidone Pesticides in Carrot Using SLE-LTP Extraction and GC-MS. **Food analytical methods**, v.9, n. 5, p. 1344-1352, 2016.
- BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. **Como fazer experimentos**. 4. ed. Porto Alegre-RS: Bookman, 2010.
- BRASIL. ANVISA. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. **Monografia do Carbaril**. Brasília, 2013. Disponível em: Disponível em: <<http://portal.anvisa.gov.br/wps/portal/anvisa/home>>. Acesso em: 29 de Setembro de 2019.
- BRASIL. ANVISA. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. **Programa de Análise de resíduos de agrotóxicos em alimentos (PARA)**, 2016. Disponível em: <http://portal.anvisa.gov.br/documents/111215/0/Relat%C3%B3rio+PARA+20132015_VER%C3%83O-FINAL.pdf/494cd7c5-5408-4e6a-b0e5-5098cbf759f8>. Acesso em: 13 de novembro de 2018.
- BRASIL. IBGE. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. **Levantamento sistemático da produção agrícola**. Rio de Janeiro, v.30 n.12 p.1-82, 2017. Disponível em: <http://ftp.ibge.gov.br/Producao_Agricola/Levantamento_Sistematico_da_Producao_Agricola_%5Bmensal%5D/Fasciculo/2017/lspa_201712.pdf>. Acesso em: 29 set. 2019.
- BRASIL. MAPA. **Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Manual de Garantia da Qualidade Analítica: Resíduos e Contaminantes em Alimentos**. Brasília, 2011.
- BRASIL. Ministério da Saúde. **Resolução da diretoria colegiada - RDC nº 166, de 24 de julho de 2017**. Agência Nacional de Vigilância Sanitária, Brasília, 2019. Disponível em: <http://portal.anvisa.gov.br/documents/10181/2721567/RDC_166_2017_COMP.pdf/d5fb92b3-6c6b-4130-8670-4e3263763401>. Acesso em: 31 de Outubro de 2019.
- CASTRICINI, A.; OLOVEORA, A. L. S.; PINHO, G. P.; RODRIGUES, M. G. V.; SILVÉRIO, F. O. Pyrethroid insecticide residue in ‘Grande Naine’ banana Peel and pulp during maturation. **Food Science and Technology**, v. 39, n. 1, p. 68-73, 2019.
- CASTRO, I. M.; RODRIGUES, M. G. V.; GODOY R. L. O.; QUINTEIRO, L. M. C.; CARVALHO, L. M. J.; Efeitos de tratamentos diferenciados no plantio de banana var. prata-anã através da quantificação de resíduos de carbofuran. **Revista Brasileira de Fruticultura**, v. 27, p. 40-42, 2005.
- CASTRO, M. C. LOPES, J. D. TEIXEIRA, S. M. Municípios goianos: competitividade e concentração da fruticultura. **Conjuntura Econômica Goiana – IMB**, n.29, p. 47-64, 2014.

COLEPICOLO, C. S. **Comportamento sexual e isolamento do feromônio da traça da bananeira, *Opogona sacchari* (Bojer) (Lepidoptera:Tineidae).** Dissertação (Mestrado em Ciências) - Programa de Pós Graduação em Ciências. Universidade de São Paulo. Piracicaba, 2018.

COLONETTI, J. **Avaliação da Toxicidade do carbaril, carbofuran e fenol utilizando *Daphnia magna* como bioindicador.** Trabalho de Conclusão de Curso (Departamento de Engenharia Ambiental) – Universidade do Extremo Sul Catarinense. Criciúma, 2003.

COSTA, A. I. **Análise multirresíduos de agrotóxicos em alface por cromatografia gasosa.** 2011. 118 f.. Dissertação (Mestrado em Agroquímica) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa. Disponível em: <<http://repositorio.ufv.br/handle/123456789/2099>>. Acesso em 02 jun. 2019.

CUNHA, Carolina. Agrotóxicos - Brasil é o maior consumidor mundial em 2014. **UOL**, 2015. Disponível em: <<http://vestibular.uol.com.br/resumo-dasdisciplinas/atualidades/agrotoxicos-brasil-e-o-maiorconsumidor-mundial-em-2014.htm>>. Acesso em 13 out. 2019.

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: 26 de maio de 2019.

GERMANO, P. M. L. I; GERMANO, M. I. S. **Higiene e vigilância sanitária de alimentos**, 4 ed. Barueri, SP: Manole, 2011, p. 198.

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

HADDAD. C. RIBAS. D, S. Pereira, G. A. Silva, R.J. M. AGROTÓXICOS NO BRASIL: uma violação aos direitos fundamentais. **Jornal Eletrônico das Faculdades Integradas Vianna Júnior**, v. 11, n. 1, p. 1-19, 2019.

