

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM PRODUÇÃO VEGETAL

Gleison Luis Oliveira Silva

**EXTRAÇÃO SÓLIDO-LÍQUIDO COM PURIFICAÇÃO EM BAIXA TEMPERATURA
MINIATURIZADA PARA DETERMINAÇÃO DO NEMATICIDA FLUOPYRAM EM BATATA E
SOLO**

Montes Claros – MG

2024

Gleison Luis Oliveira Silva

**EXTRAÇÃO SÓLIDO-LÍQUIDO COM PURIFICAÇÃO EM BAIXA TEMPERATURA
MINIATURIZADA PARA DETERMINAÇÃO DO NEMATICIDA FLUOPYRAM EM BATATA E
SOLO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Produção Vegetal da Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito parcial para a obtenção do grau de Mestre em Produção Vegetal.

Área de concentração: Produção Vegetal

Orientador: Prof. Dr. Flaviano Oliveira Silvério

Coorientadora: Profa. Dra. Gevany Paulino de Pinho

Montes Claros – MG

Julho de 2024

Silva, Gleison Luis Oliveira.

S586e
2024 Extração sólido-líquido com purificação em baixa temperatura miniaturizada para determinação do nematicida fluopyram em batata e solo [manuscrito] / Gleison Luis Oliveira Silva. Montes Claros, 2024.
57 f.

Dissertação (mestrado) - Área de concentração em Produção Vegetal. Universidade Federal de Minas Gerais / Instituto de Ciências Agrárias.

Orientador(a): Flaviano Oliveira Silvério.

Banca examinadora: Cândido Alves da Costa, Janaina Teles de Faria, Lázaro Chaves Sicupira, Flaviano Oliveira Silvério.

Inclui referências: 25-32; 51-56.

1. Hortaliças - Teses. 2. Batata - Teses. 3. Solos - Teses. 4. Defensivos agrícolas - Teses. I. Silvério, Flaviano Oliveira. II. Universidade Federal de Minas Gerais. Instituto de Ciências Agrárias. III. Título.

CDU: 632.9

ATA DE DEFESA DE DISSERTAÇÃO

Aos 12 dias do mês de julho do ano de dois mil e vinte e quatro, às 7:30 horas, sob a Presidência do Professor Flaviano Oliveira Silvério, D. Sc. (Orientador – UFMG/ICA) e com a participação dos Professores Cândido Alves da Costa, D. Sc. (UFMG/ICA), Janaína Teles de Faria, D. Sc. (UFMG/ICA) e Lázaro Chaves Sicupira, D. Sc. (UFVJM), reuniu-se, por videoconferência, a Banca de Defesa de Dissertação de **Gleison Luis Oliveira Silva**, aluno do Curso de Mestrado em Produção Vegetal. Após avaliação da defesa de Dissertação do referido aluno, a Banca Examinadora procedeu à publicação do resultado da defesa de Dissertação intitulada: **“Extração Sólido-Líquido com Purificação em Baixa Temperatura Miniaturizada para Determinação do Nematicida Fluopyram em Batata e Solo”**, sendo o aluno considerado (aprovado/reprovado) **Aprovado**. E, para constar, eu, Professor Flaviano Oliveira Silvério, Presidente da Banca, lavrei a presente ata que depois de lida e aprovada, será assinada por mim e pelos demais membros da Banca examinadora.

OBS.: O aluno somente receberá o título após cumprir as exigências do ARTIGO 65 do regulamento do Curso de Mestrado em Produção Vegetal, conforme apresentado a seguir:

Art. 65 Para dar andamento ao processo de efetivação do grau obtido, o candidato deverá, após a aprovação de sua Dissertação ou Tese e da realização das modificações propostas pela banca examinadora, se houver, encaminhar à secretaria do Colegiado do Programa, com a anuência do orientador, 1 (um) exemplar impresso e 1 (um) exemplar eletrônico da dissertação ou, tese, no prazo de 60 (sessenta) dias.

Montes Claros, 12 de julho de 2024.

Documento assinado digitalmente
 **FLAVIANO OLIVEIRA SILVERIO**
 Data: 12/07/2024 19:41:28-0300
 Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Flaviano Oliveira Silvério
 Orientador

Documento assinado digitalmente
 **CANDIDO ALVES DA COSTA**
 Data: 15/07/2024 16:24:59-0300
 Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Cândido Alves da Costa
 Membro

Documento assinado digitalmente
 **JANAÍNA TELES DE FARIA**
 Data: 15/07/2024 08:30:09-0300
 Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Janaína Teles de Faria
 Membro

Documento assinado digitalmente
 **LAZARO CHAVES SICUPIRA**
 Data: 12/07/2024 19:56:32-0300
 Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Lázaro Chaves Sicupira
 Membro

Dedico este trabalho à minha mãe Andreia, por ser minha força motriz e me inspirar com sua força, resiliência, amor e honestidade.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus pela vida, saúde e oportunidade para realizar este sonho.

À minha mãe Andreia, por me amar, apoiar e estar ao meu lado em todos os momentos de minha vida. Sou grato por cada palavra de apoio, cada ligação, cada abraço e por ser minha fonte de forças para continuar.

A meu pai José Francisco por me apoiar e estar ao meu lado.

Aos meus irmãos, Danilo e Jilliard, por toda a ajuda, por sempre acreditarem em mim e me encorajarem a lutar pelos meus sonhos.

A todos os meus amigos que estiveram ao meu lado, escutaram-me e entenderam a minha ausência e correria durante o mestrado. Vocês fizeram minha vida mais leve e alegre.

Ao meu orientador Flaviano pelos ensinamentos, conselhos, pela disponibilidade para me ajudar quando tive dúvidas e pela oportunidade de realizar este trabalho.

À professora Gevany e ao professor Cândido por toda a ajuda durante a execução do trabalho.

A todos os amigos e colegas do Laboratório de Pesquisas em Agroquímica, em especial, ao Gustavo que tanto me ajudou, durante a execução do trabalho, tanto em campo quanto no laboratório.

Aos técnicos e amigos Ane, Érica e Luís pela ajuda, troca de conhecimentos e pelos momentos de descontração que foram essenciais neste processo.

À CAPES, Fapemig e ao CNPQ pelo apoio financeiro.

À Universidade Federal de Minas Gerais, ao Laboratório de Pesquisas em Agroquímica e ao Laboratório de Química Instrumental pela infraestrutura disponibilizada.

A todos que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho.

“A educação é a arma mais poderosa que você pode usar para mudar o mundo”

Nelson Mandela.

EXTRAÇÃO SÓLIDO-LÍQUIDO COM PURIFICAÇÃO EM BAIXA TEMPERATURA MINIATURIZADA PARA DETERMINAÇÃO DO NEMATICIDA FLUOPYRAM EM BATATA E SOLO

RESUMO

A batata é uma das hortaliças mais importantes do mundo por sua alta produção e consumo. Com frequência, a cultura é atacada por fungos e nematoides que comprometem a produção e geram prejuízos significativos. Em 2019, o fluopyram, um fungicida e nematicida, teve uso aprovado no Brasil para o controle de nematoides em cultivo de batatas. Entretanto, ainda, não foi relatado na literatura um estudo de monitoramento do pesticida em cultivo de batatas. Assim, os objetivos deste estudo foram otimizar e validar a extração sólido-líquido com purificação, em baixa temperatura miniaturizada do fluopyram, em batatas com análise por cromatografia, em fase gasosa acoplada à espectrometria de massas; estudar a dissipação do composto no solo e avaliar o risco dietético utilizando o resíduo final detectado na batata. O método de extração de fluopyram foi otimizado em termos de fase extratora e sorvente para d-EFS. Após a otimização, o método foi validado, em termos de seletividade, limite de quantificação, linearidade, efeito de matriz, exatidão e precisão. Os resultados indicaram que a extração atingiu o limite de quantificação de $2 \mu\text{g kg}^{-1}$, sendo seletiva, linear, exata, precisa e com efeito de matriz de 326%. O monitoramento do fluopyram nessas matrizes revelou que, após 80 dias, houve redução de 85% da concentração do pesticida no solo, com tempo de meia-vida de aproximadamente cinco dias, e a concentração residual de fluopyram nas batatas variou de 174,9 a $345,5 \mu\text{g kg}^{-1}$, sendo superior ao limite máximo de resíduo estabelecido pela legislação brasileira ($100 \mu\text{g kg}^{-1}$). Apesar disso, a análise de risco dietário revelou que o consumo dessas batatas não representa risco para a saúde humana.

Palavras-chave: fluopyram. Partição em baixa temperatura. CG-EM. Risco dietético. ESL-PBT.

MINIATURIZED SOLID-LIQUID EXTRACTION WITH LOW TEMPERATURE PURIFICATION FOR DETERMINATION OF FLUOPYRAM NEMATOCIDE IN POTATOES AND SOIL

ABSTRACT

Potatoes are one of the most important vegetables in the world due to their high production and consumption. The crop is frequently attacked by fungi and nematodes that compromise production and generate significant losses. In 2019, fluopyram, a fungicide and nematicide, was approved for use in Brazil to control nematodes in potato crops. However, a study on monitoring pesticide residues in potato crops has not yet been reported in the literature. Thus, the objective of this study was to optimize and validate the solid-liquid extraction with miniaturized low-temperature purification of fluopyram in potatoes, study the dissipation of the compound in the soil, and assess the dietary risk using the final residue detected in potatoes. The fluopyram extraction method was optimized in terms of extractor phase and sorbent for d-SPE. After optimization, the method was validated in terms of selectivity, limit of quantification, linearity, matrix effect, accuracy and precision. The results indicated that the extraction reached the quantification limit of $2 \mu\text{g kg}^{-1}$, being selective, linear, accurate, precise, and with a matrix effect of 326 %. Fluopyram monitoring in these matrices revealed that after 80 days there was an 85 % reduction in the pesticide concentration in the soil, with a half-life of approximately 5 days, and the residual concentration of fluopyram in the potatoes ranged from 174.9 to $345.5 \mu\text{g kg}^{-1}$, which is higher than the maximum residue limit established by Brazilian legislation ($100 \mu\text{g kg}^{-1}$). Despite this, the dietary risk analysis revealed that the consumption of these potatoes does not pose a risk to human health.

Keywords: fluopyram. low temperature partitioning. GC-MS. dietary risk. SLE-LTP.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

5 ARTIGO	33
Figura 1- Taxas de recuperação do fluopyram em cada fase extratora empregando a ESL-PBT.....	41
Figura 2- Cromatogramas do extrato da matriz fortificados com fluopyram a $90 \mu\text{g kg}^{-1}$ com fase extratora A) acetonitrila + acetato de etila; B) acetonitrila.....	41
Figura 3 - Porcentagens de recuperação e desvio- padrão relativo após a etapa de limpeza do extrato da matriz fortificado a $90 \mu\text{g kg}^{-1}$	42
Figura 4- Cromatogramas do extrato da matriz fortificados com fluopyram a $90 \mu\text{g kg}^{-1}$, após a etapa de limpeza com diferentes sorventes. (A) Sem limpeza; (B) C18; (C) Florisil; (D) PSA.....	43
Figura 5- Cromatogramas do extrato da matriz fortificado a $2 \mu\text{g kg}^{-1}$ sobreposto ao cromatograma do extrato branco da matriz.....	44
Figura 6- Gráfico do teste de Jacknife para a exclusão de outliers.....	45
Figura 7- Gráfico de normalidade dos resíduos pelo teste de Ryan-Joiner.....	45
Figura 8- Gráfico do teste de independência dos resíduos de Durbin-Watson.....	46
Figura 9- Gráfico de regressão linear do método proposto.....	46
Figura 10- Gráfico da cinética de dissipação do fluopyram no solo, com diferentes aplicações do fluopyram por hectare. (A) 250 g; (B) 375 g; (C) 500 g; (D) 625 g.....	49

LISTA DE TABELAS

3 REVISÃO DE LITERATURA.....	15
Tabela 1- Classificação dos pesticidas em função da praga combatida.....	15
Tabela 2- Classificação dos pesticidas em função da estrutura química.....	16
Tabela 3- Propriedades físico-químicas do fluopyram.....	18
Tabela 4 - Aplicações da extração sólido-líquido com purificação em baixa temperatura.....	21
Tabela 5- Limite máximo de resíduo de fluopyram para alimentos.....	23
5 ARTIGO.....	33
Tabela 1- Caracterização físico-química do solo.....	39
Tabela 2- Porcentagem de recuperação e desvio- padrão relativo do estudo de exatidão e precisão.....	47
Tabela 3- Comparação da metodologia deste estudo com outras descritas na literatura.....	48
Tabela 4- Resíduo de fluopyram na batata e coeficientes de risco.....	50

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	12
2 OBJETIVOS.....	14
2.1 Objetivo Geral.....	14
2.2 Objetivos Especificos.....	14
3 REVISÃO DE LITERATURA.....	15
3.1 Pesticidas.....	15
3.2 Fluopyram.....	17
3.3 Métodos de extração para o monitoramento de pesticidas.....	19
3.3.1 Extração líquido-líquido.....	19
3.3.2 Extração em fase sólida.....	19
3.3.3 Método QuEChERS.....	20
3.3.4 Extração sólido-líquido com purificação em baixa temperatura.....	20
3.4 Dissipação de pesticidas no solo.....	21
3.5 Avaliação de risco dietário ou dietético de pesticidas em alimentos.....	22
3.6 Monitoramento de fluopyram em solo e alimentos.....	23
4 REFERÊNCIAS.....	25
5 ARTIGO.....	33
5.1 Método de extração para estudo de dissipação de resíduos de fluopyram em solo e análise de risco dietético em batatas.....	33
6 CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	57

1 INTRODUÇÃO

Segundo estimativas da *Food and Agriculture Organization of the United Nations* (FAO), a população mundial poderá alcançar os 9 bilhões em 2050 e ultrapassar os 11 bilhões em 2100. Esse aumento populacional gera inúmeros desafios à agricultura que precisa produzir cada vez mais alimentos ao mesmo tempo que o avanço das fronteiras agrícolas tem se desacelerado (SAATH e FACHINELLO, 2018). Com isso, faz-se necessário o uso de tecnologias para que se tenha um aumento de produção sem aumentar a área de cultivo.

Entre as tecnologias utilizadas para esse aumento de produção estão os defensivos agrícolas ou pesticidas. Eles podem ser definidos como substâncias ou mistura de substâncias usadas para prevenir, destruir ou repelir pragas que possam gerar perdas em produtos agrícolas (ELDRIDGE, 2008). Entretanto seu uso indiscriminado pode gerar danos à saúde humana e ao meio ambiente (YADAV e DEVI, 2017).

Nos últimos anos, diversos novos pesticidas tiveram o uso aprovado no Brasil, entre eles o Fluopyram (BRASIL, 2019). O fluopyram é um fungicida e nematicida de amplo espectro do grupo químico Benzamida Piramida, que atua inibindo a succinato desidrogenase do complexo II da cadeia respiratória mitocondrial (VELOUKAS e KARAOGLANIDIS, 2012). Ele foi desenvolvido pela Bayer CropScience e distribuído comercialmente a partir do ano de 2011.

Entre as culturas, em que o fluopyram foi aprovado, a batata é destaque, em virtude de sua importância econômica. A batata é a segunda hortaliça mais consumida do Brasil e dados do Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE) mostraram que a produção, no ano de 2023, superou os 4,2 milhões de toneladas em área plantada de mais de 128 mil hectares. Por causa desse elevado consumo, faz-se necessário o monitoramento constante de resíduos de agrotóxicos, na batata e no solo utilizado no cultivo, para se evitar problemas de saúde aos seres humanos e ao meio ambiente.

Para o monitoramento dos resíduos de pesticidas na batata e no solo, é necessária uma técnica de extração, para que o extrato, contendo o analito, possa ser analisado por um equipamento de análise instrumental. Entre as técnicas que se tem disponível, uma de destaque é a extração sólido-líquido com purificação em baixa temperatura (ESL-PBT). A técnica tem se apresentado como de fácil execução, baixo custo e muito versátil, pois pode ser utilizada em diversas matrizes e possui capacidade de extrair analitos de uma ampla faixa de polaridade (BARROS *et al.*, 2019).

Ademais, uma forma de se avaliar a segurança do consumo de alimentos com resíduos de pesticidas é por meio da análise de risco dietário ou dietético. Essa análise consiste em um cálculo baseado na concentração residual do pesticida no alimento, a ingestão aceitável do pesticida, a ingestão média do alimento, por dia e o peso corporal de quem consome. Assim, o cálculo fornece um coeficiente que vai indicar o risco associado ao consumo do alimento contendo os resíduos de pesticidas (YIZHI *et al.*, 2022).

Na literatura são escassos os trabalhos que desenvolvem métodos para o monitoramento do fluopyram em batatas. Além disso, nenhum estudo avaliou a dissipação do pesticida no solo do cultivo de batata e nem avaliou o risco dietético associado ao consumo de batatas com resíduos de fluopyram.

