

**Desenvolvimento e validação de método analítico para determinação de clorpirifós em grãos de café e solo**

**Development and validation of an analytical method for determination of chlorpyrifos in coffee and soil grains**

**Desarrollo y validación de método analítico para la determinación de clorpirifos en granos de café y suelo**

**Mariane Santos Anholeti**

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5460-8391>

Universidade Federal de Viçosa, Brasil

E-mail: [anholeti.mariane@gmail.com](mailto:anholeti.mariane@gmail.com)

**Vanessa Moreira Osório**

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5156-4568>

Universidade Federal do Espírito Santo, Brasil

E-mail: [moreirava@yahoo.com.br](mailto:moreirava@yahoo.com.br)

**Karla Moreira Vieira**

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6755-7135>

Universidade Federal de Ouro Preto, Brasil

E-mail: [vieirakarla@ufop.edu.br](mailto:vieirakarla@ufop.edu.br)

Recebido: 13/11/2018 | Revisado: 18/12/2018 | Aceito: 06/03/2019 | Publicado: 08/03/2019

## **Resumo**

O uso de agrotóxicos na agricultura visando o aumento da produtividade é ainda muito intenso no Brasil devido à eficiência dessas substâncias no controle e combate de pragas que assolam as plantações. Atualmente, há uma grande preocupação com a presença desses resíduos em alimentos e nos solos, devido ao seu uso indiscriminado. O café é um produto amplamente consumido no Brasil e seu cultivo é caracterizado por utilizar grande quantidade de agrotóxicos. Diante de tais aspectos, a proposta deste trabalho foi de avaliar amostras de grãos de café e solo da cultura cafeeira da região de Venda Nova do Imigrante/ES à fim de quantificar a presença do agrotóxico clorpirifós utilizando os métodos de extração por QuEChERS e ESL-PBT e análise por Cromatografia Gasosa acoplada a Espectrometria de Massas (CG/EM). Foram testados os métodos QuEChERS e ESL-PBT para a extração do agrotóxico clorpirifós em amostras de grãos de café e solo a uma profundidade de 5 e 15 cm. O método de análise por CG/EM foi desenvolvido e validado e utilizado para quantificar

possíveis resíduos nas amostras analisadas. As análises realizadas foram feitas por meio da fortificação com 2,0 mL de uma solução trabalho na concentração de 40 ,000 mg.L<sup>-1</sup> preparada a partir do padrão do pesticida. Entretanto, na análise das amostras em questão o método não conseguiu identificar a presença do mesmo.

**Palavras-chave:** Grãos de café; solo; clorpirifós; Cromatografia Gasosa, ESL-PBT, QuEChERS.

### **Abstract**

The use of agrochemicals in agriculture aiming at increasing productivity is still very intense in Brazil due to the efficiency of these substances in the control and combat of pests that plague the plantations. Currently, there is great concern about the presence of these residues in food and soils due to their indiscriminate use. Coffee is a widely consumed product in Brazil and its cultivation is characterized by the use of large quantities of agrochemicals. The objective of this work was to evaluate coffee and soil samples from the coffee crop of the Venda Nova do Imigrante/ES region in order to quantify the presence of the chlorpyrifos pesticide using the methods of extraction by QuEChERS and ESL-PBT and analysis by Gas Chromatography coupled with Mass Spectrometry (GC/MS). The methods QuEChERS and ESL-PBT were tested for the extraction of chlorpyrifos agrototoxic in samples of coffee beans and soil at a depth of 5 and 15 cm. The GC/MS analysis method was developed and validated and used to quantify possible residues in the samples analyzed. The analyzes were performed by fortification with 2,0 mL of a 40,000 mg.L<sup>-1</sup> working solution prepared from the pesticide standard. However, for the analysis in the samples in question the method could not identify the presence of the same.

**Keywords:** Coffee grains, soil, chlorpyrifos, Gas Chromatography, ESL-PBT, QuEChERS.

### **Resumen**

El uso de agrotóxicos en la agricultura visando el aumento de la productividad es todavía muy intenso en Brasil debido a la eficiencia de esas sustancias en el control y combate de plagas que asolan las plantaciones. Actualmente, hay una gran preocupación con la presencia de esos residuos en alimentos y en los suelos, debido a su uso indiscriminado. El café es un producto ampliamente consumido en Brasil y su cultivo se caracteriza por utilizar gran cantidad de agrotóxicos. En este sentido, la propuesta de este trabajo fue evaluar muestras de granos de café y suelo de la cultura cafetera de la región de Venda Nova do Imigrante / ES a fin de cuantificar la presencia del agrotóxico clorpirifós utilizando los métodos de extracción por

QuEChERS y ESL- PBT y análisis por Cromatografía Gaseosa acoplada a Espectrometría de Masas (CG/EM). Se probaron los métodos QUEChERS y ESL-PBT para la extracción del agrotóxico clorpirifós en muestras de granos de café y suelo a una profundidad de 5 y 15 cm. El método de análisis por CG/EM fue desarrollado y validado y utilizado para cuantificar posibles residuos en las muestras analizadas. Los análisis realizados se realizaron mediante la fortificación con 2,0 mL de una solución de trabajo en la concentración de 40, 000 mg.L-1 preparada a partir del patrón del pesticida. Sin embargo, en el análisis de las muestras en cuestión el método no pudo identificar la presencia del mismo.

