



OTIMIZAÇÃO DA EXTRAÇÃO SÓLIDO-LÍQUIDO COM PARTIÇÃO EM BAIXA TEMPERATURA PARA DETERMINAÇÃO DE CARBOFURANO EM CANA-DE-AÇÚCAR



OPTIMIZATION OF SOLID-LIQUID EXTRACTION WITH THE LOW TEMPERATURE PARTITION FOR THE DETERMINATION OF CARBOFURAN IN SUGAR CANE

SILVA, Mônica de Souza e¹; CHAVES, Thaynara Angelina Batista¹; PACHECO, Rogério Rodrigues¹; GOULART, Adilson Correia¹; SANTOS, João Paulo Victorino¹, GOULART, Simone Machado^{1*}

¹ Instituto Federal de Goiás, Campus Itumbiara, Laboratório de Análise Química Instrumental, Av. Furnas, nº 55, Village Imperial, CEP: 75524-010, Itumbiara – GO, Brasil (fone: +55 64 2103 5600; +55 64 2103 5626)

* Autor correspondente
e-mail: simone.goulart@ifg.edu.br

Received 28 April 2017; received in revised form 25 May 2017; accepted 23 June 2017

RESUMO

A ampla aplicação do agrotóxico carbofurano em culturas de cana-de-açúcar e sua elevada toxicidade tornam essencial a busca de novos métodos de preparo de amostras para análise desse agrotóxico nessa cultura. Procurou-se nesse trabalho otimizar a extração sólido-líquido com partição a baixa temperatura (ESL-PBT) para determinação de carbofurano em amostras de cana-de-açúcar. A técnica ESL-PBT é uma técnica simples que apresenta vantagens em relação às demais técnicas de extração. Para tanto, foi realizado um planejamento fatorial 2^3 para estudar o comportamento simultâneo de três fatores em dois níveis. Posterior à etapa de partição, para separação, identificação e quantificação de carbofurano foi analisado o sobrenadante utilizando-se a cromatografia líquida de alta eficiência com detector ultravioleta (CLAE-UV). O método é eficiente para a extração do carbofurano em cana-de-açúcar com porcentagens de recuperação acima de 73,0%. Após otimização, aplicou-se a técnica em amostras reais de cana-de-açúcar da região de Itumbiara-GO, Brasil. Não foram encontrados resíduos de carbofurano nas amostras analisadas ou esses ficaram abaixo do limite de detecção. A técnica ESL-PBT otimizada para a cana-de-açúcar se mostrou simples e eficiente, sendo uma metodologia econômica, consumindo uma pequena quantidade de amostra e solvente extrator.

Palavras-chave: *Análise de agrotóxicos; ESL-PBT; Cana-de-Açúcar.*

ABSTRACT

The broad application of cabofuran pesticide in sugar-cane cultures and its high toxicity makes it essential a search for new methods of preparing the samples to analysis of this pesticide in this culture. This work tried to optimize the solid-liquid extraction technique with low temperature partitioning (SLE/LTP) to determine the carbofurano in samples of sugar cane. The SLE/LTP technique, is a simple technique that shows advantages regarding other extraction techniques. Being so, a factorial experimental design 2^3 was created to study the simultaneous behavior of three factors in two levels. After this stage of split, to split, identification and qualification of carbofurano was analyzed the supernatant using the high efficiency of liquid chromatography with ultraviolet detector (HPLC/UV). The method 's efficient to the extraction of carbofurano from sugar cane with percentages of recovery over the 73,0 %. After optimizing, the technique was applied in real samples of sugar cane in the region of Itumbiara-GO, Brazil. No carbofurano residues were found in the analyzed samples or they were below the detection limit. The SLE/LTP technique optimized to sugar cane, showed to be simple and efficient, being a economic method, consuming a little amount of sample and solvent extractor.

Keywords: *Pesticides analysis; SLE/LTP; sugar cane.*

INTRODUÇÃO

A legislação define agrotóxicos e afins, como produtos e agentes de processos físicos, químicos e biológicos, destinados à utilização nos setores de produção, no armazenamento e beneficiamento de produtos agrícolas, nas pastagens, na proteção de florestas nativas ou implantadas em outros ecossistemas, ambientes urbanos, hídricos e industriais, cuja finalidade seja alterar a composição da flora e da fauna a fim de preservá-las da ação danosa de seres vivos considerados nocivos (Goiás, 2016).

Os agrotóxicos podem ser classificados em inseticidas (controle de insetos), fungicidas (controle de fungos), herbicidas (combate às plantas invasoras), fumigantes (combatem às bactérias do solo), algicida (combate algas), avicidas (combate a aves), nematocidas (combate aos nematoides), moluscicidas (combate aos moluscos), acaricidas (combate aos ácaros), além de reguladores de crescimento, desfoliantes (combate às folhas indesejadas) e disseccantes (Baird, 2006; Silva; Fay, 2004).