Diante disso, neste trabalho, otimizamos e validamos a ESL-PBT combinada com a análise por cromatografia, em fase gasosa (CG-EM), para a determinação de resíduos de fluopyram em batatas,

avaliar o risco dietético do pesticida na hortaliça e monitorar esse nematicida no solo, durante o cultivo das batatas.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Otimizar e validar a versão miniaturizada da extração sólido-líquido com purificação em baixa temperatura (ESL-PBT) de fluopyram em batata e monitorar esse fungicida em cultivo de batata e solo, empregando a cromatografia em fase gasosa acoplada à espectrometria de massas (CG-EM).

2.2 Objetivos específicos

- Otimizar a ESL-PBT de fluopyram em batata em termos de fase extratora e sorvente para d-EFS;
- Validar a ESL-PBT de fluopyram em batata;
- Aplicar a técnica de extração de fluopyram otimizada e validada em batatas cultivadas com aplicação de fluopyram;
- Aplicar um método da literatura para monitorar fluopyram no solo que recebeu aplicação do fluopyram;
- Estudar a dissipação dos resíduos de fluopyram no solo;
- Avaliar o risco dietário do consumo de batatas com resíduos de fluopyram.

3 REVISÃO DE LITERATURA

3.1 Pesticidas

Os pesticidas, também chamados de defensivos agrícolas, agroquímicos ou agrotóxicos, são produtos químicos usados para eliminar, repelir ou prevenir pragas em culturas agrícolas de forma que se alcancem produtividades elevadas (RIBEIRO *et al.*, 2008; DE LUCA *et al.*, 2023).

Os pesticidas recebem diversas classificações e entre elas a classificação pelas pragas combatidas, conforme apresentado na Tabela 1.

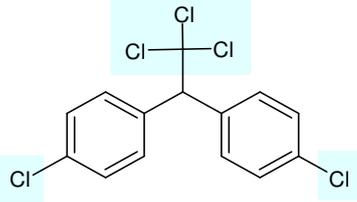
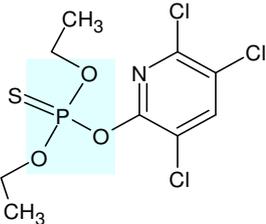
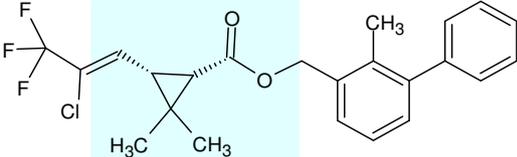
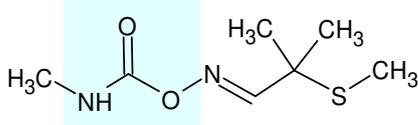
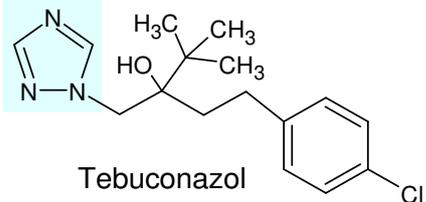
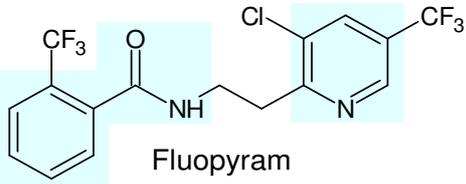
Tabela 1- Classificação dos pesticidas em função da praga combatida

Praga combatida	Classificação	Exemplos
Ervas daninhas	Herbicida	Glifosato, 2,4-D
Insetos	Inseticida	Deltametrina, acefato, fipronil
Bactérias	Bactericida	Casugamicina, Hidróxido de cobre
Fungos	Fungicida	Azoxistrobina, Difenconazol
Nematoides	Nematicida	Fluopyram, Cadusafós
Ácaros	Acaricida	Propargito, Spiromesifen

Fonte: DÍAZ e AGUILAR, 2018; TUDI *et al.*, 2021.

Outra classificação muito importante dos pesticidas é em função da estrutura química. A Tabela 2 apresenta a classificação dos pesticidas pela estrutura química.

Tabela 2- Classificação dos pesticidas em função da estrutura química

Classificação	Exemplos
Organoclorados	 <p>DDT</p>
Organofosforados	 <p>Clorpirifós</p>
Piretroides	 <p>Bifentrina</p>
Carbamatos	 <p>Aldicarb</p>
Triazóis	 <p>Tebuconazol</p>
Benzamida Piramida	 <p>Fluopyram</p>

Fonte: PUBCHEM, 2024.

Os pesticidas organoclorados são compostos orgânicos sintéticos que apresentam em sua estrutura átomos de carbono, hidrogênio e cloro. Eles são altamente persistentes, possuem baixa solubilidade em água e são bioacumulativos (MOLDOVAN *et al.*, 2021; REN *et al.*, 2024). Os organofosforados são pesticidas derivados do ácido fosfórico, tiosfosfórico ou ditiosfosfórico. Esses compostos apresentam alta solubilidade em água, baixa volatilidade e são muito tóxicos ao ambiente e aos humanos (KAUSHAL, KHATRI e ARYA, 2021). Os piretroides são inseticidas que apresentam estrutura derivada da piretrina, um composto natural presente nas flores do crisântemo (AHAMAD e KUMAR, 2023). Os pesticidas

carbamatos são ésteres do ácido carbâmico e que apresentam em comum o grupo funcional $\text{NH}(\text{CO})\text{O}$ (MOREIRA *et al.*, 2022). Eles possuem modo de ação parecido com os organofosforados, ambos se ligam à enzima acetilcolinesterase. Entretanto, diferente dos organofosforados, a ligação dos carbamatos à acetilcolinesterase é reversível (MDENI *et al.*, 2022). Os pesticidas classificados como triazóis têm em comum a presença do triazol ($\text{C}_2\text{H}_3\text{N}_3$) em sua estrutura química. A maioria dos pesticidas triazóis são fungicidas, mas existem também herbicidas e inseticidas nessa classe (HU *et al.*, 2018). O fluopyram encontra-se no grupo químico benzamida piramida. Isso se deve à presença da benzamida e da piridina em sua estrutura química.

Atualmente, os pesticidas desempenham um papel de grande importância na alimentação mundial. Eles aumentam a produção, melhoram a qualidade e reduzem os custos tornando os alimentos mais acessíveis. Sem os pesticidas, a expectativa de perda na produção de frutas, hortaliças e cereais seria de 78%, 54% e 32%, respectivamente (TUDI *et al.*, 2021).

Apesar dos pesticidas promoverem altas produtividades e reduzirem as perdas em culturas agrícolas, seu uso incorreto pode gerar prejuízos ao meio ambiente. Isso ocorre em função da toxicidade dos pesticidas a organismos não alvos e a persistência dos mesmos no ambiente por longos períodos de tempo (MARTIN-CULMA e ARENAS-SUÁREZ, 2018). Em 2013, nos Estados Unidos, uma aplicação de dinotefuran em flores ornamentais em um shopping resultou na morte de 45 mil a 100 mil abelhas (HATFIELD *et al.*, 2021). Foi relatado, também, que o uso intensivo de pesticidas gera aumento do estresse oxidativo e apoptose celular em abelhas (KUMAR *et al.*, 2022). Estudo de Fogel *et al.*, (2013) mostrou que o inseticida Acetamiprida é tóxico para a joaninha *Eriopsis conexa* que, além de não gerar perdas para culturas agrícolas, ainda é um inimigo natural de pragas. Outro aspecto importante é que alguns pesticidas podem ser muito persistentes, no meio ambiente, como o DDT (Diclorodifeniltricloroetano) que possui tempo de meia-vida de até 30 anos (MANSOURI *et al.*, 2017).

Além dos danos ambientais, os pesticidas também podem gerar problemas de saúde aos seres humanos. Em estudo recente, foram detectados diversos pesticidas organoclorados em plasma sanguíneo de pacientes internados em um hospital de Petrópolis, no Rio de Janeiro (REZENDE *et al.*, 2023). Estudos têm mostrado que a concentração de pesticidas organoclorados no plasma sanguíneo está relacionada com casos de câncer de pulmão (ASADIKARAM *et al.* 2024) e melanoma maligno cutâneo (DARVISHIAN *et al.*, 2022). Lerro *et al.* (2021) observaram também que a exposição a pesticidas está associada ao aumento de risco de câncer de tireoide.

Diversas são as vias de exposição humana aos pesticidas, entre elas, podem-se citar alimentos de origem vegetal e animal, água, solo, ar e poeira (HOOD *et al.*, 2022; LI, 2022; DEGRENDELE *et al.*, 2022; CHEN *et al.*, 2023). Portanto fazem-se necessários estudos constantes para o monitoramento de pesticidas em alimentos e matrizes ambientais.

3.2 Fluopyram

O fluopyram é um nematicida e fungicida agrícola, que teve seu uso aprovado no Brasil por meio do Ato nº 62, de 13 de setembro de 2019. Desenvolvido em 2001, o fluopyram só foi distribuído comercialmente, a partir do ano de 2011, pela Bayer CropScience (LABOURDETTE *et al.*, 2011). A Tabela 3 apresenta propriedades físico-químicas do fluopyram.

Tabela 3- Propriedades físico-químicas do fluopyram

Nomenclatura oficial	N-[2-[3-chloro-5-(trifluoromethyl)-2-pyridin-2-yl]ethyl]-2-(trifluoromethyl) benzamide
Fórmula molecular	C ₁₆ H ₁₁ ClF ₆ N ₂ O
Massa molar	396,72 g mol ⁻¹
Ponto de fusão	117,5 °C
Pressão de vapor	1,2 x 10 ⁻⁶ Pa a 20 °C
Solubilidade em água	16 mg L ⁻¹
pKa	13,34
Kow	2060
Koc	279

Kow: Coeficiente de partição octanol/água; Koc: Coeficiente de adsorção em solo.

Fonte: LABOURDETTE *et al.*, 2011; CHAWLA *et al.*, 2018; ZHOU *et al.*, 2021.

Como pode ser observado na Tabela 3, o fluopyram possui reduzida solubilidade em água, o que é justificado pelo elevado valor do coeficiente de partição octanol/água (Kow). Em temperatura ambiente, a molécula apresenta-se em estado sólido. O coeficiente de adsorção em solo (Koc) indica moderada mobilidade do composto no solo.

O fluopyram pertence ao grupo dos fungicidas inibidores de succinato desidrogenase (VELOUKAS e KARAOGLANIDIS, 2012). Os primeiros fungicidas com esse modo de ação começaram a ser usados, na década de 1960 e, desde então, novas moléculas foram sintetizadas. Os 24 fungicidas conhecidos desse grupo são agrupados em 12 classes químicas e todos eles têm em comum a presença de um grupo amida (N-C=O) na estrutura química. Além da elevada eficácia no controle de fungos e nematoides, estudo anterior mostrou que o fluopyram é um inibidor de succinato desidrogenase altamente seletivo, não afetando a síntese de ATP de organismos não alvos como minhocas, moscas e ratos (SCHLEKER *et al.*, 2022).

Entretanto estudos mostraram que o fluopyram, em doses elevadas, pode gerar problemas crônicos no fígado em cães. Já em ratos, o fluopyram, em altas doses, pode gerar danos ao fígado e à tireoide. Entretanto os mecanismos de toxicidade que levaram aos danos descobertos neste estudo não se aplicam aos seres humanos. A DL50 em ratos, dose letal necessária para matar 50% dos animais testados, foi superior a 2 g kg⁻¹ de peso corporal (FAO, 2010; BAYER, 2023).

O Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis (IBAMA) classificou o fluopyram como perigoso ao meio ambiente (Classe III). Além disso, o fluopyram é altamente persistente no solo (BAYER, 2023), estudo anterior detectou a molécula 80 dias após a aplicação (MATADHA *et al.*, 2021). Assim, faz-se necessário o monitoramento desse pesticida para se garantir a segurança do meio ambiente e dos humanos.

3.3 Métodos de extração para o monitoramento de pesticidas

Para o monitoramento de pesticidas em alimentos e matrizes ambientais, tem sido necessário o uso de diversas técnicas de extração seguida por análises instrumentais, como pode ser observado a seguir.

3.3.1 Extração líquido-líquido

A extração líquido-líquido (ELL) é uma técnica de extração desenvolvida por Christian Friedrich Bucholz, no século XIX (WANG *et al.*, 2023), que pode ser utilizada quando o analito de interesse está em uma fase líquida ou semilíquida (CUNICO *et al.*, 2020). Frequentemente, essa técnica é usada quando o analito de interesse está em fase aquosa, em que é adicionado um solvente orgânico apolar formando um sistema bifásico. O sistema é agitado, para que ocorra a transferência de massa e, depois, deixado em repouso, para que a fase aquosa e a fase orgânica se separem completamente. Por fim, a fase contendo o analito de interesse é coletada (JIANG *et al.*, 2023). A ELL já foi utilizada para o monitoramento de pesticidas em diversas matrizes como água de coco (NAKAMURA *et al.*, 2023), água (SAADAOUI *et al.*, 2022), mel (BAROUDI *et al.*, 2021) e fluido folicular (WEI *et al.*, 2023).

Apesar de ser uma técnica de extração simples, a ELL utiliza elevados volumes de solvente orgânico, que, na maioria das vezes, são caros e tóxicos para os analistas e para o meio ambiente (KANNOUMA *et al.*, 2022). Outro problema da ELL é a necessidade de concentrar o extrato, por meio da evaporação do solvente, devido à baixa eficiência de extração (SHIN *et al.*, 2022).

3.3.2 Extração em fase sólida

A extração em fase sólida (EFS) é uma técnica de preparo de amostras amplamente utilizada no meio científico. A EFS se baseia no princípio da transferência do analitos de interesse da amostra líquida para um sorvente de fase sólida. Assim, os analitos de interesse são retidos no sorvente, enquanto os demais componentes da amostra são eluídos e descartados (SALAMAT *et al.*, 2024). Logo após, os analitos de interesse são eluídos do sorvente por um solvente que tenha mais afinidade. Os fenômenos envolvidos nessa transferência podem ser partição, adsorção ou troca iônica (NAKHJAVAN, BLAND e KHOSRAVIFARD, 2021).

O que torna a técnica de extração tão atrativa é o baixo consumo de solventes orgânicos, fácil execução e alto fator de concentração, que aumenta a sensibilidade do método e reduz os limites de quantificação (SOUSA *et al.*, 2021; YEGANEH *et al.*, 2023). Entretanto a desvantagem da técnica é o alto custo dos cartuchos utilizados na extração.

Os sorventes mais usados nos cartuchos de EFS têm sido o C8, C18, sílica gel, carvão ativado e resinas de troca iônica (SOLIMAN *et al.*, 2022). Todavia estudos recentes têm buscado desenvolver novos sorventes que apresentem custo reduzido, alta eficiência, que sejam seletivos e ambientalmente corretos (VELOO e IBRAHIM, 2021). Soliman *et al.* (2022) desenvolveram um sorvente, a partir de bagaço de cana-de-açúcar para EFS de diversos pesticidas em amostras de água. Em outro estudo, Pellicer-Castell *et al.*

(2022) desenvolveram um sorvente de sílica porosa com nanopartículas de ouro para a extração de organoclorados em amostras de água. Já outro trabalho desenvolveu um sorvente à base de asfalto, para EFS de hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (KAMRAN *et al.*, 2020).

3.3.3 Método QuEChERS

O método QuEChERS, do inglês *Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged, and Safe* (rápido, fácil, barato, eficaz, robusto e seguro) é uma técnica desenvolvida, no ano de 2003, para a extração de pesticidas em amostras de alimentos (ANASTASSIADES *et al.*, 2003). O princípio da técnica é a partição da fase orgânica e aquosa pela saturação com sal (WISNIEWSKI & MARTINS, 2022). Assim, em um tubo, contendo a amostra, são adicionados acetonitrila e sais inorgânicos, como sulfato de magnésio e cloreto de sódio. Em seguida, o sistema é homogeneizado em vórtex e centrifugado, para que ocorra a separação das fases e, por fim, o extrato passa por uma etapa de extração em fase sólida dispersiva (d-EFS), para limpeza (LAMAS *et al.*, 2023).

Em virtude da facilidade de execução, baixo consumo de solventes e eficiência na extração de compostos de diversas classes químicas e polaridades, o QuEChERS se tornou o método mais utilizado para a extração de pesticidas tanto em alimentos (WATANABE, 2021; YANG *et al.*, 2024), quanto em solos (BRINCO *et al.*, 2023; GONZÁLEZ-CURBELO, VARELA-MARTÍNEZ & RIAÑO-HERRERA, 2022). No entanto a desvantagem da técnica é a necessidade de uma etapa de limpeza do extrato, usando a d-EFS, pela elevada quantidade de coextrativos extraídos no processo.

3.3.4 Extração sólido-líquido com purificação em baixa temperatura

A extração sólido-líquido com purificação em baixa temperatura (ESL-PBT) é uma técnica de extração que se popularizou, após o ano de 2010, em que foi otimizada e validada para a extração de pesticidas em tomates (PINHO *et al.*, 2010).