**Palabras clave:** Granos de café; del suelo; clorpirifos; Cromatografía Gaseosa, ESL-PBT, QuEChERS.

## 1. Introdução

É inquestionável que a agricultura nos últimos anos tem se tornado cada vez mais moderna e diversificada (Balsan, 2006). Isso porque, com o aumento populacional a necessidade de se produzir alimentos de forma mais acelerada fomenta a elaboração de técnicas que visem o aumento da produtividade (Melo, Brito, Petrere, Angelotti, & Miguel, 2010). Nesse cenário, os agrotóxicos – substâncias utilizadas no controle de pragas e doenças que assolam os mais diversos cultivos assumem um importante papel e têm seu uso ampliado no mundo atual.

Apesar do claro benefício econômico, o uso desordenado e excessivo dos agrotóxicos pode acarretar sérios impactos ao meio ambiente e também à saúde humana. Problemas como a infertilidade dos solos para o cultivo devido a sua acidificação; a contaminação de lençóis freáticos por conta do fenômeno conhecido como lixiviação; doenças provenientes da intoxicação ou exposição demasiada a esses compostos tem se tornado cada vez mais frequentes devido ao o uso exorbitante, inadequado e ao acúmulo de resíduos dessas substâncias (Lima, 2016; Ribas & Matsumura, 2009).

O clorpirifós é um pesticida pertencente à classe dos organofosforados e possui alta eficiência no combate de insetos e pragas inibindo a transmissão dos impulsos nervosos. Apesar do uso desses pesticidas ter diminuído nos últimos anos devido à sua substituição por pesticidas da classe dos piretróides por apresentarem maior poder inseticida e menor toxicidade em relação aos outros, os organofosforados ainda têm sido bastante utilizados (Baird, 2002). Embora eficientes para a produção agrícola, o acúmulo de resíduos desses produtos no ambiente, tem gerado diversas consequências negativas.

Na região Sudeste a lavoura cafeeira tem recebido um grande destaque devido à elevada quantidade de agrotóxicos utilizada na produção de café, que compreende um produto amplamente consumido no Brasil (Teixeira & Santos, 2007). Dessa forma, torna-se de suma importância a análise e também o monitoramento da utilização de agrotóxicos nessas culturas. Alguns métodos de extração têm sido bastante utilizados para a determinação de resíduos de pesticidas em produtos agrícolas (Menezes, 2010).

Uma técnica analítica que vem sendo empregada para a extração de agrotóxicos em matrizes sólidas é a Extração Sólido-Líquido com Partição a Baixas Temperaturas (ESL-PBT). Nesta técnica, acrescenta-se a amostra sólida um solvente orgânico extrator, submete-se à agitação e posteriormente a amostra é levada ao *freezer*. A baixas temperaturas, o analito de interesse migra para fase orgânica, enquanto a fase aquosa e a amostra congelam. Dessa forma, é possível isolar a fase de interesse de forma a realizar posteriores análises que possam identificar e quantificar o analito (Goulart, 2017).

Outro método de extração de pesticidas que vem sendo muito utilizado para a determinação de resíduos em alimentos é o QuEChERS (*Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged, Safe*). Este método caracteriza-se por utilizar equipamentos simples e de baixo custo, pela sua rapidez, robustez e eficiência na extração (Prestes, Adaime & Zanella, 2011). As etapas desenvolvidas para este processo consistem na utilização de acetonitrila como solvente extrator, seguida de uma etapa de partição por meio da adição de sais de sulfato de magnésio ( $MgSO_4$ ) e cloreto de sódio ( $NaCl$ ) e também por uma etapa de limpeza (*clean up*), que promove uma maior confiabilidade do método (Anastassiades, Lehotay, Štajnbaher, & Schenck, 2003).

Tendo em vista tais aspectos, torna-se extremamente importante o estudo e desenvolvimento de metodologias analíticas que possam apoiar programas de monitoramento de resíduos de agrotóxicos em alimentos e no solo. Assim, o presente trabalho buscou avaliar os níveis de resíduos do agrotóxico clorpirifós em grãos de café e no solo de culturas cafeeiras localizadas na região de Venda Nova do Imigrante/ES utilizando os métodos de extração ESL-PBT e QuEChERS e análise por Cromatografia Gasosa acoplada à Espectrometria de Massas (CG/EM).

## 2. Metodologia

Com base nas informações apresentadas na introdução deste artigo, cujo o desenvolvimento de métodos analíticos para a identificação e quantificação de resíduos de

agrotóxicos em matrizes alimentícias tem se tornado cada vez mais necessário. A pesquisa realizada neste trabalho, de cunho experimental e quantitativo, visou aprimorar as técnicas já existentes por meio de dados experimentais e de tratamento estatísticos dos dados.

