

# MÉTODO DE EXTRAÇÃO E DETERMINAÇÃO POR CG-MS/MS DOS PESTICIDAS (TRIFLURALINA, ATRAZINA, ALACLOR E CLORPIRIFÓS) EM AMOSTRAS DE SOLO DA REGIÃO DE ARAPONGAS - PR

## RESUMO

**Fernanda Gonçalves Morro**  
[fernandamorro@alunos.utfpr.edu.br](mailto:fernandamorro@alunos.utfpr.edu.br)  
Universidade Tecnológica Federal  
do Paraná, Curitiba, Paraná, Brasil

**Danielle Caroline Schnitzler**  
[daniellec@utfpr.edu.br](mailto:daniellec@utfpr.edu.br)  
Universidade Tecnológica Federal  
do Paraná, Curitiba, Paraná, Brasil

**OBJETIVO:** A presença de agrotóxicos pode ser nociva à saúde humana, pois estes podem ser absorvidos tanto pelos alimentos, quanto estarem presentes no solo, na água e no ar. Dentro deste contexto, o trabalho tem como objetivo avaliar um método de extração e quantificação de pesticidas presentes no solo da região de Arapongas, PR. **MÉTODOS:** Para tanto, procedeu-se a extração por ultrassom em amostras de solo adicionando concentrações conhecidas dos pesticidas estudados. A análise foi realizada em um cromatógrafo gasoso acoplado a espectrômetro de massa. **RESULTADOS:** Como resultados, observou-se que os coeficientes de correlação ( $R^2$ ) foram superiores a 0,90, assegurando que a linearidade da calibração estava adequada. As recuperações médias, e seus desvios padrões para trifluralina, atrazina, alaclor e clorpirifós para as respectivas concentrações de 20, 50 e 90  $\mu\text{g L}^{-1}$  foram:  $100\% \pm 7,00$ ;  $96\% \pm 7,21$ ;  $94,33\% \pm 4,62$  e  $101\% \pm 2,65$ . Os valores obtidos para os limites de detecção e de quantificação foram: 0,33, 0,14, 0,11 e 0,11  $\text{ng g}^{-1}$ ; 3,59, 0,48, 0,37 e 0,37  $\text{ng g}^{-1}$ , respectivamente.

**PALAVRAS-CHAVE:** CG-MS/MS. Pesticidas. Solo.

## INTRODUÇÃO

Pesticidas são utilizados em plantas como defensivos agrícolas, e permitem que plantações não sejam afetadas por insetos e ervas daninha que comprometem seu crescimento (ENSERINK et al., 2013, GAMA; OLIVEIRA; CAVALCANTE, 2013). Porém, a presença de agrotóxicos pode prejudicar a saúde humana, pois estes compostos podem ser absorvidos tanto pelos alimentos quanto estarem presentes no solo, na água e no ar (GAMA; OLIVEIRA; CAVALCANTE, 2013). Dentro deste contexto, o presente trabalho tem como objetivo avaliar um método eficiente de extração e quantificação de pesticidas presentes em amostras de solo provenientes da região de Arapongas no Estado do Paraná.

Entre os métodos modernos de análise, a cromatografia ocupa lugar de destaque devido à facilidade com que efetua separação, identificação e quantificação das espécies químicas, por si mesma ou em conjunto com outras técnicas de análise, como a espectrofotometria ou a espectrometria de massas.

A cromatografia é um método físico-químico de separação dos componentes de uma mistura, realizada através da distribuição desses componentes em duas fases, que estão em contato íntimo. Uma das fases permanece estacionária, enquanto a outra se move através dela. Durante a passagem da fase móvel sobre a fase estacionária, os componentes da mistura são distribuídos pelas duas fases, de tal forma que cada um deles é seletivamente retido pela fase estacionária, o que resulta em migrações diferenciais desses componentes.

As espécies consideradas voláteis podem ser separadas utilizando-se a técnica denominada cromatografia gasosa. A separação baseia-se na diferente distribuição das substâncias da amostra entre uma fase estacionária (sólida ou líquida) e uma fase móvel (gasosa) (COLLINS; BRAGA; BONATO, 1997).

