

AVALIAÇÃO DE PROCESSOS EXTRATIVOS APLICADA À FORMULAÇÕES DE AGROQUÍMICOS APREENDIDOS PELA POLÍCIA FEDERAL

LUCAS BERNEIRA¹; TAIS POLETTI¹; LUCIANO BORJA¹; CAROLINA VERGARA¹; MARCO DOS SANTOS¹; CLAUDIO DE PEREIRA²;

¹Universidade Federal de Pelotas, Grupo de Pesquisa Bioforense - lucas.berneira@hotmail.com

²Universidade Federal de Pelotas, Grupo de Pesquisa Bioforense – claudiochemistry@gmail.com

1. INTRODUÇÃO

Os agroquímicos são uma classe que compreendem formulações químicas ou biológicas projetadas para repelir, extinguir ou controlar organismos indesejados no âmbito agropecuário. Segundo pesquisas anteriores, em 2015, haviam sido desenvolvidos mais de 1.300 substâncias químicas ativas que poderiam atuar como inseticidas, herbicidas, fungicidas, bactericidas ou rodenticidas (PLONKA et al., 2016). Tendo um grande setor agrícola, o Brasil é um dos principais mercados consumidores de agroquímicos sendo utilizados, por exemplo, em culturas de arroz, soja e cana-de-açúcar (TOFFOLI et al., 2015).

Nas últimas décadas, a distribuição ilegal de agroquímicos vem aumentando consideravelmente e, uma vez apreendidas, essas formulações precisam ser quimicamente identificadas. Durante o preparo de amostras, a etapa de extração é da maior importância pois afeta diretamente de forma qualitativa e quantitativa os resultados finais (ZHENG et al., 2018). No caso de agroquímicos, esse procedimento pode ser desafiador visto que suas formulações são variadas de acordo com o seu modo de uso e tipo de cultura a ser aplicada (PLONKA et al., 2016).

De acordo com a literatura, existem poucos métodos de extração disponíveis para a análise de agroquímicos (WANG et al., 2012; QUINTÁS et al., 2013) sendo a maioria dos procedimentos aplicados à detecção das substâncias químicas ativas em amostras ambientais ou alimentares, exemplo (ANDREU e PICÓ, 2004). Cabe ressaltar que a aplicação da sonda ultrassônica ou da irradiação de micro-ondas para auxiliar na extração de agroquímicos não são amplamente exploradas na literatura. Tais formas de extração são consideradas promissoras visto que podem melhorar a extração do analito reduzindo o uso de solventes e duração do procedimento (TAVARES et al., 2005).

Nesse sentido, a determinação de agroquímicos é um processo de grande importância nos campos ambiental, agrícola e forense. No entanto, existem poucos métodos disponíveis na literatura e poucas pesquisas avaliando a eficiência de tais métodos desenvolvidos. Dessa forma, o objetivo deste trabalho foi avaliar extração líquido-líquido (ELL), extração assistida por banho ultrassônica (EABU), extração assistida por sonda ultrassônica (EASU) e extração assistida por micro-ondas (EAM) aplicada a agroquímicos apreendidos pela Polícia Federal na região Sul do Brasil

2. METODOLOGIA

2.1. AMOSTRAGEM E QUANTIFICAÇÃO

As formulações de agroquímicos contendo imazetapir (Produto #1) e quinclorac (Produto #2) foram providas pela divisão local da Polícia Federal de Pelotas. A quantificação dos analitos foi realizada através de uma curva de calibração contendo imazetapir ou quinclorac nas concentrações de 0.25 mg.mL⁻¹ a 4 mg.mL⁻¹ por Cromatografia a Gás – Espectrometria de Massas (CG-EM).

2.2 EXTRAÇÃO LÍQUIDO-LÍQUIDO

O procedimento foi realizado seguindo o procedimento descrito por WANG et al. (2012) onde 90 mg dos agroquímicos foram transferidos para frascos volumétricos de 25 mL, diluídos em acetonitrila e analisado por CG-EM.

2.3 EXTRAÇÃO ASSISTIDA POR BANHO ULTRASSÔNICO

Para a EABU, 18 mg dos agroquímicos foram transferidos para frascos cônicos e extraídos com 5 mL de acetonitrila seguindo o procedimento modificado descrito por QUINTÁS et al. (2003). As amostras foram inseridas em um banho ultrassônico modelo USC-1800A (Unique, Indaiatuba, Brasil) e submetidas a sonicação de 120 W de potência e 40 kHz de frequência à temperatura ambiente por 5 min. Em seguida, a fase orgânica foi filtrada e analisada por CG-EM.

2.4. EXTRAÇÃO ASSISTIDA POR SONDA ULTRASSÔNICA

Em relação a EASU, 36 mg dos agroquímicos foram transferidos para frascos cônicos e extraídos com 10 mL de acetonitrila. As amostras foram submersas em uma sonda de ultrassom modelo VC 505 (Sonics, Newtown, EUA) e submetidas a sonicação com 120 W de potência, 40 kHz de frequência e 20% de amplitude de onda à temperatura ambiente por 5 min. Em seguida, a fase orgânica foi filtrada e analisada por CG-EM.

