Soluções Sustentáveis: Enfrentando os Desafios do Clima e da Alimentação
9º SIMPÓSIO DE SEGURANÇA ALIMENTAR
19 A 21 DE MAIO DE 2025 | BENTO GONÇALVES | RS

DETERMINAÇÃO DE AGROTÓXICOS EM FEIJÃO PRETO: EFEITOS DE SORVENTES NA D-SPE DO MÉTODO QuEChERS

K. R. Acosta[1], M. B. R. Cerqueira[1], L. Kupski[1], J. G. Buffon[1]

1- Escola de Química e Alimentos – Universidade Federal do Rio Grande – CEP: 96203-900 – Rio Grande – RS – Brasil, Telefone: 55 (53) 99170-8160 – e-mail: (kaamilaacosta@gmail.com)

RESUMO – O feijão preto (*Phaseolus vulgaris* L.) é amplamente consumido e pode conter resíduos de agrotóxicos devido ao seu cultivo intensivo. O método QuEChERS é utilizado para determinar esses resíduos, sendo a etapa d-SPE essencial para remover interferentes e garantir a confiabilidade analítica. Portanto o objetivo deste trabalho foi avaliar o efeito de diferentes sorventes (C18 e PSA) na etapa de limpeza do método QuEChERS para determinação por GC-MS de atrazina, pirimifós-metílico, procimidona e flutriafol em feijão preto. A curva analítica no solvente apresentou linearidade satisfatória (R^2 entre 0,9865 e 0,9985). O uso do C18 resultou em baixa recuperação para a procimidona (37,5%), enquanto PSA aumentou esse valor para 56,6%. Atrazina e pirimifós-metílico tiveram recuperações satisfatórias (70-120%), e o flutriafol apresentou recuperação inicial elevada (113,7%) seguida de redução. Conclui-se que a escolha dos sorventes influenciou a recuperação dos analitos, sendo essencial para otimizar a extração de agrotóxicos em feijão preto.

ABSTRACT – Black beans (*Phaseolus vulgaris* L.) are widely consumed and may contain pesticide residues due to their intensive cultivation. The QuEChERS method is used to determine these residuals, and the d-SPE step is essential to remove interferers and ensure analytical reliability. Therefore, the objective of this study was to evaluate the effect of different sorbents (C18 and PSA) on the cleaning step of the QuEChERS method for GC-MS determination of atrazine, pirimiphos-methyl, procymidone and flutriafol in black beans. The analytical curve in the solvent showed satisfactory linearity (R^2 between 0.9865 and 0.9985). The use of C18 resulted in low recovery for procymidone (37.5%), while PSA increased this value to 56.6%. Atrazine and pirimiphos-methyl had satisfactory recoveries (70-120%), and flutriafol showed high initial recovery (113.7%) followed by reduction. It was concluded that the choice of sorbents influenced the recovery of analytes, being essential to optimize the extraction of pesticides in black beans.

PALAVRAS-CHAVE: feijão preto; agrotóxicos; QuEChERS, sorventes.

KEYWORDS: black beans; pesticides; QuEChERS; sorbents.

1. INTRODUÇÃO

O feijão preto comum (*Phaseolus vulgaris* L.) é amplamente consumido, especialmente em países em desenvolvimento, devido às suas propriedades nutricionais. A produção de feijão depende

do uso de agrotóxicos, e o Brasil foi o maior consumidor mundial em 2021, representando 22% do total global (FAO, 2024). Esse cenário reforça a importância da aplicação de métodos eficazes para a quantificação de agrotóxicos, garantindo a segurança de alimentos.

O método QuEChERS, desenvolvido por Anastassiades *et al*., (2003), é amplamente utilizado para determinação multirresíduos de agrotóxicos em diversas matrizes alimentares (Nuapia; Chimuka; Cukrowska, 2016). Ele envolve três etapas: extração com acetonitrila, partição com sais para separação de fases e limpeza utilizando sorventes para remover interferentes (Prestes *et al*., 2009). A etapa de limpeza pode ser realizada com diferentes sorventes, como por exemplo, octadecilsilano (C18) e *Primary Secundary Amine* (PSA). O C18 é amplamente utilizado para remover lipídios, compostos apolares e moderadamente polares, sendo particularmente eficaz em alimentos com teor de gordura igual ou superior a 2%. (Prestes *et al*., 2009). Por outro lado, o PSA é eficiente na remoção de ácidos orgânicos, pigmentos e carboidratos (Sadighara *et al.*, 2024).