A amostra, por meio de uma injeção, é introduzida em uma coluna contendo a fase estacionária. O uso de temperaturas convenientes no local de injeção da amostra e na coluna possibilita a vaporização dessas substâncias que, de acordo com suas propriedades e as da fase estacionária, são retidas por tempos determinados e chegam à saída da coluna em tempos diferentes. O detector utilizado é por multiplicador de elétrons, que atua amplificando os sinais gerados pelo equipamento causando um alto desempenho sinal/ruído. O uso de um detector adequado na saída da coluna torna possível a detecção e quantificação dessas substâncias (COLLINS; BRAGA; BONATO, 1997). O cromatograma resultante que é fornecido pelo equipamento é analisado através de intensidade do pico em função do tempo de retenção.

Dentro deste contexto, o estudo tem como objetivo otimizar o método de extração e quantificação dos pesticidas trifluralina, atrazina, alaclor e clorpirifós, de modo a obter baixos limites de detecção e de quantificação, além de altas recuperações, utilizando-se baixas concentrações dos analitos a serem estudados.

## MÉTODOS

A metodologia foi adaptada e teve como referência a técnica de extração por ultrassom e análise em cromatógrafo gasoso, proposta por Lesueur (2008).

As amostras foram coletadas da zona rural da região de Arapongas – PR, sendo retiradas com auxílio de um trado em duas profundidades: (i) na superfície; (ii) e em 20 cm. As amostras foram transferidas para frascos de vidro, previamente limpos, e identificadas, e mantidas sob temperatura de 4°C, na ausência de luz (devido à fotossensibilidade do composto trifluralina) a fim de evitar a degradação dos compostos. Ao chegar ao laboratório, as amostras foram mantidas congeladas e permaneceram sob ausência de luz.

O procedimento de extração foi totalmente realizado sob ausência de luz.

As soluções de pesticidas foram preparadas de duas maneiras: (i) 4 mg de cada um dos quatro compostos foram pesados em uma balança analítica e transferidos separadamente para um frasco de 10 mL, completando-se o volume com acetato de etila. (ii) Na segunda situação, a solução padrão de cada um dos compostos foi diluída para obter novas soluções padrão nas concentrações de 20, 50 e 90  $\mu\text{g L}^{-1}$ , cada uma destas soluções foram mantidas em um frasco de 4 mL, completando-se o volume com acetato de etila. Vale ressaltar que estas soluções foram preparadas nos respectivos dias em que ocorreram as análises.

Para o preparo das amostras, estas foram descongeladas, em temperatura ambiente, por 24 horas. 5 g de solo peneirado foram pesados e transferidos para um erlenmeyer de 250 mL. Foi pesada também a mesma massa de solo peneirado para o branco analítico, que serviu como referência. As amostras de solo foram fortificadas com concentrações de 20, 50 e 90  $\mu\text{g L}^{-1}$ , a partir de soluções padrão que foram previamente preparadas, dos pesticidas estudados, e deixou-se em contato por 1h. Após este tempo, adicionou-se nas amostras acetato de etila, e estas ficaram dispostas no ultrassom e em seguida foram filtradas a vácuo. As amostras foram então filtradas em cartucho de lã de vidro com florissil, e em seguida completamente evaporadas em rotaevaporador. A reconstituição das amostras foi feita em acetato de etila, e as mesmas foram filtradas em membrana de PVDF 0,22  $\mu\text{m}$  sendo diretamente transferidas para um *vial* de 1,5 mL de capacidade. Após o preparo das amostras, estas foram mantidas sob refrigeração até o momento de injeção no cromatógrafo gasoso acoplado a espectrômetro de massa, da marca Agilent modelo 7890/7000, como modo de injeção *splitless*, com coluna não polar SLB-5ms com 30 m de comprimento, 0,25 mm de diâmetro e 0,25  $\mu\text{m}$  de espessura de filme. Temperatura do injetor e linha de transferência a 280 °C e temperatura do analisador à 150 °C, injeção de amostra igual a 2  $\mu\text{L}$  de gás Hélio 1,6 mL min<sup>-1</sup> como gás de arraste. A programação de temperatura do forno era de 60 °C por 1 min, 40 °C min<sup>-1</sup> até 120 °C, 10 °C min<sup>-1</sup> até 300 °C e mantido em 300 °C por 2 min. O espectrômetro utilizado era de fonte por impacto de elétrons operando de 70 eV e 300 °C. As injeções duraram, aproximadamente, 21 minutos para cada *vial*.