O princípio da técnica é a partição em baixa temperatura. Assim, a amostra sólida é colocada em contato com a fase extratora, composta por água e solvente orgânico miscíveis, em temperatura ambiente, geralmente acetonitrila e, após homogeneização, é congelada a -20 °C, para que ocorra a separação da fase orgânica, contendo os analitos de interesse, da amostra sólida congelada na fase aquosa (DE ÁVILA *et al.*, 2020).

A técnica se mostra muito promissora por seu baixo consumo de solvente orgânico, versatilidade para extrair diversos analitos e alta eficiência de extração tanto na sua versão tradicional quanto na versão miniaturizada (RODRIGUES *et al.*, 2021; AMBROSIO *et al.*, 2022). A técnica já foi utilizada com sucesso no monitoramento de diversos contaminantes químicos, em diferentes matrizes, como pode ser observado na Tabela 4.

Tabela 4- Aplicações da extração sólido-líquido com purificação em baixa temperatura

Matriz	Análise	Analito alvo	Referência
Solo	CLAE-DAD	Inseticida dinotefuran	Soares <i>et al.</i> , 2024
Lodo de esgoto	CG-EM	Bifenilas policloradas	Maia <i>et al.</i> , 2017
Pimentão	CG-DCE	Fungicidas	Rodrigues <i>et al.</i> , 2021
Mamão	CG-EM	Fungicida imazalil	Freitas <i>et al.</i> , 2023
Arroz	CG-DCE	Pesticidas piretróides	Ávila <i>et al.</i> , 2020
Ovos	LC-MS/MS	Pesticidas e metabólitos	Dufor <i>et al.</i> , 2020

CLAE-DAD= cromatografia líquida de alta eficiência com detector de arranjo de diodos; CG-EM= cromatografia em fase gasosa acoplada à espectrometria de massas; CG-DCE= cromatografia em fase gasosa com detector de captura de elétrons; LC-MS/MS= cromatografia líquida acoplada à espectrometria de massas em tandem.

Como pode ser visto na Tabela 4, a ESL-PBT tem sido uma alternativa eficiente, para o monitoramento de pesticidas, como o fluopyram, tanto em matrizes vegetais, quanto em amostras ambientais.

3.4 Dissipação de pesticidas no solo

A dissipação pode ser definida como o processo de desaparecimento de uma substância no ambiente (FANTKE & JURASKE *et al.*, 2013). Diversos fatores podem influenciar na dissipação de pesticidas após sua aplicação em uma cultura agrícola. Em aplicações via pulverização, por exemplo, parte do pesticida é transportado pelo vento, parte fica aderida à planta e outra parte atinge o solo.

A dissipação de pesticidas no solo ocorre por duas vias principais, a transferência e a degradação (IMFELD *et al.*, 2021). A transferência é quando o pesticida é transportado do solo por volatilização, lixiviação, escoamentos e quando é absorvido por uma planta. Já a degradação ocorre quando a molécula do pesticida se quebra gerando produtos de degradação ou metabólitos (BAHI *et al.*, 2023).

Assim, a dissipação via transferência depende de propriedades físico-químicas do pesticida e fatores ambientais. A pressão de vapor e a solubilidade em água são as principais características químicas do pesticida que vão influenciar na dissipação via transferência, pois, dependendo da pressão de vapor, ele pode ser volatilizado em condições de temperatura ambiente (WANG *et al.*, 2014). Já, se o pesticida possuir alta solubilidade em água, ele pode ser facilmente lixiviado (BAHI *et al.*, 2023).

A dissipação de pesticidas via degradação também depende das características da molécula química e fatores ambientais. A estabilidade química da molécula pode fazer com que ela se degrade em dias ou em anos. O DDT, por exemplo, é altamente estável e pode permanecer no solo por muitos anos (MANSOURI *et al.*, 2017). Em contrapartida, o pyrimethanil se degrada facilmente no ambiente, com tempo de meia-vida de pouco mais de três dias em peras (SCHUSTEROVA *et al.*, 2024). Os principais fatores ambientais que podem influenciar na degradação de pesticidas no solo são umidade, incidência de luz, pH, teor de matéria orgânica e microorganismos do solo (FARHA *et al.*, 2016).

Quando se descreve a dissipação de pesticidas, ao longo do tempo, por meio de equações matemáticas, tem-se a cinética de dissipação (FOCUS, 2005). O modelo mais usado, para descrever a dissipação de pesticidas no solo, é o modelo de primeira ordem simples.

O modelo de cinética de dissipação de primeira ordem simples é descrito pela Equação 1:

$$C_t = C_0 e^{-kt} \quad (1)$$

em que C_t é a concentração no tempo t , C_0 é a concentração inicial do pesticida, k é a constante de dissipação e t o tempo (MOTOKI *et al.*, 2020). Esse modelo é utilizado, quando a taxa de decaimento da concentração do pesticida é constante, ao longo do tempo.

Outros modelos de cinética de dissipação foram propostos para descrever quando o decaimento da concentração do pesticida não é constante ao longo do tempo e são chamados de modelos de dissipação bifásicos (ZARANYIKA, MATIMATI & MUSHONGA, 2020). Eles são aplicáveis, quando a taxa de decaimento da concentração do pesticida não é constante, ao longo do tempo e, geralmente, tem um decréscimo rápido da concentração, em uma primeira fase e, na segunda fase, o decaimento da concentração tende a ser mais lento (GUSTAFSON & HOLDEN, 1990). O modelo de Gustafson e Holden é apresentado na Equação 2.

$$M = \frac{M_0}{\left(\frac{t}{\beta} + 1\right)^\alpha} \quad (2)$$

Em que M é a concentração no instante t , M_0 é a concentração inicial, t é o tempo, β é o parâmetro de localização e α é o parâmetro de formato.

O grupo FOCUS (Forum for the co-ordination of pesticide fate models and their use), da União Europeia, recomenda que uma análise criteriosa seja feita para escolher o modelo de dissipação cinética de pesticidas. O modelo que mais se ajusta aos dados deve ser utilizado para se obter maior confiabilidade de resultados.

3.5 Análise de risco dietário ou dietético de pesticidas em alimentos

A análise de risco dietário ou dietético é uma forma de assegurar que os resíduos de pesticidas em alimentos não representem perigo à saúde dos consumidores. Ela é realizada por meio de cálculos que consideram a concentração encontrada do pesticida na amostra alimentar, a média de consumo do alimento por dia, o peso corporal do consumidor e os valores de ingestão máxima tolerada. A Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA), por meio da Nota Técnica N° 01/2017, estabelece um procedimento para avaliação de risco dietário.

A ANVISA recomenda que a avaliação seja realizada, quando a concentração encontrada de um pesticida em determinado alimento, seja maior que o limite máximo de resíduo estabelecido ou quando é detectado um pesticida não aprovado para aquela cultura (ANVISA, 2017). Segundo a Nota Técnica, o risco associado ao consumo de um alimento com resíduos de um pesticida é considerado aceitável, quando a quantidade máxima estimada de resíduo do pesticida consumida em um intervalo de 24 horas,

assumindo que o alimento apresente concentração residual do pesticida igual ao limite máximo de resíduo deste pesticida para aquele alimento, seja menor que a dose aguda de referência, que é adotada pela Autoridade Europeia de Segurança Alimentar (European Food Safety Authority – EFSA). No próximo capítulo, serão apresentadas as fórmulas necessárias para o cálculo do coeficiente de risco da ingestão de batatas com resíduo de fluopyram.

3.6 Monitoramento de Fluopyram em solo e alimentos

O monitoramento de pesticidas em alimentos e no meio ambiente tem sido um tema de extrema importância por envolver a segurança alimentar e ambiental. Para evitar problemas de saúde nos humanos, órgãos reguladores têm estabelecido limites máximos de resíduos (LMR) de pesticidas em alimentos, baseados em testes de resíduos detectados em alimentos que foram cultivados seguindo boas práticas agrícolas (LEONG *et al.*, 2020).

No Brasil, a ANVISA é que determina o limite máximo de resíduo de pesticidas em alimentos. A Tabela 5 apresenta o limite máximo de resíduo do fluopyram em alimentos de origem vegetal determinado pela ANVISA.

Tabela 5- Limite máximo de resíduo de fluopyram para alimentos

Alimento	Limite Máximo de Resíduo (mg kg ⁻¹)
Banana	0,01
Batata	0,10
Beterraba	0,06
Cenoura	0,06
Feijão	0,15
Melancia	0,30
Milho	0,01
Tomate	0,01

Fonte: BRASIL, 2024.

O primeiro estudo de monitoramento relatado na literatura científica foi o de Dong e Hu (2014), que monitorou o fluopyram, em cultivo de melancias, empregando o método QuEChERS e análise por CG-EM. Neste estudo, o tempo de meia-vida do fluopyram foi de aproximadamente 6,5 dias. Por outro lado, o fluopyram foi detectado no solo após 28 dias depois da aplicação. Já, na melancia, o fluopyram foi detectado, após 21 dias, já que a concentração foi inferior ao limite de quantificação do método.

Em feijão, o fluopyram foi monitorado utilizando método QuEChERS e análise por CG-EM. Nas vagens de feijões verdes, o fluopyram foi detectado, em até 20 dias após a aplicação, porém não foi detectado, no momento da colheita, no feijão seco e no solo (KATNA *et al.*, 2018).

Em solos de cultivo de bananeira, estudo anterior revelou que a meia-vida do fluopyram foi de aproximadamente 58 dias, após a aplicação, dado que, após 60 dias de aplicação, a concentração de

fluopyram foi superior a 1 mg kg^{-1} (ZHOU *et al.*, 2021). Entretanto vale ressaltar que a dissipação do fluopyram depende de atributos do solo e condições ambientais.

Em estudo mais recente, o fluopyram foi monitorado em goji berry e teve tempo de meia-vida de 4,41 dias. A análise de risco dietário mostrou que os resíduos de fluopyram em goji berry não representam riscos à saúde (LI, XIAO e ZHU, 2024).

4 REFERÊNCIAS

AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA (ANVISA). **NOTA TÉCNICA N° 01/2017**: Avaliação do risco dietético e adoção de medidas administrativas. Brasília, 2017. 8 p.

AHAMAD, Ayaz; KUMAR, Jitendra. Pyrethroid pesticides: an overview on classification, toxicological assessment and monitoring. **Journal of Hazardous Materials Advances**, p. 100284, 2023.

AMBROSIO, Isabela S. et al. Development and validation of a solid–liquid extraction with low-temperature partitioning method for the determination of fipronil in turtle eggshell. **Microchemical Journal**, v. 178, p. 107393, 2022.

ANASTASSIADES, Michelangelo *et al.* 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, p. 412-431, 2003.

ANVISA, Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Índice Monográfico F72 - Fluopyram. 2022. 2 p. Disponível em: <https://www.gov.br/anvisa/pt-br/setorregulado/regularizacao/agrotoxicos/monografias/monografias-autorizadas/f/4377json-file-1>. Acesso: 23 de fevereiro de 2024.

ARAÚJO, Flávia D. *et al.* Development of methods based on low-temperature partitioning (LTP) for monitoring cresols and chlorophenols in sewage sludge, soil, and water in column leaching. **Journal of Environmental Science and Health, Part B**, v. 58, n. 7, p. 530-538, 2023.

ASADIKARAM, Gholamreza *et al.* Oxidative stress induction by OCPs and OPPs pesticides may cause lung cancer incidence. **Toxin Reviews**, v. 43, n. 1, p. 30-47, 2024.

BAHI, Aya et al. Process formulations and controlling factors of pesticide dissipation in artificial ponds: A critical review. **Ecological Engineering**, v. 186, p. 106820, 2023.

BAROUDI, Firas *et al.* Liquid–liquid extraction procedure for nonvolatile pesticides determination in acacia honey as environmental biomonitor. **Euro-Mediterranean Journal for Environmental Integration**, v. 6, p. 1-8, 2021.

BAYER CROP SCIENCE. **Ficha de Informações de Segurança de Produtos Químicos (FISPQ) - VERANGO PRIME**. Brasil, 2023. 12 p. Disponível em: <https://cs-assets.bayer.com/is/content/bayer/fispq-verango-prime-out-23pdf>. Acesso em: 23 maio 2024.

Bayer Crop Sciences. BULA VERANGO PRIME. 2023. Disponível em: <https://cs-assets.bayer.com/is/content/bayer/verango-prime-bula-versao-abril-24pdf>. Acesso em 23 de janeiro de 2024.

BOESTEN, J. J. T. I. et al. Guidance document on estimating persistence and degradation kinetics from environmental fate studies on pesticides in EU registration. **Report of the FOCUS Work Group on Degradation Kinetics, EC Doc. Ref. Sanco/10058/2005, version**, v. 1, p. 68-106, 2005. Retirado de: https://esdac.jrc.ec.europa.eu/public_path/projects_data/focus/dk/docs/finalreportFOCDegKinetics.pdf. Acesso: 13 de julho de 2023.

BRASIL. Ato nº 62, de 13 de setembro de 2019. Brasília: **DOU Diário Oficial da União**. Publicado no D.O.U de 13 de setembro de 2019.

BRINCO, João *et al.* Analysis of pesticide residues in soil: A review and comparison of methodologies. **Microchemical Journal**, p. 109465, 2023.

CHAWLA, S. *et al.* Behaviour and risk assessment of fluopyram and its metabolite in cucumber (*Cucumis sativus*) fruit and in soil. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 25, n. 12, p. 11626-11634, 2018.

CHEN, Chong *et al.* Identifying unusual human exposures to pesticides: Qilu Lake Basin as an overlooked source. **Science of The Total Environment**, v. 858, p. 159864, 2023.

CUNICO, Larissa P. *et al.* Enhanced distribution kinetics in liquid-liquid extraction by CO₂-expanded solvents. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 163, p. 104874, 2020.

DARVISHIAN, Maryam *et al.* Persistent organic pollutants and risk of cutaneous malignant melanoma among women. **Cancer Reports**, v. 5, n. 8, p. e1536, 2022.

DE ÁVILA, Mariane BR *et al.* A simple and efficient optimized solid-liquid extraction with low temperature partition procedure for dissipation and translocation study of pesticide residues in rice grains. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 31, p. 1991-1999, 2020.

DE BARROS, André Luis Correa et al. Method development for simultaneous determination of polar and nonpolar pesticides in surface water by low-temperature partitioning extraction (LTPE) followed by HPLC-ESI-MS/MS. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 26, p. 31609-31622, 2019.

DE LUCA, Valentina; MANDRICH, Luigi; MANCO, Giuseppe. Development of a qualitative test to detect the presence of organophosphate pesticides on fruits and vegetables. **Life**, v. 13, n. 2, p. 490, 2023.

DEGRENDELE, Céline *et al.* Human exposure to pesticides in dust from two agricultural sites in South Africa. **Toxics**, v. 10, n. 10, p. 629, 2022.

DÍAZ, Omar; AGUILAR, C. Carmen Rosa Betancourt. Los pesticidas; clasificación, necesidad de un manejo integrado y alternativas para reducir su consumo indebido: una revisión. **Revista Científica Agroecosistemas**, v. 6, n. 2, p. 14-30, 2018.

DONG, Bizhang; HU, Jiye. Dissipation and residue determination of fluopyram and tebuconazole residues in watermelon and soil by GC-MS. **International Journal of Environmental Analytical Chemistry**, v. 94, n. 5, p. 493-505, 2014.

DUFOUR, Vincent *et al.* Development of a simple multiresidue extraction method for the quantification of a wide polarity range list of pesticides and transformation products in eggs by liquid chromatography and tandem mass spectrometry. **Journal of Chromatography A**, v. 1628, p. 461447, 2020.

ELDRIDGE, Bruce F. Pesticide application and safety training for applicators of public health pesticides. **Vector-Borne Disease Section**, p. 1616, 2008.

FANTKE, Peter; JURASKE, Ronnie. Variability of pesticide dissipation half-lives in plants. **Environmental science & technology**, v. 47, n. 8, p. 3548-3562, 2013.

FAO, Food et al. The future of food and agriculture—Trends and challenges. **Annual Report**, v. 296, p. 1-180, 2017.

FARHA, Waziha et al. An overview on common aspects influencing the dissipation pattern of pesticides: a review. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 188, p. 1-21, 2016.

FOGEL, Marilina N. et al. Impact of the neonicotinoid acetamiprid on immature stages of the predator *Eriopis connexa* (Coleoptera: Coccinellidae). **Ecotoxicology**, v. 22, n. 6, p. 1063-1071, 2013.

Food and Agriculture Organization (FAO). JMPR nº 243. 2010. Disponível em: https://www.fao.org/fileadmin/templates/agphome/documents/Pests_Pesticides/JMPR/Report10/Fluopyram.pdf. Acesso em: 14 de maio de 2024.

FREITAS, Jéssika Faêda et al. Evaluation of imazalil dissipation/migration in postharvest papaya using low-temperature partition extraction and GC-MS analysis. **Food Chemistry**, v. 418, p. 135969, 2023.

