



ISSN: 2447-5580

Disponível em: <http://periodicos.ufes.br/BJPE/index>



ARTIGO ORIGINAL

OPEN ACCESS

## EXTRAÇÃO E ANÁLISE CROMATOGRÁFICA DO NEMATICIDA CADUSAFÓS *EXTRACTION AND CHROMATOGRAPHIC ANALYSIS OF THE CADUSAFÓS NEMATICIDE*

Aloísio José Bueno Cotta<sup>1\*</sup>, Mariana de Martin Pereira<sup>2</sup>, Mellina Dasmaceno Rachid Santos<sup>1</sup>, Emanuelle G. Gomes<sup>3</sup>, Débora de J. Campos<sup>3</sup>, & Marcelo Barreto da Silva<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Departamento de Ciências Naturais. <sup>2</sup> Departamento de Ciências Agrárias e Biológicas. <sup>3</sup> Departamento de Engenharias e Tecnologia do Centro Universitário Norte do Espírito Santo da Universidade Federal do Espírito Santo. Rodovia BR 101 Norte, Km. 60, Bairro Litorâneo, CEP 29932-540, São Mateus.

<sup>1</sup> [aloisio.cotta@ufes.br](mailto:aloisio.cotta@ufes.br) <sup>2</sup> [mariana2802@hotmail.com.br](mailto:mariana2802@hotmail.com.br) <sup>3</sup> [mellinarachid@gmail.com](mailto:mellinarachid@gmail.com)

<sup>4</sup> [garciaomesemanuelle@gmail.com](mailto:garciaomesemanuelle@gmail.com) <sup>5</sup> [deboracamposcampos99@hotmail.com](mailto:deboracamposcampos99@hotmail.com)

<sup>6</sup> [marcelobarretodasilva@gmail.com](mailto:marcelobarretodasilva@gmail.com)

### ARTIGO INFO.

Recebido em: 02.04.2020

Aprovado em: 08.04.2020

Disponibilizado em: 21.04.2020

**PALAVRAS-CHAVE:** Rugby, pesticida, preparo de amostra; CG-MS.

**KEYWORDS:** Rugby, pesticide, sample preparation CG-MS.

\*Autor Correspondente: Cotta, A. J. B.

### RESUMO

Na agricultura, a aplicação de nematicidas é uma prática usual no combate a infestação de solos e raízes por fitonematoides, os quais podem causar grandes prejuízos. O Cadusafós é um dos principais defensivos utilizados no controle de nematoides. O presente trabalho objetivou o desenvolvimento de um método de extração e análise para o Cadusafós em amostras de solo, utilizando a técnica de cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas, para quantificação. Avaliou-se a eficiência de extração empregando diferentes solventes (diclorometano, hexano, acetonitrila e acetato de etila), bem como o efeito da adição de NaCl durante a extração, com o objetivo de identificar as melhores condições para o preparo das amostras. Dois solos e porções fortificadas com padrão analítico ou com produto comercial foram analisadas para avaliar a performance do método, o qual apresentou satisfatórios de recuperação (94 a 119%) e precisão (<10%).

Verificou-se que o uso do acetato de etila, com adição de NaCl, permite a extração do Cadusafós sem interferentes, o que facilita a aplicação do método, pois este não requer uma etapa de purificação antes da determinação cromatográfica.

### ABSTRACT

In agriculture, the use of nematicides is a common practice in combating the infestation of soils and roots by phytonematoids, which can cause great damage. Cadusafós (active ingredient of Rugby 200 CS) is one of the main pesticides used to control nematodes. The present work aimed to develop an extraction and analysis method for the Cadusafós, in soil samples, using the gas chromatography technique coupled to mass spectrometry (CG-MS), for quantification. The extraction efficiency of different solvents (dichloromethane, hexane, acetonitrile and ethyl acetate) was tested, as well as the effect of adding NaCl during the extraction, in order to identify the best conditions for sample preparation. Two soils and fortified portions with an analytical standard or with commercial product were analyzed to evaluate the performance of the method, which showed satisfactory recovery (94 to 119%) and precision (<10%). It was found that the use of ethyl acetate, with the addition of NaCl, allows the extraction of Cadusafós without interferences, which facilitates the application of the method, as it does not require a purification step before chromatographic determination.



## 1. INTRODUÇÃO

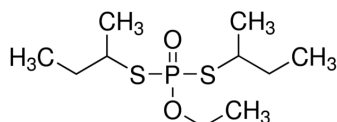
O uso de defensivos na agricultura se faz necessário para a proteção das plantas, permitindo que estas expressem seu potencial produtivo. A infestação de solos por nematoides é um grave problema que afeta diversas culturas, causando prejuízos de R\$ 35 bilhões por ano para o agronegócio brasileiro (SBN, 2017). Em escala global, as perdas nas 5 maiores *commodities* (trigo, soja, batata, milho e arroz) são da ordem de centenas de bilhões (Savary, et al., 2019).

Nematoides são microrganismos habitantes do solo que atacam o principalmente o sistema radicular das plantas, dificultando a absorção de água e sais minerais, tornando-as fracas e improdutivas (Dias, et al., 2010). A rotação de culturas, plantio de variedades resistentes e o consorcio com plantas antagonistas são medidas recomendados para o combate destes microrganismos (Campos, 1999; Araújo, et al., 2012). Outra opção é o tratamento químico com a aplicação de nematicidas nos solos e sementes, cuja principal vantagem é a rápida redução da infestação, uma vez que, a erradicação completa não é viável no curto prazo (Dias, et al., 2010; Instituto Biológico, 2018).