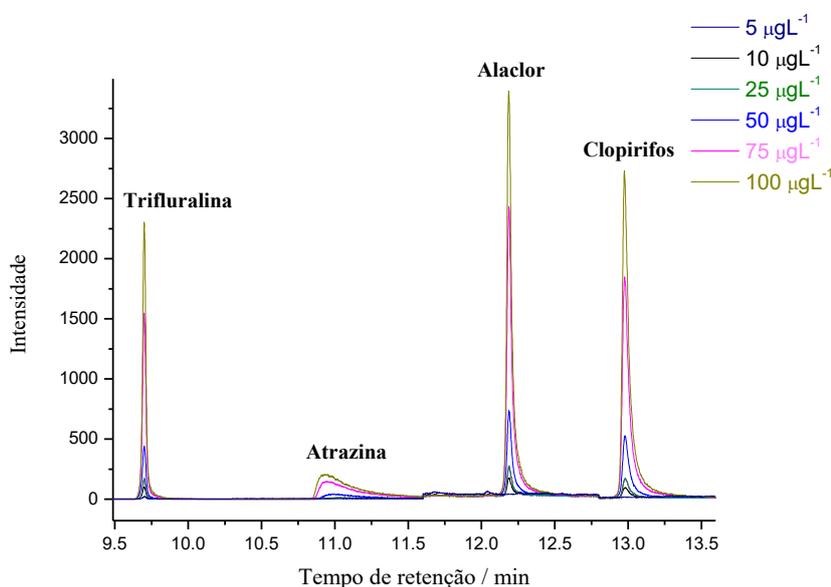
Foi construída a curva analítica por sobreposição de matriz devido à interferência que a matriz possui sobre o solvente utilizado (RIBANI et al, 2004), a qual foi preparada com concentrações de 5 a 100  $\mu\text{g L}^{-1}$ . A curva analítica fornece

equações das retas que possibilitam o cálculo das concentrações dos analitos nas amostras. O padrão utilizado para esta curva analítica também foi preparado por diluição das soluções dos quatro compostos em acetato de etila, utilizando um volume fixo de matriz de 50  $\mu\text{l}$ .

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

A partir dos cromatogramas obtidos para a curva analítica, os tempos de retenção observados para cada um dos quatro analitos correspondem a, aproximadamente: 9,7 para trifluralina; 11,0 para atrazina; 12,2 para alaclor e 13,0 minutos para clorpirifós, como pode ser observado na Figura 1.

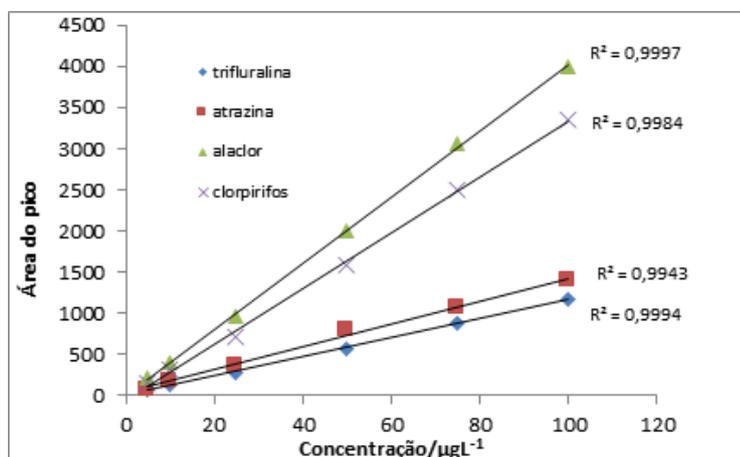
Figura 1 - Cromatograma da curva analítica de 5 a 100  $\mu\text{g L}^{-1}$ , no qual estão indicados os picos que correspondem a trifluralina, atrazina, clorpirifós e alaclor, respectivamente