A classe dos inseticidas subdivide-se em: organoclorados, organofosforados, carbamatos e os piretróides. Os carbamatos são compostos que apresentam em comum a estrutura fundamental do ácido N-metilcarbâmico como, por exemplo, carbaril, carbofurano e aldicarbe.

Segundo a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA), o Carbofurano (2,3-dihidro-2,2dimethylbenzenofuran-7-ylmethylcarbamate) (Figura 1) pertence à classe química dos carbamatos, classificado como inseticida, cupinicida, acaricida e nematocida, pertencente à classe toxicológica I, considerado como extremamente tóxico. É autorizado para as culturas de algodão, amendoim, arroz, banana, batata, café, cana-de-açúcar, cenoura, feijão, fumo, milho, repolho, tomate e trigo, sendo que seu Limite Máximo de Resíduo (LMR) é de 0,1 mg/Kg para a cultura de cana-de-açúcar e a taxa de Ingestão Diária Aceitável (IDA) é de 0,002 mg/kg p.c. (Brasil, 2016).

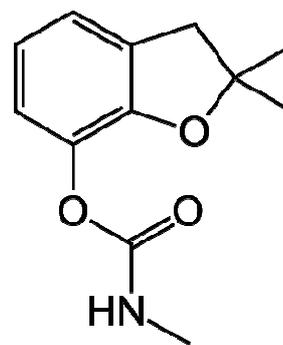


Figura 1: Estrutura química do Carbofurano

De acordo com o Departamento Intersindical de Estatística e Estudos Socioeconômicos (DIEESE, 2007), o Brasil é o maior produtor mundial de cana-de-açúcar e o principal país do mundo a implantar, em larga escala, um combustível renovável alternativo ao petróleo. O Brasil também é o maior exportador mundial de açúcar e álcool, sendo esta considerada grande fonte de arrecadação de impostos nacional.

O Estado de Goiás, localizado no Centro-Oeste brasileiro, tem-se destacado como uma nova área de expansão para o cultivo da cana-de-açúcar, sendo este favorecido por apresentar o clima tropical adequado para a produção, necessitando apenas de duas estações, a quente e úmida (CONAB, 2016).

O estado também apresenta como área estratégica para o avanço do cultivo da cana-de-açúcar, por ter a fertilidade de seus solos passíveis de correção, por possuir terrenos com declives aceitáveis para a mecanização, possuir grande recurso hídrico, além de ter disponibilidade de mão-de-obra para as colheitas manuais (Camargo, 2009).

A matéria-prima está espalhada por 168 municípios goianos, que são abrangidos pelas cinco Mesorregiões Geográficas definidas pelo IBGE (Silva; Leão; Pasqualetto, 2015).

O setor sucroalcooleiro na região do município de Itumbiara-GO, assim como em todo o país, vem crescendo de forma acelerada. Itumbiara localiza-se no interior do estado de Goiás, na divisa com o estado de Minas Gerais. Segundo o Censo do IBGE (Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística), em 2010 o número populacional na cidade foi de 92.883, e apresentou uma estimativa de 101.544 em 2016, e sua área territorial é de 2.464,510 km². O município apresenta usinas sucroalcooleiras que produzem açúcar e álcool, além de empresas

produtoras de óleos, lácteos, processamento de cereais e diversas outras áreas que possibilitam a utilização de agrotóxicos (IBGE, 2017).

Dados apresentados pela Companhia Nacional de Abastecimento (CONAB), se comparado com a produção de cana-de-açúcar do Brasil, o estado de Goiás ocupa o segundo lugar, com 9,9%. Na safra de 2015/2016 o estado ficou em quarto lugar, com 5,7% em relação à produção de açúcar e o segundo lugar em relação à produção de álcool, sendo o estado de São Paulo o maior produtor nacional (CONAB, 2016).

Com a ampliação das áreas de agricultura sem o planejamento do território, aumentaram-se os impactos causados pelo uso dos agrotóxicos sobre o ambiente, contribuindo assim para a poluição do ar, do solo, das águas e a intoxicação dos homens e animais (Ismael et al., 2015).

Para que se garanta uma safra produtiva, os produtores precisam investir na utilização de agrotóxicos para que possa eliminar possíveis pragas, ervas daninhas e fungos que podem provocar perdas em suas lavouras.

O uso de herbicidas de diferentes grupos químicos na cultura, tanto em pré como em pós-emergência, constitui prática comum no manejo das plantas daninhas presentes no canavial (Costa et al., 2004). Uma das classes de agrotóxicos muito utilizados como praguicidas, são os carbamatos, devido sua eficiência, facilidade de síntese e baixo custo (Morais et al., 2013).

Várias técnicas estão disponíveis para a detecção de agrotóxicos em alimentos, todavia, a maioria dos procedimentos gera resíduos químicos e conseqüentemente, grande impacto ambiental. A busca por métodos de análise rápidos e eficientes para determinar resíduos de agrotóxicos deve ser estimulada tanto sob o ponto de vista ambiental, toxicologia analítica e área forense (Passagli, 2009). Recentemente, as técnicas para análise de resíduos de agrotóxicos em alimentos evoluíram significativamente em termos de simplificação, minimização e melhoria de extração e purificação das amostras.