Fatores como propriedades físico-químicas, polaridade, tamanho molecular e carga elétrica podem influenciar na interação do sorvente com a matriz/analito, entretanto, para que esta etapa seja eficiente, os sorventes devem interagir somente a matriz (Hernández-Mesa; García-Campaña; Cruces-Blanco, 2018). No entanto, devido à diversidade das matrizes alimentares, o estudo da etapa de limpeza torna-se essencial para avaliar a eficácia na remoção de interferentes e garantir a precisão da análise.

Este estudo teve como objetivo avaliar o efeito de diferentes sorventes (C18 e PSA) na etapa de limpeza do método QuEChERS para determinação por GC-MS de atrazina, pirimifós-metílico, procimidona e flutriafol em feijão preto.

2. MATERIAL E MÉTODOS

2.1 Material

O feijão foi obtido no comércio local da cidade do Rio Grande-RS. Para a avaliação dos diferentes sorventes na etapa de limpeza do método QuEChERS, uma amostra foi selecionada, quarteada e moída em fração granulométrica de 0,5 mm e armazenada sob refrigeração até que fosse realizada a análise. A exatidão e precisão foram avaliadas fortificando as amostras no nível correspondente ao 5LOQ em triplicata. Para fortificação e validação no nível 5LOQ foi preparado um mix na concentração de 200 vezes o LOQ de quatro agrotóxicos (atrazina, pirimifós-metílico, procimidona e flutriafol) adquiridos da Sigma-Aldrich®. Os reagentes e solventes utilizados para a análise foram adquiridos de empresas certificadas.

2.2 Métodos

Condições cromatográficas: As condições do cromatógrafo a gás acoplado à espectrometria de massa GC-EI-MS (QP2010 SE SHIMADZU) foram baseadas nas metodologias descritas por Santos *et al.* (2019), com modificações. A temperatura do injetor do GC-MS foi de 300 ºC e as condições selecionadas para programar a temperatura do forno foram: 70 ºC por 1 min; 10 ºC/min a 160 ºC; 25 ºC/min a 190 ºC; 65 ºC/min a 250 ºC; 30 ºC/min a 300 ºC por 10 minutos. O fluxo de gás foi de 1 mL/min, com temperatura de interface de 300 ºC, modo de injeção *splitless*. Os íons monitorados foram: **200**, 58, 215 e 68 (atrazina); **290**, 276, 125, 305 (pirimifós-metílico); **96**, 67, 68, 283 (procimidona) e **123**, 83, 164 e 219 (flutriafol). Para quantificação foram utilizados os íons destacados em negrito.

Curva no solvente: Para a construção da curva de calibração no solvente, um mix contendo os quatro agrotóxicos foi preparado em acetonitrila na concentração de 10 µg/mL e posteriormente diluído para obter concentrações de 0,01 a 1 µg/mL.

Extração: A extração por QuEChERS foi realizada 24 horas após a fortificação. A extração de agrotóxicos nas amostras de feijão cru foram realizadas através de adaptações do método QuEChERS por Barbosa *et al.* (2020). Foram pesados 5 g de amostra em um tubo de 50 mL e posteriormente hidratadas com 10 mL de água ultrapura (sistema Direct-Q 3UV Millipore) na proporção 1:2 (m/v) para a preparação do *slurry*. Em seguida, foram adicionados 10 mL de acetonitrila (MeCN) contendo 1% de ácido acético. Os tubos foram agitados em vórtex (Phoenix Luferco) por 1 min. Após, foram adicionados 4,0 g de $MgSO_4$ e 1,7 g de acetato de sódio anidro e agitados novamente por 1 min e, em seguida, centrifugados na condição de 11.138 xg por 10 min a 20 ºC (EPPENDORF SE 5810R). Para a realização de limpeza da amostra, uma alíquota de 2 mL da fase orgânica após centrifugação foi retirada e transferida para um tubo de 15 mL contendo os sorventes. Os tubos foram agitados em vórtex por 1 min e centrifugados novamente (11.138 xg, por 10 min a 20 ºC). Foram coletadas alíquotas de 1 mL para *vials* e o extrato final de 1 µL foi injetado no GC-MS. A Tabela 1 demonstra as proporções utilizadas para cada sorvente nas extrações.