2.5. EXTRAÇÃO ASSISTIDA POR MICRO-ONDAS

Em relação a EAM, 18 mg dos agroquímicos foram transferidos para balões de fundo redondo e extraídos com 5 mL de acetonitrila. As amostras foram colocadas em um micro-ondas Discover 9080005 (CEM, Matthews, EUA) e submetidas a 200W de potência e 82 °C de temperatura por 5 min. Em seguida, a fase orgânica foi filtrada e analisada por CG-EM.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A análise cromatográfica do Produto #1 e #2 (**Figura 1**) indicou que houve diferenças significativas ($p < 0,05$) entre os métodos de extração para a amostra contendo quinclorac ($0,55 \pm 0,03 \text{ mg.mL}^{-1}$ a $3,71 \pm 0,24 \text{ mg.mL}^{-1}$) e imazetapir ($9,64 \pm 0,00 \text{ mg.mL}^{-1}$ a $13,58 \pm 0,25 \text{ mg.mL}^{-1}$). De uma forma geral, para o Produto #2, a ELL foi o método mais ineficaz ($p < 0,05$) atingindo $0,55 \pm 0,03 \text{ mg.mL}^{-1}$ seguido de EABU ($2,86 \pm 0,19 \text{ mg.mL}^{-1}$). Por outro lado, EASU e EAM foram os métodos de extração mais eficientes ($p < 0,05$) extraíndo $3,54 \pm 0,18 \text{ mg.mL}^{-1}$ e $3,31 \pm 0,16 \text{ mg.mL}^{-1}$, respectivamente, de quinclorac.

As formulações do Produto #1 (imazetapir) e do Produto #2 (quinclorac) tiveram seus ingredientes ativos detectados nas concentrações máximas de $13,58 \pm 0,25 \text{ mg.mL}^{-1}$ e $3,71 \pm 0,24 \text{ mg.mL}^{-1}$, respectivamente. Para o Produto #1, o valor concordou com o indicado no rótulo enquanto que no Produto #2 a concentração foi inferior a indicada. Embora esses compostos sejam legais no mercado brasileiro, os fabricantes das amostras analisadas não possuíam licença no Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento para distribuir os produtos no Brasil. Portanto, as formulações analisadas eram agroquímicos ilegais cujo uso ilícito pode estar relacionado ao custo inferior e ao patrulhamento de fronteira insuficiente com os países vizinhos (FRAGA et al., 2016).

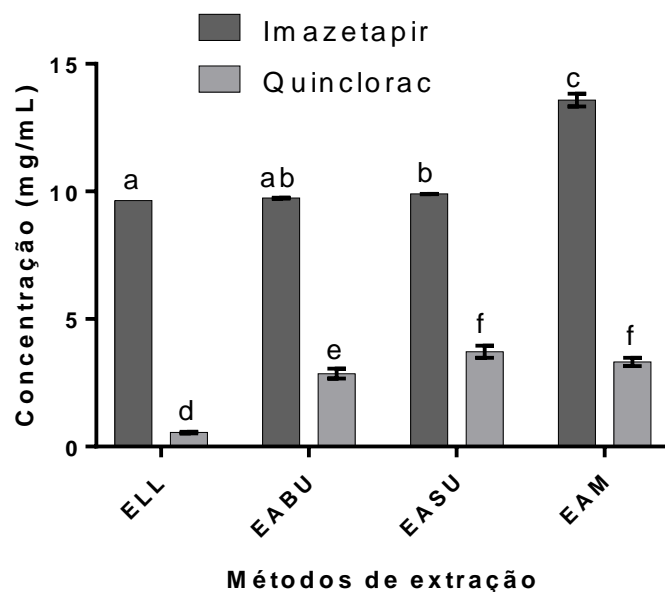


Figura 1. Comparação de métodos de extração aplicados ao Produto #1 (quinclorac) e Produto #2 (imazetapir). Letras distintas entre as barras indicam diferença significativa ($p < 0,05$).

De acordo com os resultados obtidos, a ELL foi o procedimento mais ineficaz para extrair os ingredientes ativos de suas formulações. Apesar do rendimento mais baixo e usar grande volume de solvente, a ELL é comumente encontrado na literatura para a análise de formulações de agroquímicos (WANG et al., 2012). Por outro lado, a aplicação das ondas de ultrassom aumentou o rendimento de extração em comparação ao ELL. Esses procedimentos são conhecidos por seus fenômenos característicos de cavitação aumentando a interação solvente-amostra (QUINTÁS et al., 2005).