Os métodos de extração escolhidos para a pesquisa possuem um uso bastante amplo. Recentemente, pesquisas foram publicadas aplicando-se as técnicas de ESL-PBT e QuEChERS para extração de resíduos de agrotóxicos em alimentos. Vários trabalhos são encontrados na literatura a fim de demonstrar a eficiência da ESL-PBT para a determinação e quantificação de resíduos de agrotóxicos em matrizes alimentícias. A ESL-PBT foi otimizada e validada para a determinação de multirésíduos em casca e em polpa de banana (Hernández, 2015), para a determinação dos agrotóxicos procimidona, haloxyfop-metil e linuron em cenoura (Lara, 2014), e ainda utilizado para determinação de resíduos do pesticida difenoconazol em morangos (Helena, 2014).

Já o método de preparo de amostra por QuEChERS, devido à facilidade de manipulação e flexibilidade, vem sendo utilizado e em alguns casos modificado para a extração de agrotóxicos em alimentos. Os métodos originais e modificados tem se mostrado eficazes e sensíveis à extração de diversas classes de pesticidas em amostras de alface (Konatu, Breikreitz, & Jardim, 2016), na determinação de organoclorados em morangos (Vilca, Cuba, Nazato, & Tornisielo, 2017) e também na análise de multipesticidas, incluindo o clorpirifós, em amostras de maçã e tomate (Mansur, 2013).

## **2.1. Preparo de amostra**

Adquiriu-se o padrão do pesticida clorpirifós pela Sigma-Aldrich com grau de pureza igual a 99,3% para realização das análises. Utilizando este padrão, preparou-se uma solução estoque de concentração igual a 40,000 mg.L<sup>-1</sup> diluindo-se uma massa adequada de padrão em acetonitrila (Vetec, UV/HPLC-Espectroscópico). Foram preparadas, por diluição, soluções trabalho nas concentrações de 2,000 mg.L<sup>-1</sup>, 4,000 mg.L<sup>-1</sup>, 6,000 mg.L<sup>-1</sup>, 8,000 mg.L<sup>-1</sup>, 10,000 mg.L<sup>-1</sup> e 12,000 mg.L<sup>-1</sup>, as soluções preparadas foram armazenadas em frasco âmbar e resfriadas a uma temperatura de aproximadamente 6°C.

As amostras de solo e grãos de café foram coletadas na região de Venda Nova do Imigrante- ES diretamente com um produtor local. Os grãos de café foram coletados foram separados e macerados com um auxílio de almofariz e pistilo. Já o solo utilizado foi peneirado e analisado nas profundidades de 5 e 15 cm.

## **2.2. Método de extração de clorpirifós por QuEChERS e ESL-PBT**

As amostras coletadas e preparadas foram pesadas em porções de 4g para cada uma delas (grão de café, solo a 5 cm e solo a 15 cm) . Sendo essas, posteriormente separadas para aplicação dos métodos ESL-PBT e QuEChERS. As análises foram feitas a partir de amostras normais (*in natura*) e fortificadas com 2 mL de uma solução trabalho a 40 mg.L<sup>-1</sup>, sendo preparadas um total de 12 amostras em que seis foi aplicado a ESL-PBT e em outras seis o QuEChERS.

### 2.3. Análise Cromatográfica

Diversas metodologias são utilizadas para análises de resíduos de agrotóxicos e baseiam-se em técnicas cromatográficas. Isso porque, a cromatografia pode ser combinada a diferentes sistemas de detecção, tratando-se de uma das técnicas analíticas mais utilizadas e de melhor desempenho já que permite a quantificação dos resíduos em baixos níveis de concentração.

O método para análise dos agrotóxicos em amostras de grãos de café e solo da cultura cafeeira foi desenvolvido e validado estudando-se a principal coluna a ser utilizada, temperatura do forno e temperatura do injetor. Na etapa de validação do método para análise de agrotóxicos por CG/EM foram avaliados os parâmetros de desempenho analítico: seletividade, linearidade de resposta do método, limites de detecção e de quantificação do método e precisão (repetitividade e precisão intermediária).

A metodologia desenvolvida e validada utilizando a CG/EM foi aplicada nas amostras de grão de café e solo para quantificação de possíveis resíduos. As análises cromatográficas foram realizadas utilizando um Cromatógrafo a Gás - CG (Shimadzu QP Plus 2010) - equipado com detector de espectrometria de massas (Shimadzu QP Plus 2010) do laboratório central analítica da Universidade Federal do Espírito Santo (UFES) no Centro de Ciências Exatas, Naturais e da Saúde (CCENS).