Entre estas técnicas incluem a extração em fase sólida (Sharif, 2006; Abhilash, 2007), microextração em fase sólida (Sanusi et al., 2004; Vázquez et al., 2008), ionização por pulverização de papel e pulverização de folha (Pereira et al., 2016) e extração com fluídos supercrítico e dispersão de matriz em fase sólida

(Ahmed, 2001; Souza et al., 2013).

Arcanjo (2009) realizou um trabalho para avaliar o agrotóxico Mancozeb® no solo de um sistema convencional de plantio de tomate utilizando a metodologia de decomposição dos ditiocarbamatos (DTCs) com geração de dissulfeto de carbono (CS₂). Os resultados foram preocupantes, pois, foi encontrado resíduos do agrotóxico no sistema convencional e a pulverização é realizada sem nenhum controle.

O método utilizado pela Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) para determinação de agrotóxicos em alimentos, é o método QuEChERS (Prestes; Adaime; Zanella, 2011; Lozowicka et al., 2016). É um método multirresíduo, porém, laborioso, se comparado a outros métodos de análise. Este método já foi aplicado em amostras de mel da cana-de-açúcar (Sampaio, 2015) e cebola (Rodrigues, 2011).

Outra técnica que tem sido utilizada e desenvolvida com sucesso para determinação de agrotóxicos em alimentos que apresentou ótimos resultados, é a técnica Extração Sólido-Líquido com Partição em Baixa Temperatura (ESL/PBT). O método de Extração Líquido-Líquido (ELL) e a Sólido-Líquido (ESL) com Partição em Baixa Temperatura (PBT) é simples e mostrou-se eficiente na extração e análise de agrotóxicos em matrizes como tomates (Gevany et al., 2010), morango (Helena et al., 2014), alface (Costa et al., 2015), cenoura (Araújo et al., 2015), abacaxi (Morais et al., 2014), alho (Moreno et al., 2012), batata (Rigueira et al., 2013; Dardengo et al., 2011), manteiga (Marthe et al., 2010), mel (Tette et al., 2016), milho (Freitas et al., 2014), solos (Assis et al., 2011; Goulart et al., 2016) água (Vieira; Neves; Queiroz, 2007), leite (Goulart et al., 2008), carne bovina (Silva, 2008), ovos de jacaré (Sousa et al., 2014) e lodo de esgoto (Barbosa et al., 2014; Maia et al., 2017) apresentando vantagens em relação às demais técnicas de extração. Poucos estudos sobre o desenvolvimento de metodologias analíticas para a determinação de agrotóxicos em cana-de-açúcar têm sido publicados nos últimos anos (Sampaio et al., 2013).

No entanto, não há trabalhos realizados com o uso da ESL-PBT para extração de resíduos de agrotóxicos na cana-de-açúcar. O método é prático, com número de etapas reduzido, alta frequência analítica e principalmente com baixo consumo de amostra e de solventes orgânicos (Goulart et al., 2010).

Desta forma, o presente estudo teve

como objetivo otimizar a técnica ESL-PBT para determinação e quantificação de carbofurano em amostras de cana-de-açúcar e análise por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência com detector Ultravioleta (CLAE-UV).

PARTE EXPERIMENTAL

Levantamento bibliográfico sobre as áreas de plantio de Cana-de-açúcar

Foi realizado um levantamento bibliográfico e solicitado junto a Secretaria Municipal de Meio Ambiente da cidade de Itumbiara-GO, as áreas de plantio de cana-de-açúcar monitoradas no município, para que fosse feito um processo de identificação de áreas plantadas, utilizamos também pesquisas em sites de buscas, *Google maps* e IBGE (Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística) para melhor identificação das áreas de plantio. Após a identificação, foram escolhidos os pontos de coleta entre os municípios de Itumbiara e região onde localizam-se os canais que abastecem as usinas da região.

Reagentes e Soluções

Os reagentes utilizados foram acetato de etila (99,5% v/v), acetonitrila, grau HPLC (99,5% v/v) adquiridos da J.T. Baker e cloreto de sódio (99,5% m/m) adquiridos da Isofar.

Solução padrão estoque na concentração de 100,0 mg L⁻¹ de carbofurano, foi preparada pela solubilização do padrão de carbofurano (99,0% m/m) adquirido da Sigma-Aldrich (Steinheim, Alemanha) em acetonitrila e armazenada em *freezer*.

Os solventes acetonitrila e acetato de etila foram empregados como extratores.

Coleta das amostras de cana-de-açúcar

As amostras de cana-de-açúcar foram coletadas no mês de fevereiro de 2016 em dois pontos do canal localizado às margens da BR-452 ligando as cidades de Itumbiara-GO e Cachoeira Dourada-GO. Esse canal pertence às duas maiores usinas de cana-de-açúcar da região. Após a coleta das amostras, as mesmas foram imediatamente encaminhadas para o Laboratório de Análise Instrumental do Instituto Federal de Goiás – Câmpus Itumbiara (IFG-Itumbiara), onde foram preparadas.

