

## Validação de método empregando QuEChERS modificado e LC-ESI-MS/MS para determinação de agrotóxicos em caldo de cana-de-açúcar

Maicon R. F. Sampaio (PG), Débora Tomasini (PG), Liziane V. Cardoso (PG), Maria Angelis K. Silveira\* (PG), Sergiane S. Caldas (PQ), Ednei G. Primel (PQ)

[angeliskisner@hotmail.com](mailto:angeliskisner@hotmail.com)

Universidade Federal do Rio Grande - FURG, Programa de Pós-Graduação em Química Tecnológica e Ambiental – PPGQTA, Laboratório de Análise de Compostos Orgânicos e Metais - LACOM  
Campus Carreiros, Av. Itália km 08 s/n, CEP 96201900

Palavras Chave: agrotóxicos, caldo de cana, QuEChERS, LC-ESI-MS/MS.

### Introdução

A cana-de-açúcar (*Saccharum officinarum* L) tem grande importância social e econômica. No entanto, a cultura da cana-de-açúcar pode ser atacada por pragas e para evitar perdas na produtividade agrícola são usados agrotóxicos. O uso indiscriminado, bem como o descumprimento das boas práticas agrícolas podem afetar a segurança alimentar. Neste caso, pode ser observada a ocorrência de resíduos de agrotóxicos nos derivados alimentícios da cana-de-açúcar, como o caldo de cana, bebida energética, obtida diretamente da moagem da cana. O objetivo deste trabalho foi validar um método empregando QuEChERS modificado e LC-ESI-MS/MS para determinação dos agrotóxicos atrazina, simazina, fipronil, carbofurano, clomazona, tiametoxam, imidacloprido, imazapique, diurom e 2,4-D em caldo de cana.

### Resultados e Discussão

Para a determinação dos agrotóxicos selecionados por LC-ESI-MS/MS, a fase móvel empregada foi composta por metanol:água ultrapura acidificada com 0,1% de ácido fórmico (65:35, v/v), com vazão de 0,2 mL min<sup>-1</sup> e coluna analítica Waters XTerra® MS C18 (3,0 x 50 mm, 3,5 µm).

A Tabela 1 apresenta as condições de energia do cone, voltagem de colisão, tempo de retenção e as transições monitoradas. O método de extração consistiu na medida de 10,0 mL de caldo de cana acidificado a pH 2,0 com ácido fosfórico 1:1 (v/v) onde foram adicionados 5,0 mL de acetonitrila e depois 4,0 g de sulfato de magnésio anidro, seguido de agitação em vortex e centrifugação a 5000 rpm por 2 min para separação de fases. Uma alíquota do sobrenadante foi injetada no sistema cromatográfico. Os limites de quantificação do método (LQ's) variaram de 0,0005 a 0,05 mg L<sup>-1</sup>. Recuperções para os compostos, em três níveis de fortificação (0,0025; 0,005 e 0,05 mg L<sup>-1</sup>) foram de 72,7% a 119,5%, com desvio padrão relativo (RSD) menor que 20%. Por ser uma matriz complexa, observou-se efeito matriz, sendo que este foi

compensado através de calibração externa por superposição na matriz. A linearidade do método foi avaliada na faixa de 0,0005 a 1,0 mg L<sup>-1</sup> e os coeficientes de correlação (r) para os compostos foram maiores que 0,99.

**Tabela 1.** Agrotóxicos determinados por LC-ESI-MS/MS no modo positivo, transição monitorada (m/z), energia de colisão (EC), voltagem do cone (VC) e tempo de retenção (t<sub>R</sub>).

Agrotóxico	Transições (m/z)	EC (eV)	VC (V)	t <sub>R</sub> (min)
Atrazina	216>146 216>174	22 20	35 33	2,94
Carbofurano	222>123 222>165	20 25	20 25	2,15
Clomazona	240>125 240>100	20 15	25 30	3,46
Diurom	233>72 233>160	20 25	28 28	3,20
Fipronil*	435>250 435>330	26 15	25 30	7,66
Imazapique	276>185 276>231	30 20	40 40	1,81
Imidacloprido	256>175 256>209	14 14	30 30	1,54
Simazina	202>132 202>124	18 18	35 35	2,33
Tiametoxam	292>181 292>122	30 31	23 23	1,46
2,4-D*	219>161 219>89	20 30	15 15	3,83

\* Analisados no modo de ionização negativo

### Conclusões

O método proposto foi adequado para determinação dos agrotóxicos em caldo de cana, sendo de fácil execução, além de não expor o analista diretamente a solventes. Além disso, o método pode ser empregado para monitoramento de agrotóxicos em amostras de caldo de cana atingindo concentrações na faixa de µg L<sup>-1</sup>.

### Agradecimentos

À FURG, PPGQTA, FINEP, CAPES e CNPq.

<sup>1</sup> Furlani, R. P.Z.; Marcilio, K.M.; Leme, F. M. e Tfouni, S. A. *Food Chem.* **2011**, 3, 1283.