Estudos realizados por Marcuzzo, et al., (2000) com Cadusafós e Carbosulfano, revelaram que ambos são igualmente efetivos nas dosagens 15 e 7,5 L. ha<sup>-1</sup>, respectivamente, para o controle da infestação em cafeeiros após 270 dias de aplicação. Santos & Balardin (2015) avaliaram o uso do produto comercial *Rugby 200*<sup>®</sup> CS (ingrediente ativo: Cadusafós) e registraram que o tratamento do solo e sementes de soja promoveu controle de 66,9% a 89,2% dos nematoides no solo e na raiz, respectivamente.

O Cadusafós (S,S-di-sec-butil O-etil fosforodithioato), Figura 1, é um organofosforado volátil da classe dos inseticidas e nematicidas de contato e ingestão, sendo recomendado para várias culturas como batata, citros, abacaxi, amendoim, tomate, café, cana de açúcar, uva e banana. Possui curta meia vida em solo (45 dias), baixa solubilidade em água (245 mg. L<sup>-1</sup>), elevada constante de partição octanol-água ( $K_{ow} = 7.943$ ,  $\log K_{ow} = 3,9$ ), sendo bastante solúvel em solventes orgânicos como como diclorometano, acetato de etila, metanol e acetonitrila (Elshafei, et al., 2009). O Cadusafós é medianamente tóxico (classe toxicológica III), mas é ambientalmente perigoso (classe II), devido ao alto potencial de deslocamento no solo, contaminação de recursos hídricos e alta toxidez para microcrustáceos (Soares, et al., 2017).

**Figura 1.** Estrutura química do Cadusafós (sinonímia: Ebufós, nº CAS: 95465-99-9), presente na formulação comercial *Rugby 200* CS.



A determinação de concentrações residuais de pesticidas em matrizes complexas como o solo requer o emprego de técnicas instrumentais de análise com elevada sensibilidade como a cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (CG-MS). CG-MS é amplamente empregada na determinação de Cadusafós em amostras ambientais, pois combina alta seletividade, sensibilidade e precisão (Lanças, et al., 2003; Pareja, et al., 2015).

Para determinação em amostras sólidas é necessária uma etapa de extração, a fim de solubilizar o composto de interesse, seguida da purificação do extrato, para eliminar possíveis interferentes. O que torna os métodos analíticos destinados à análise de resíduos de pesticidas trabalhosos, principalmente no que se refere ao preparo dos extratos para análise, e relativamente caros, devido ao uso de solventes de alta pureza (Van der Hoff & Zoonem, 1999; Faria, et al., 2007).

Na tabela 1 são apresentados os principais solventes utilizados na extração do Cadusafós em matrizes variadas, bem como as técnicas de purificação dos extratos (*cleanup*) empregadas antes da determinação do mesmo por CG.

**Tabela 1.** Procedimentos de preparo de amostras para determinação de Cadusafós por CG

Mamostra/Vsolvente	Extração	Cleanup	Referência
5 g arroz/10mL ACN <sup>1</sup>	Vortex/1 min.	Evap. Agitação com 50mg PSA, 300 mg MgSO <sub>4</sub> e 20 mg GCB	Nguyen, et al., (2008)
erva-mate/ACN I (1:5) e II (1:6)	(I) Agitação/4min. (II) micro-ondas, 80 °C	(I) 6mL 0,8g MgSO <sub>4</sub> , 0,15g PSA e 0,05g GCB e evap. (II) Evap., coluna SiO <sub>2</sub> , e ENVI-Carb e evap.	Pareja, et al., (2015)
10g solo/ 30mL MET*	Agitação/filtração	Dilui com água, retenção em cartucho C18, eluição com MET. e evap.	Karpouzas, et al., (2004)
0,5g solo/ 5mL água	Agitação	0,5mL extrato, partição L-L com 0,5mL de acetato de etila (AcEt)	Karpouzas, et al., (2005)
0,5-3,0g solo/100mL água*	Agitação/filtração	100mL extrato, partição L-L com 10; 10 e 5mL de DCM e evap.	ElShafei, et al., (2009)
Solos* e alimentos /Água:MET (1:1)	Agitação/filtração	Partição L-L com DCM, evap. e eluição em coluna de SiO <sub>2</sub> com AcEt/HEX (1:4) e evap.	FAO (2010)

<sup>1</sup>ACN= acetonitrila, com 0,5% de ácido acético. MET = metanol. DCM = Diclorometano. ACT = acetona. TOL = tolueno. evap. = evaporação. PSA = sorvente de amina primária e secundária. GCB = sorvente de carvão ativo grafitizado. ENVI-Carb = cartucho com GCB. \* solo tratado com Rugby 200 CS. L-L extração líquido-líquido. SiO<sub>2</sub> = sílica gel 60 para cromatografia.

Como apresentado na tabela 1, existem diferentes técnicas de preparo de amostras para determinação do Cadusafós. As propostas de Nguyen, et al., (2008), FAO (2010) e Pareja, et al., 2015 destinam-se à detecção do composto em alimentos e, por isso, incluem uma etapa mais elaborada de *cleanup*. Os procedimentos de Karpouzas, et al., (2005) e ElShafei, et al., (2009) para solos, são relativamente mais simples e empregam diferentes solventes para extração do Cadusafós da fase aquosa. Desta forma, apesar de existirem variadas opções metodológicas, estudos devem ser realizados para se definir qual o melhor solvente de extração bem como para avaliar a necessidade de uma etapa de *cleanup* para determinação do Cadusafós.