Planejamento fatorial completo

Foi empregado um planejamento fatorial completo 2³ para avaliação do comportamento de três fatores: (1) tempo de agitação em vórtex (t=30s ou t=60s), (2) adição de sal (sem ou com 1,5% de NaCl) e (3) solvente extrator (acetonitrila – ACN ou a mistura acetonitrila:acetato de etila – ACN/ACE 81,25:18,75). Os três fatores foram analisados em dois níveis e as análises foram realizadas em duplicatas. Os dados do planejamento fatorial são apresentados na Tabela 1.

<TABELA 1>

Condições cromatográficas

As seguintes condições cromatográficas foram ajustadas para determinação de carbofurano por CLAE-UV: Coluna Kinetex 5 µm EVO C 18 - 150 X 4,6 mm; fase móvel (modo isocrático): água purificada: acetonitrila 65:35 v:v; vazão da fase móvel: 0,8 mL min⁻¹; temperatura da coluna: 35°C; volume de injeção 20 µL e pressão: 67 Kgf. Detector Ultravioleta (UV) (λ: 195 nm) faixa espectral de máxima absorção de carbofurano.

Preparo dos padrões analíticos

Uma solução padrão estoque na concentração de 100,0 mg L⁻¹ de carbofurano foi preparada em acetonitrila grau HPLC e armazenada em *freezer*. A partir da diluição da solução estoque obteve-se uma solução padrão de trabalho na concentração de 5 mg L⁻¹ e assim, diluindo e obtendo os padrões nas concentrações de: 0,1 mg L⁻¹, 0,5 mg L⁻¹, 1 mg L⁻¹, 2 mg L⁻¹, 3 mg L⁻¹, 4 mg L⁻¹ e 5 mg L⁻¹.

Otimização da técnica ESL-PBT em cana-de-açúcar

Para o ensaio experimental, foi utilizada a técnica ESL - PBT, seguida de análise em CLAE-UV, conforme metodologia proposta por Goulart et al (2010). Amostras de cana-de-açúcar isentas de agrotóxicos foram previamente lavadas, descascadas, trituradas em *mixer*. Após, 1,0000 g da amostra foram colocadas em frascos de vidro transparente (22 mL) e fortificadas com 2 µL de solução-padrão de carbofurano a 5,0 mg L⁻¹ e homogeneizadas. Às amostras fortificadas (na presença e ausência de sal) foram acrescentadas água (2 mL) e solventes extrator

na mesma proporção (1:2). O sistema foi agitado em vórtex e as amostras resfriadas a $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ no mínimo 3 horas. Após este intervalo, foi retirado 1,0 mL da fase orgânica (sobrenadante) e colocadas em *vial* para análise cromatográfica. Todos os ensaios foram reproduzidos em duplicatas.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

De acordo com Rodrigues (2016) o cultivo de cana de açúcar é um dos cultivos de maior produção no estado e tem ganhando importância e destaque nos últimos anos em Goiás.

A Figura 2 apresenta a área de cultivo em hectares de cana de açúcar em Itumbiara-GO.

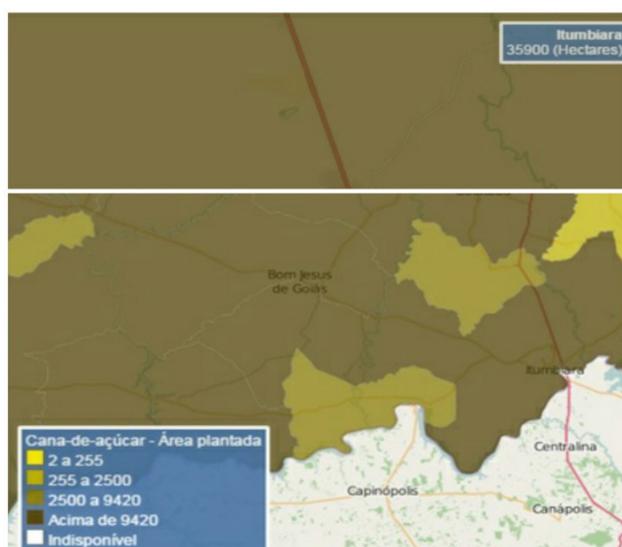


Figura 2. Área de cultivo de cana de açúcar em Itumbiara-GO

Fonte: <http://cidades.ibge.gov.br>.

Curva analítica

Uma curva de calibração foi construída utilizando-se padrões de carbofurano nas concentrações $0,1\text{ mg L}^{-1}$ a $5,0\text{ mg L}^{-1}$ e a equação da reta obtida foi $y=317648x-15681$ com coeficiente de correlação de 0,9928, indicando a linearidade da resposta do detector. Na Figura 3 está apresentando a curva analítica do carbofurano.

Análise cromatográfica

A Figura 3 apresenta um cromatograma com as soluções do padrão de carbofurano de

$0,1\text{ mg L}^{-1}$, $0,5\text{ mg L}^{-1}$, 1 mg L^{-1} , 2 mg L^{-1} , 3 mg L^{-1} , 4 mg L^{-1} e 5 mg L^{-1} em um extrato obtido da cana-de-açúcar com tempo de retenção aproximadamente de 5,245 minutos.