HELENO, F. F.; QUEIROZ, M. E. L. R.; NEVES, A. A.; OLIVEIRA, A. F. Otimização, validação e aplicação de método para determinação da concentração residual de difenoconazol em morangos após múltiplas aplicações. **Química Nova**, v. 37, n. 1, p. 153-157, set 2013.

JARDIM, I. C. S. F; ANDRADE, J. A; QUEIROZ, S. C. N. Resíduos de agrotóxicos em alimentos: uma preocupação ambiental global – um enfoque às maçãs. **Química Nova**, v. 32, n. 4, p. 996-1012, 2009.

JOBIM PFC, NUNES LN, GIUGLIANI R, et al. Existe uma associação entre mortalidade por câncer e uso de agrotóxicos? Uma contribuição ao debate. **Ciência e Saúde Coletiva**, v. 15, n 1, p.277-288, 2010.

KRUBE, A.; KÜNNAPAS, A.; HERODES, K.; LEITO I. Matrix effects in pesticide multi-residue analysis by liquid chromatography-mass spectrometry. **Journal of Chromatography**, v. 11, n. 12 p. 58-66, 2008.

LEARDI, R. Experimental design in chemistry: A tutorial. **Analytica Chimica Acta**, v. 652, n. 1, 2009.

LONDRES, F. **Agrotóxicos no Brasil: um guia para ação em defesa da vida**. Rio de Janeiro: AS-PTA - Assessoria e Serviços a Projetos em Agricultura Alternativa, 2011.

LOPES, C. V. A.; ALBUQUERQUE, G. S. C. Agrotóxicos e seus impactos na saúde humana e ambiental: uma revisão sistemática. **Saúde Debate**, v. 42, n. 117, p. 518-534, jun, 2018.

Mapa visita municípios goianos para avaliar produção de banana. **FAEG - Federação de Agricultura e Pecuária de Goiás**. 29, jun, 2018. Disponível em:
< <https://sistemafaeg.com.br/faeg/noticias/Not%C3%ADcias/ministerio-da-agricultura-visita-municipios-goianos-para-avaliar-producao-de-banana>>. Acesso em: 12 out. 2019.

MATA, J, S da; FERREIRA, R. L. Agrotóxico No Brasil – Uso e Impactos ao Meio Ambiente e a Saúde Pública. **Ecodebate**, 02 ago, 2013. Disponível em:
<<https://www.ecodebate.com.br/2013/08/02/agrotoxico-no-brasil-uso-e-impactos-ao-meio-ambiente-e-a-saude-publica-por-joao-siqueira-da-mata-e-rafael-lopes-ferreira/>>.

MEIRA, A. P. G.; Técnicas de análise de resíduos de agrotóxicos em alimentos de origem vegetal: uma revisão. **Segurança Alimentar e Nutricional**, v.22, n.2, p.766-777, dez 2015.

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**, v. 9, n. 1, p. 01 - 15, 2016.

NUNES, G. S.; MARCO, M. P.; FARRÉ, M.; BARCELÓ, D. Direct application of an enzyme-linked immunosorbent assay method for carbaryl determination in fruits and vegetables. Comparison with a liquid chromatography-postcolumnreaction fluorescence detection method. **Analytica Chimica Acta**, v. 387, p. 245-253, 1999.

NUNES, R. C. N.; SANTOS, A.L. R.; RODRIGUES, R. P.; CARDOSO, A. T.; Goulart, A. C.; Santos, J. P.; V. Goulart, S. M. Avaliação da ESL-PBT na determinação de carbaril em amostras de abacaxi pérola (*ananás comosus*) comercializadas no município de Itumbiara. **Tecno-lógica**. V. 23, n. 10, jul./dez. 2019.

OLIVEIRA, C. M.; AUAD, A. M.; MENDES, S. M.; FRIZZAS, M. R. Crop and the economic impact of insect pests on Brazilian agriculture. **Crop Protection**, v. 56, p. 50-54, 2014.

OLIVEIRA, K. C. **Desenvolvimento e validação de método multirresíduos de carbamatos em pimentão**. Dissertação (Programa de Pós-Graduação em Química, Instituto de Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal, 2017.

OLIVEIRA, L. C. C. **Resíduos de agrotóxicos nos alimentos, um problema de saúde pública.** Trabalho de Conclusão de Curso (Especialização em Atenção Básica em Saúde da Família) - Universidade Federal do Triângulo Mineiro. Uberaba, 2014.

PASCHOAL, J. A.; R; RATH, S; AIROLDI, F. P S; REYES, F. D. R. Validação de métodos cromatográficos para a determinação de resíduos de medicamentos veterinários em alimentos, **Química Nova**, v.31, p. 1190-1198, 2008.

