

Otimização e validação de método para determinação de fipronil em cachaça por DLLME e HPLC-DAD

SAMPAIO, Maicon R. F.*, TOMASINI, Débora, CARDOZO, Liziane V., CALDAS, Sergiane S. PRIMEL, Ednei G. maicsampaio@yahoo.com.br

Palavras Chave: fipronil, DLLME, cachaça

Introdução

A cachaça é uma bebida obtida pela destilação do caldo de cana-de-açúcar fermentado.¹ Para garantir a produtividade agrícola são usados agrotóxicos na cultura de cana-de-açúcar e o desenvolvimento de métodos para determinar resíduos de agrotóxicos é importante uma vez que segundo dados do Instituto Brasileiro da Cachaça, a cachaça é o destilado mais consumido no Brasil.² Dentre os agrotóxicos utilizados no Brasil e indicados para a cultura de cana-de-açúcar por órgãos reguladores como a Agência Nacional de Vigilância Sanitária e o Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento está o fipronil, um inseticida sistêmico pertencente ao grupo químico dos pirazóis. No entanto, como a cachaça contém além de água e do etanol, aldeídos, cetonas, ésteres, ácidos carboxílicos, compostos de enxofre, se faz necessário o emprego de uma técnica de preparo de amostra.³ O objetivo deste trabalho foi otimizar e validar um método para determinação de fipronil em cachaça empregando microextração líquido-líquido dispersiva (DLLME) e determinação por cromatografia líquida acoplada ao detector por arranjo de diodos (HPLC-DAD).

Metodologia

A otimização da DLLME incluiu os seguintes parâmetros: volume de amostra, seleção dos solventes extrator e dispersor, volume de ambos solventes, pH da amostra aquosa e efeito da força iônica (% de NaCl). A exatidão e a precisão foram avaliadas em três níveis de fortificação 0,01; 0,02 e 0,05 mg L⁻¹.

Resultados e Discussão

Para a determinação por HPLC-DAD, a fase móvel consistiu de MeOH:água ultrapura (70:30, v/v), utilizando-se eluição no modo isocrático com vazão de 1 mL min⁻¹ e coluna analítica Thermo hypersil C18 (250 x 4,6 mm, 5 µm). A identificação do composto foi feita através do espectro de absorção e o tempo de retenção. Na etapa de otimização da DLLME, ao utilizar-se 5 mL de amostra não observou-se a formação de uma fase sedimentada, sendo assim a amostra foi diluída (1 mL de amostra e 4 mL de água ultrapura), resultando na solução aquosa da amostra. Solventes extratores tetracloroetileno e diclorobenzeno foram avaliados, no entanto extraíram compostos da matriz que eluíram no mesmo tempo de retenção do analito. A adição de NaCl não aumentou as recuperações para os compostos. O procedimento otimizado consistiu na injeção de 2 mL de solvente dispersor (acetonitrila) e 120 µL de solvente extrator (tetracloroeto de carbono) em 5 mL de uma solução aquosa da amostra. Após centrifugação, a 3000 rpm por 5 min, a fase sedimentada foi retirada, evaporada com nitrogênio e o resíduo dissolvido em 100 µL de MeOH e injetado no sistema cromatográfico. Após, o método foi validado, avaliando-se curva analítica, exatidão (recuperação), precisão (repetibilidade), limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) e curva trabalho. O método apresentou recuperações na faixa de 72,3-92,5%, com repetibilidade na faixa de 13,1-17,7%. O LQ e LD do método foram 0,01 e 0,003 mg/L, respectivamente. A curva analítica apresentou linearidade na faixa de 0,1-5 mg/L com coeficiente de correlação (r) maior que 0,991. O método desenvolvido foi aplicado na determinação de agrotóxicos em cachaça.

Conclusão

Os resultados dos parâmetros de validação permitem concluir que o método validado pode ser aplicado para determinar agrotóxicos em cachaça. A técnica além de simples utiliza um pequeno volume de solvente orgânico.

Referências Bibliográficas

¹Tfouni, *et al.*; Food Chemistry. 2009, 116, 391.

² Disponível em <http://www.ibrac.net> acesso em 18 de agosto de 2010

³Pinheiro, *et al.*; Química Nova na Escola. 2003, 18, 3.

Agradecimentos

Ao LACOM, FURG, PPGQTA, CAPES e CNPq.