GONZÁLEZ-CURBELO, Miguel Ángel; VARELA-MARTÍNEZ, Diana Angélica; RIAÑO-HERRERA, Diego Alejandro. Pesticide-residue analysis in soils by the QuEChERS method: A review. **Molecules**, v. 27, n. 13, p. 4323, 2022.

GUSTAFSON, David I.; HOLDEN, Larry R. Nonlinear pesticide dissipation in soil: a new model based on spatial variability. **Environmental Science & Technology**, v. 24, n. 7, p. 1032-1038, 1990.

HATFIELD, Richard G. *et al.* Neonicotinoid pesticides cause mass fatalities of native bumble bees: a case study from Wilsonville, Oregon, United States. **Environmental Entomology**, v. 50, n. 5, p. 1095-1104, 2021.

HOOD, Robert B. *et al.* Pesticide residue intake from fruits and vegetables and alterations in the serum metabolome of women undergoing infertility treatment. **Environment international**, v. 160, p. 107061, 2022.

HU, Boyang *et al.* Efficient synthesis and bioactivity of novel triazole derivatives. **Molecules**, v. 23, n. 4, p. 709, 2018.

IBGE, Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. Levantamento Sistemático da Produção Agrícola. (2023). Disponível em: <https://www.ibge.gov.br/estatisticas/economicas/agricultura-e-pecuaria/9201-levantamento-sistemico-da-producao-agricola.html?=&t=downloads>. Acesso: 19 de abril de 2024.

IMFELD, Gwenaël *et al.* The role of ponds in pesticide dissipation at the agricultural catchment scale: a critical review. **Water**, v. 13, n. 9, p. 1202, 2021.

JIANG, Haijuan *et al.* Research progress in the use of liquid-liquid extraction for food flavour analysis. **Trends in Food Science & Technology**, v. 132, p. 138-149, 2023.

KAMRAN, Muhammad *et al.* Highly efficient porous sorbent derived from asphalt for the solid-phase extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons. **Journal of Chromatography A**, v. 1631, p. 461559, 2020.

KANNOUMA, Reham E. *et al.* Miniaturization of Liquid-Liquid extraction; the barriers and the enablers. **Microchemical Journal**, v. 182, p. 107863, 2022.

KATNA, S. *et al.* Residue dynamics and risk assessment of Luna Experience®(fluopyram+ tebuconazole) and chlorpyrifos on French beans (*Phaseolus vulgaris* L.). **Environmental Science and Pollution Research**, v. 25, n. 27, p. 27594-27605, 2018.

KAUSHAL, Jyoti; KHATRI, Madhu; ARYA, Shailendra Kumar. A treatise on Organophosphate pesticide pollution: Current strategies and advancements in their environmental degradation and elimination. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 207, p. 111483, 2021.

KUMAR, Debaditya *et al.* Oxidative stress and apoptosis in Asian honey bees (*A. cerana*) exposed to multiple pesticides in intensive agricultural landscape. **Apidologie**, v. 53, n. 2, p. 25, 2022.

LABOURDETTE, G. *et al.* Fluopyram: efficacy and beyond on problematic diseases. In: **Modern fungicides and antifungal compounds VI. 16th International Reinhardsbrunn Symposium, Friedrichroda, Germany, April 25-29, 2010.** Deutsche Phytomedizinische Gesellschaft eV Selbstverlag, 2011. p. 75-80.

LAMAS, Mariana *et al.* Contaminant Cocktails of High Concern in Honey: Challenges, QuEChERS Extraction and Levels. **Separations**, v. 10, n. 2, p. 142, 2023.

LEONG, Wye-Hong *et al.* Application, monitoring and adverse effects in pesticide use: The importance of reinforcement of Good Agricultural Practices (GAPs). **Journal of environmental management**, v. 260, p. 109987, 2020.

LERRO, Catherine C. *et al.* Pesticide exposure and incident thyroid cancer among male pesticide applicators in agricultural health study. **Environment international**, v. 146, p. 106187, 2021.

LI, Xintong; XIAO, Ouli; ZHU, Hong. Residue behaviors and dietary risk assessments of four field-applied pesticides in common food products derived from goji berries (*Lycium barbarum* L.). **Food Control**, v. 163, p. 110493, 2024.

LI, Zijian. Quantifying exposure source allocation factors of pesticides in support of regulatory human health risk assessment. **Journal of Environmental Management**, v. 309, p. 114697, 2022.

MAIA, Mariana R. *et al.* Solid-liquid extraction with low temperature purification coupled with gas chromatography and mass spectrometry for determination of polychlorinated biphenyls in sewage sludge. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 28, p. 179-186, 2017.

MANSOURI, Ahlem *et al.* The environmental issues of DDT pollution and bioremediation: a multidisciplinary review. **Applied biochemistry and biotechnology**, v. 181, n. 1, p. 309-339, 2017.

MARTIN-CULMA, Nazly Yolieth; ARENAS-SUÁREZ, Nelson Enrique. Daño colateral en abejas por la exposición a pesticidas de uso agrícola. **Entramado**, v. 14, n. 1, p. 232-240, 2018.

MATADHA, Nagapooja *et al.* Persistence and dissipation of fluopyram and tebuconazole on bell pepper and soil under different environmental conditions. **International Journal of Environmental Analytical Chemistry**, v. 101, n. 14, p. 2408-2427, 2021.

MDENI, Nonkululeko Landy *et al.* Analytical evaluation of carbamate and organophosphate pesticides in human and environmental matrices: a review. **Molecules**, v. 27, n. 3, p. 618, 2022.

MOLDOVAN, Rebeca *et al.* Strategies for SERS detection of organochlorine pesticides. **Nanomaterials**, v. 11, n. 2, p. 304, 2021.

MOREIRA, Sílvia *et al.* Carbamate pesticides: shedding light on their impact on the male reproductive system. **International Journal of Molecular Sciences**, v. 23, n. 15, p. 8206, 2022.

MOTOKI, Yutaka *et al.* Effects of temperature on the dissipation of total-and water-extractable pesticides in Japanese soils. **Journal of Pesticide Science**, v. 45, n. 2, p. 86-94, 2020.

NAKAMURA, Thamilin C. *et al.* Pesticide Determination in Fresh Coconut Water (*Cocos nucifera* Linn.) by GC-MS Using Microwave-Assisted Liquid-Liquid Extraction. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 34, n. 11, p. 1707-1716, 2023.

NAKHJAVAN, Bahar; BLAND, Jason; KHOSRAVIFARD, Maryam. Optimization of a multiresidue analysis of 65 pesticides in surface water using solid-phase extraction by LC-MS/MS. **Molecules**, v. 26, n. 21, p. 6627, 2021.

PELLICER-CASTELL, Enric *et al.* Mesoporous silica sorbent with gold nanoparticles for solid-phase extraction of organochlorine pesticides in water samples. **Journal of Chromatography A**, v. 1662, p. 462729, 2022.

PINHO, Gevany Paulino *et al.* Pesticide determination in tomatoes by solid-liquid extraction with purification at low temperature and gas chromatography. **Food chemistry**, v. 121, n. 1, p. 251-256, 2010.

REN, Ying *et al.* Research progress on remediation of organochlorine pesticide contamination in soil. **Environmental Geochemistry and Health**, v. 46, n. 1, p. 25, 2024.

REZENDE, Louise Moura *et al.* Persistent organic pollutants in hospitalized individuals in the municipality of Petropolis, Brazil. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 30, n. 17, p. 49644-49651, 2023.

RIBEIRO, Maria Lúcia *et al.* Pesticidas: usos e riscos para o meio ambiente. **HOLOS environment**, v. 8, n. 1, p. 53-71, 2008.

RODRIGUES, Alessandra Aparecida Zinato *et al.* The efficacy of washing strategies in the elimination of fungicide residues and the alterations on the quality of bell peppers. **Food Research International**, v. 147, p. 110579, 2021.

SAADAOU, Hiba *et al.* Comparative evaluation of solid-phase extraction and in-tube liquid-liquid extraction for determination of triazole pesticides in water samples. **International Journal of Environmental Analytical Chemistry**, v. 102, n. 19, p. 8385-8401, 2022.

SAATH, Kleverton Clovis de Oliveira; FACHINELLO, Arlei Luiz. Crescimento da demanda mundial de alimentos e restrições do fator terra no Brasil. **Revista de Economia e Sociologia Rural**, v. 56, p. 195-212, 2018.

SALAMAT, Qamar *et al.* Recent Advancement and Prospects of Novel Nanomaterial-Based Solid-Phase Extraction (SPE) Techniques. **Analytical Letters**, p. 1-41, 2024.

SCHLEKER, A. Sylvia S. *et al.* Mode of action of fluopyram in plant-parasitic nematodes. **Scientific Reports**, v. 12, n. 1, p. 11954, 2022.

SCHUSTEROVA, Dana *et al.* Three-year monitoring study of pesticide dissipation in pears. **Journal of Food Composition and Analysis**, v. 126, p. 105863, 2024.

SHIN, Jae *et al.* Comparison of QuEChERS and Liquid–Liquid extraction methods for the simultaneous analysis of pesticide residues using LC-MS/MS. **Food Control**, v. 141, p. 109202, 2022.

SOARES, Sandro B. *et al.* Extraction Method for Determining Dinotefuran Insecticide in Soil Samples. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 35, p. e-20230190, 2024.

SOLIMAN, Mostafa *et al.* Sugarcane bagasse as low-cost solid-phase extraction sorbent for pesticides in water. **International Journal of Environmental Analytical Chemistry**, p. 1-15, 2022.

SOUSA, Jonas *et al.* Pesticide residues in groundwater and surface water: Recent advances in solid-phase extraction and solid-phase microextraction sample preparation methods for multiclass analysis by gas chromatography-mass spectrometry. **Microchemical Journal**, v. 168, p. 106359, 2021.

TUDI, Muyesaier *et al.* Agriculture development, pesticide application and its impact on the environment. **International journal of environmental research and public health**, v. 18, n. 3, p. 1112, 2021.

VELOO, Krishna Veni; IBRAHIM, Nur Amirah Syahirah. Analytical extraction methods and sorbents' development for simultaneous determination of organophosphorus pesticides' residues in food and water samples: A review. **Molecules**, v. 26, n. 18, p. 5495, 2021.

VELOUKAS, Thomas; KARAOGLANIDIS, George S. Biological activity of the succinate dehydrogenase inhibitor fluopyram against *Botrytis cinerea* and fungal baseline sensitivity. **Pest Management Science**, v. 68, n. 6, p. 858-864, 2012.

WANG, Hua Zi *et al.* Biotic and abiotic degradation of pesticide Dufulin in soils. **Environmental science and pollution research**, v. 21, p. 4331-4342, 2014.

WANG, Xue *et al.* Preparation of capsaicin-loaded ultrafine fiber film and its application in the treatment of oral ulcers in rats. **Scientific Reports**, v. 13, n. 1, p. 13941, 2023.

WATANABE, Eiki. Review of sample preparation methods for chromatographic analysis of neonicotinoids in agricultural and environmental matrices: From classical to state-of-the-art methods. **Journal of Chromatography A**, v. 1643, p. 462042, 2021.

WEI, Xin *et al.* A salting-out assisted liquid-liquid extraction method for 25 emerging pesticides in follicular fluid. **Journal of Chromatography B**, v. 1229, p. 123897, 2023.

WISNIEWSKI, Fabiane Ferraz; MARTINS, Elisandra Carolina. An Integrative Review on the Analysis of Pesticide Multiresidues in Sweet Pepper Samples using the QuEChERS Method and Chromatographic Techniques. **Brazilian Journal of Analytical Chemistry**, v. 9, n. 37, p. 16-44, 2022.

YADAV, Ishwar Chandra; DEVI, Ningombam Linthoingambi. Pesticides classification and its impact on human and environment. **Environmental science and engineering**, v. 6, p. 140-158, 2017.

YANG, Bingxin *et al.* Neonicotinoid insecticides in plant-derived Foodstuffs: A review of separation and determination methods based on liquid chromatography. **Food Chemistry**, p. 138695, 2024.

YEGANEH, Mojtaba *et al.* A comprehensive systematic review and meta-analysis on the extraction of pesticide by various solid phase-based separation methods: a case study of malathion. **International Journal of Environmental Analytical Chemistry**, v. 103, n. 5, p. 1068-1085, 2023.

YIZHI, Feng *et al.* Residue dissipation and dietary risk assessment of fluopyram and its metabolite (M25) in melon. **International Journal of Environmental Analytical Chemistry**, v. 102, n. 19, p. 7633-7646, 2022.

ZARANYIKA, Mark F.; MATIMATI, Edmore; MUSHONGA, Paul. Degradation kinetics of DDT in tropical soils: A proposed multi-phase zero order kinetic model that takes into account evaporation, hydrolysis, photolysis, microbial degradation and adsorption by soil particulates. **Scientific African**, v. 9, p. e00467, 2020.

ZHOU, J. *et al.* Study on environmental behaviour of fluopyram in different banana planting soil. **Scientific Reports**, v. 11, n. 1, p. 1-10, 2021.

5 ARTIGO

5.1 Método de extração para estudo de dissipação de resíduos de fluopyram em solo e análise de risco dietético em batatas

Este artigo foi elaborado conforme as normas do periódico "Talanta".

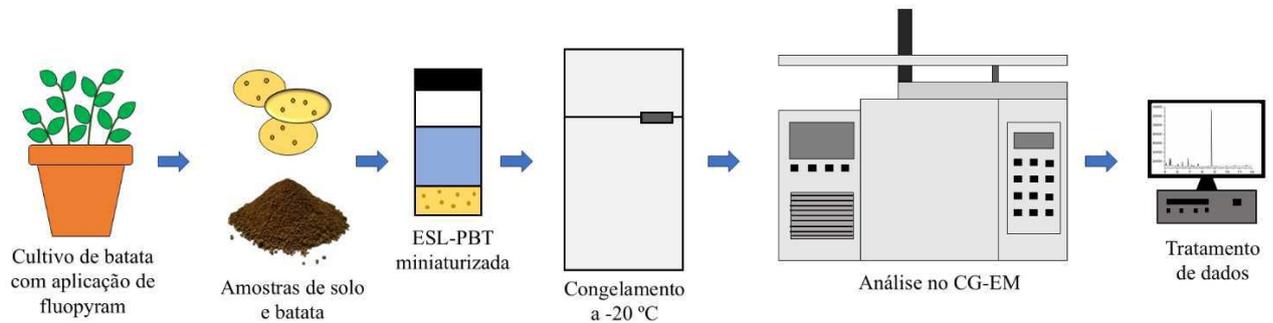
Método de extração para estudo de dissipação de resíduos de fluopyram em solo e análise de risco dietético em batatas

Gleison Luis Oliveira Silva,¹ Gustavo Rodrigues Amarante Figueiredo,¹ Ane Patrícia Cacique,¹ Cândido Alves da Costa,¹ Gevany Paulino de Pinho,¹ Flaviano Oliveira Silvério^{1*}

¹Instituto de Ciências Agrárias, Universidade Federal de Minas Gerais, 39404-547, Montes Claros, Minas Gerais, Brasil

*Autor correspondente: flavianosilveiro@ufmg.br (F.O. Silvério), +55 38 2101 7770.

Resumo gráfico



RESUMO

O fluopyram é um fungicida e nematicida usado em várias culturas, mas com poucos estudos de métodos de extração envolvendo o cultivo da batata. Os objetivos deste estudo foram otimizar e validar a extração sólido-líquido com purificação, em baixa temperatura miniaturizada do fluopyram, em batatas com análise por CG-EM e monitorar esse composto em solo e batata. Os resultados indicaram que a extração atingiu o limite de quantificação de $2 \mu\text{g kg}^{-1}$, sendo seletiva, linear, exata, precisa e com efeito de matriz de 326%. O monitoramento do fluopyram nesta matriz revelou que a concentração residual de fluopyram, nas batatas após 80 dias ($174,9$ a $345,5 \mu\text{g kg}^{-1}$), foi superior ao limite máximo de resíduo estabelecido pela legislação brasileira. O estudo de dissipação do fluopyram no solo revelou que, em 80 dias, houve redução de 85% da concentração inicial do pesticida e a meia-vida calculada foi de cinco dias. Pela análise de risco dietário, o consumo dessas batatas não representa risco para a saúde humana.

Palavras-chave: fluopyram, partição em baixa temperatura, CG-EM, ESL- PBT.

INTRODUÇÃO

A batata é a hortaliça mais importante do mundo, em virtude de sua elevada produtividade e consumo [1]. Essa hortaliça é fonte de carboidratos, proteínas, vitaminas e minerais essenciais para a saúde humana e pode ser consumida, em diversas formas de preparo [2], o que faz com que ela esteja, constantemente, presente na alimentação humana. No Brasil, a produção de batatas, em 2023, chegou a 4.248.474 toneladas e 128.525 hectares de área plantada [3] e, mundialmente, em 2022, a produção superou 374 milhões de toneladas [4]. Com frequência, essa cultura é atacada por nematoides, como o cisto da batata, que comprometem a produção e geram prejuízos consideráveis [5,6].