Com base nesse cromatograma, foi possível construir o gráfico de área de pico em função das concentrações dos quatro analitos, apresentado na Figura 2, no qual os coeficientes de correlação ( $R^2$ ) foram superiores a 0,90, assegurando que a linearidade da calibração estava adequada à região de interesse. (QUEIROZ; FERRACINI; ROSA, 2016, RIBANI et al., 2004).

A partir do mesmo gráfico, foi possível obter os valores de limites de detecção iguais a: 0,33, 0,14, 0,11 e 0,11  $\text{ng g}^{-1}$  para trifluralina, atrazina, alaclor e clorpirifós, respectivamente; enquanto que os valores para os limites de quantificação foram: 3,59, 0,48, 0,37 e 0,37  $\text{ng g}^{-1}$ , respectivamente para os mesmos compostos.

Figura 2 - Gráfico obtido através do cromatograma da curva analítica, para os quatro compostos estudados com seus respectivos coeficientes de correlação



Utilizando as equações de reta fornecidas pelo gráfico da Figura 2, as concentrações de cada um dos quatro analitos de interesse foram calculadas, com base na área do pico que foram obtidas através do cromatograma das amostras, que foi semelhante ao apresentado na Figura 1. As recuperações, testadas em triplicatas, e as recuperações médias ficaram na faixa entre 94 a 101 %, consideradas adequadas conforme estabelecido pelo documento do SANCO da Comunidade Europeia (SANCO, 2010). As recuperações médias, e seus desvios padrões para trifluralina, atrazina, alaclor e clorpirifós para as respectivas concentrações de 20, 50 e 90  $\mu\text{g L}^{-1}$  foram: 100%  $\pm$  7,00; 96%  $\pm$  7,21; 94,33%  $\pm$  4,62 e 101%  $\pm$  2,65.

## CONCLUSÃO

O procedimento utilizado permitiu a obtenção de baixos limites de detecção e de quantificação, assim como altas recuperações e linearidade adequada à região de interesse da matriz selecionada.

A metodologia otimizada apresentou-se eficiente na extração e quantificação dos pesticidas trifluralina, atrazina, alaclor e clorpirifós, em amostras de solo que são provenientes da região de Arapongas – PR. Nas amostras ambientais reais, as concentrações são encontradas em nível traço, e a aplicação de uma metodologia que consiga determiná-las contribui de maneira positiva para a sociedade que pode estar exposta a estes compostos com alto potencial tóxico, que oferecem riscos tanto para a saúde humana como para o desenvolvimento da fauna e da flora.

# METHOD OF EXTRACTION AND DETERMINATION BY GC-MS / MS OF THE PESTICIDE (TRIFLURALINE, ATRAZINE, ALACLOR AND CHLORPYRIPHOS) IN SOIL SAMPLES OF THE ARAPONGAS REGION - PR

## ABSTRACT

**OBJECTIVE:** The presence of pesticides can be harmful to human health, because they can be absorbed both by food and by being present in soil, water and air. Within this context, the objective of this work is to evaluate a method of extraction and quantification of pesticides present in the soil of the region Arapongas, PR. **METHODS:** Ultrasound extraction was carried out in soil samples adding known concentrations of the pesticides studied. The analysis was performed in a gas chromatograph coupled to a mass spectrometer. **RESULTS:** As results, it was observed that the correlation coefficients ( $R^2$ ) were higher than 0.90, ensuring that the linearity of the calibration was adequate. Mean recoveries, and their standard deviations, for trifluralin, atrazine, alachlor and chlorpyrifos for the respective concentrations of 4, 10 and 18 ng g<sup>-1</sup> were: 100 ± 7.00; 96 ± 7.21; 94.33 ± 4.62 and 101% ± 2.65. The values of detection and quantification limits were: 0.33, 0.14, 0.11 and 0.11 ng g<sup>-1</sup>; 3.59, 0.48, 0.37 and 0.37 ng g<sup>-1</sup>, respectively. **CONCLUSION:** It was concluded that the methodology was efficient for the extraction and quantification of pesticides studied in the selected matrix.