O presente trabalho objetivou o desenvolvimento de um método analítico simples para quantificação de resíduos de Cadusafós em amostras de solo, avaliando a eficiência de extração de diferentes solventes e a necessidade de purificação do extrato, afim de estabelecer as melhores condições de preparo das amostras e para a determinação do Cadusafós via CG-MS.

## 2. MATERIAL E MÉTODOS

Duas amostras de solo do município de São Mateus-ES foram coletadas, uma na área da Fazenda Experimental do Centro Universitário Norte do Espírito Santo (CEUNES) da Universidade Federal do Espírito Santo (18°40'24,5"S; 39°51'25,3") e a outra em região de mata nativa (18°40'18,6"S; 39°51'20,5"), designadas amostra “solo 1” e amostra “solo 2”,

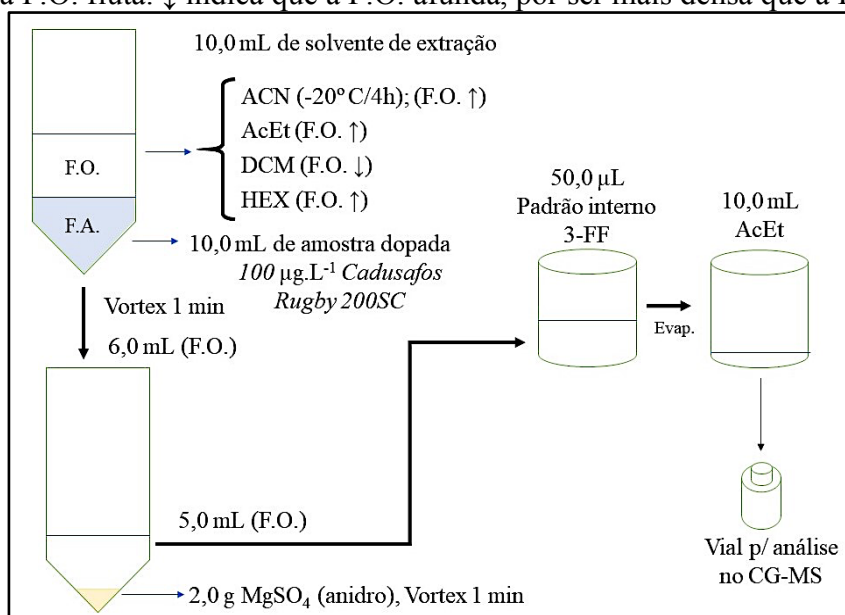


respectivamente. Ambas foram destorroadas, peneiradas (< 2mm) e secas em estufa a 60° C, antes de serem utilizadas nos ensaios. Conforme Gontijo *et al.*, (2016), nos pontos de coleta predominam solos ácidos, argilosos de textura franco arenosa, o clima é (Aw) tropical úmido (1.100 mm.ano<sup>-1</sup>), com inverno seco e chuvas concentradas no verão (Ramos, et al., 2016).

Empregou-se tubos de polipropileno (PP) de 50 e 15 mL de capacidade, previamente descontaminados com metanol e acetona PA (Dinamica, >96%). As extrações foram realizadas com solventes de alta pureza, grau HPLC (Riedel-de-haen). Os padrões de Cadusafós e 3-FF (trifenil fosfato, usado como padrão interno) foram obtidos da Sigma-Aldrich (>98% pureza). O sulfato de magnésio (Sigma-Aldrich, ≥99.5%) foi calcinado a 400 °C por um período de 4 horas e o cloreto de sódio (ACS reagent, ≥99.0%) foi seco a 130 °C por 3 horas. Ambos sais foram mantidos em dessecador até o uso.

A fim de otimizar o procedimento de extração, realizaram-se três testes que se encontram representados nas Figuras 2, 3 e 4. Primeiramente, no teste 1, avaliou-se a eficiência de extração do Cadusafós, a partir de uma solução aquosa, empregando diferentes solventes (Figura 2). Neste, porções de 10,0 mL de água fortificada com aproximadamente 100 µg.L<sup>-1</sup> de Cadusafós (utilizando uma solução diluída da formulação comercial Rugby 200® CS), foram extraídas com 10,0 mL de acetonitrila (ACN), acetato de etila (AcEt), diclorometano (DCM) ou hexano (HEX). Após a partição entre as fases aquosa (F.A.) e orgânica (F.O.), o que para a ACN se deu por congelamento, uma alíquota de cada F.O. foi tratada com 2,0 g de MgSO<sub>4</sub> para remoção da água dissolvida, com agitação em vortex por 1 minuto. Uma alíquota (5,0 mL) de cada F.O. foi evaporada sob vácuo a 50 °C. Em seguida, adicionou-se 50 µL do padrão interno (3-FF, 200 mg.L<sup>-1</sup> em AcEt) e o resíduo foi dissolvido com 10,0 mL de AcEt, para injeção no CG-MS.