Lançado mundialmente, em 2011, o fluopyram foi aprovado no Brasil, no ano de 2019, como nematicida, mais tarde também como fungigida, em diversas culturas, entre elas a batata. O fluopyram é um fungicida e nematicida que pertence à classe dos inibidores da enzima succinato desidrogenase [7]. Estudos prévios mostraram a eficiência do fluopyram, no controle de nematoides, o que o torna uma alternativa para o combate dessa praga [8,9,10]. Entretanto sua toxicidade aos seres não alvos [11,12] evidencia a necessidade de monitoramento constante desse pesticida nos alimentos e no solo, para evitar problemas à saúde humana e ao meio ambiente.

Para o monitoramento de pesticidas, em alimentos e matrizes ambientais, tem sido necessário técnicas de extração seguida por análises instrumentais. Em estudos anteriores, o método QuEChERS (quick, easy, cheap, effective, rugged and safe) foi usado, para a extração de fluopyram em solo [13,14], cenoura [15], cebola [16], melão [17] e feijão [18]. No entanto é necessário o desenvolvimento de novas técnicas de extração que sejam eficientes, fáceis e de baixo custo.

Nesse contexto, a extração sólido-líquido com purificação em baixa temperatura (ESL-PBT) apresenta-se como uma alternativa para o monitoramento de fluopyram, em cultivo de batata, por ser de fácil execução e utilizar reduzido volume de solvente orgânico, o que reduz o custo. Essa técnica já tem sido utilizada, com sucesso, em diversos trabalhos, para extrair resíduos de pesticidas e contaminantes químicos em diferentes matrizes. A ESL-PBT consiste em adicionar água e solvente orgânico miscível, na amostra sólida, que, após o congelamento a -20 °C, a fase orgânica sobrenadante, contendo o analito de interesse, permanece líquida, enquanto a matriz sólida fica congelada com a água [19,20]. Frequentemente, tem-se utilizado, na ESL-PBT, 8 mL de fase extratora, 4 mL de água e 4 g de amostra sólida. Todavia estudos recentes têm mostrado resultados satisfatórios com uma versão miniaturizada da técnica, o que reduz o consumo de solvente orgânico e de amostra, além da redução dos custos e de impacto ambiental [21,22].

Até onde sabemos, somente o método QuEChERS foi validado para a extração de fluopyram em batatas [23]. Porém nenhum estudo avaliou o resíduo final de fluopyram, nas batatas pós-colheita e o risco dietário. Além disso, a relevância deste estudo também está associada à batata ser um dos alimentos de base da alimentação dos brasileiros, os quais consomem, em média, 95 g de batata por dia [24].

Diante disso, este estudo tem como objetivos otimizar e validar a versão miniaturizada da ESL-PBT para monitorar resíduos de fluopyram em batata, avaliar o risco dietário e estudar a dissipação do fluopyram no solo durante o cultivo.

MATERIAL E MÉTODOS

Reagentes

O padrão de fluopyram com pureza de 98% foi adquirido da Sigma-Aldrich (St. Louis, USA). A solução estoque de fluopyram, a 100 mg L⁻¹ e as soluções intermediárias, a 20 mg L⁻¹ e de trabalho, a 5 e 1 mg L⁻¹, foram preparadas em acetonitrila grau HPLC, adquirida da Merck (Darmstadt, Alemanha) e armazenadas em frascos âmbar a -20 °C. Acetonitrila grau PA foi adquirida da Êxodo Científica (Sumaré, Brasil). Acetato de etila grau HPLC foi adquirido da Dinâmica (Indaiatuba, Brasil). Sulfato de sódio (Na₂SO₄) anidro foi adquirido da Vetec (Rio de Janeiro, Brasil). Os sorventes Sílica gel de fase reversa (C18) e Amina Primária Secundária (PSA) foram adquiridos da Sigma-Aldrich (St. Louis, USA). Florisil foi adquirido da Mallinckrodt (Phillipsburg, USA). Água ultrapura tipo II foi obtida em um purificador Millipore Elix 100 (Molsheim, França). Verango® Prime suspensão de fluopyram a 500 g L⁻¹ foi adquirido da Bayer CropScience (Dormagen, Alemanha).

Equipamentos

No preparo das amostras, foram utilizados um mixer da Britânia (Curitiba, Brasil), uma balança analítica Shimadzu (São Paulo, Brasil), um vórtex da Scilogex (Rocky Hill, USA) e uma centrífuga da Kindly (São Paulo, Brasil). As análises foram realizadas, em um cromatógrafo a gás 7890A, acoplado ao espectrômetro de massas 5975C, ambos da Agilent Technologies.

Condições cromatográficas

As análises dos extratos foram realizadas, seguindo integralmente as condições cromatográficas descritas em trabalho prévio, realizado por Silva *et al.* [25]. As análises foram realizadas, em cromatógrafo a gás modelo 7890A, acoplado a um espectrômetro de massas modelo 5975C, ambos da Agilent Technologies. Foi usada uma coluna cromatográfica capilar SLB-5 MS (Sigma Aldrich) com fase estacionária 5% difenil e 95% dimetilpolisiloxano (30 m comprimento x 0,25 mm diâmetro interno x 0,25 µm espessura do filme interno). O gás de arraste utilizado foi o hélio (99,999%). Nas análises no modo MSI (monitoramento seletivo de íons), foram selecionados os íons *m/z* 145, 173, 223 e 396.

Amostras de batata

As amostras de batata inglesa isentas de fluopyram, usadas na otimização e validação do método analítico, foram adquiridas em supermercados da cidade de Montes Claros, Brasil e processadas com casca, sem adição de água, em mixer até adquirir consistência pastosa.

Método de extração

Na extração do fluopyram nas amostras de solo, seguiu-se a metodologia otimizada e validada por Silva *et al.* [25].

Para otimizar o método de extração do fluopyram em batata, foram avaliadas as fases extratoras constituídas por acetonitrila e uma mistura de acetonitrila com acetato de etila (1,6:0,4 v/v) e três sorventes, para a extração em fase sólida dispersiva (d-EFS): C18, PSA e Florisil na proporção de 50 mg de sorvente para cada 1 mL de extrato.

Nas condições ótimas, a ESL-PBT para fluopyram em batata constituiu-se em adicionar 0,5 mL de água destilada e 2,0 mL de acetonitrila, em um vial de 5 mL, contendo 1 g de batata triturada. O sistema foi homogeneizado em vórtex por 30 s e congelado a -20 ° C por 1 h. Após a separação das fases orgânica e aquosa, 1,2 mL da fase orgânica foram transferidas para um tubo de centrifuga de 15 mL, contendo 130 mg de sulfato de sódio anidro e 60 mg de C18, e o sistema homogeneizado em vórtex por 30 s. Por fim, o extrato foi centrifugado a 4000 rpm, por 5 min, visto que 800 µL do sobrenadante foi transferido para um vial de injeção e analisado no CG-EM.

Validação do método de extração

A validação do método seguiu os critérios recomendados por SANTE [26], em que foram estudados a seletividade, limite de quantificação (LQ), faixa de linearidade, exatidão, precisão e efeito de matriz.

A seletividade foi estudada, comparando cromatogramas de extrato da matriz batata, isentos de fluopyram, (extrato branco), com cromatogramas de extrato da matriz fortificados com fluopyram. Para ser considerado seletivo, o cromatograma não poderia apresentar picos de interferentes no mesmo tempo de retenção do analito estudado.

O limite de quantificação foi considerado como a menor concentração de fluopyram, no extrato da matriz, que gere um pico cromatográfico, no mínimo, 10 vezes maior que o pico do ruído, no mesmo tempo de retenção do analito alvo.

A faixa de linearidade foi estudada, construindo uma curva de calibração, com extratos da matriz fortificados, nas concentrações de 1, 25, 45, 65, 85 e 105 µg L⁻¹, em triplicata. Os dados foram submetidos à regressão linear, pelo método dos mínimos quadrados ordinários e passaram por testes de pré-suposições da análise de variância [27,28]. O teste de Jacknife foi utilizado, para a exclusão de outliers; a normalidade dos resíduos foi avaliada pelo teste de Ryan-Joiner; a homoscedasticidade pelo teste de Brown-Forsythe e a independência dos resíduos pelo teste de Durbin-Watson.

Para estudar o efeito de matriz, curvas de calibração foram construídas em acetonitrila e em extrato da matriz, nas mesmas concentrações empregadas no estudo da linearidade, ou seja, 1, 25, 45, 65, 85 e 105 µg L⁻¹, em triplicatas. O efeito de matriz foi calculado pela equação, proposta por Know, Lehotay e Geis-Asteggiante [29]:

$$\text{Efeito de Matriz (EM)} = \left(\frac{\alpha_{\text{matriz}} - \alpha_{\text{solvente}}}{\alpha_{\text{solvente}}} \right) * 100 \quad \text{Eq.1}$$

em que α_{matriz} é o coeficiente angular na curva de calibração no extrato da matriz; α_{solvente} é o coeficiente angular na curva de calibração em acetonitrila. Variação de 20% foi considerada como baixo efeito de matriz, variações entre 20% e 50% médio efeito de matriz e variações superiores a 50% são consideradas como alto efeito de matriz [30].

A exatidão foi verificada, por meio de estudos de recuperação, nas concentrações de 2, 90 e 170 $\mu\text{g kg}^{-1}$, em triplicata. Para ser considerado exato, o método deve apresentar taxa de recuperação na faixa de 70 a 120% nas três concentrações.

A precisão foi avaliada, por meio de estudos de recuperação, na concentração de 90 $\mu\text{g kg}^{-1}$, com sete repetições. Para ser considerado preciso, o desvio-padrão relativo das recuperações deve ser inferior a 20%.

Experimento de campo

Vasos de 23 L foram preenchidos com solo, previamente peneirado e adubado e, em seguida, foi feito um sulco no centro do vaso, em que as batatas-semente foram plantadas. A Tabela 1 apresenta a caracterização físico-química do solo antes da adubação. Nos sulcos de plantio, foi aplicada a suspensão de fluopyram diluída em água destilada, a partir do produto comercial, em doses equivalentes a 250, 375, 500 e 625 g de ingrediente ativo por hectare. As doses 375 e 500 g são recomendadas pelo fabricante, e as demais foram utilizadas, para simular possíveis erros, que podem acontecer na aplicação pelo produtor. O tratamento controle não recebeu aplicação do produto. O delineamento foi o inteiramente casualizado, e cada dose de aplicação e o tratamento controle possuem três repetições. O experimento foi realizado entre os meses de junho a setembro de 2023. Os vasos foram mantidos, em área aberta do Instituto de Ciências Agrárias da Universidade Federal de Minas Gerais, sendo irrigados com um litro de água a cada três dias.

Após 80 dias de plantio, que é o intervalo de segurança proposto pelo fabricante, as batatas produzidas foram coletadas e lavadas em água, para remover o solo aderido aos tubérculos.

Tabela 1- Caracterização físico-química do solo.

Atributo do solo	Valor
pH em água	5,30
Fósforo Mehlich (mg kg^{-1})	53,33
Potássio (g kg^{-1})	1,85
Cálcio (g kg^{-1})	7,08
Magnésio (g kg^{-1})	1,38
Alumínio (g kg^{-1})	1,50
Soma de bases (cmol dm^{-3})	0,77
CTC efetiva (cmol dm^{-3})	1,02
Saturação por alumínio (%)	24,50
Matéria Orgânica (g kg^{-1})	10,3
Areia (%)	80,93
Silte (%)	7,63
Argila (%)	11,44

CTC= capacidade de troca cátion iônica.

Dissipação do fluopyram no solo e tempo de meia vida

A coleta de amostras de solo, para determinar a cinética de degradação do fluopyram foram feitas nos tempos 0 (duas horas após a aplicação), 2, 4, 6, 8, 10, 15, 20, 25, 30, 40, 60 e 80 dias após a aplicação. O solo coletado foi submetido à ESL-PBT, e o extrato obtido foi analisado no CG-EM. A dissipação do fluopyram no solo foi avaliada por análise de regressão exponencial pela equação:

$$C_t = C_0 e^{-t/k} + C_f \quad \text{Eq. 2}$$

Em que C_t é a concentração no tempo t , C_0 é a concentração inicial, t é o tempo em dia, k é a constante de dissipação e C_f é a concentração residual após 80 dias.

O tempo de meia-vida (DT_{50}) foi calculado pela equação descrita por Gustafson e Holden [31] e recomendada pela Agência Ambiental Europeia [32].

$$DT_{50} = \beta * (2^{1/\alpha} - 1) \quad \text{Eq. 3}$$

Em que β é o parâmetro de formato e α é o parâmetro de localização.

Resíduo final e avaliação de risco dietário

As batatas colhidas, após 80 dias de cultivo, foram submetidas à ESL-PBT e, posteriormente, foi realizada a análise dos extratos para a determinação de resíduos de fluopyram nos tubérculos. O risco dietário foi calculado pelas equações abaixo, como descrito por Yizhi *et al.* [17].

$$NEDI (mg/kg bw) = \frac{FI(kg) * STMR (mg/kg)}{bw (kg)} \quad \text{Eq. 4}$$

$$RQ = \frac{NEDI (mg/kg bw)}{ADI (mg/kg bw)} \quad \text{Eq. 5}$$

Em que $NEDI$ é a ingestão diária estimada de fluopyram; FI é o consumo alimentar diário de batatas; $STMR$ é o resíduo médio de fluopyram nas batatas; bw é o peso médio de uma pessoa adulta; RQ é o quociente de risco; ADI é a ingestão diária aceitável. Quando o valor de RQ é maior que 1, o risco para a saúde humana é inaceitável. Valor de RQ menor que 1 representa baixo risco para a saúde humana.

Análises estatísticas

Os dados obtidos dos estudos de recuperação foram submetidos à análise de variância e teste de Tukey e os de dissipação do fluopyram no solo foram submetidos à análise de variância e regressão em nível de 5% de significância. As análises foram realizadas nos softwares OriginPro 8 SR0 e no Excel 2019.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Otimização do método de extração

O primeiro passo da etapa de otimização da técnica de extração foi a escolha da melhor fase extratora. A acetonitrila e a mistura de acetonitrila com acetato de etila foram escolhidas por sua eficiência de extração em estudos prévios [19,20]. As porcentagens de recuperação, em cada fase extratora, podem ser observadas na Figura 1.

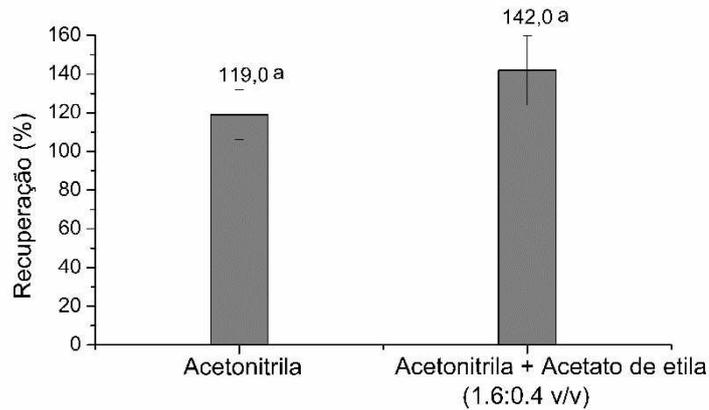


Figura 1- Taxas de recuperação do fluopyram, em cada fase extratora, empregando a ESL-PBT. Médias seguidas pelas mesmas letras não se diferem pelo teste F a 5%.

Os resultados revelaram que as duas fases extradoras avaliadas foram eficientes na extração do fluopyram das amostras de batata. Entretanto, além do sinal do fluopyram ser maior, quando foi usado somente acetonitrila, na fase extratora (Figura 2), também foram observadas porcentagens de recuperação acima de 120% na fase extratora composta por acetonitrila e acetato de etila.

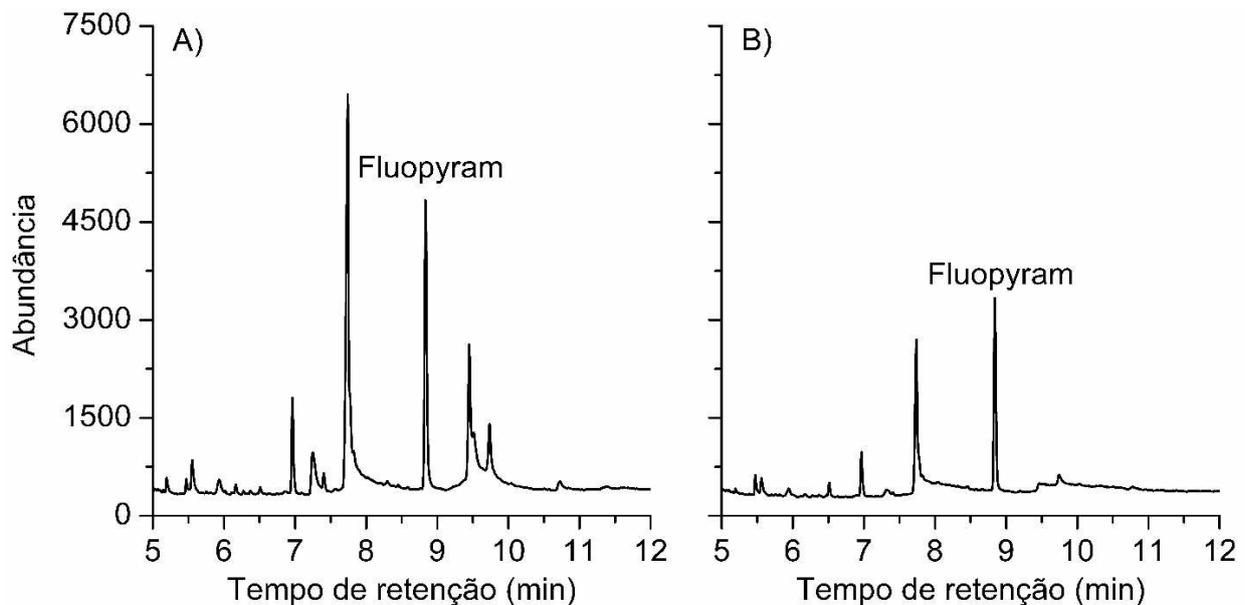


Figura 2- Cromatogramas do extrato da matriz fortificados com fluopyram a $90 \mu\text{g kg}^{-1}$ com fase extratora A) acetonitrila; B) acetonitrila + acetato de etila (1,6/0,4 v/v).

