

EXTRAÇÃO DE RESÍDUOS DE OXADIXYL COM CO₂ NO ESTADO
SUPERCRÍTICO

FERNANDO M. LANÇAS*
MARIO S. GALHIANE*
MARCO A. BARBIRATO*

A necessidade de aumentar as colheitas agrícolas leva, às vezes ao uso indiscriminado de pesticidas. Os alimentos, antes de serem consumidos, devem sofrer um rigoroso controle de qualidade, principalmente no tocante aos resíduos de pesticidas, de forma a minimizar-se seus efeitos deletérios à saúde humana. No presente trabalho, descreve-se um novo método para a extração de resíduos de oxadixyl em alimentos, utilizando-se dióxido de carbono (CO₂) no estado supercrítico. Este método apresentou várias vantagens sobre os métodos convencionais de extração.

1 INTRODUÇÃO

Diversos procedimentos analíticos têm sido propostos nos últimos anos para a determinação de resíduos de pesticidas em alimentos, usando cromatografia gasosa de alta resolução para separar os resíduos individuais, seguido pela detecção com detectores sensíveis e seletivos, tais como: detector por captura de elétrons (ECD) e detector nitrogênio fósforo (NPC). Tais métodos usam uma etapa de extração com solvente orgânico miscível em água, seguida pela partição com solvente orgânico. Os sistemas de partição devem possuir boa recuperação tanto para compostos polares como para os não polares dos extratos aquosos, devido ao grande espectro de polaridade dos pesticidas modernos (1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8).

* Instituto de Física e Química de São Carlos - Universidade de São Paulo.

Todos estes métodos envolvem várias etapas, as quais tornam os processos longos além de aumentar a possibilidade de contaminação e perdas do analito de interesse.

Com o objetivo de solucionar algumas destas dificuldades, desenvolveu-se um método alternativo de extração, no qual utiliza-se o CO₂ no estado supercrítico como fluido extrator de resíduos de Oxadixyl em amostras de uvas.

O Oxadixyl é um fungicida sistêmico, de ação protetora e curativa, utilizado em culturas de uvas, tomates, batatas, etc. (9).

2 MATERIAL E MÉTODOS

2.1 AMOSTRAS

Foram utilizadas no presente trabalho amostras de uvas da variedade NIÁGARA, cultivadas em solo arenoso de uma estação experimental, tratadas com SANDOFAN, o qual é composto por uma mistura de 80 g de Oxadixyl e 560 g de Mancozeb por kilo de produto.

As uvas receberam aplicação em duas dosagens de SANDOFAN (0,4 e 0,8%) e foram colhidas 21 dias após a aplicação. Após colhidas, as amostras foram submetidas a processo de quarteamento e estocadas a -20°C em freezer apropriado, até o uso. Antes da análise, as amostras foram trituradas em microtritador Tecnal TE-630 durante 3 minutos, junto com igual massa de gelo seco, homogeneizadas e guardadas durante a noite a -20°C para sublimação do gelo seco.

2.2 PROCEDIMENTO DE EXTRAÇÃO E CLEAN-UP

2.2.1 Método clássico

Adicionou-se a 25 g de amostra, 10 g de Celite 545 e 100 mL de acetona, seguido de agitação por 30 minutos. Filtrou-se em funil de Buckner sob vácuo. Repetiu-se a extração com 100 mL de acetona e filtrou-se novamente. Os filtrados foram combinados e o solvente orgânico evaporado em rota evaporador sob pressão reduzida a 60°C até se obter extrato aquoso.

Este foi quantitativamente transferido para uma coluna de Extrelut com pequenas porções de água destilada até volume total de 20 mL. Eluiu-se a coluna de Extrelut com 100 mL de Diclorometano (DCM) em fluxo aproximado de 1 mL/min, permitindo que o material eluido penetrasse em uma segunda coluna contendo 10 g de sílica, gel (70-230 mesh, ASTM) previamente ativada a 140°C durante 4 horas. Eluiu-se então a coluna de sílica com 70 mL de solução 1:1 de ciclohexano e acetato de etila. O material eluido foi descartado.

O resíduo de Oxadixyl foi eluido com 120 mL de acetato de etila. O solvente foi coletado e evaporado até a secura em um rota evaporador a 60°C sob pressão reduzida. Redissolveu-se o resíduo com acetona e completou-se o volume à 5 mL (10).