As condições da análise realizada no cromatógrafo a gás foram otimizadas utilizando-se uma coluna apolar DB-5/MS com fase estacionária composta por 5% fenil e 95% dimetilpolisiloxano. No método desenvolvido e validado a rampa de aquecimento da coluna cromatográfica teve início a uma temperatura de 50°C subindo 50°C/min até 150°C onde permaneceu por 1 min, depois subiu novamente a 50°C/min até 280°C onde ficou por 1,5 min. A amostra foi injetada no modo split com divisão de fluxo 1:10. O tempo total da corrida foi de 11 minutos e as temperaturas do detector, da interface e do injetor foram, respectivamente, de 300°C, 270°C e 280°C.

## 2.4. Validação do Método

A validação tem um papel muito importante dentro do ramo da Química Analítica que é o de garantir a confiabilidade e qualidade do método de análise desenvolvido, bem como de seus resultados e instrumentação envolvida no procedimento (Hernández, 2015).

### 2.4.1. Seletividade e Linearidade

O estudo da faixa linear do método indica sua capacidade em gerar respostas diretamente proporcionais à concentração do analito na amostra. Para isso, verifica-se também se o método consegue ser seletivo na determinação do analito de interesse dentro da faixa de aplicação utilizada, garantindo que o pico de resposta obtido seja exclusivamente do analito de interesse (Lara, 2014).

A linearidade pode ser verificada por meio da construção da curva de calibração. Os pontos dessa curva são definidos por meio da utilização de, no mínimo, seis níveis de concentração, que são analisados obtendo-se respostas (área do pico) em cada nível de concentração e também para o branco. Em alguns softwares como Excel, Origin ou similares, é possível analisar os dados e plotar os pontos na curva, obtendo-se a relação linear expressa pela equação da reta  $y = ax + b$ . Através desta equação a linearidade do método é verificada por meio do valor de  $R^2$ , em que, os melhores valores são os de  $R^2 > 0,99$ .

### 2.4.2. Precisão e Reprodutibilidade

A precisão é analisada verificando a dispersão dos resultados obtidos para medidas independentes em torno de um valor central. Este parâmetro pode ser avaliado em torno de condições de reprodutibilidade, em que os resultados são analisados e comparados para dias, equipamentos, laboratórios ou operadores diferentes (Lara, 2014).

A precisão pode ser expressa em termos do coeficiente de variação (CV) ou desvio padrão relativo (DPR), que, segundo o EURACHEM, 2014, deve apresentar para matrizes complexas, um valor de até 20%.

$$CV = \frac{\text{Desviopadrão das amostras}}{\text{Média da concentração das amostras}} \times 100$$

Para obter essa porcentagem, as análises são realizadas em um mesmo laboratório no mesmo dia (*intra day*) e em dias diferentes (*inter day*) para comparação e análise da proximidade dos resultados obtidos. Para o *intra day* são analisadas um mínimo de 10 amostras independentes da concentração do analito, enquanto para o *inter day* são analisadas um mínimo de 5 amostras em dias diferentes, nas mesmas condições que as anteriores.

### 2.7.3. Limite de Quantificação (LQ) e Limite de Detecção (LD)

Os limites de quantificação (LQ) e detecção (LD) representam a menor concentração de analito que pode ser detectada e determinada em um nível específico de confiança, ou seja, pode-se encontrar um menor valor detectável e junto a ele analisar um nível mínimo de quantificação em que o método é aceitável e aplicável (Heleno, 2014).

Para o cálculo destes parâmetros realiza-se a análise de 10 amostras no menor nível de concentração. Por meio das respostas (áreas) obtidas, calcula-se o desvio padrão ( $s'_0$ ) utilizado para o cálculo de LQ e LD (Heleno, 2014).

$$s'_0 = \frac{s_0}{\sqrt{n}}$$

Em que :

$s_0$  = Representa o desvio padrão calculado para os resultados obtidos na menor concentração de analito.

$n$  = Número de ensaios de amostras analisadas no menor nível de concentração.

Sendo assim, calculam-se os parâmetros segundo as equações:

$$LD = s'_0 \times 3$$

$$LQ = s'_0 \times 10$$

Em que  $k_Q$ , corresponde a um fator multiplicativo relacionado ao DPR, que, de acordo com a IUPAC (União Internacional de Química Pura e Aplicada), assume um valor igual a 10 quando o desvio é aproximadamente constante a baixas concentrações, por essa razão considera-se uma precisão de 10 % no sinal obtido.