Estudo anterior também obteve porcentagens de recuperação elevadas, empregando essa fase extratora em amostras de solos [25], indicando que o acetato de etila, na composição da fase extratora, auxilia na extração de maior quantidade de coextrativos, que podem interferir na resposta cromatográfica. Por isso, a acetonitrila foi escolhida como a melhor fase extratora para este estudo.

Após a escolha da fase extratora, foi estudada uma etapa de limpeza baseada na d-SPE com três sorventes diferentes, para tentar reduzir a entrada de coextrativos no sistema cromatográfico e o efeito de matriz. As porcentagens de recuperação obtidas, empregando cada sorvente, estão apresentadas na Figura 3, e os respectivos cromatogramas são apresentados na Figura 4.

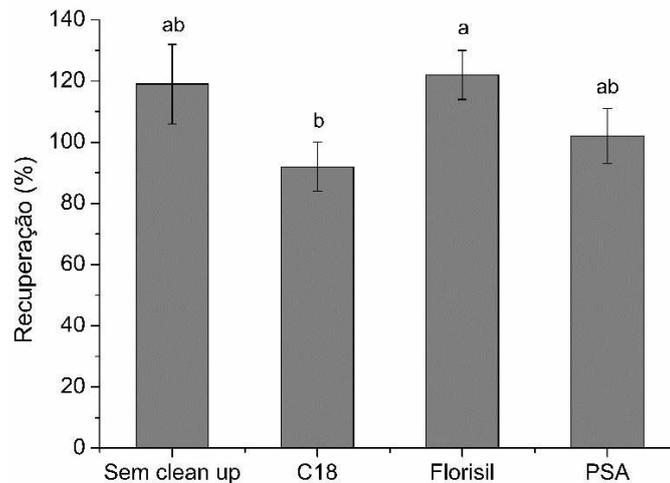


Figura 3 - Porcentagens de recuperação e desvio- padrão relativo, após a etapa de limpeza do extrato da matriz fortificado a $90 \mu\text{g kg}^{-1}$. PSA= Amina Primária Secundária; C18= Sílica gel de fase reversa. Médias seguidas pela mesma letra não se diferem pelo teste de Tukey a 5%.

Como pode ser observado na Figura 3, a etapa de limpeza utilizando os sorventes C18 e PSA reduziram as porcentagens de recuperação, para próximo de 100%, com recuperação média de 92 e 102%, respectivamente. Entretanto florisil não reduziu a porcentagem de recuperação do fluopyram.

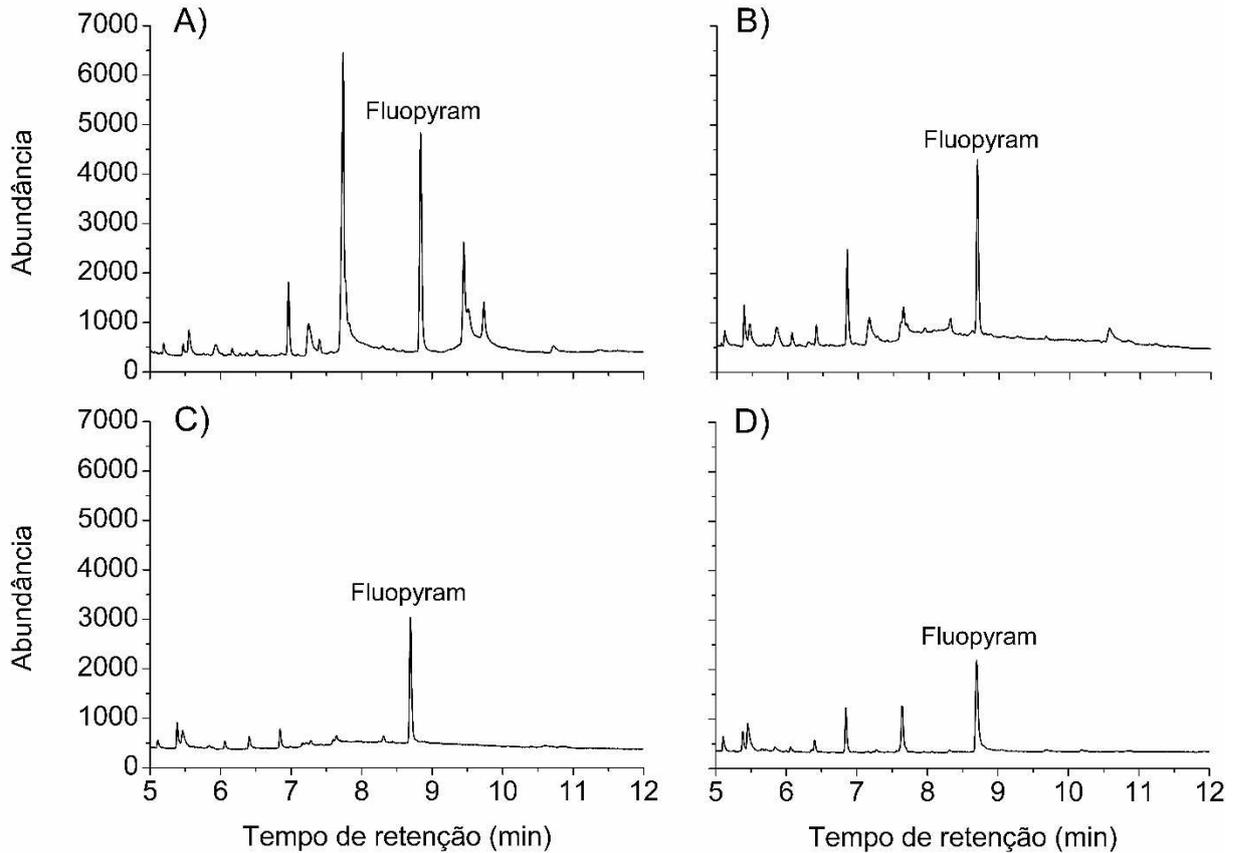


Figura 4 - Cromatogramas do extrato da matriz fortificado com fluopyram a $90 \mu\text{g kg}^{-1}$, após etapa de limpeza com diferentes sorventes. (A) Sem limpeza; (B) C18; (C) Florisil; (D) PSA.

Os cromatogramas obtidos para cada extrato revelaram que o uso de C18 resultou em um sinal do fluopyram mais intenso. O Florisil removeu maior número de sinais e o uso de PSA gerou um cromatograma com menor sinal para o fluopyram. Por isso, o C18 foi escolhido como melhor sorvente para este estudo.

Validação

Seletividade

A Figura 5 apresenta os cromatogramas do extrato da matriz isento de fluopyram (extrato branco) e do extrato da matriz fortificado.

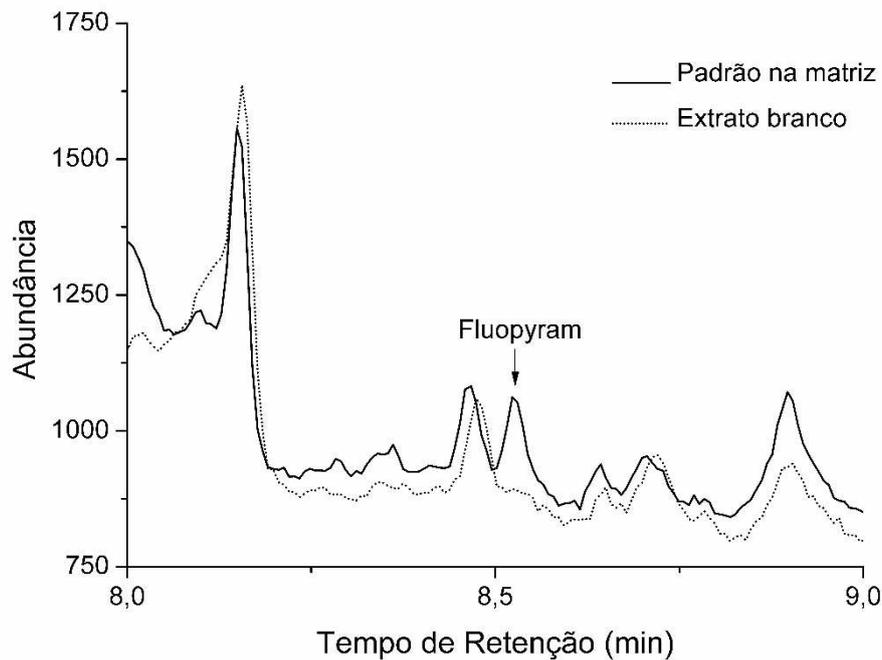


Figura 5 - Cromatogramas do extrato da matriz fortificado a $2 \mu\text{g kg}^{-1}$ sobreposto ao cromatograma do extrato branco da matriz.

O método proposto foi considerado seletivo, pois não foi observado, no cromatograma da Figura 5, picos de interferentes no mesmo tempo de retenção do fluopyram.

Limite de quantificação

Neste estudo, o limite de quantificação do fluopyram alcançado foi de $2 \mu\text{g kg}^{-1}$ como pode ser observado na Figura 5. Estudo prévio encontrou limite de quantificação de $10 \mu\text{g kg}^{-1}$ em batata e outros alimentos de origem vegetal para o mesmo analito alvo [23]. Vale ressaltar que o LQ deste estudo foi 10 vezes menor que o limite máximo de resíduo (LMR), estabelecido pela União Europeia para batatas ($20 \mu\text{g kg}^{-1}$) [33] e 50 vezes menor que o LMR estabelecido pela Agência Nacional de Vigilância Sanitária do Brasil, que é $100 \mu\text{g kg}^{-1}$ [34].

Faixa de Linearidade

A curva analítica foi construída com extratos da matriz fortificados, e os dados foram submetidos à análise de regressão. Pelo teste de Jacknife, foram excluídos os outliers (valores críticos), em que a exclusão dos pontos atendeu às premissas do teste, pois a exclusão não excedeu a 22% dos dados e nenhum nível foi totalmente excluído. Apenas dois valores foram excluídos, como pode ser observado na Figura 6.

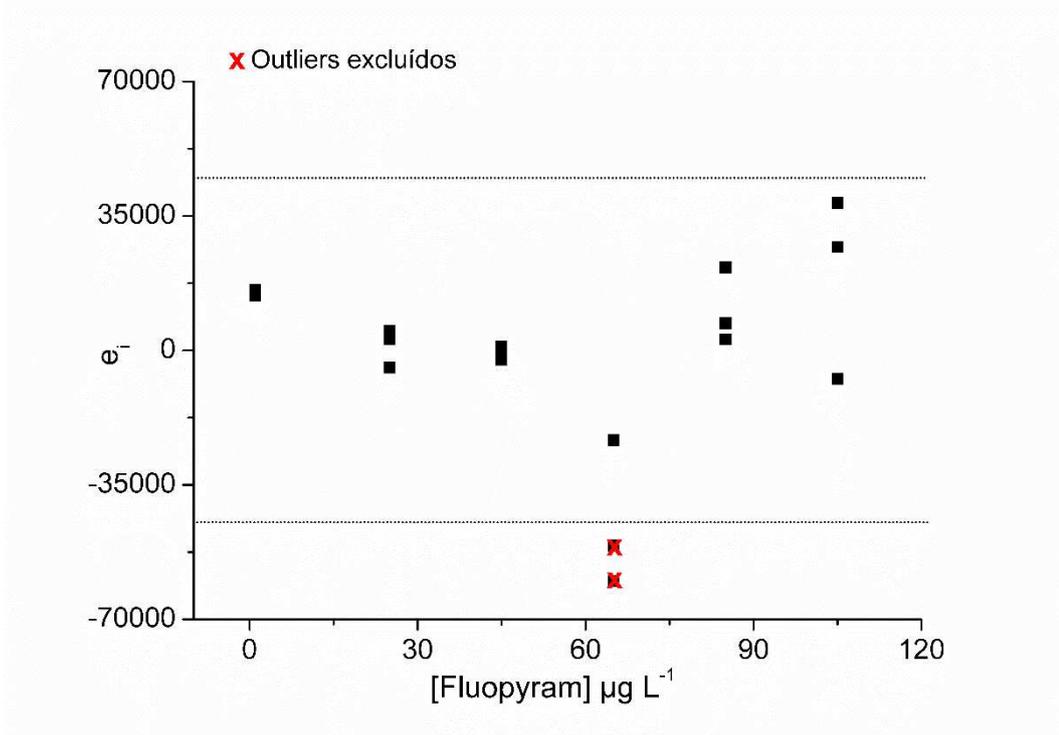


Figura 6 - Gráfico do teste de Jackknife para a exclusão de outliers. e_i = resíduos da regressão linear.

A normalidade dos resíduos foi avaliada pelo teste de Ryan-Joiner, em que a 5% de significância, os resíduos seguiram a distribuição normal com $R > R_{crit}$. A Figura 7 apresenta o gráfico de normalidade dos resíduos da regressão.

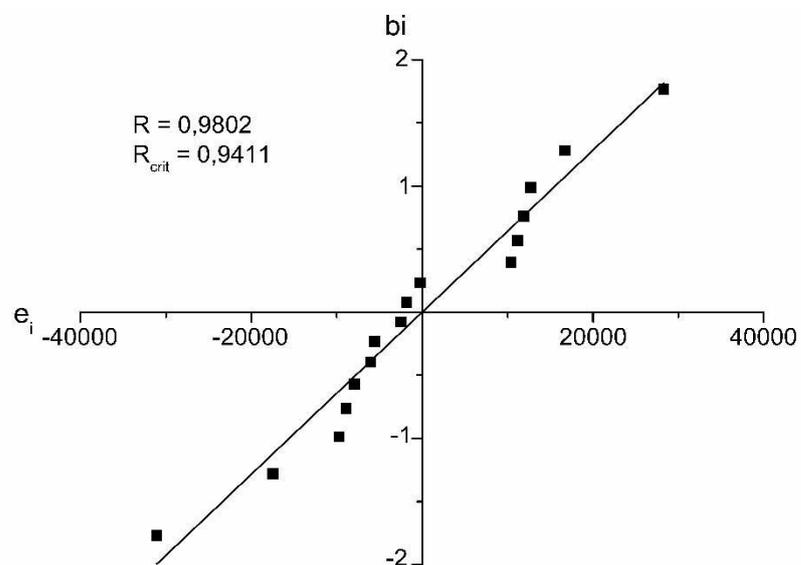


Figura 7 - Gráfico de normalidade dos resíduos pelo teste de Ryan-Joiner. e_i = resíduos da regressão; b_i = valor normal esperado.

A homoscedasticidade dos resíduos foi avaliada pelo teste de Brown-Forsythe. Para o nível de significância de 5%, o método apresentou homoscedasticidade dos resíduos com $p > 0,05$ ($p = 0,058$).

A independência dos resíduos foi estudada pelo teste de Durbin-Watson. A Figura 8 apresenta o gráfico do teste de independência dos resíduos de Durbin-Watson. O valor encontrado foi maior que o

limite superior crítico (dU), indicando que não houve autocorrelação dos resíduos e que esses são independentes. Pelo gráfico, pode-se observar uma distribuição aleatória dos resíduos nos quatro quadrantes.