2.2.2 Extração com CO₂ no estado supercrítico (SFE)

Para a extração com CO₂ no estado supercrítico foram utilizados os seguintes parâmetros:

- Massa da amostra: 5 g
- Tempo de extração: 5 minutos
- Fluido extrator: CO₂
- Pressão crítica: 100 atm
- Temperatura crítica: 70°C

Após a extração as amostras foram submetidas a um processo de "clean-up", o qual incluiu inicialmente partição com diclorometano em funil de separação. O Oxadixyl foi extraído com 2 x 5 mL de DCM. A fase orgânica foi em seguida transferida para uma coluna de sílica. Deste ponto em diante procedeu-se de maneira igual ao método clássico.

O sistema SFE utilizado no presente trabalho, projetado e construído no próprio laboratório (11), está esquematizado na Figura 1.

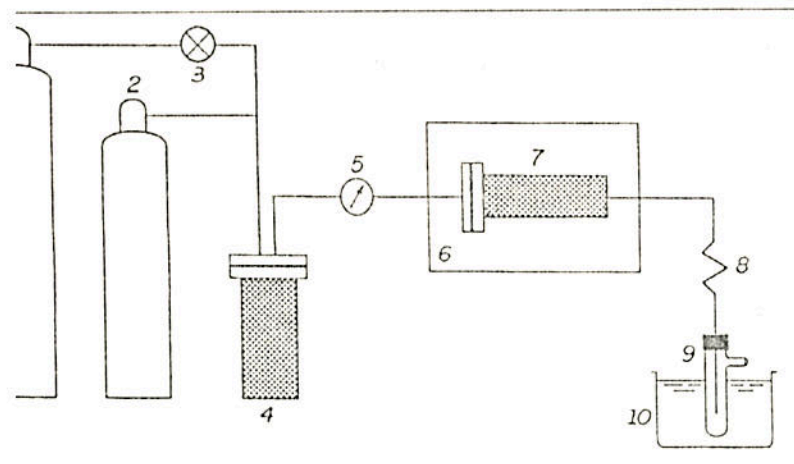
2.3 ANÁLISE CROMATOGRÁFICA

As análises dos extratos obtidos foram feitas em um cromatógrafo a gás HP 5890 série II, equipado com coluna

r de sílica fundida LM-5 (30 m x 0,25 mm x 0,35 µm)
 fase estacionária 5% fenil-dimetil polissiloxano
 ruzado e com detector de captura de elétrons - ECD
 . As condições analíticas foram:

e arraste: H₂
 de split: 22:1
 de "make-up": 74 mL/min.
 38,5 cm/seg.
 etor: 250°C
 ector: 300°C
 amaço: 235°C (9 min) - 8°C/min - 300°C (1 min)

1 - SISTEMA SFE



lindro N₂
 lindro CO₂
 lvula
 so de pressurização
 didor de pressão
 rno
 lula de extração
 stritor
 so coletor
 nho de gelo

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

As recuperações proporcionadas pelos métodos avaliados foram estabelecidas fortificando-se amostras não tratadas com 1 ppm de Oxadixyl e então procedendo-se a extração. Os valores encontrados das recuperações são mostrados na Tabela 1.

TABELA 1 - ESTUDO DE RECUPERAÇÃO DE OXADIXYL

| MÉTODO | RECUPERAÇÃO |
|----------|-------------|
| Clássico | 94% |
| SFE | 99% |

Os resultados de recuperação, bem como os das amostras analisadas foram obtidos através da fórmula:

$$R = \frac{Res \times Vf \times F \times 100}{W \times r}, \text{ onde}$$

R = resíduo (mg/Kg)
 Res = resíduo no extrato (mg/mL), obtido através da curva analítica
 Vf = volume final (mL)
 F = fator de diluição
 W = peso da amostra (g)
 r = recuperação (%)

A Tabela 2 ilustra os resultados obtidos para a extração de Oxadixyl em uva, empregando-se os métodos descritos (clássico e SFE) para três amostras, sendo uma testemunha e duas tratadas com SANDOFAN. Observando-se os resultados apresentados na Tabela 2, verifica-se que os dois métodos são adequados para se conseguir a determinação de resíduos de Oxadixyl nas amostras de uvas.

| AMOSTRA | OXADIXYL | |
|------------|-------------|-------------|
| | CLÁSSICO | SFE |
| Testemunha | n.d. | n.d. |
| 0,4% | 0,069 mg/Kg | 0,064 mg/Kg |
| 0,8% | 0,079 mg/Kg | 0,090 mg/Kg |