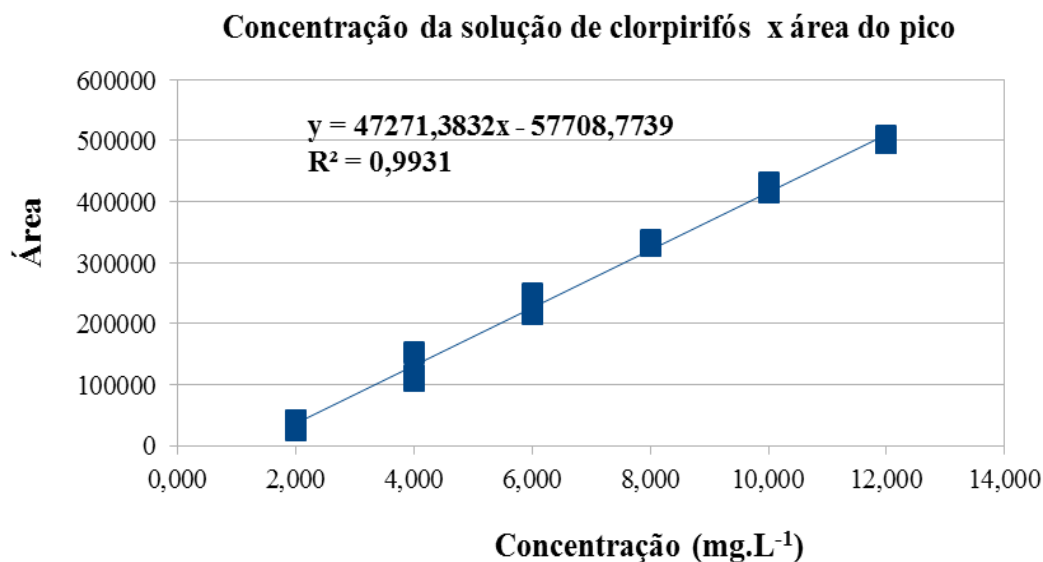


### 3. Resultados e discussão

#### 3.1. Validação do método

A validação do método ocorreu utilizando-se como base as especificações e recomendações contidas no guia EURACHEM, 2014. Nesta etapa, para garantir a confiabilidade e do método, foi realizada a validação na qual construiu-se uma curva analítica para verificar a capacidade do método desenvolvido em gerar respostas lineares. Foram preparadas soluções trabalho do pesticida clorpirifós em concentrações adequadas, conforme descrito no item 2.1, foram analisadas pelo método desenvolvido por GC/MS. A curva construída, foi obtida para seis níveis de concentração (2,000; 4,000; 6,000; 8,000; 10,000 e 12,000 mg.L<sup>-1</sup>) com triplicata em cada nível e apresentou coeficiente de correlação igual a  $R^2 = 0,9931$  e uma equação linear igual a equação linear igual a  $y = 47271,3832x - 57708,7739$ , conforme apresentada na Figura 1:

Figura 1: Curva analítica construída para verificação da linearidade do método desenvolvido.



Fonte: Elaborado pelo autor

A curva analítica, apresentada na Figura 1, mostra um coeficiente de correlação superior a 0,9931 indicando uma boa linearidade dos pontos plotados no gráfico. Sendo assim, o método desenvolvido e validado nesta faixa de concentração apresentou-se linear.

Alguns parâmetros de mérito foram calculados e analisados para a validação da metodologia analítica desenvolvida.

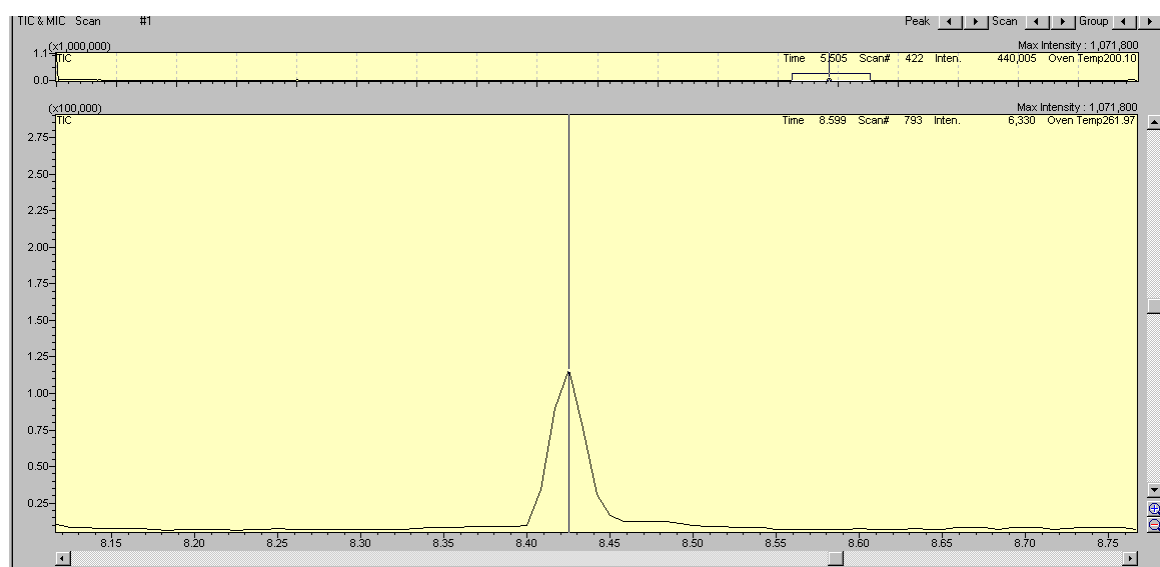
Os parâmetros, limite de quantificação (LQ) e detecção (LD), foram calculados utilizando a solução de concentração de 2,000 mg.L<sup>-1</sup>. O LQ determinado foi de 0,174 mg.L<sup>-1</sup>, enquanto o LD foi igual a 0,052 mg.L<sup>-1</sup>. Para avaliar a reprodutibilidade do método, realizou-se medidas sob as mesmas condições de análise, para uma concentração de 4 mg.L<sup>-1</sup> em dias diferentes. Para análise da precisão *intra day*, em que as análises foram realizadas em um mesmo dia, o coeficiente de variação (CV) encontrado foi de 10,52 %, já para a análise *inter day*, em que as análises foram realizadas em dias diferentes, o CV encontrado foi de 13,69%.