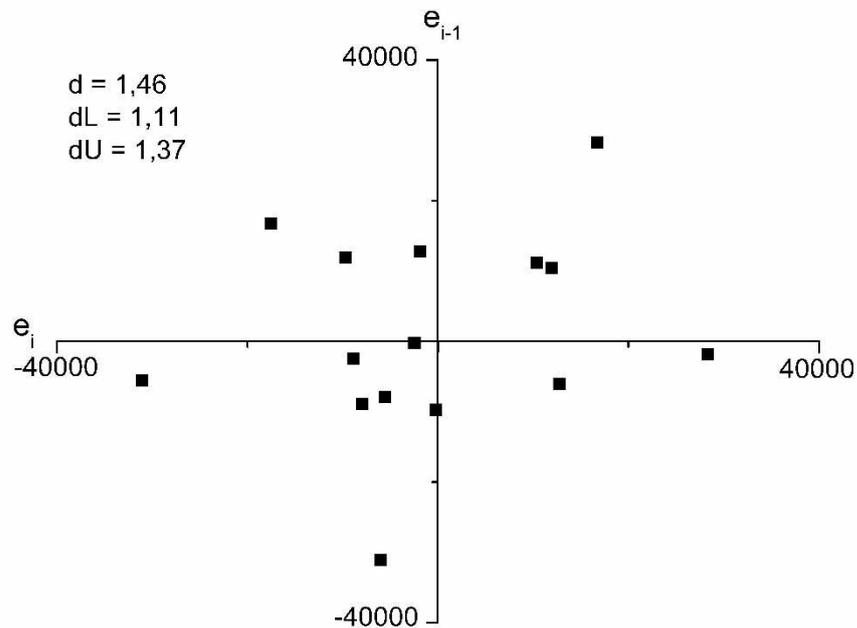


Figura 8- Gráfico do teste de independência dos resíduos de Durbin-Watson. d = valor encontrado; dL = limite inferior crítico; dU = limite superior crítico; e_i = resíduos da regressão.

A ANOVA mostrou que a regressão foi significativa e que não apresenta desvio de linearidade, portanto a técnica proposta foi considerada linear, na faixa de 1 a 105 $\mu\text{g L}^{-1}$. A Figura 9 apresenta o gráfico de regressão linear do método.

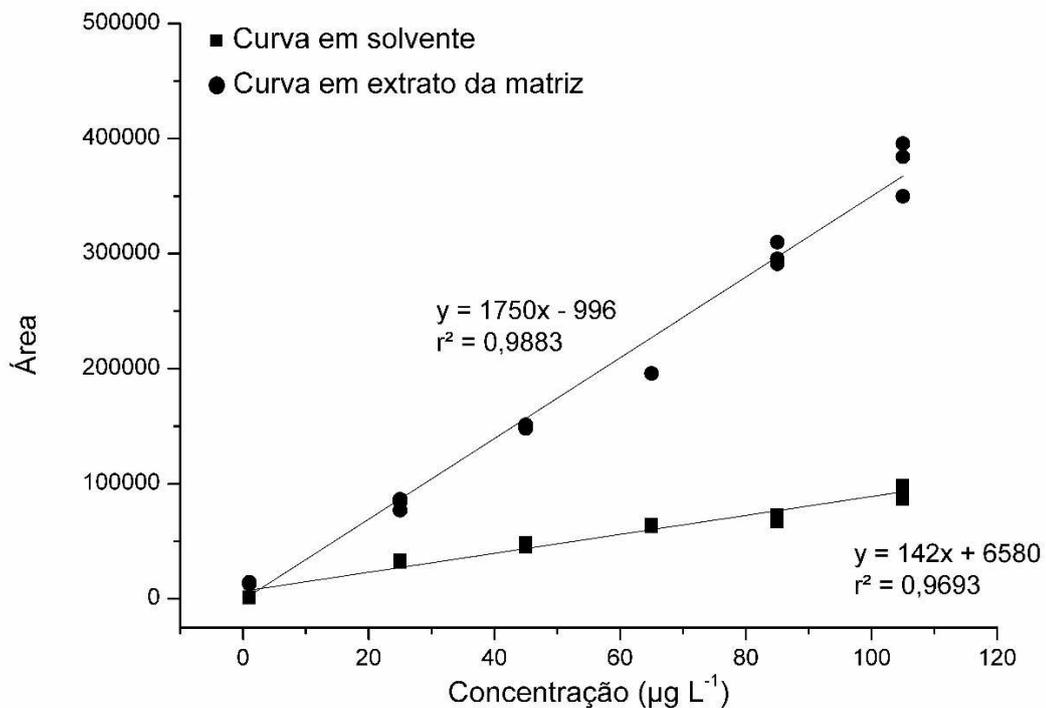


Figura 9 - Gráfico de regressão linear do método proposto.

Exatidão e precisão

A Tabela 2 apresenta os resultados da exatidão e precisão da técnica otimizada.

Tabela 2 - Porcentagem de recuperação e desvio- padrão relativo do estudo de exatidão e precisão.

Concentração de fluopyram ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	2,0 [*]	90,0 ^{**}	170,0 [*]
Recuperação (%)	102,0 \pm 7,0	112,0 \pm 7,0	118,0 \pm 2,0

^{*}= ensaio com três repetições; ^{**}= ensaio com sete repetições.

Como pode ser observado na Tabela 2, as recuperações, nas três concentrações avaliadas, estão entre 102,0 a 118,0%, portanto a técnica foi considerada exata. O desvio- padrão relativo variou entre 2 a 7%, ou seja, abaixo de 20%, logo a técnica foi considerada precisa, segundo recomendações de SANTE [26].

Efeito de matriz

O efeito de matriz tem sido um dos principais problemas associados a análises de pesticidas em amostras complexas por CG-EM. Ele pode ser descrito como a variação da resposta analítica de um sinal cromatográfico gerado pelos componentes da matriz [35,36].

O efeito de matriz calculado, para o fluopyram na batata, foi de 326,02%, que é considerado alto efeito de matriz. Esse resultado está próximo do encontrado em estudo anterior de Lee *et al.* [37], em que diversos pesticidas em batata tiveram efeito de matriz superior a 300%. Além disso, elevado efeito de matriz, na determinação de pesticidas em alimentos, foi relatado por Sugitate *et al.* [38], em moléculas com grupo amina em sua estrutura química, como é o caso do fluopyram.

Comparação com outras metodologias

Até onde sabemos, somente o método QuEChERS foi otimizado e validado para a extração e análise de fluopyram em batatas. Com isso, foi realizado um estudo comparativo (Tabela 3) entre o método deste estudo e outros descritos na literatura para análise de resíduos de fluopyram em batatas e outras matrizes vegetais.

Tabela 3- Comparação da metodologia deste estudo com outras descritas na literatura.

Matriz	Técnica de extração	Análise	Volume de solvente orgânico (mL)	LQ ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	Recuperação (%)	Referência
Gengibre	QuEChERS	CL-EM/EM	10	10	83 - 93	[39]
Batata	QuEChERS	CG-EM/EM	10	10	87 - 101	[23]
Cenoura	QuEChERS	CL-EM/EM	10	10	83 - 106	[15]
Cebola	QuEChERS	CG-EM/EM	30	10	90 - 95	[16]
Batata	ESL-PBT	CG-EM	2	2	102 - 118	Este estudo

LQ= limite de quantificação; QuEChERS= do inglês, *Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged and Safe* CL-EM/EM= cromatografia líquida acoplada à espectrometria de massas em tandem; CG-EM= cromatografia em fase gasosa acoplada à espectrometria de massas; CG-EM/EM= cromatografia em fase gasosa acoplada à espectrometria de massas em tandem; ESL-PBT= extração sólido-líquido com purificação em baixa temperatura.

Como pode ser observado na Tabela 3, os métodos disponíveis na literatura apresentam porcentagem de recuperação semelhante ao obtido no presente estudo. Entretanto o método descrito, neste estudo, utiliza menor volume de solvente orgânico e atingiu menor valor de LQ. Nesse cenário, a SLE-LTP, seguida por análise por CG-EM, apresenta-se como uma técnica interessante para a determinação de resíduos de fluopyram em batatas por ser sensível e possuir baixo consumo de reagentes, o que torna a técnica menos onerosa e ecológica.

Dissipação do fluopyram no solo

As curvas de dissipação do fluopyram no solo são apresentadas na Figura 10.

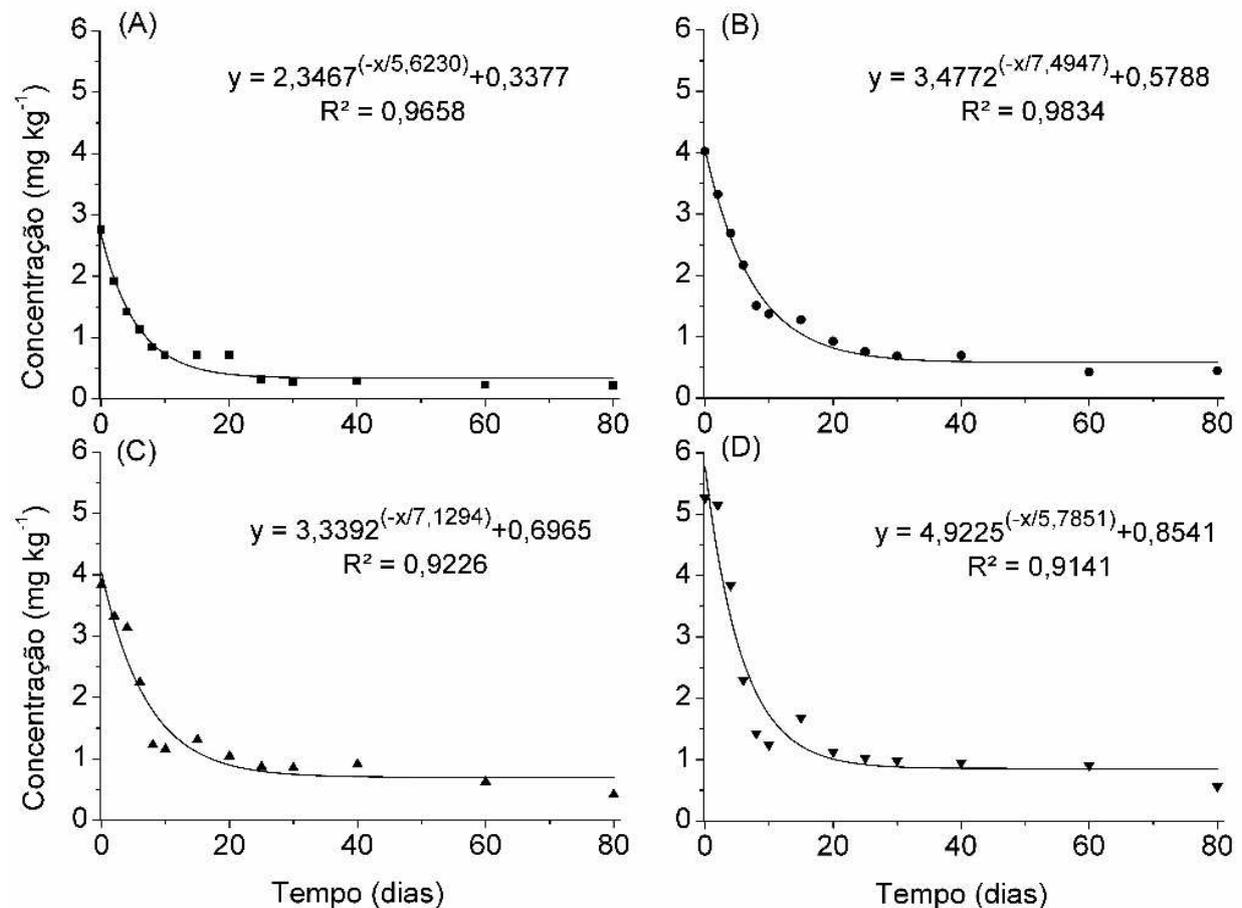


Figura 10 - Gráfico da cinética de dissipação do fluopyram no solo, com diferentes doses de aplicação do fluopyram por hectare. (A) 250 g; (B) 375 g; (C) 500 g; (D) 625 g.

A concentração inicial de fluopyram, no solo, após a aplicação, variou entre 2,8 e 5,3 mg kg⁻¹. Estudos anteriores detectaram concentrações inferiores às obtidas neste estudo, tais como Yun e Choi [14] detectaram a concentração inicial de fluopyram entre 0,94 e 0,96 mg kg⁻¹, Wei *et al.* [40] entre 0,6 e 0,85 mg kg⁻¹, Dong e Hu [41] entre 0,27 e 0,34 mg kg⁻¹. Porém, nos estudos citados, a aplicação ocorreu via pulverização foliar. As elevadas concentrações de fluopyram, detectadas no solo, no presente estudo, são justificadas pelo modo de aplicação direto no solo, no sulco de plantio. Estudo que utilizou a aplicação do fluopyram diretamente no solo, em cultivo de tomate e pimentão, obteve concentração inicial do pesticida no solo de 3,18 e 3,57 mg kg⁻¹ respectivamente [42]. Já em cultivo de cenoura que recebeu dose

de aplicação de fluopyram de 500 g ha⁻¹ via irrigação, diretamente no solo, obteve concentração inicial de 14,46 mg kg⁻¹, o que representa quase o triplo da concentração inicial da maior dose do nosso estudo [15].

Após 80 dias de cultivo, a concentração residual de fluopyram variou entre 0,2 e 0,6 mg kg⁻¹, o que representa redução superior a 85%, para todas as doses de aplicação, quando comparada com a concentração inicial e corroborando com o estudo de Matadha et. al [43], que também detectaram o pesticida, no solo, 80 dias após a aplicação. Essa concentração residual de fluopyram pode estar associada ao reduzido teor de matéria orgânica do solo estudado, pois representa menor quantidade de nutrientes disponíveis para os microorganismos. Podbielska *et al.* [44] mostraram que a ação de microorganismos reduz a concentração de fluopyram, em até 81,5 %, em testes laboratoriais e de 30,8% em estudos de campo com maçãs. Ademais, é importante destacar que a degradação de pesticidas no solo depende de outros fatores, como pH do solo, umidade e incidência de luz [45]. A meia- vida estimada, no presente estudo, foi de, aproximadamente, cinco dias. Similarmente, estudos anteriores revelaram tempo de meia- vida do fluopyram, em solo, entre 4,2 a 6,2 dias [40,46].

Resíduo final na batata e avaliação de risco dietário

Após 80 dias de cultivo, todos os tratamentos com aplicação de fluopyram apresentavam concentração residual desse pesticida. Os resultados das análises dos extratos de batata e da avaliação de risco dietário são apresentados na Tabela 4.

Tabela 4- Resíduo de fluopyram na batata e coeficientes de risco

Dose de aplicação (g ha ⁻¹)	Resíduo final na batata (mg kg ⁻¹)	NEDI (mg kg ⁻¹ bw)	RQ
0,00	0	-	-
250,00	0,1749 ± 0,0372	0,0002	0,0237
375,00	0,2203 ± 0,0697	0,0003	0,0299
500,00	0,2812 ± 0,0364	0,0004	0,0382
625,00	0,3455 ± 0,0732	0,0005	0,0469

NEDI= ingestão diária estimada; RQ= quociente de risco.

Como pode ser observado na Tabela 4, a concentração residual de fluopyram nas batatas variou de 0,1749 a 0,3450 mg kg⁻¹. Vale ressaltar que a ANVISA estabelece LMR de fluopyram em batata de 0,1 mg kg⁻¹ e a União Europeia 0,02 mg kg⁻¹. Isso evidencia a necessidade de reavaliar o intervalo de segurança de 80 dias ou a dose de aplicação do produto, visto que a dose de aplicação menor que a recomendada pelo fabricante também gerou resíduos nas batatas, em quantidade superior ao LMR estabelecido pela legislação brasileira.

Pela concentração residual do fluopyram nas batatas ter sido acima do LMR permitido, foi realizado um estudo da análise de risco dietário. Tal análise teve como objetivo avaliar os riscos da ingestão de alimentos com resíduos de pesticidas para a saúde humana. No cálculo da avaliação, é considerada a quantidade residual do pesticida no alimento, a quantidade média do alimento ingerida por dia, a ingestão diária aceitável e a dose aguda de referência. A avaliação foi realizada com os cálculos das equações 1 e 2, apresentadas na página 68. Para o cálculo, foram considerados uma ingestão diária de,

aproximadamente, 95 g de batata por dia [24] e o peso médio de um adulto de 70 kg. Foram adotados valores de ingestão diária aceitável e de dose aguda de referência da Agência Europeia, para a segurança dos alimentos, que é de 0,01 mg kg⁻¹ e 0,5 mg kg⁻¹, respectivamente [47].

Em todos os tratamentos, os valores de RQ calculados foram inferiores a 1 (Tabela 6), indicando que o consumo das batatas deste estudo, com resíduos de fluopyram acima do permitido no Brasil, não representa perigo para a saúde do consumidor.

CONCLUSÃO

Foi otimizada e validada uma técnica seletiva, sensível, exata e precisa, para o monitoramento de fluopyram em batatas, usando a ESL-PBT miniaturizada, seguida pela análise por CG-EM. O experimento de campo mostrou que o fluopyram é persistente no solo, sendo detectado na batata acima do LMR estabelecido pela legislação brasileira. Apesar disso, a avaliação de risco dietário revelou que o fluopyram não deve causar problemas de saúde, relacionados ao consumo de batatas cultivadas sob condições semelhantes às empregadas neste estudo, ao consumidor.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) (306551/2022-5) pelo apoio financeiro pelas bolsas de pesquisas, à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG) (APQ-02736-21; APQ 00472-22; APQ 03728-23), à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), à Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG) e ao Laboratório de Química Instrumental (LQI-UFMG) pela infraestrutura disponibilizada.