Tabela 1 - Proporções de sorventes utilizadas na etapa de limpeza do método QuEChERS

C18		**C18/PSA**			**PSA**	
$MgSO_4$	C18	$MgSO_4$	C18	PSA	$MgSO_4$	PSA
0,25 g	0,075 g	0,25 g	0,05 g	0,05 g	0,25 g	0,075 g

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados obtidos na realização da curva no solvente estão descritos na Tabela 2.

Tabela 2 - Resultados de limite de quantificação (LOQ), curva analítica e coeficiente de determinação (R^2)

Agrotóxico	$LOQ_{instrumento}$ (µg/mL)	Curva analítica	R^2
Atrazina	0,05	y=31861x-797,1	0,9966
Pirimifós-metílico	0,05	y=13247x-364,65	0,9865
Procimidona	0,05	y=30415x-974,43	0,9947
Flutriafol	0,01	y=62161x-421,26	0,9985

O valor do coeficiente de determinação variou de 0,9865 até 0,9985, sendo menor para pirimifós-metílico e maior para flutriafol. A Tabela 3 apresenta os resultados da exatidão e precisão após extração referente às diferentes combinações de sorventes.

Tabela 3- Resultados de exatidão (R%) e precisão (RSD%) no nível de 5LOQ

Agrotóxicos	C18		C18/PSA		PSA	
	R (%)	RSD (%)	R (%)	RSD (%)	R (%)	RSD (%)
Atrazina	92,1	1,5	96,8	12,3	97,6	6,5
Pirimifós-metílico	88,7	3,9	92,6	8,5	101,6	3,9
Procimidona	37,5	18,4	56,6	33,4	-	-
Flutriafol	113,7	25,8	65,1	7,5	84,4	32,3

(-) abaixo do limite de detecção

Para que um método seja validado segundo as diretrizes da Tabela 3, os valores de recuperação devem estar no intervalo de 70-120% e o desvio padrão relativo (RSD) deve ser inferior ou igual a 20% (SANTE, 2021). Os compostos atrazina e pirimifós-metílico apresentaram recuperação dentro dos critérios estabelecidos em todas as condições de extração. No entanto, a procimidona apresentou baixa recuperação com uso somente de C18 (37,5%) e um aumento quando utilizado C18/PSA (56,6%). O comportamento dos resultados observados na Tabela 3 confirma a influência dessas interações, pois, quando apenas o C18 foi utilizado, a procimidona, que é moderadamente lipofílica (log Kow = 3,3), apresentou baixa recuperação, o que pode ser explicado pela interação do analito com a matriz, visto que o C18 é utilizado para remoção de compostos apolares. Com a adição do PSA na etapa de limpeza, a recuperação aumentou, indicando que

interferentes polares, como carboidratos, estavam impactando negativamente a eficiência da extração com uso de C18, porém o valor do percentual de recuperação obtido não está na faixa adequada. O flutriafol (log Kow = 2,3) mostrou um comportamento contrário aos outros analitos, com alta recuperação na limpeza com C18 (113,7%) e uma redução nas extrações subsequentes.

O impacto dos sorventes na eficiência da extração está diretamente relacionado à sua função na remoção de interferentes da matriz. Para a amostra de feijão preto cru, a recuperação dos analitos variou de 88,7% a 113,7% com C18, de 65,1% a 96,8% com C18/PSA e de 84,4% a 101,6% com PSA, exceto para a procimidona, que não apresentou recuperação adequada (70-120%) em nenhuma das condições testadas. Assim, o uso de sorventes isolados mostrou-se mais eficiente na recuperação de três dos quatro analitos avaliados. Belarbi *et al.* (2021) comparou a eficiência de diferentes sorventes na extração de fase sólida dispersiva (d-SPE) na análise multirresíduos de pesticidas em sementes de colza e concluiu que a combinação de PSA/C18 demonstrou interações com analitos polares, o que pode explicar a baixa recuperação quando utilizados em conjunto para a extração em feijão preto.