<FIGURA 3>

Otimização da Técnica ESL-PBT

A otimização da ESL-PBT do carbofurano na matriz cana-de-açúcar foi realizada obedecendo aos fatores e níveis estabelecidos no planejamento fatorial 2^3 como descritos na Tabela 1. Em todos os ensaios foram alcançadas porcentagens médias de recuperação aceitáveis ficando dentro da faixa de 70 a 120% conforme sugerido pelo “European Commission” no guia SANTE/11945/2015. O teste estatístico de significância das porcentagens médias foi realizado por meio do teste t ao nível de 5% de significância e 95% de confiança. A realização dos ensaios em duplicata proporcionou a determinação da recuperação média, os efeitos de cada um dos fatores analisados, o erro experimental e ainda a interação entre eles. Na Tabela 2 é apresentada a análise estatística das porcentagens médias de recuperação obtidas aplicando o planejamento fatorial 2^3 .

<TABELA 2>

Como pode ser observado na Tabela 2 apenas o fator (2), adição de NaCl, foi estatisticamente significativo apresentando p-valor $< 0,05$ (Teófilo; Ferreira, 2005). Assim sendo, verifica-se que ao acrescentar 1,5% m/v de força iônica ao sistema, ocorre uma diminuição de 2,64% na porcentagem de recuperação do carbofurano na matriz analisada. Como os fatores tempo de agitação e solução extratora não apresentaram diferença estatisticamente significativa no processo de extração, para o prosseguimento do trabalho, optou-se pela utilização do ensaio 1, do planejamento fatorial, que apresenta o menor tempo de agitação, ausência de força iônica e a utilização de apenas um solvente o que torna o método mais prático, rápido e econômico.

Análise de carbofurano em amostras de cana-de-açúcar.

No planejamento fatorial 2^3 verificou-se

que, de acordo com os resultados obtidos, que as melhores condições do planejamento foram avaliadas não somente em função da porcentagem de extração, mas com relação à praticidade e frequência analítica. Foi possível constatar que não houve interação entre os fatores nos níveis estudados. Todos os ensaios propostos pelo planejamento fatorial apresentaram taxas de recuperação semelhantes, não apresentando uma variância significativa para determinar a melhor metodologia, sendo assim, a escolha foi feita levando em consideração questões de economia de solvente extrator e praticidade (Tabela 2). O ensaio 1 foi escolhido para dar sequência ao trabalho, utilizando-se os seguintes níveis: em cada frasco foram adicionados 4,00 mL de acetonitrila. Essa solução foi mantida em agitação mecânica, em vórtex por 30 segundos e não houve a adição de sal. Essas amostras foram deixadas em freezer a aproximadamente -20 °C por 12 h. As condições cromatográficas foram: tempo de corrida de 7 minutos; fase móvel formada por água purificada e acetonitrila na proporção 65:35, fluxo da fase móvel de 0,8 mL/min, temperatura do forno da coluna de 35 °C e detector ultravioleta a 195 nm.

Aplicação da técnica otimizada em amostras de cana-de-açúcar

As amostras de cana-de-açúcar, coletadas e processadas conforme anteriormente, foram analisadas em duplicatas, à técnica otimizada.

Não foi detectado a presença de carbofurano em amostras de cana-de-açúcar dentro da faixa de detecção do método e do aparelho. O cromatograma das análises em duplicata, da amostra 1 é apresentado na Figura 4. Observa-se na figura que nenhum pico foi identificado no tempo de retenção do carbofurano, isso foi válido para todas as amostras de cana analisadas.

<FIGURA 4>

CONCLUSÕES:

A técnica ESL-PBT otimizado se mostrou eficiente para a extração do carbofurano em cana-de-açúcar com um nível de recuperação dentro dos limites aceitáveis, de 73,0%. As amostras analisadas de cana-de-açúcar da

região de Itumbiara não apresentaram resíduos de carbofurano ou as concentrações de carbofurano nas amostras analisadas ficaram abaixo do limite de detecção no método ESL-PBT e HPLC-UV.

A ESL-PBT é técnica de extração mais barata, rápida, prática e com utilização de baixa quantidade de solventes, além disso, é indicada para análise de carbofurano em cana-de-açúcar assim como em outras matrizes já testadas.

AGRADECIMENTOS:

Ao Instituto Federal de Goiás – Câmpus Itumbiara, ao Programa de Educação Tutorial (“PET Química: Educação, Ambiente e Sociedade”) e ao MEC/FNDE pelo apoio financeiro.