**Figura 2.** Esquema do procedimento de extração do Cadusafós a partir da F.A. para F.O.. ↑ indica que a F.O. fluta. ↓ indica que a F.O. afunda, por ser mais densa que a F.A. (teste 1)

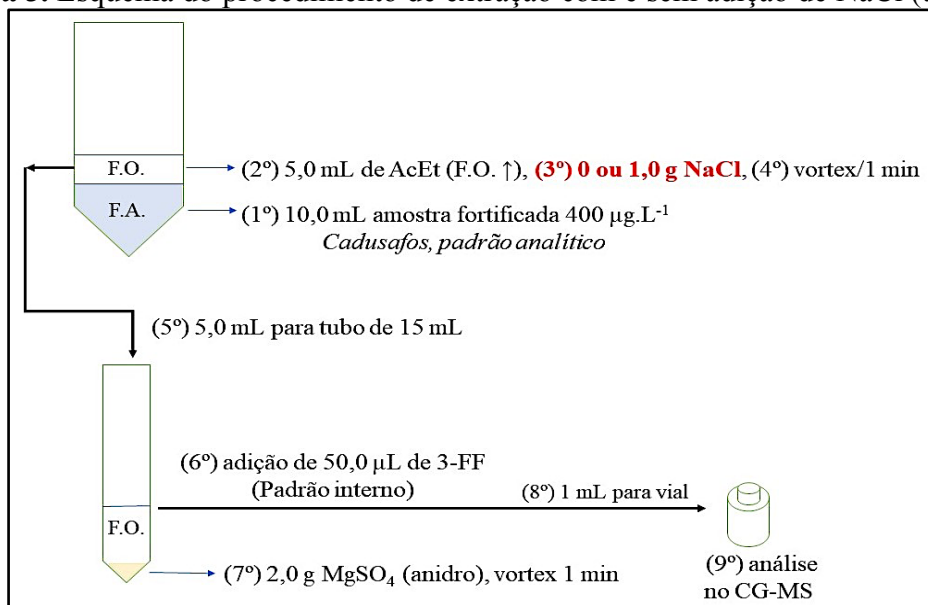


No teste 2, estudou-se o efeito da adição de 1,0 g de NaCl na F.A. sobre a recuperação do Cadusafós, em amostras fortificadas e em branco do procedimento preparados em duplicada



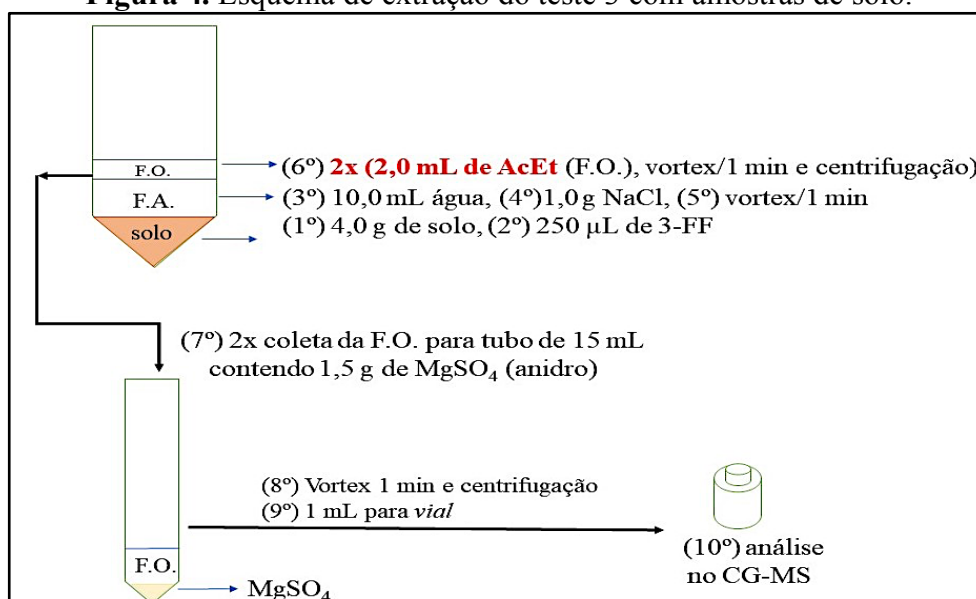
(Figura 3). A extração foi realizada com 5,0 mL de AcEt para evitar a etapa de evaporação antes da determinação no CG. Como será apresentado, a ACN foi o solvente que apresentou maior poder de extração do Cadusafós, mas seu uso implica na inclusão de uma etapa de evaporação antes da determinação instrumental, para mudança de solvente, uma vez que o AcEt é mais adequado para injeções no CG, dado seu menor coeficiente de expansão (Collins, et al., 2006).

**Figura 3.** Esquema do procedimento de extração com e sem adição de NaCl (teste 2).



Por fim, as amostras de solo de área agrícola (solo 1) e de região de mata (solo 2) foram analisadas seguindo o procedimento de extração descrito anteriormente no teste 2, porém ao invés de utilizar 5,0 mL de AcEt, a extração foi dividida em duas etapas de 2,0 mL, com o intuito de melhorar a recuperação do Cadusafós (Figura 4). Porções das amostras foram fortificadas com solução padrão ou com solução diluída do Rugby 200 CS para verificar a precisão do método.

**Figura 4.** Esquema de extração do teste 3 com amostras de solo.



Estes ensaios foram realizados com porções de 4,00 g de amostra em tubos de 50 mL, em seguida foram adicionados 250 µL de padrão interno 3-FF (trifenil-fosfato, 20 mg.L<sup>-1</sup>) preparado em AcEt. Porções de solo foram fortificadas, respectivamente, com 100 µL das soluções preparadas a partir de diluições do Rubgy 200SC (com água) ou do padrão de Cadusafós (dissolvido em AcEt) de modo a obter concentrações de 0,50 e 5,0 mg.L<sup>-1</sup> de Cadusafós nos extratos. Em seguida, 10 mL de água destilada foram adicionados e procedeu-se com a agitação no vortex por 1 minuto. Em seguida, 1 g de NaCl foi adicionado e nova agitação no vortex.