### 3.2. Análise cromatográfica

#### 3.2.1. Cromatograma e Espectro de Massas do Clorpirifós

Na identificação do analito clorpirifós obteve-se o cromatograma apresentado na Figura 2, utilizando a análise de uma solução de concentração igual a 4,000 mg.L<sup>-1</sup>. O respectivo espectro de massas do clorpirifós é apresentado na Figura 3. O tempo de retenção (tR) para o clorpirifós foi de 8,42 minutos no método desenvolvido.

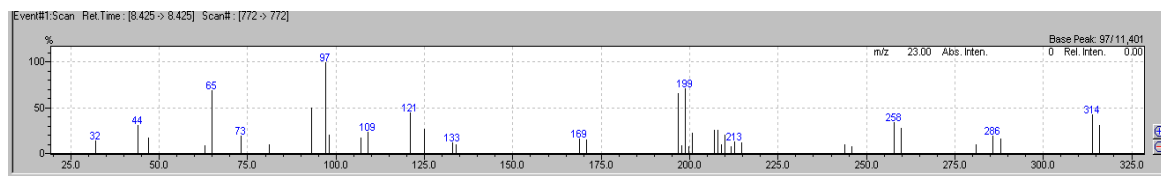
Figura 2: Cromatograma obtido para o clorpirifós.



Fonte: Elaborado pelo autor

A Figura 2 apresenta um cromatograma com o pico bem evidente e delimitado do analito de interesse deste trabalho.

Figura 3: Espectro de massas característico do clorpirifós.



Fonte: Elaborado pelo autor

O espectro de massas (Figura 3) obtido característico para o clorpirifós foi comparado com a biblioteca do equipamento NIST (National Institute of Standards and Technology) para confirmação da presença do analito, garantindo, portanto, uma elevada confiabilidade dos resultados posteriores nesta análise.

### 3.2.3. Aplicação do método de análise utilizando a ESL-PBT e QuEChERS nas matrizes analisadas.

A partir das análises realizadas nas três matrizes propostas para este trabalho, verificou-se por meio dos métodos de extração utilizados e pela metodologia de análise por CG/EM desenvolvida e validada que não foi possível identificar a presença do analito de interesse clorpirifós nessas matrizes.

Os resultados podem ser observado pelos cromatogramas abaixo, que representam as análises realizadas em cada uma das matrizes.

Figura 4. Cromatograma obtido para análises de grãos de café normal e fortificados utilizando as técnicas de extração por QuEChERS e ESL-PBT.