REFERÊNCIAS:

1. Abhilash, P. C.; Jamil, S.; Singh, N. *Journal of Chromatography A*. 2007, v. 1176, p. 43-47.
2. Ahmed, F. E. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*. 2001, v. 20, p. 649-661.
3. Arcanjo, M. E.; Marques, M. R. C.; Pérez, D. V. *Periódico Thê Química*. 2009, v. 6, n. 12, p. 19-23.
4. Araújo, E. A.; Lara, M. C. R.; Reis, M. R.; Viriato, R. L. S.; Rocha, R. A. R.; Gonçalves, R. G. L.; Heleno, F. F.; Queiroz, M. E. L. R.; Tronto, J.; Pinto, F. G. *Food Analytical Methods*. 2015, v. 9, n. 5, p. 1344-1452.
5. Assis, E. C.; Silva, A. A.; Barbosa, L. C.; Queiroz, M. E. L. R.; D’Antonino, L.; Gonçalves, V. A. *Planta Daninha*. 2011, v. 29, n. 3, p. 683-696.
6. Baird, C. *Chemistry in your life*. 2^a ed. New York: W. H. Freeman, 2006.
7. Barbosa, E. S.; Evangelista, G. F.; Pimenta, E. M.; Silvério, F. O.; Pinho, G. P. *Química Nova*, 2014, v. 37, n. 3, p. 410-414.
8. BRASIL. ANVISA. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. *Monografias de*

- agrotóxicos. Disponível em: <<http://portal.anvisa.gov.br>>. Acesso em: 26 de Julho de 2016.
9. Camargo, A. L.; Dissertação de Mestrado, Universidade Católica de Goiás, Brasil, 2009.
 10. CONAB – Companhia Nacional de Abastecimento. Acompanhamento da safra brasileira de cana-de-açúcar. 2016, v. 3, n. 3. Disponível em: <http://www.conab.gov.br/OlalaCMS/uploads/arquivos/16_12_27_16_30_01_boletim_cana_portugues_-3o_lev_-_16-17.pdf> Acesso em 06 de Abril de 2017.
 11. Costa, A. I. G.; Queiroz, M. E. L. R.; Neves, A. A.; Sousa, F. A.; Zambolim, L. Food Chemistry. 2015, v. 181, p. 64-71.
 12. Costa, E. A. D.; Matallo, M. B.; Almeida, J. E. M.; Loureiro, E. S.; Sano, A. H. Pesticidas: revista de ecotoxicologia e meio ambiente. 2004, v. 14, p. 19-24.
 13. Dardengo, R. P.; Goulart, S. M.; Neves, A. A.; Zambolim, L.; Queiroz, M. E. L. R. Brazilian Journal of Analytical Chemistry. 2011, v. 3, p. 136-142.
 14. DIEESE – Departamento Intersindical de Estatística e Estudos Socioeconômicos. Desempenho do setor sucroalcooleiro brasileiro e os trabalhadores. Estudos Pesquisas, ano 3, n. 30, fev. 2007.
 15. EUROPEAN COMMISSION. Directorate-General for Health and Food Safety. Guidance document on analytical quality control and method validation procedures for pesticides residues analysis in food and feed. 2015. (Safety SANTE/11945/2015). Disponível em <https://ec.europa.eu/food/sites/food/files/plant/docs/pesticides_mrl_guidelines_wrkdoc_11945.pdf>. Acesso em: 23 fev. 2017.
 16. Freitas, R. S.; Queiroz, M. E. L. R.; Faroni, L. R. A.; Heleno, F. F.; Moura, V. V. Química Nova. 2014, v. 37, n. 2, p. 238-243.
 17. GOIÁS. Lei Nº 19.423, de 26 de julho de 2016. Dispõe sobre a produção, o armazenamento, o comércio, o transporte interno, a utilização, o destino final de resíduos e embalagens, a inspeção e a fiscalização de agrotóxicos, seus componentes e afins, no Estado de Goiás, e dá outras providências. Disponível em: <http://www.gabinetecivil.go.gov.br/pagina_leis.php?id=21279>. Acesso em: 09 de Abril de 2016.
 18. Goulart, S. M.; Queiroz, M. E. L.; Neves, A. A.; Queiroz, J. H. Talanta. 2008, v. 75, p. 1320-1323.
 19. Goulart, S. M.; Alves, R. D.; Neves, A. A.; Queiroz, J. H.; Assis, T. C.; Queiroz, M. E. L. de. Analytica Chimica Acta. 2010, v. 671, p. 41-47.
 20. Goulart, A. C.; Goulart, S. M.; Wendling, B.; Medeiros, M. S. Revista da Associação Brasileira de Tecnologia Educacional. 2016, v. 31, p. 16-23.
 21. Heleno, F. F.; Queiroz, M. E. L. R.; Neves, A. A.; Oliveira, A. F. Química Nova. 2014, v. 37, n. 1, p. 153-157.
 22. IBGE, Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. Cidades. Disponível em: <<http://cod.ibge.gov.br/10NU>> Acesso em 10 de Março de 2017.
 23. Ismael, L. L.; Rocha, E. M. R.; Lins Filho, L. A.; Lima, R. P. A. Revista Verde. 2015, v. 10, n. 3, p. 24-29.
 24. Lozowicka, B.; Ilyasova, G.; Kaczynski, P.; Jankowska, M.; Rutkowska, E.; Hrynkó, I.; Mojsak, P.; Szabunko, J. Talanta. 2016, v. 151, p. 51-61.
 25. Maia, M. R.; Arcanjo, A. L. P.; Pinho, G. P.; Silvério, F. O. Journal of the Brazilian Chemical Society. 2017, v. 28, n. 1, p. 179-186.
 26. Marthe, D. B.; Bittencourt, L. M.; Queiroz, M. E. L. R.; Neves, A. A. Química Nova. 2010, v. 33, n. 6, p. 1389-1393.
 27. Moraes, E. H. C.; Rodrigues, A. A. Z.; Queiroz, M. E. L. R.; Neves, A. A.; Moraes, P. H. D. Food Control. 2014, v. 42, p. 9-17.