A extração foi feita com 2,0 mL de AcEt (medido com pipeta de vidro), seguida de agitação e centrifugação a 3.500 rpm por 5 minutos. A F.O. foi coletada e transferida para tubo de 15 mL contendo 1,5 g de MgSO<sub>4</sub>. Uma segunda extração, com outra porção de 2,0 mL de AcEt, foi realizada e a F.O. adicionada a primeira. Seguiu-se com agitação em vortex por 1 minuto, e centrifugação a 3.500 rpm por 5 minutos. Por fim, 1 mL foi transferido para um *vial* para análise no CG-MS (Figura 4). Em todos os ensaios pelo menos um branco do procedimento foi preparado e analisado.

A curva de calibração foi preparada pipetando 0, 100, 300 e 600 µL da solução padrão de Cadusafós 20,0 mg.L<sup>-1</sup> para balões volumétricos de 10,0 mL, seguido da adição de 625 µL de 3-FF (20 mg.L<sup>-1</sup>) e completando-se o volume com AcEt. Após homogeneização, 1 mL de cada padrão de calibração contendo 0,00; 0,20; 0,60 e 1,20 mg.L<sup>-1</sup> de Cadusafós foi transferido para o respectivo *vial*, tampados e armazenados em congelador (-20° C) até a análise no CG-MS.

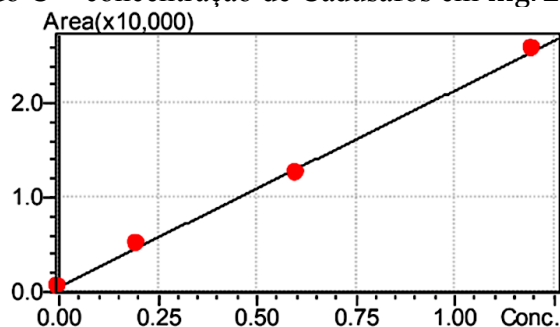
As determinações foram realizadas em cromatógrafo da marca Shimadzu, modelo GCMS-QP2010 plus, equipado com amostrador automático AOC, modelo 20i e coluna Rtx-5MS (30 m; 0,25 mm diâmetro e espessura de filme de 0,25 µm). A temperatura do injetor foi mantida a 250 °C, injetando-se 2 µL de amostra no modo *splitless*. A programação de temperatura iniciou-se em 70 °C aumentando até 200 °C na taxa de 10 °C min<sup>-1</sup>, seguido de 15 minutos a 200 °C, e novo aquecimento até 270 °C, a 10 °C min<sup>-1</sup>, permanecendo nesta temperatura por 30 minutos. Gás Hélio ultrapuro foi utilizado como gás de arraste com uma vazão na coluna de 1 mL.min<sup>-1</sup>. O espectrômetro de massas foi operado no modo de monitoramento de íons selecionado (SIM) com impacto de elétrons de 70 eV, temperatura da fonte íons a 250 °C e de interface de 300 °C. Para a quantificação do Cadusafós, o sinal de três íons com razão massa/carga (m/z) igual a 159, 158 e 97 foram medidos e integrados nos cromatogramas. A identificação do composto nas amostras considerou a coincidência dos tempos de retenção do composto, entre padrões e amostras, e a intensidade do sinal dos três íons.

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Inicialmente estabeleceu-se a calibração do aparelho para dosagem do Cadusafós (Figura 5). O equipamento apresentou resposta linear na faixa estudada. Um padrão adicional de 0,025 mg.L<sup>-1</sup> foi analisado, mas o sinal de m/z = 97 não foi intenso o suficiente para uma determinação inequívoca. Desta forma, o valor de 0,025 mg.L<sup>-1</sup> foi assumido como limite de detecção instrumental.



**Figura 5.** Curva de calibração ( $Y = \text{área integrada para os fragmentos de } m/z \text{ 159, 158 e 97}$ ),  $Y = 20.830 C + 566$ , sendo  $C = \text{concentração de Cadusafós em } \text{mg. L}^{-1}$ .  $r^2 = 0,999$ .

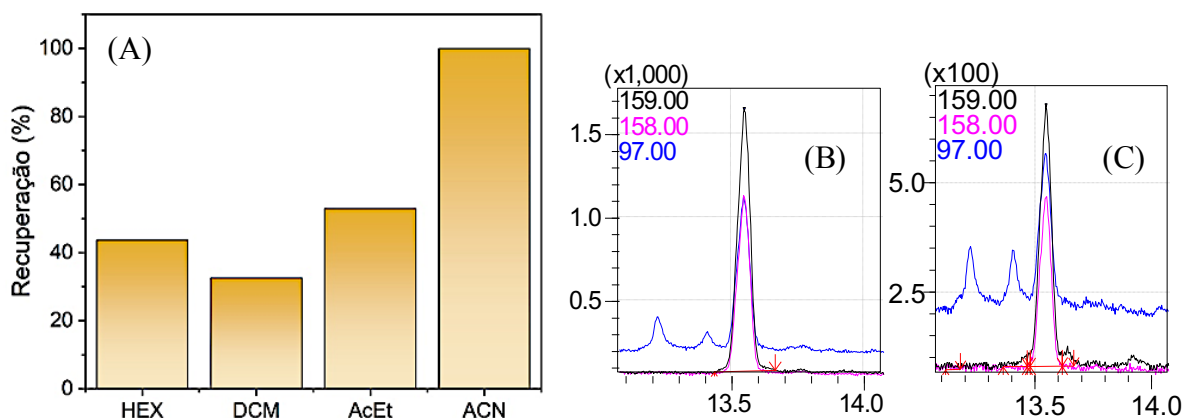


No teste 1 a eficiência de extração com diferentes solventes foi avaliada através do porcentual de recuperação obtidos para solução fortificada com formulação comercial de Cadusafós e os resultados estão representados na Figura 6. Sendo que, a recuperação calculada através da equação (1).