REFERÊNCIAS

- [1] G.R. Marcomini, M.T.O. Patino, M.J. Alam, F.R.D. Amorim, LESSONS FROM A COSTS ANALYSIS IN POTATO PRODUCTION, Emir J Food Agric (2019) 857. <https://doi.org/10.9755/ejfa.2019.v31.i11.2028>.
- [2] P. Bnv, S. Gvs, “Potato”—Powerhouse for Many Nutrients, Potato Res. 66 (2023) 563–580. <https://doi.org/10.1007/s11540-022-09589-2>.
- [3] IBGE, Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. Levantamento Sistemático da Produção Agrícola. (2024). Retirado de: <https://www.ibge.gov.br/estatisticas/economicas/agricultura-e-pecuaria/9201-levantamento-sistemico-da-producao-agricola.html?=&t=downloads>. Acesso: 19 de abril de 2024.
- [4] FAO, Food and Agriculture Organization of the United Nations. Crops and livestock products. Retirado de: <https://www.fao.org/faostat>. Acesso: 6 de junho de 2024.

- [5] U. Gartner, I. Hein, L.H. Brown, X. Chen, S. Mantelin, S.K. Sharma, L.-M. Dandurand, J.C. Kuhl, J.T. Jones, G.J. Bryan, V.C. Blok, Resisting Potato Cyst Nematodes With Resistance, *Front. Plant Sci.* 12 (2021) 661194. <https://doi.org/10.3389/fpls.2021.661194>.
- [6] V. Orlando, E. Boa, Potato cyst nematodes: A persistent and fearsome foe, *Plant Pathology* 72 (2023) 1541–1556. <https://doi.org/10.1111/ppa.13779>.
- [7] A.S.S. Schleker, M. Rist, C. Matera, A. Damijonaitis, U. Collienne, K. Matsuoka, S.S. Habash, K. Twelker, O. Gutbrod, C. Saalwächter, M. Windau, S. Matthiesen, T. Stefanovska, M. Scharwey, M.T. Marx, S. Geibel, F.M.W. Grundler, Mode of action of fluopyram in plant-parasitic nematodes, *Sci Rep* 12 (2022) 11954. <https://doi.org/10.1038/s41598-022-15782-7>.
- [8] P. Meza, S. Elgueta, B. Sagredo, Evaluation of fluopyram for management of *Meloidogyne ethiopica* and migratory nematodes in commercial tomato greenhouses in the Metropolitan Region of Chile, *Pest Management Science* 77 (2021) 2863–2869. <https://doi.org/10.1002/ps.6322>.
- [9] A. Saleh, A. Altaş, E. Evlice, G. Özer, M. Imren, A.A. Dababat, The efficacy of fosthiazate, fluopyram, and paecilomyces lilacinus against field population of *globodera rostochiensis*, *Nematropica* 52 (2022) 8–14.
- [10] Y. Liu, W. Zhang, Y. Wang, H. Liu, S. Zhang, X. Ji, K. Qiao, Oxidative stress, intestinal damage, and cell apoptosis: Toxicity induced by fluopyram in *Caenorhabditis elegans*, *Chemosphere* 286 (2022) 131830. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.131830>.
- [11] D. Rouquié, H. Tinwell, O. Blanck, F. Schorsch, D. Geter, S. Wason, R. Bars, Thyroid tumor formation in the male mouse induced by fluopyram is mediated by activation of hepatic CAR/PXR nuclear receptors, *Regulatory Toxicology and Pharmacology* 70 (2014) 673–680. <https://doi.org/10.1016/j.yrtph.2014.10.003>.
- [12] H. Tinwell, D. Rouquié, F. Schorsch, D. Geter, S. Wason, R. Bars, Liver tumor formation in female rat induced by fluopyram is mediated by CAR/PXR nuclear receptor activation, *Regulatory Toxicology and Pharmacology* 70 (2014) 648–658. <https://doi.org/10.1016/j.yrtph.2014.09.011>.
- [13] B. Polat, O. Tiryaki, Determination of fungicide residues in soil using QuEChERS coupled with LC-MS/MS, and environmental risk assessment, *Environ Monit Assess* 195 (2023) 986. <https://doi.org/10.1007/s10661-023-11550-w>.
- [14] M.-S. Yun, H. Choi, Uptake of fungicide fluopyram from soil by scallions during greenhouse cultivation, *Foods* 12 (2023) 1996. <https://doi.org/10.3390/foods12101996>.

- [15] Y. Yang, M. Yang, T. Zhao, L. Pan, L. Jia, L. Zheng, Residue and risk assessment of fluopyram in carrot tissues, *Molecules* 27 (2022) 5544. <https://doi.org/10.3390/molecules27175544>.
- [16] N. Sharma, K. Mandal, S. Sharma, Dissipation and risk assessment of fluopyram and trifloxystrobin on onion by GC–MS/MS, *Environ Sci Pollut Res* 29 (2022) 80612–80623. <https://doi.org/10.1007/s11356-022-21375-8>.
- [17] F. Yizhi, Z. Aijuan, P. Jinju, Z. Bojun, L. Lin, Residue dissipation and dietary risk assessment of fluopyram and its metabolite (M25) in melon, *International Journal of Environmental Analytical Chemistry* 102 (2022) 7633–7646. <https://doi.org/10.1080/03067319.2020.1836171>.
- [18] K. Bhuvaneswari, B. Vinothkumar, C. Selvi, N. Thamilarasi, V. Muralitharan, P. Karthik, A. Suganthi, Persistence of Combination Fungicide, Fluopyram + Tebuconazole Residues and its Risk Assessment in Kidney Bean, *LR* (2022). <https://doi.org/10.18805/LR-5007>.
- [19] F.D. Araújo, G.L.O. Silva, F.O. Silvério, G.P. Pinho, Development of methods based on low-temperature partitioning (Ltp) for monitoring cresols and chlorophenols in sewage sludge, soil, and water in column leaching, *Journal of Environmental Science and Health, Part B* 58 (2023) 530–538. <https://doi.org/10.1080/03601234.2023.2236915>.
- [20] J.F. De Freitas, M.E.L. Ribeiro De Queiroz, A.F. De Oliveira, L. De Paulo Ribeiro, D.V. Salvador, L.D.L. Miranda, R.R. Alves, A.A.Z. Rodrigues, Evaluation of imazalil dissipation/migration in postharvest papaya using low-temperature partition extraction and GC–MS analysis, *Food Chemistry* 418 (2023) 135969. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2023.135969>.
- [21] T. Silva, M.E. De Queiroz, A. Neves, P. Vieira, A. De Oliveira, M. Oliveira, Miniaturized liquid-liquid extraction with low-temperature partitioning technique (Lle/ltp) for pesticide analysis in a biological matrix by gas chromatography, *Quim. Nova* (2021). <https://doi.org/10.21577/0100-4042.20170738>.
- [22] I.S. Ambrosio, C.M. Otaviano, L.M.B. Castilho, A.L.R. Santos, J.S. Mendonça, A.M. Faria, Development and validation of a solid–liquid extraction with low-temperature partitioning method for the determination of fipronil in turtle eggshell, *Microchemical Journal* 178 (2022) 107393. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2022.107393>.
- [23] S. Ren, Y. Zhang, S. Zhang, H. Lu, X. Liang, L. Wang, M. Wang, C. Zhang, Residue behavior and dietary risk assessment of fluopyram in cowpea and determination in nine foodstuffs, *Front. Environ. Sci.* 11 (2023) 1105524. <https://doi.org/10.3389/fenvs.2023.1105524>.
- [24] J. Horodyska, S. Pigat, J. Wonik, F. Bompola, D. Cai, C.D. Rehm, T.D. Gonzalez, Impact of sociodemographic factors on the consumption of tubers in Brazil, *Nutr J* 20 (2021) 54. <https://doi.org/10.1186/s12937-021-00709-1>.

- [25] G.L. Silva, G. Terra, L. Sicupira, F. Silvério, Optimization and validation of the miniaturized solid-liquid extraction with low temperature purification (Sle-ltp) method for determining fluopyram in sandy, clayey and medium-textured soil, *J. Braz. Chem. Soc.* (2023). <https://doi.org/10.21577/0103-5053.20220132>.
- [26] SANTE No 11312, Analytical Quality Control and Method Validation Procedures for Pesticide Residues and Analysis in Food and Feed, 2021. https://www.eurlpesticides.eu/userfiles/file/EurlALL/SANTE_11312_2021.pdf. Acesso em 30 de maio de 2023.
- [27] S.V.C. De Souza, R.G. Junqueira, A procedure to assess linearity by ordinary least squares method, *Analytica Chimica Acta* 552 (2005) 25–35. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2005.07.043>.
- [28] F.S. Bazilio, M.V.J. Bomfim, R.J. De Almeida, S.M.P Abrantes, Uso de planilha eletrônica na verificação da adequação de curva analítica ao modelo linear. *Revista Analytica*, n. 59, p. 60-67, 2012.
- [29] H. Kwon, S.J. Lehotay, L. Geis-Asteggiane, Variability of matrix effects in liquid and gas chromatography–mass spectrometry analysis of pesticide residues after QuEChERS sample preparation of different food crops, *Journal of Chromatography A* 1270 (2012) 235–245. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2012.10.059>.
- [30] X. Shu, N. Chu, X. Zhang, X. Yang, X. Meng, J. Yang, N. Wang, Rapid analysis of residues of 186 pesticides in hawk tea using modified quechers coupled with gas chromatography tandem mass spectrometry, *IJERPH* 19 (2022) 12639. <https://doi.org/10.3390/ijerph191912639>.
- [31] D.I. Gustafson, L.R. Holden, Nonlinear pesticide dissipation in soil: a new model based on spatial variability, *Environ. Sci. Technol.* 24 (1990) 1032–1038. <https://doi.org/10.1021/es00077a013>.
- [32] J.J.T.I. Boesten, K. Aden, C. Beigel, S. Beulke, M. Dust, J.S. Dyson, I.S. Fomsgaard, R.L. Jones, S. Karlsson, A.M.A. van der Linden, O. Richter, O.J. Magrans, G. Soulas. (2006). Guidance document on estimating persistence and degradation kinetics from environmental fate studies on pesticides in EU registration. Report of the FOCUS Work Group on Degradation Kinetics, EC Doc. Ref. Sanco/10058/2005. Retirado de: https://esdac.jrc.ec.europa.eu/public_path/projects_data/focus/dk/docs/finalreportFOCDegKinetics.pdf. Acesso em 13 de julho de 2023.
- [33] European Food Safety Authority (EFSA), M. Anastassiadou, G. Bernasconi, A. Brancato, L. Carrasco Cabrera, L. Greco, S. Jarrah, A. Kazocina, R. Leuschner, J.O. Magrans, I. Miron, S. Nave, R. Pedersen, H. Reich, A. Rojas, A. Sacchi, M. Santos, A. Stanek, A. Theobald, B. Vagenende, A. Verani, Review of the existing maximum residue levels for fluopyram according to Article 12 of Regulation (Ec) No 396/2005, *EFS2* 18 (2020). <https://doi.org/10.2903/j.efsa.2020.6059>.

- [34] ANVISA, Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Índice Monográfico F72 - Fluopyram. 2022. 2 p. Retirado de: <https://www.gov.br/anvisa/pt-br/setorregulado/regularizacao/agrotoxicos/monografias/monografias-autorizadas/f/4377json-file-1>. Acesso em 23 de fevereiro de 2024.
- [35] K. Sugitate, H. Anazawa, S. Nakamura, N. Orikata, K. Mizukoshi, M. Nakamura, A. Toriba, K. Hayakawa, Decrease in the matrix effect of GC/MS by a gold-plated ion source, *Journal of Pesticide Science* 37 (2012) 148–155. <https://doi.org/10.1584/jpestics.D11-043>.
- [36] F.A. De Sousa, A.I. Guido Costa, M.E.L.R. De Queiroz, R.F. Teófilo, A.A. Neves, G.P. De Pinho, Evaluation of matrix effect on the GC response of eleven pesticides by PCA, *Food Chemistry* 135 (2012) 179–185. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2012.04.063>.
- [37] J. Lee, L. Kim, Y. Shin, J. Lee, J. Lee, E. Kim, J.-K. Moon, J.-H. Kim, Rapid and simultaneous analysis of 360 pesticides in brown rice, spinach, orange, and potato using microbore gc-ms/ms, *J. Agric. Food Chem.* 65 (2017) 3387–3395. <https://doi.org/10.1021/acs.jafc.7b00576>.
- [38] K. Sugitate, S. Nakamura, N. Orikata, K. Mizukoshi, M. Nakamura, A. Toriba, K. Hayakawa, Search of components causing matrix effects on GC/MS for pesticide analysis in food, *Journal of Pesticide Science* 37 (2012) 156–163. <https://doi.org/10.1584/jpestics.D11-048>.
- [39] C. Dong, J. Hu, Residue levels of four pesticides from two commercial formulations on gingers and their dietary intake risk assessment under open field conditions, *Journal of Food Composition and Analysis* 128 (2024) 106016. <https://doi.org/10.1016/j.jfca.2024.106016>.
- [40] P. Wei, Y. Liu, W. Li, Y. Qian, Y. Nie, D. Kim, M. Wang, Metabolic and dynamic profiling for risk assessment of fluopyram, a typical phenylamide fungicide widely applied in vegetable ecosystem, *Sci Rep* 6 (2016) 33898. <https://doi.org/10.1038/srep33898>.
- [41] B. Dong, J. Hu, Dissipation and residue determination of fluopyram and tebuconazole residues in watermelon and soil by GC-MS, *International Journal of Environmental Analytical Chemistry* 94 (2014) 493–505. <https://doi.org/10.1080/03067319.2013.841152>.
- [42] N.Y. Matadha, S. Mohapatra, L. Siddamallaiiah, V.R. Udupi, S. Gadigeppa, D.P. Raja, Uptake and distribution of fluopyram and tebuconazole residues in tomato and bell pepper plant tissues, *Environ Sci Pollut Res* 26 (2019) 6077–6086. <https://doi.org/10.1007/s11356-018-04071-4>.
- [43] N.Y. Matadha, S. Mohapatra, L. Siddamallaiiah, V.R. Udupi, S. Gadigeppa, D.P. Raja, S.P. Donagar, S.S. Hebbar, Persistence and dissipation of fluopyram and tebuconazole on bell pepper and soil under

different environmental conditions, *International Journal of Environmental Analytical Chemistry* 101 (2021) 2408–2427. <https://doi.org/10.1080/03067319.2019.1704745>.

- [44] M. Podbielska, M. Kus-Liśkiewicz, B. Jagusztyn, E. Szpyrka, Effect of microorganisms on degradation of fluopyram and tebuconazole in laboratory and field studies, *Environ Sci Pollut Res* 30 (2023) 47727–47741. <https://doi.org/10.1007/s11356-023-25669-3>.
- [45] L. Kaur, P. Kaur, Degradation of imazethapyr in soil: impact of application rate, soil physicochemical properties and temperature, *Int. J. Environ. Sci. Technol.* 19 (2022) 1877–1892. <https://doi.org/10.1007/s13762-021-03137-0>.
- [46] N.Y. Matadha, S. Mohapatra, L. Siddamalliah, V.R. Udipi, S. Gadigeppa, D.P. Raja, Uptake and distribution of fluopyram and tebuconazole residues in tomato and bell pepper plant tissues, *Environ Sci Pollut Res* 26 (2019) 6077–6086. <https://doi.org/10.1007/s11356-018-04071-4>.
- [47] EFSA (European Food Safety Authority), G. Bellisai, G. Bernasconi, A. Brancato, L. Carrasco Cabrera, I. Castellán, M. Del Aguila, L. Ferreira, G.G. Santonja, L. Greco, S. Jarrah, R. Leuschner, I. Miron, S. Nave, R. Pedersen, H. Reich, S. Ruocco, M. Santos, A.P. Scarlato, A. Theobald, M. Tiramani, A. Verani, Modification of the existing maximum residue levels and setting of import tolerances for fluopyram in various crops, *EFS2* 21 (2023). <https://doi.org/10.2903/j.efsa.2023.8036>.

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Neste estudo, otimizamos e validamos um método seletivo, sensível, preciso e exato para determinar resíduos de fluopyram em batatas, utilizando ESL-PBT miniaturizada e análise por CG-EM. A miniaturização da técnica de extração gerou redução considerável, no consumo de solvente orgânico, em comparação à técnica convencional. Um experimento de campo foi implementado e revelou a persistência do fluopyram no solo, com detecção acima do LMR estabelecido pela legislação brasileira em batatas. No entanto a avaliação de risco dietético indicou que o fluopyram não apresenta risco significativo para a saúde da população brasileira.

Assim, este estudo se mostrou de grande impacto científico, por disponibilizar um método econômico e eficiente, ambiental, por ter mostrado a persistência do fluopyram no solo, e social, por ter avaliado o risco dietário do fluopyram em batatas.