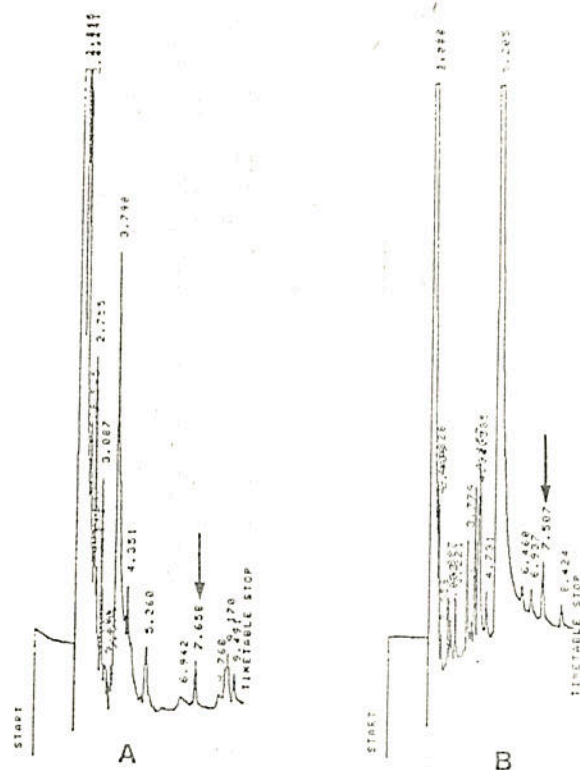
= não detectável abaixo de 0,01 mg/Kg.

Este ponto de vista pode ser confirmado ao comparar-se cromatogramas da Figura 2, os quais apresentam os resultados da análise cromatográfica das amostras de uvas tratadas com 0,8% de SANDOPAN e extraídas pelos métodos estudados (a seta indica o pico correspondente ao Oxadixyl).

Embora os resultados sejam similares, deve-se considerar que o método clássico envolve várias etapas as quais aumentam a probabilidade de contaminação das amostras e até mesmo possíveis perdas do analito de interesse. O grande consumo de solvente orgânico, assim como o grande número de utensílios de vidro necessitam serem limpos após utilizados, aumentam o tempo e custo do procedimento analítico. Tipicamente, o tempo requerido para extração de Oxadixyl em uva é de 20 minutos para SFE contra 90 minutos para extração líquido-líquido.

O sistema de SFE utilizado neste trabalho foi construído nos laboratórios da USP/IPQSC a um custo baixo quando comparado com os sistemas de SFE encontrados comercialmente.

Os diferentes problemas presentes nos métodos clássicos são minimizados e algumas vezes eliminados quando utiliza a SFE como um método alternativo.



A - EXTRAÇÃO PELO MÉTODO CLÁSSICO

B - EXTRAÇÃO POR SFE

4 CONCLUSÃO

Os resultados apresentados neste trabalho permitem concluir que a SFE é uma técnica efetiva de extração de resíduos de pesticidas, trazendo vantagens como economia de amostras, solventes, reagentes e tempo, além de apresentar maior recuperação e menor possibilidade de contaminação das amostras.

ABSTRACT

The necessity to increase the agricultural crops many times drives to the indiscriminate use of pesticides. The food before been utilized should pass through a severe quality control of pesticide residues. In the present work, the residues were extracted with CO₂ in the supercritical state. This method shows several advantages over the conventional method of extraction.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 ANALYTICAL Methods Committee. Analyst, v.162, p. 858, 1977.
- 2 FERREIRA, J.R., FERNANDES, A.M.S.S. J. Assoc. Off. Anal. Chem., v.63, p. 517, 1980.
- 3 WILSON, A.M., BUSHWAY, R.J. J. Chromatogr., v. 214, p. 140, 1981.
- 4 AGNEESSENS, R., ZENON-ROLAND, L., NANGNIOT, P. J. High Resolution Chromatography & Chromatography Communications, v. 7, p. 533, 1984.
- 5 OHLIN, B., FLYCH, E. Vår Föda, v. 38, n. 1, p. 56, 1986.
- 6 ALAWI, M.A., RUESSEL, H.A., FRESENIUS, Z. Anal. Chem., v. 309, p. 8, 1981.
- 7 TACCHEO, M.B., BAGAROLLO, L., PARONI, S. Informatore Fitopatológico, v.12, p. 41, 1985.
- 8 JAMES, J.P., SPENCE, J.H., FORD, J.H. J. Assoc. Off. Anal. Chem., v. 67, p. 1091, 1984.
- 9 THE AGROCHEMICALS Handbook. 2 ed. Nottingham : The Royal Society of Chemistry, 1987. p. A794
- 10 SANDOZ DO BRASIL. Informações Técnicas. São Paulo, 1982. Dados não publicados, gentilmente cedidos pela empresa.
- 11 VILEGAS, J.H.Y., LANÇAS, F.M., VILEGAS, W. Flav.Fragr.J., v. 8, p. 000, 1993 (in press).