$$\text{Recuperação (\%)} = (C_{\text{obtida}}/C_{\text{adicionada}}) \times 100 \quad \text{Eq. (1)}$$

Em que:  $C_{\text{obtida}}$  é a concentração de Cadusafós medida após a análise da amostra fortificada e  $C_{\text{adicionada}}$  é a concentração de Cadusafós intencionalmente adicionada à amostra.

**Figura 6.** (A) Recuperação com diferentes solventes na extração (teste 1). Sinal detectado para os fragmentos do Cadusafós após extração com ACN (B) e com AcEt (C).



Em termos relativos, a ACN foi o solvente com maior poder de extração seguido do AcEt, sendo que, ambos permitiram a detecção dos sinais de fragmentos do Cadusafós sem interferências dos coadjuvantes presentes na formulação comercial. Contudo, o uso da ACN implica na necessidade de uma etapa de evaporação para mudança do solvente antes das análises no CG-MS. O AcEt foi capaz de recuperar aproximadamente 60% do Cadusafós da solução com uma única extração. A obtenção de maiores recuperações é possível com a realização de extrações sucessivas. O AcEt foi escolhido como solvente extrator, pois seu uso torna o procedimento simples e de mais rápida execução do que com ACN, uma vez que a etapa de evaporação é evitada.

Os resultados do teste 2, com e sem a adição de NaCl na etapa de extração, são apresentados na Tabela 2. As amostras foram fortificadas de modo a obter  $0,80 \text{ mg. L}^{-1}$  de Cadusafós no extrato analisado ( $C_{\text{adicionada}} = 0,80 \text{ mg. L}^{-1}$ ). Para as replicatas sem adição de NaCl, a recuperação



variou de 61,6 a 84,6% e para as replicatas com 1,0g de NaCl de 79,0 a 82,4%, com valores médios de 73,1 e 80,7%, respectivamente. A extração com a adição de NaCl fornece maior percentual de recuperação e resultados mais precisos, com pequeno desvio padrão relativo (DPR) de 2,1%. Além disso, os percentuais de recuperação obtidos com o empregando NaCl encontram-se dentro da faixa aceitável de 70 e 110% para métodos de análise de resíduos conforme SANTE 11813/2017. A adição de NaCl aumenta a força iônica da solução, o que favorece a transferência do Cadusafós para a fase orgânica, e conseqüentemente melhora a recuperação do composto (Diez, et al., 2006; Goulart, et al., 2012). O Cadusafós não foi detectado nos brancos dos procedimentos.

**Tabela 2.** Recuperação do Cadusafós com e sem a adição de 1g de NaCl

Identificação	Cadusafós medido (mg. L <sup>-1</sup> )		Recuperação (%)	
	Sem NaCl	Com NaCl	Sem NaCl	Com NaCl
Replicata 1	0,493	0,659	61,6	82,4
Replicata 2	0,677	0,632	84,6	79,0
Média ± DP	0,585 ± 0,092	0,646 ± 0,014	73,1 ± 11,5	80,7 ± 1,7
DPR (%)	15,7	2,1	15,7	2,1

DP: desvio padrão; DPR: desvio padrão relativo.

O teste 3 (Tabela 3) permitiu verificar a presença de Cadusafós na amostra de solo 1, com concentração média de 3,15 mg. L<sup>-1</sup>, enquanto que na amostra de solo 2 (região de mata) o composto não foi detectado.

As porções fortificadas com o produto comercial ou com padrão analítico de Cadusafós apresentaram recuperações dentro da faixa de aceitação (SANTE 11813/2017), com valores entre 94 e 119%, o que implica em erros de -5 a +19%. Acredita-se a que parte das flutuações dos resultados, registrados principalmente no solo1, se deve a presença de teores variáveis de Cadusafós entre as porções desta amostra de solo, uma vez pode ter ocorrido a aplicação do produto na região da coleta de maneira não uniforme, o que explicaria a heterogeneidade entre as alíquotas analisadas. Os resultados para o solo 2 foram consistentes entre si, tanto para as porções não fortificadas (*i.e.*, sem adição de Cadusafós, nas quais o produto não foi detectado; <0,10 mg. L<sup>-1</sup>), quanto para as porções fortificadas em baixas concentrações, com recuperações entre 95 e 102%. Desta forma, o método desenvolvido é de fácil aplicação e capaz de gerar dados com exatidão e precisão melhores que 10%.