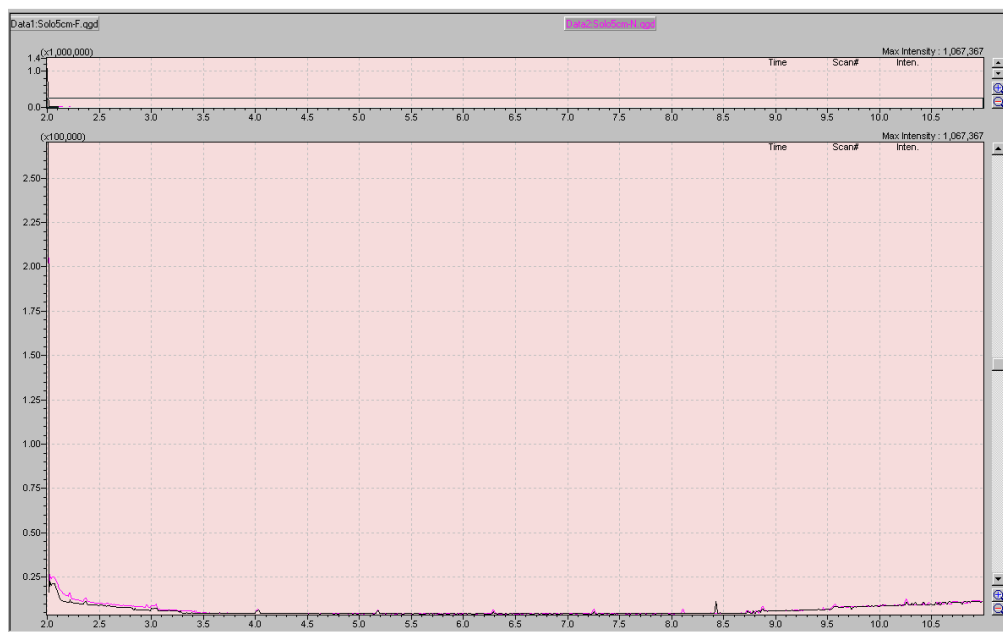


Fonte: Elaborado pelo autor

De acordo com a Figura 4 as análises dos grãos de café tanto para amostras fortificadas, quanto para não fortificadas (*in natura*) obteve-se um mesmo resultado. O pico mais evidente obtido e observado no cromatograma em um tempo de retenção de 7,7 min corresponde ao componente principal da matriz analisada, a cafeína. Os picos menores seguintes nos tempos 8,20 e 9,05 min foram também selecionados e monitorados neste método e indicaram a presença de outros constituintes da matriz, mas não correspondiam ao analito clorpirifós.

Na análise das amostras de solo de cultivares cafeeiras coletadas a uma profundidade de 5 cm obteve-se o cromatograma apresentado na Figura 5, em que percebe-se que não foi possível observar o pico de resposta do analito de interesse deste trabalho. Apesar de apresentar pequenos picos em diferentes tempos de retenção que não o de interesse. O monitoramento desses pequenos picos confirma a ausência do clorpirifós no resultado.

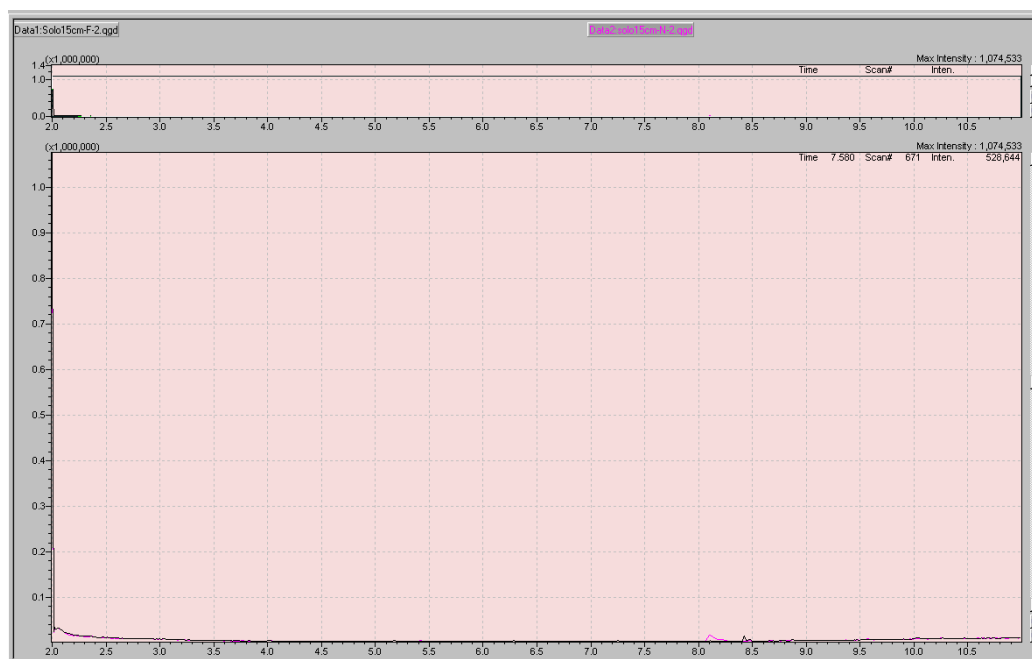
Figura 5. Cromatograma obtido para análises de solo a 5 cm de profundidade normal e fortificados utilizando as técnicas de extração por QuEChERS e ESL-PBT.



Fonte: Elaborado pelo autor

O mesmo ocorreu para as amostras de solo analisadas a uma profundidade de 15 cm, obtendo-se o cromatograma apresentado na Figura 6.

Figura 6. Cromatograma obtido para análises de solo a 15cm de profundidade normal e fortificados utilizando as técnicas de extração por QuEChERS e ESL-PBT.



Fonte: Elaborado pelo autor

Neste cromatograma (Figura 6) percebe-se que também não foi visualizado o pico de resposta do analito de interesse clorpirifós. Os cromatogramas obtidos para as amostras normais e fortificadas foram iguais, bem como os resultados para cada método de extração avaliado, ESL-PBT e QuEChERS.

#### 4. Considerações finais

O estudo realizado neste trabalho apresenta grande importância e contribuição para os programas de monitoramentos de resíduos de agrotóxicos em alimentos. Isso porque, a presença destes tem se tornado uma preocupação crescente devido aos impactos e riscos que podem acarretar à saúde humana e ecossistemas. Assim, o desenvolvimento e validação de métodos analíticos como este, que possam colaborar e incentivar a expansão desse tipo de pesquisa, torna-se um relevante progresso no ramo da ciência e da saúde.