PEREIRA, J. A. Costa, N. S. Jesus, J.F. V. Medeiros, M. B. O uso de agrotóxicos nas comunidades rurais de habitação dos educandos da EEEFMI Padre Manoel Otaviano- Ibiara/PB. **Revista Brasileira de Gestão Ambiental**, v. 13, n.3, p. 01-06, 2019.

PIGNATI, W. A.; LIMA, F. A. N. S.; LARA, S. S.; CORREA, M. L. M.; BARBOSA, J. R.; LEÃO, L. H. C.; PIGNATTI, M. G.; Distribuição espacial do uso de agrotóxicos no Brasil: uma ferramenta para a Vigilância em Saúde. **Ciência & Saúde Coletiva**, v.22, n. 10, p.3281-3293, 2017.

PINHO, G. P. **Extração de agrotóxicos em amostras de tomate pelas técnicas: Extração Sólido Líquido com Partição a Baixa Temperatura (ESL-PBT) e Dispersão da Matriz em Fase Sólida (DMFS) para análise por cromatografia gasosa.** Tese (Doutorado em Agroquímica) - Universidade Federal de Viçosa. Viçosa, 2007.

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, n. 4, p.987-995, 2009.

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, 2010.

POTENZA, M.R., SATO, M.E., BERGMANN, E.C., RAGA, A., NISHIMORI, R.K. Controle químico da traça *Opogona sacchari* (Bojer,1856) (Lepidoptera, Tineidae) em condições de laboratório. **Arquivos do Instituto Biológico**. v. 67, p. 143-145, 2000.

RAMOS L.; KRISTENSON E.M.; BRINKMAN U.A.T. Current use of pressurised liquid extraction and subcritical water extraction in environmental analysis. **Journal of Chromatography A**; v. 975, n. 3, p 3-29, out 2002.

RODRIGUES, R. P.; FARIAS, W, R.; GOULART, S. M; GOULART, A. G.; SANTOS, J. V.; e 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, n. 2, p. 213-218, 2018.

RODRIGUES, V. C.; GOULART, S. M.; SANTOS, J. P. V.; RIBEIRO FILHO, H. A.; CASTRO, L. M.; BERNADELI, A. A.; GOMES, T. C. F.; Aspectos Ambientais, Forenses e de

Saúde Pública em relação ao uso de Agrotóxicos em um Município do Estado de Goiás, Brasil. **Sinergia**, v. 17, n. 1, p. 56-62, 2016.

SILVA, S. O.; AMORIM, E. P.; SANTOS-SEREJO, J. A.; FERREIRA, C. F.; RODRIGUEZ, M. A. D. Melhoramento genético da bananeira: estratégias e tecnologias disponíveis. **Revista Brasileira de Fruticultura**, v. 35, n. 3, p. 919 - 931, 2013.

SINGH, J.P.; KAUR, A.; SINGH, N.; NIM, L.; SHEVKANI, K.; KAUR, H.; ARORA, D. S. In vitro antioxidant and antimicrobial properties of jambolan (*Syzygium cumini*) fruit polyphenols. **LWT. Food Science and Technology**, v. 65, p. 1025-1030, Jan 2016.

SINGH, R.P.; TYAGI, AK., DHANALAKSHMI, S., AGARWAL, R.; AGARWAL, C. Grape seed extract inhibits advanced human prostate tumor growth and angiogenesis and upregulates insulin-like growth factor binding protein-3. **International Journal of Cancer**, v. 108, p. 733–740, 2004.

SIQUEIRA D.F.; MOURA. R. M.; CARNEIRO, G.E. Análise da exposição de trabalhadores rurais a agrotóxicos. **Revista Brasileira em Promoção da Saúde**, v. 26, n. 2, p.182-191, 2013.

SOUZA, F. T. C. **Validação e determinação de carbofurano e carbaril em plasma sanguíneo de agricultores do perímetro irrigado do baixo Jaguaribe-CE por MEFS-HS/CG-EM.** Fortaleza: UFC, 2014. Disponível em: < <http://www.repositorio.ufc.br/handle/riufc/20118>>. Acesso em: 12 de novembro de 2019.

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

TOOGE, Rikardy. Governo autoriza mais 57 agrotóxicos; total de registros em 2019 chega a 382. **G1.com**. 03, out. 2019. Disponível em: <<https://g1.globo.com/economia/agronegocios/noticia/2019/10/03/governo-autoriza-mais-57-agrotoxicos-total-de-registros-em-2019-chega-a-382.ghtml>>. Acesso em: 13, out. 2019.

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.