A aplicação de métodos que utilizem onda ultrassônica para extração de agroquímicos pode ser uma alternativa viável ao ELL devido ao uso de menos solventes, menor tempo de análise e maior eficiência de extração (ANDREU e PICÓ, 2004). Comparando EABU e EASU, se pode verificar um aumento na extração utilizando sonda ultrassônica o que pode estar associado à dissipação da energia acústica no banho ultrassônico diminuindo a interação entre a amostra e as ondas de ultrassom. No caso da EASU, a sonda ultrassônica é diretamente emergida na amostra facilitando a extração do analito. Deve-se notar que, apesar de ter resultados promissores, existem poucos métodos desenvolvidos para a análise de agroquímicos usando a sonda ultrassônica com a maioria dessas metodologias aplicadas principalmente a matrizes ambientais ou alimentares (CAMPILLO et al., 2005; FENOLL et al., 2012).

Como pode ser visto nos resultados, a EAM foi o procedimento de extração mais eficaz para os agroquímicos estudados. Em linhas gerais, a irradiação por micro-ondas aquece a amostra pela absorção de energia através de mecanismos de rotação dipolar e condutância iônica. Esses efeitos são mais pronunciados em solventes polares do que em solventes não polares resultando em eficiências de extração distintas entre os meios extratores (ANDREU e PICÓ, 2004). Além da EASU, a EAM não é amplamente utilizada para a análise de agroquímicos apesar dos resultados promissores.

4. CONCLUSÕES

Com base nos dados expostos, os procedimentos de extração foram avaliados adequadamente indicando que a aplicação de irradiação por micro-ondas ou energia acústica foram fatores-chave para a extração eficiente de agroquímicos de suas respectivas formulações. Portanto, o método de extração influenciou significativamente na sequência analítica indicando que essa etapa deve ser cuidadosamente avaliada para se obter resultados satisfatórios.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANDREU, V., PICÓ, Y. Determination of pesticides and their degradation products in soil: Critical review and comparison of methods. **Trends Anal Chem.** v.23, p.772–789, 2004.

CAMPILLO, N., AGUINAGA, N., VIÑAS, P., LÓPEZ-GARCÍA, I., HERNÁNDEZ-CÓRDOBA, M. Capillary gas chromatography with atomic emission detection for determining chlorophenols in water and soil samples. **Anal Chim Acta.** v. 552, n.1, p182–189, 2005.

FRAGA, W.G., DA COSTA, N.R., ALMEIDA, F. V., REBELO, R.M., MORAES, K.O.C, REZENDE, J.A. Identificação dos Principais Ingredientes Ativos em Agrotóxicos Ilegais Apreendidos pela Polícia Federal do Brasil e Quantificação do Metsulfurom-metilico e Tebuconazol. **Rev Virtual Quim.** v. 8, n.3, p. 561–575, 2016.

FENOLL, J., HELLÍN, P., MARTÍNEZ, C.M., FLORES, P., NAVARRO, S. High performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry method for quantifying phenylurea herbicides and their main metabolites in amended and unamended soils. **J Chromatogr A.** v. 1257, p. 81–88, 2012.

PLONKA, M., WALORCZYK, S., MISZCYK, M. Chromatographic methods for the determination of active substances and characterization of their impurities in pesticide formulations. **Trends Anal Chem.** v. 85, p. 67-80, 2016.

QUINTÁS, G., ARMENTA, S., MORALES-NOÉ, A., GARRIGUES, S., DE LA GUARDIA, M. Simultaneous determination of Folpet and Metalaxyl in pesticide formulations by flow injection Fourier transform infrared spectrometry. **Anal Chim Acta.** v. 480, n. 1, p.11–21, 2003.

TAVARES, O., MORAIS, S., PAÍGA, P., DELERUE-MATOS, C. Determination of ametryn in soils via microwave-assisted solvent extraction coupled to anodic stripping voltammetry with a gold ultramicroelectrode. **Anal Bioanal Chem.** v. 382, n.2, p.477–484, 2005.

TOFFOLI, A.L., MATA, K., BISINOTI, M.C., MOREIRA, A.B. Development, validation, and application of a method for the GC-MS analysis of fipronil and three of its degradation products in samples of water, soil, and sediment. **J Environ Sci Heal - Part B Pestic Food Contam Agric Wastes.** v. 50, n. 11, p.753–759, 2015.

WANG, L., ZHAO, P., ZHANG, F., LI, Y., PAN, C. Direct analysis in real time mass spectrometry for the rapid identification of four highly hazardous pesticides in agrochemicals. **Rapid Commun. Mass Spectrom.** v. 26, n. 16, p.1859– 1867, 2012.

ZHENG, W., PARK, J.A., EL-ATY, A.M., KIM, S.K., CHO, S.H., CHOI, J. Development and validation of modified QuEChERS method coupled with LC–MS/MS for simultaneous determination of cymiazole, fipronil, coumaphos, fluralinate, amitraz, and its metabolite in various types of honey and royal jelly. **J Chromatogr B Anal Technol Biomed Life Sci.** v. 65, p.1072:1079, 2018.