**Tabela 3.** Cadusafós nas amostras de área agrícola (solo 1) e de mata nativa (solo 2).

Identificação	Cadusafós medido (mg. L <sup>-1</sup> )	Cadusafós adicionado (mg. L <sup>-1</sup> )	Recuperação (%)
Branco (n=7)	0,050 ± 0,015		
Solo 1	3,51		
Solo 1	2,83		
Solo 1 + 100 µL Rubgy 200 mg. L <sup>-1</sup> )	8,69	5,0 + 3,15*	107
Solo 1+ 100 µL Rubgy 200 mg. L <sup>-1</sup> )	7,71	5,0 + 3,15*	94
Solo 1+ 100 µL Cadusafós 20 mg. L <sup>-1</sup> )	4,35	0,50 + 3,15*	119
Solo 1+ 100 µL Cadusafós 20 mg. L <sup>-1</sup> )	3,75	0,50 + 3,15*	103
Solo 2	< 0,10		
Solo 2	< 0,10		
Solo 2+ 100 µL Rubgy 20 mg. L <sup>-1</sup> )	0,51	0,50	102
Solo 2+ 100 µL Rubgy 20 mg. L <sup>-1</sup> )	0,48	0,50	95

\* concentração média de Cadusafós originalmente presente na amostra.





O limite de detecção (LD) de  $0,10 \text{ mg. L}^{-1}$  foi estabelecido com a análise ( $n=7$ ) de brancos do procedimento preparados em duas ocasiões. Considerou-se, conforme SANTE 11813/2017, a expressão:  $LD=X_b+3*DP_b$ , sendo  $X_b$  a média e  $DP_b$  o desvio padrão da concentração de Cadusafós medida nos brancos do procedimento.

Karpousas, et al., (2004) reportou recuperações entre 86 e 94% após a extração do Cadusafós com metanol. No método modificado de Karpousas, et al., (2005), o qual emprega AcEt, as recuperações alcançam 96%. Nguyen, et al., (2008) alcançou 100% de recuperação para nível de fortificação de  $0,50 \text{ mg. L}^{-1}$  de Cadusafós, com precisão de 5%. Pareja, et al., (2015) avaliam duas técnicas de extração, uma com agitação manual (QuEChERS) e outra com aquecimento em micro-ondas ( $80 \text{ }^\circ\text{C}$ ), ambas com ACN, para determinação de Cadusafós por CG, alcançando recuperação de 91 a 99 e 80 a 84%, e precisão de 9 e 11%, respectivamente. Os resultados do presente trabalho reproduzem as recuperações reportadas na literatura. Porém destaca-se que os testes realizados no presente trabalho envolveram amostras fortificadas com padrão analítico, bem como com a formulação Rugby 200 CS, o que melhor reflete a análise de amostras reais, nas quais se deseja dosar os níveis residuais de Cadusafós advindo de um produto comercial.

#### 4. CONCLUSÃO

Nos ensaios realizados verificou-se que o uso do acetato de etila (AcEt) possibilita a obtenção de uma alta eficiência de extração do Cadusafós (aprox. 100% de recuperação), desde que duas porções do solvente sejam empregadas na extração. Além disso, verificou-se que a adição de 1,0g de NaCl melhora a precisão dos resultados sem a coextração de interferentes.

Foi possível estabelecer uma metodologia analítica rápida e de fácil execução para a determinação de Cadusafós em solo por GC-MS. O método desenvolvido foi capaz de produzir resultados satisfatórios em termos de precisão, exatidão e recuperação (SANTE 11813/2017), sem a necessidade de uma etapa adicional de *cleanup* para amostras fortificadas com padrão analítico ou com formulação comercial, o que reduz a complexidade e os custos envolvidos.

#### 5. AGRADECIMENTOS

A COOPBAC (Cooperativa dos Produtores Agropecuários da Bacia do Cricaré) e a OCB (Organização das Cooperativas Brasileiras) pelos insumos. A FMC pelo Rugby 200 CS.

#### 6. REFERÊNCIAS

Araújo, F. F., Bragante, R. J., & Bragante, C. E. (2012). Controle Genético, Químico e Biológico de Meloidoginose na Cultura da Soja. *Pesquisa Agropecuária Tropical*, 42(2), 220-224.

Campos, V. P. (1999). *Manejo de doenças causadas por fitonematóides*. Lavras, MG: UFLA/FAEPE.