4. CONCLUSÕES

A escolha dos sorventes d-SPE no método QuEChERS influenciou a recuperação dos analitos, sendo este estudo essencial para otimizar a extração de agrotóxicos em feijão preto. Atrazina e pirimifós-metílico atenderam aos critérios de recuperação e precisão estabelecidos pelo SANTE (2021) nos três diferentes sorventes analisados, o que permite avaliação de outros parâmetros para a possível validação do método para estes agrotóxicos, flutriafol apresentou recuperação adequada somente para sorventes isolados e a procimidona não atendeu aos critérios de recuperação.

5. AGRADECIMENTOS

O presente trabalho foi realizado com apoio da CAPES (Código de Financiamento 001). CNPq. FAPERGS (Processo 23/2551-0000927-7)

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANASTASSIADES, M.; S. J. LEHOTAY; D. ŠTAJNBAHER; F. SCHENCK. Fast and easy multiresidue method employing acetonitrile extraction/partitioning and “dispersive solid-phase

extraction" for the determination of pesticide residues in produce. **Journal of AOAC International**, v. 86, n. 2: 412-431, 2003.

BARBOSA, S. C.; CERQUEIRA, M. B.; PRINEL, E. G.; FURLONG, E. B.; KUPSKI, L. Determinação de agrotóxicos em amostras de arroz empregando método QuEChERS e GC-MS. **Revista Mundi Engenharia, Tecnologia e Gestão,** v. 5, n. 7, 2020.

BELARBI, S.; VIVIER, M.; ZAGHOUANI, W.; SLOOVERE, A.; AGASSE, V.; CARDINAEL, P. Comparison of different d-SPE sorbent performances based on quick, easy, cheap, effectice, rugged, and safe (QuEChERS) methodology for multiresidue pesticide analyses in rapeseeds. **Molecules**, v. 26, p. 6727, 2021.

FAO. World Food and Agriculture – Statistical Yearbook 2024. Rome, 2024. Disponível em: https://openknowledge.fao.org/handle/20.500.14283/cd2971en

HERNÁNDEZ-MESA, M.; GARCÍA-CAMPAÑA, A. M.; CRUCES-BLANCO, C. Develompent and validation of a QuEChERS method for the analysis of 5-nitroimidazole traces in infant milk-based samples by ultra-high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry. **Journal of Chromatography A**, v. 1562, p. 36-46, 2018.

NUAPIA, Y.; CHIMUKA, L.; CUKROWSKA, E. Assessment of organochlorine pesticide residues in raw food samples from open markets in two African cities. **Chemosphere**, v. 164, p. 480–487, 2016.

PRESTES, O. D.; FRIGGI, C. A.; ADAIME, M. B.; ZANELLA, R. QuEChERS: um método moderno de preparo de amostra para determinação multirresíduo de pesticidas em alimentos por métodos cromatográficos acoplados à espectrometria de massas. **Química Nova**, v. 32, n. 6, p. 1620–1634, 2009.

REICHERT, B.; NUNES, M. G. P.; PIZZUTTI, I. R.; COSTABEBER, I. H.; FONTANA, M. Z.; JANICH, B. D.; PANCIERA, M. P.; ARBUSTI, D.; CARDOSO, C. D.; CHIM, J. F. Pesticide residues determination in common bean using an optimized QuEChERS approach followed by solvent exchange and GC–MS/MS analysis. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 100, n. 6, p. 2425–2434, 2020.

SADIGHARA, P.; BASARAN, B.; AFSHAR, A.; NAZMARA, S. Optimization of clean-up um QuEChERS method for extraction of mycotoxins in food samples: A systemic review. **Microchemical Journal**, v. 197, p. 107711, 2024.

SANTE (2021). Analytical quality control and method validation procedures for pesticide residues analysis in food and feed SANTE 11312/2021 v2: 55.

SANTOS, E. O.; GONZALES, J. O.; ORES, J. C.; MARUBE, L. C.; CALDAS, S. S.; FURLONG, E. B.; PRIMEL, E. G. Sand as a solid support in ultrasound-assisted MSPD: A simple, green and low-cost method for multiresidue pesticide determination in fruits and vegetables. **Food Chemistry**, v. 297, p. 124926, 2019.