

Desenvolvimento e validação de método para determinação do agrotóxico fipronil e três produtos de degradação por GC-MS.

Ana Lúcia de Toffoli (PG)^{1*}, Márcia Cristina bisinoti, Altair Benedito Moreira (PQ)²

^{1 e 2} Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas, Departamento de Química e Ciências Ambientais, Universidade Estadual Paulista “Julio de Mesquita Filho” – Unesp/São José do Rio Preto.

*e-mail: ana_scalon@hotmail.com

Palavras-Chave: fipronil, produtos de degradação, GC-MS.

Introdução

Com o aumento populacional a demanda por alimentos tem aumentado, tornando necessário o desenvolvimento e aplicação de novos princípios ativos para o controle de pragas. Grandes ganhos de produtividade na agricultura têm sido alcançados através do uso de agrotóxicos, principalmente após a segunda guerra mundial. Os agrotóxicos são aplicados geralmente em grandes quantidades e, após os eventos de chuva devido ao escoamento superficial agrícola tem como principal destino as matrizes ambientais, água, solo, sedimento e ar.¹ O Brasil vem se destacando como um dos maiores consumidores mundiais de pesticidas, sendo as culturas de soja, cana-de-açúcar, milho e arroz as principais responsáveis por esse elevado consumo. Dentre os pesticidas usados, o inseticida fipronil vem sendo amplamente utilizado, principalmente na cultura de cana-de-açúcar, a qual é considerada a segunda maior responsável pelo consumo de agrotóxico no país.² Alguns dos produtos de degradação gerados pela degradação do fipronil são considerados mais tóxicos do que o composto parental, sendo eles o fipronil sulfide, fipronil sulfona e o fipronil desulfenil.^{3,4}

O presente estudo tem como objetivo desenvolver e validar um método para identificar e quantificar o agrotóxico Fipronil e seus principais produtos de degradação o fipronil sulfona, fipronil sulfide e fipronil dessulfenil em amostras de água, solo e sedimento. Este método é baseado na extração por fase sólida (SPE) para amostras de água, extração por ultrassom em amostras de solo e sedimento e quantificação por cromatografia gasosa acoplada a espectrômetro de massas (GC-MS).

Parte Experimental

As amostras de água foram extraídas e pré-concentradas utilizando a técnica de SPE e para as amostras de solo e sedimento foi utilizada a técnica de ultrassom. Posteriormente as amostras foram quantificadas por Cromatografia em fase Gasosa acoplada a Espectrômetro de Massas.

Parâmetros analíticos como seletividade, especificidade, curvas analíticas, precisão, exatidão, limite de detecção e quantificação foram avaliados para o fipronil e produtos de degradação.

A especificidade foi determinada através dos tempos de retenção e pelos íons de confirmação e quantificação dos analitos. A linearidade foi demonstrada na faixa de concentração de 20 a 120 $\mu\text{g L}^{-1}$ e os coeficientes de correlação variaram de 0,979 a 0,996 dependendo dos analitos. A precisão intermediária e a repetitividade foram determinadas em três níveis de concentração (40, 80 e 120 $\mu\text{g L}^{-1}$) sendo que o desvio padrão relativo (RSD%) para a precisão intermediária variou entre 1 a 5,3%, e para a repetitividade variou entre 2 a 13,4% para os analitos. Os limites de detecção e quantificação para o fipronil, fipronil sulfide, fipronil sulfona e fipronil dessulfenil foram respectivamente 3,1; 1,5; 3,3 e 2,0 $\mu\text{g L}^{-1}$ e 10,2; 4,5; 10,8 e 6,5 $\mu\text{g L}^{-1}$. As recuperações dos pesticidas nas matrizes ambientais variaram de 88,26 a 109,63% para o menor nível de fortificação (40 $\mu\text{g L}^{-1}$ e 100 $\mu\text{g Kg}^{-1}$), de 91,17 a 110,18% para o nível intermediário (80 $\mu\text{g L}^{-1}$ e 200 $\mu\text{g Kg}^{-1}$) e de 89,09 a 111,75% para o maior nível de fortificação (120 $\mu\text{g L}^{-1}$ e 300 $\mu\text{g Kg}^{-1}$). O desvio padrão relativo para a recuperação dos pesticidas foi menor que 15%.

Conclusões

O método desenvolvido e validado foi aplicado em amostras de água, solo e sedimento apresentando resultados satisfatórios para os parâmetros analíticos. Deste modo, o método pode ser utilizado para quantificar o agrotóxico fipronil e três produtos de degradação (F. sulfona, F. sulfide e F. dessulfenil), utilizando extração por SPE para amostras de água e ultrassom para amostras de solo e sedimento.

Agradecimentos

À Fapesp pelo auxílio financeiro (Processo 2011/00574-1) e à CAPES pela bolsa concedida.

¹ Filho, A.M.; Santos, F.N.D.; Pereira, P.A.P.; *Microchemical Journal*, **2010**, 96, 139-141.

² Manrique, W.G.; Figueiredo, M.A.P.; Machado-Neto, J.G.; *The Biologist*, **2013**, 11, 107-117.

³ Peret, A.M.; Oliveira, L.F.; Júnior, I.B.; Selegim, M.H.R.; Peret, A.C.; Mozeto, A.A.; *Chemosphere*, **2010**, 78, 1225-1229.

⁴ Bichon, E.; Richard, C.A.; Le Bizec, B.; *Journal Chromatography A*, **2008**, 91-99.

Resultados e Discussão