O método de análise desenvolvido e validado por Cromatografia Gasosa acoplada à Espectrometria de Massas (GC/EM) apresentou-se efetivo e com boa linearidade. Os métodos de extração otimizados (ESL-PBT e QuEChERS) e testados para a identificação do analito clorpirifós, no entanto, não se mostraram eficientes, uma vez que não foi possível visualizar através do método pretendido o pico de resposta do analito de interesse nas matrizes: grãos de café e solo.

As possibilidades levantadas são de que a fortificação utilizada para as amostras pode não ter sido suficiente para a análise, podendo estar abaixo dos limites de quantificação e detecção calculados para o método validado. Além de as metodologias de extração podem não ter sido eficientes para extrair o analito das matrizes.

Diante disso, faz-se necessário continuidade da pesquisa, afim de otimizar as condições de extração do analito.

#### 5. Referências

Anastassiades, M., Lehotay, S.J., Štajnbaher, D., & Schenck, F.J. (2003). Fast and easy multiresidue method employing acetonitrile extraction/partitioning and “dispersive solid-phase extraction” for the determination of pesticide residues in produce. *Journal of AOAC International*, 86 (2), 412-431.

Baird, C. (2002). *Química Ambiental*. Porto Alegre, Brasil: Bookman.

Balsan, R. (2006). Impactos decorrentes da modernização da agricultura brasileira. *Campo-território: revista de geografia agrária*, 1 (2), 123-151.

Goulart, A. C. (2017). *Otimização e aplicação da extração sólido líquido com partição a baixa temperatura para determinação de carbofurano em solo*. Dissertação de mestrado, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, MG, Brasil.

Helena, F.F., Queiroz, M.L.R. de, Neves, A.A., & Oliveira, A.F. de (2014). Otimização, validação e aplicação de método para determinação da concentração residual de difenoconazol em morangos após múltiplas aplicações. *Química Nova*, 37 (1), 153-157.

Hernández, A.A.E. (2015). *Comparação de métodos multirresíduos para determinação de produtos fitossanitários em polpa e casca de banana*. Tese de Doutorado, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG, Brasil.

Konatu, F.R.B., Breitzkreitz, M.C., & Jardim, I.C.S.F. (2017). Revisiting quick, easy, cheap, effective, rugged, and safe parameters for sample preparation in pesticide residue analysis of lettuce by liquid chromatography–tandem mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 1482, 11-22. doi: <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2016.12.061>

Lara, M.C.R. (2014). *Determinação dos agrotóxicos procimidona, haloxyfop-metil e linuron em cenoura por ESL-PBT e CG-MS*. Tese de Doutorado, Universidade Federal de Viçosa Rio Parnaíba, Rio Parnaíba, MG, Brasil.

Lima, K. dos S.C., Lima, A.L. dos S., Oliveira, S.E.M. de, Resende, A.L.T., & Jacob Neto, J. (2016). Agrotóxicos: presença diária nos alimentos consumidos. *Semioses*, 10 (1), 9-22.

Mansur, B.L. (2013). *Estudo comparativo de métodos de extração multirresíduo de agrotóxicos em maçã e tomate*. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG, Brasil.

Melo, R.F., Brito, L.T. de L., Petrere, V.G., Angelotti, F., & Miguel, A.A. (2010). *Pesticidas e seus impactos no ambiente* (Cap. 4, pp. 101-136). Embrapa Semiárido - Capítulo em livro técnico-científico: Alice.

Menezes Filho, A. (2010). *Desenvolvimento, validação e aplicação de metodologias para determinação de resíduos de agrotóxicos em manga por SPME-GC-MS e SPME-HPLC-UV-Vis*. Tese de Doutorado, Universidade Federal da Bahia, Salvador, BA, Brasil.

Prestes, O. D., Adaime, M. B., & Zanella, R. (2010). QuEChERS: possibilidades e tendências no preparo de amostra para determinação multirresíduo de pesticidas em alimentos. *Scientia Chromatographica*, 3 (1), 51-64.

Ribas, P. P., & Matsumura, A.T.S. (2009). A Química dos Agrotóxicos: Impacto Sobre a Saúde e Meio Ambiente. *Revista Liberato*, 10 (14), 149-158.

Teixeira, M. G., & Santos, F. F. (2007, setembro). *Análise do uso de agrotóxicos na cultura de café no município de Guaranésia, MG, e possíveis danos ecológicos*. VIII Congresso de Ecologia do Brasil, Caxambu, MG, Brasil, 23.

Vilca, F. Z., Cuba, W. A. Z., Nazato, C., & Tornisielo, V. L. (2017). Análise de resíduos de agrotóxicos organoclorados em morango usando o método QuEChERS com CG- $\mu$ ECD. *Revista de Investigaciones Altoandinas-Journal of High Andean Research*, 19(1), 5-10.

#### **Porcentagem de contribuição de cada autor no manuscrito**

Mariane Santos Anholeti – 50%

Vanessa Moreira Osório – 25%

Karla Moreira Vieira - 25%