28. Morais, E. H. C.; Begnini, F. R.; Jardim, I. C. S. F. *Scientia Chromatographica*. 2013, v. 5, n. 2, p. 146-162.
29. Moreno, C. M.; Stadler, T.; Silva, A. A.; Barbosa, L. C. A.; Queiroz, M. E. L. R. *Talanta*. 2012, v. 89, p. 369-376.
30. Passagli, M. *Toxicologia Forense- Teoria e prática*, 2^a ed. Millenium, Campinas, 2009.
31. Pereira, I.; Rodrigues, S. R. M.; Carvalho, T. C.; Carvalho, V. V.; Lobão, J. F. P.; Bassane, J. F. P.; Domingos, E.; Romão, W.; Augusti, R.; Vaz, B. G. *Analytical Methods*. 2016, v.8, p. 6023.
32. Pinho, G. P.; Neves, A. A.; Queiroz, M. E. L. R.; Silvério, F. O.; *Food Chemistry*. 2010, v. 121, n. 1, p. 251-256.
33. Prestes, O. D.; Adaime, M. B.; Zanella, R. *Scientia Chromatographica*. 2011, v. 3, n. 1, p. 51-64.
34. Rigueira, L. M. B.; Ribeiro, L. K.; Queiroz, M. E. L. R.; Neves, A. A.; Zambolim, L.; Oliveira, R. M. *Journal of the Brazilian Chemical Society*. 2013, v. 24, n. 12, p. 2042-2049.
35. Rodrigues, S. A.; Caldas, S. S.; Furlong, E. B.; Primel, E. G. *Química Nova*. 2011, v. 34, n. 5. p. 780-786.
36. Rodrigues, V. C.; Goulart, S. M.; Santos, J. P. V.; Ribeiro Filho, H. A.; Castro, L. M.; Bernadeli, A. A.; Gomes, T. C. F. *Sinergia*. 2016, v. 17, n. 1, p. 56-62.
37. Sampaio, M. R. F.; Tomosini, D.; Cardoso, L. V.; Caldas, S. S.; Duarte, F. A.; Primel, E. G. *Analytical Methods*. 2013, v. 5, p. 2028-2033.
38. Sampaio, M. R. F.; Tomasini, D.; Cardoso, L. V.; Caldas, S. S.; Primel, E. G. *Journal of the Brazilian Chemical Society*. 2012, v. 23, n. 2, p. 197-205.
39. Sanusi, A.; Guillet, V.; Montury, M. *Journal of Chromatography A*. 2004, v. 1046, p. 35-40.
40. Sharif, Z.; Homem, Y. B. C.; Hamid, N. X. A.; Keat, C. C. *Journal of Chromatography A*. 2006, v. 1127, p. 254-261.
41. Silva, C. M. M. e Fay, E. F. *Agrotóxicos e ambiente*. Brasília: Embrapa Informação Tecnológica, 2004.
42. Silva, E. S. *Dissertação (Mestrado em Agroquímica) – Curso de Pós graduação em Agroquímica*, Universidade Federal de Viçosa, Minas Gerais, 2008.
43. Silva, L. I.; Leão, C.; Pasqualetto, A. *Revista Brasileira de Assuntos Regionais e Urbanos*. 2015, v. 1, n. 1, p. 21-35.
44. Sousa, D. A.; Gonçalves, R. M., Heleno, F. F., Queiroz, M. E. L. R., Marchi, M. R. *Microchemical Journal*. 2014, v. 114, p. 266-272.
45. Souza, M. R. R.; Moreira, C. O.; Lima, T. G.; Aquino, A.; Dórea, H. S. *Microchemical Journal*. 2013, v. 110, p. 395-401.
46. Teófilo, R. F.; Ferreira, M. M. C. *Química Nova*. 2005, v. 29, n. 2, p. 338-350.
47. Tette, P. A. S.; Guidi, L. R.; Glória, M. B. A.; Fernandes, C. *Talanta*. 2016, v. 149, p. 124-141.
48. Vázquez, P. P.; Mughari, A. R.; Galera, M. M. *Analytica Chimica Acta*. 2008, v. 607, p. 74-82.
49. Vieira, H. P.; Neves, A. A.; Queiroz, M. E. L. R. *Química Nova*. 2007, v. 30, n. 3, p. 535-540.