**KEYWORDS:** GC-MS/MS. Pesticides. Soil.

## AGRADECIMENTOS

Agradecimentos à UTFPR por fornecer espaço e estrutura para a realização do estudo. Ao Ministério Público do Estado do Paraná e Ministério Público do Trabalho pela parceria. Ao PPGQ. À professora Danielle por ter possibilitado a realização da iniciação científica. À professora Erika Pereira Felix pelo auxílio com as coletas das amostras.

## REFERÊNCIAS

COLLINS, C. H.; BRAGA, G. L.; BONATO, P. S. **Introdução a métodos cromatógrafo**. 7. ed. Piracicaba, SP: Unicamp, 1997.

ENSERINK, M. et al. The Pesticide Paradox. **Science**, v. 341, n. 6147, p. 728-729, 15 ago. 2013. American Association for the Advancement of Science (AAAS). Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1126/science.341.6147.728>>. Acesso em: 06 ago. 2017

GAMA, Allyne F.; OLIVEIRA, André H. B. de; CAVALCANTE, Rivelino M. Inventário de agrotóxicos e risco de contaminação química dos recursos hídrico no semiárido cearense. **Química Nova**, Fortaleza, v. 36, p.462-468, 18 fev. 2013. Disponível em: < <http://quimicanova.sbq.org.br/>>. Acesso em: 06 ago. 2017

LESUEUR, C. Comparison of four extraction methods for the analysis of 24 pesticides in soil samples with gas chromatography–mass spectrometry and liquid chromatography–ion trap–mass spectrometry. **Talanta**, [s.l.], v. 75, n. 1, p.284-293, 15 mar. 2008. Elsevier BV. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0039914007007801?via%3Dihub>>. Acesso em: out. 2016

QUEIROZ, S. C. N.; FERRACINI, V. L.; ROSA M. A. Validação de método multirresíduo para determinação de pesticidas em alimentos empregando QuEChERS e UPLC-MS/MS. **Química Nova**, Jaguariúna, v. 35, p.185-192, 22 jul. 2011. Disponível em: < <http://quimicanova.sbq.org.br/default.asp?ed=133>>. Acesso em: out. 2016.

RIBANI, M. et al. Validação em métodos cromatográficos e eletroforéticos. **Química Nova**, v. 27, n. 5, p.771-780, 16 jun. 2004. Disponível em < [http://www.scielo.br/scielo.php?pid=S0100-40422004000500017&script=sci\\_abstract&tlng=es](http://www.scielo.br/scielo.php?pid=S0100-40422004000500017&script=sci_abstract&tlng=es)>. Acesso em: out. 2016

---

SANCO/10684/2009; Method Validation and Quality Control Procedures for Pesticide Residues Analysis in Food And Feed, implementado em 01 jan. 2010.

**Recebido:** 28 ago. 2017.

**Aprovado:** 02 out. 2017.

MORRO, F. G.; SCHNITZLER, D. C. Método de extração e determinação por CG-MS/MS dos pesticidas (trifluralina, atrazina, alaclor e clorpirifós) em amostras de solo provenientes da região de Arapongas, PR. In: SEMINÁRIO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA E TECNOLÓGICA DA UTFPR, 22., 2017, Londrina. **Anais eletrônicos...** Londrina: UTFPR, 2017. Disponível em: <<https://eventos.utfpr.edu.br/sicite/sicite2017/index>>. Acesso em: 26 ago. 2017.

**Correspondência:**

Fernanda Gonçalves Morro

Rua Deputado Heitor Alencar Furtado, número 5000, Bairro Campo Comprido, Curitiba, Paraná, Brasil.

**Direito autoral:**

Este resumo expandido está licenciado sob os termos da Licença Creative Commons-Atribuição-Não Comercial 4.0 Internacional.