- Collins, C. H., Braga, G. L., & Bonato, P. S. (2006) *Fundamentos de cromatografia*. In: *Fundamentos de cromatografia*. Campinas, SP: Unicamp.
- Dias, W. P., Garcia, A., Silva, J. F. V., & Carneiro, G. E. de S. (2010). *Nematoides em Soja: Identificação e Controle*. Circular Técnica 76, 8p. Londrina: Embrapa.
- Diez, C., Traag, W. A., Zommer, P., Marinero, P., & Atienza, J. (2006). Comparison of an acetonitrile extraction/partitioning and "dispersive solid-phase extraction" method with classical multi-residue methods for the extraction of herbicide residues in barley samples. *Journal of Chromatography A.*, 1131, 11 - 23.
- Elshafei, G.S., Nasr, I. N., Hassan. A. S. M., & Mohammad, S. G. M. (2009). Kinetics and thermodynamics of adsorption of Cadusafós on soils. *Journal of Hazardous Materials* 172, 1608-1616.
- FAO, Organização das Nações Unidas para Alimentação e Agricultura. Cadusafós (2010). Disponível em [http://www.fao.org/fileadmin/templates/agphome/documents/Pests\\_Pesticides/JMPR/Evaluation10/Cadusafós.pdf](http://www.fao.org/fileadmin/templates/agphome/documents/Pests_Pesticides/JMPR/Evaluation10/Cadusafós.pdf)
- Faria, A. M., Dardengo, R. P., Lima, C. F., Neves, A. A., & Queiroz, M. E. L. R. (2007). Determination of disulfoton in surface water samples by cloud-point extraction and gas chromatography. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 87, 249-258.
- Gontijo, I., Santos, E. O. J., Partelli, F. L., Gontijo, A. B. P. L., & Pires, F. R. (2016). Determination of homogeneous zones for liming recommendations of black pepper using geostatistics. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, 20(10), 918-924.
- Goulart, S. M., Alves, R. D., Paula, W. X., Queiroz, J. H., Neves, A. A., & Queiroz, M. E. L. R. (2012). Determination of Carbamates in Beverages by Liquid-Liquid Extraction with Low Temperature Partitioning and Liquid Chromatography. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 23(6), 1154-1165.
- Instituto Biológico (2018). Nematoides Parasitas do Cafeeiro. Boletim Técnico 32, 30 p. São Paulo: Secretaria de Agricultura e Abastecimento de São Paulo. Disponível em [http://www.biologico.agricultura.sp.gov.br/uploads/files/pdf/Boletins/cafe/nematoides\\_parasitos\\_cafeeiro.pdf](http://www.biologico.agricultura.sp.gov.br/uploads/files/pdf/Boletins/cafe/nematoides_parasitos_cafeeiro.pdf)
- Karpouzas, D. G., Fotopoulou A., Menkissoglu-Spiroudi U., & Singh B. K. (2005). Non-specific biodegradation of the organophosphorus pesticides, Cadusafós and ethoprophos, by two bacterial isolates. *FEMS Microbiology Ecology*, 53, 369-378.
- Karpouzas, D. G., Karanasios E., & Menkissoglu-Spiroudi, U. (2004). Enhanced microbial degradation of Cadusafós in soils from potato monoculture: demonstration and characterization. *Chemosphere*, 56, 549-559.
- Lanças, F. M. (2003). Cromatografia em fase gasosa. [S.l.]: Acta, v. 1.
- Marcuzzo, K. V., Dos Santos M. A., Juliatti, F. C., Melo, B., & Severino, G. M. (2000). Uso de nematocidas no controle de Meloidogyne incógnita e M. exigua em cafeeiro, no município de Indianópolis, MG. In: Anais do Simpósio de Pesquisa dos Cafés do Brasil, Poços de Caldas: Embrapa Café, 260-262. Disponível em: <http://www.sbicafe.ufv.br/handle/123456789/688>.
- Nguyen, T. D., Han, E. M., Seo, M. S., Kim, S. R., Yun, M. Y., Lee, D. M., & Lee, G. H. (2008). A multi-residue method for the determination of 203 pesticides in rice paddies using gas chromatography/mass spectrometry. *Analytica Chimica Acta*, 619(1), 67-74.



Citação (APA): Cotta, A. J. B., Pereira, M. M., Santos, M. D. R. Gomes, E. G., Campos, D. de J., & Silva, M. B. (2020) Extração e análise cromatográfica do nematicida Cadusafós. *Brazilian Journal of Production Engineering*, 6(4), Edição Especial "Tecnologia & Inovação na Agricultura". 01-11.

Pareja, L., Niel, S., Vryzas, Z., González, J., Cesio, M. V., Mourkidou, E. P., & Heinzena, H. (2015). Comparison and evaluation of two methods for the pesticide residue analysis of organophosphates in yerba mate. *Revista Brasileira de Farmacognosia*, 25(2), 98-104.

Ramos, H.E.A., Silva, B. F. P., Brito, T. T., Silva, J. G. F., Pantoja, P. H.B., Maia, I. F., & Thomaz, L.B. (2016). A estiagem no ano hidrológico 2014-2015 no Espírito Santo. *Incaper em Revista*, 7, 6-25.

RUGBY 200 CS. FMC Corporation. Disponível em: <[https://www.fmcagricola.com.br/Content/Fotos/Bula\\_Rugby\\_200\\_cs.pdf](https://www.fmcagricola.com.br/Content/Fotos/Bula_Rugby_200_cs.pdf)>. Acesso em: 11 de novembro de 2019.

SANTE/11813/2017. Guidance document on analytical quality control and method validation procedures for pesticide residues and analysis in food and feed. 2017, 46p. Disponível em [https://ec.europa.eu/food/sites/food/files/plant/docs/pesticides\\_mrl\\_guidelines\\_wrkdoc\\_2017-11813.pdf](https://ec.europa.eu/food/sites/food/files/plant/docs/pesticides_mrl_guidelines_wrkdoc_2017-11813.pdf)

Santos, P. S. (2015). Aplicação em sulco de nematicidas em soja. Dissertação de mestrado, Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria/RS, 2015. Disponível em <https://repositorio.ufsm.br/handle/1/7622>

Savary, S., Willocquet, L., Pethybridge, S. J., Esker, P., McRoberts. N., & Nelson, A. (2019). The global burden of pathogens and pests on major food crops. *Nature Ecology & Evolution volume*, 3, 430-439.

SBN News (2017). Uma Publicação da Sociedade Brasileira de Nematologia, 13. Disponível em: <https://nematologia.com.br/files/sbnnews/News13.pdf>. Acesso em: 22 de outubro de 2019.

Soares, D. F., Faria, A. M., & Rosa, A. H. (2017). Análise de risco de contaminação de águas subterrâneas por resíduos de agrotóxicos no município de Campo Novo do Parecis (MT), Brasil. *Engenharia Sanitária e Ambiental*, 22(2), 277-284.

Van der Hoff, G. R., & Zoonem, P. (1999) Trace analysis of pesticides by gas chromatography. *Journal of Chromatography A*, 843(2), 301-322.