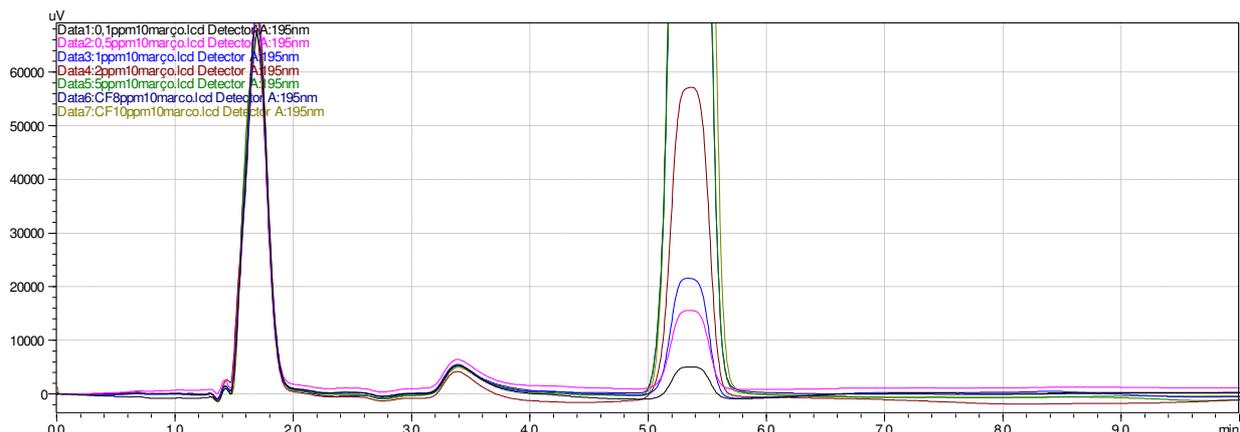


Figura 3. Cromatograma de um extrato de cana-de-açúcar contendo os padrões de carbofurano de 0,1 mg L⁻¹ à 5,0 mg L⁻¹

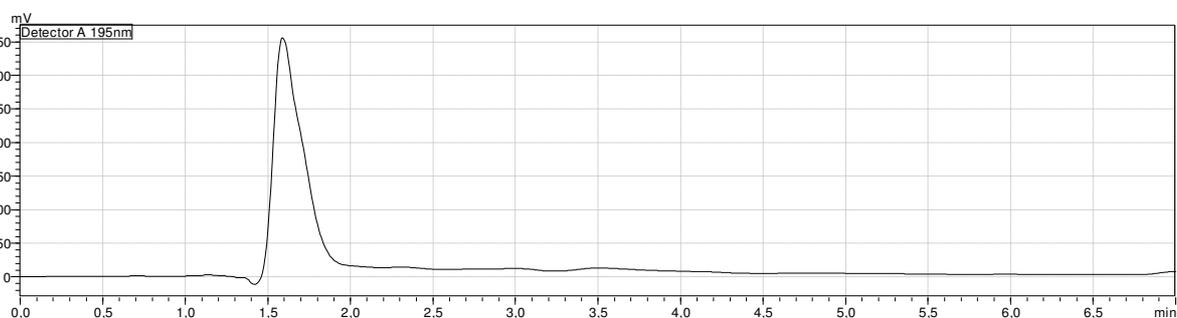


Figura 4. Cromatograma de amostra de cana-de-açúcar

Tabela 1. Planejamento fatorial completo 2³, em duplicata, realizado para estabelecer melhores condições para extração de carbofurano em amostra de cana-de-açúcar

Ensaio	Replicatas	Fatores Codificados			Fatores Originais		
		F(1)	F(2)	F(3)	(1) Tempo Agitação (s)	(2) Adição NaCl (%m/v)	(3) Solução Extratora
1	1 e 2	-	-	-	30s	0	ACN
2	3 e 4	+	-	-	60s	0	ACN
3	5 e 6	-	+	-	30s	1,5%	ACN
4	7 e 8	+	+	-	60s	1,5%	ACN
5	9 e 10	-	-	+	30s	0	ACN/ACE
6	11 e 12	+	-	+	60s	0	ACN/ACE
7	13 e 14	-	+	+	30s	1,5%	ACN/ACE
8	15 e 16	+	+	+	60s	1,5%	ACN/ACE

Tabela 2. Análise estatística das porcentagens de Recuperação média obtidas aplicando o planejamento fatorial 2³.

Fatores	Efeitos		Erros	p-Valor
Recuperação Média	73,38	±	0,51	6.10 ⁻¹⁵
(1) Tempo de Agitação	-0,99	±	1,02	0,36
(2) Adição NaCl	-2,64	±	1,02	0,03
(3) Solução Extratora	1,74	±	1,02	0,13
Interação Fator 1x2	0,40	±	1,02	0,70
Interação Fator 1x3	2,17	±	1,02	0,07
Interação Fator 2x3	-2,06	±	1,02	0,08
Interação Fator 1x2x3	1,12	±	1,02	0,30