

ESTUDO PRELIMINAR DE PARAQUAT EM GRÃO DE FEIJÃO POR CROMATOGRAFIA LÍQUIDA DE ALTA EFICIÊNCIA

B. C. L. LUCAS¹; V. H. MORAIS²; L. L. COSTA³; SILVA, R. A. G⁴; L. C. S. CUNHA⁵

^{1,2,3,4,5} Instituto Federal do Triângulo Mineiro, Pós-Graduação em Saneamento Ambiental

RESUMO – O Paraquat é um herbicida utilizado como pós-emergente e dessecador em várias plantações. Entretanto, sua proibição vem ocorrendo em vários países, incluindo o Brasil. O Paraquat vem sendo relacionado com elevada toxicidade gerando riscos à saúde humana, dos animais e ao meio ambiente. Esse herbicida é utilizado em diferentes culturas no Brasil, incluindo o feijão. Nesse contexto, o presente trabalho teve como objetivo estudar a presença de Paraquat em grão de feijão por meio da cromatografia líquida de alta eficiência com detector UV-Vis. Os grãos de feijão moídos passaram inicialmente por um processo de “clean up”, e em seguida, extrações com metanol e acetoneitrila foram avaliadas. Nos primeiros minutos do cromatograma para os extratos em metanol e acetoneitrila, foram observados sinais, que pelo tempo de retenção, sugere-se a presença de compostos polares. Depois, analisou-se o padrão de Paraquat sob as mesmas condições cromatográficas. O tempo de retenção do herbicida coincidiu com o tempo de retenção de compostos do feijão, ou seja, houve sobreposição do sinal do Paraquat por compostos provenientes do grão de feijão. Mesmo assim, foram testadas diferentes concentrações de Paraquat isoladamente ($50,0 - 2,5 \mu\text{g mL}^{-1}$). Na concentração de $5,0 \mu\text{g mL}^{-1}$, ainda foi possível verificar o sinal no cromatograma e seu espectro UV-Vis. Quando o feijão foi fortificado com Paraquat, em concentrações acima de $0,6 \text{ mg Kg}^{-1}$, mesmo com sobreposição de sinais no cromatograma, foi possível evidenciar a absorção referente à molécula do Paraquat. Diante da condição atual de sua proibição, as análises com Paraquat podem ser focadas nos aspectos qualitativos. Portanto, outros estudos precisam ser realizados avaliando a presença do Paraquat em grão de feijão sob diferentes condições experimentais.

Palavras-chave: Feijão, Cromatografia, Paraquat, Herbicida.

ABSTRACT – Paraquat is a herbicide used as post emergent and desiccator in plantations. However, the ban on Paraquat is becoming common in many countries, including Brazil. Paraquat has been associated with high toxicity, generating risks to human, animal and environmental health. This herbicide is used in different cultures in Brazil, including beans. In this context, the present work aimed to study the presence of Paraquat in beans by high performance liquid chromatography with a UV-Vis detector. The milled bean grain was subjected to clean up, and then methanol and acetonitrile extractions were evaluated. In the first minutes of the chromatogram for the methanol and acetonitrile

extracts, signs referring to compounds with greater polar character were observed. Then, the Paraquat pattern was analyzed under the same chromatographic conditions. The herbicide retention time coincided with the retention time of composts in the common bean, that is, there was an overlapping of the Paraquat signal by composts from the bean grain. Even so, different concentrations of Paraquat alone were tested (50.0 – 2.5 $\mu\text{g mL}^{-1}$). At the concentration of 5 $\mu\text{g mL}^{-1}$, it was still possible to verify the signal on the chromatogram and its UV-Vis spectrum. When beans were fortified with Paraquat, at concentrations above 0.6 mg Kg^{-1} , even with superposition of signals on the chromatogram, it was possible to evidence the absorption related to the Paraquat molecule. Given the current condition of its ban, analyzes with Paraquat may focus on qualitative aspects. Therefore, further studies need to be carried out in order to verify the presence of Paraquat in bean grain under different experimental conditions.

Keywords: Beans, Chromatography, Paraquat, Herbicide.

1. INTRODUÇÃO

O feijão (*Phaseolus vulgaris*) é um dos produtos agrícolas com grande relevância na economia global, tendo uma vasta produção no território nacional, como demonstrado pela Companhia Nacional de Abastecimento, que libera mensalmente relatórios de expectativas de grãos na safra (CONAB, 2017). O último relatório publicado traz informações sobre a terceira safra brasileira de 2020/21 tendo estimativa nesta safra de produção de 1.636 $\text{kg}\cdot\text{ha}^{-1}$. Nas três safras foram utilizados 2.929,7 mil hectares para plantação de feijão sendo 1280,3 mil hectares para plantação de feijão-comum, e o restante para feijão-preto e feijão caupi (CONAB, 2021). No Estado de Minas Gerais na segunda safra de 2020/21 foram plantados cerca de 95,2 mil hectares de feijão-comum, e a produtividade média foi de 117,9 mil toneladas, tendo um decréscimo de 30,3% se comparado a safra anterior, isso acontece por conta de impactos causados pela oscilações climáticas ao longo do ciclo (CONAB, 2021).

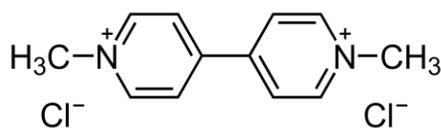
O Brasil é um dos grandes produtores mundiais de feijão, que juntamente com os países Myanmar, Índia, China, Estados Unidos e México são responsáveis por cerca de 61% da produção mundial. O Brasil se encontra em terceiro lugar, perdendo somente para a Myanmar e Índia (CONAB, 2017). O feijão é uma leguminosa muito presente na culinária brasileira e apresenta uma importância muito grande na dieta dos brasileiros, pois é considerada uma ótima fonte de proteína, carboidratos e ferro. Em média no Brasil, cada pessoa consome 19 Kg de feijão por ano (BUENO, 2015; ROSADO, 2016). O Brasil apresenta anualmente três distintas safras, que são 1ª safra, conhecida como safra das águas, 2ª safra, safra da seca, e a 3ª safra, a safra de inverno. Essa última, foi possível devido ao desenvolvimento de sementes geneticamente modificadas e com a utilização de tecnologias de ponta atingindo cerca de 3.500 kg/ha em certas regiões, ultrapassando a média nacional que gera aproximadamente 1.000 kg/ha

(BRASIL, 2017; CONAB, 2018). As plantações de feijão percorrem diversas localidades no Brasil. Particularmente na região Sudeste, a colheita da primeira safra é feita de outubro a dezembro, já a segunda safra é colhida entre maio e julho e a última entre julho e agosto (CONAB, 2018).

A colheita do feijão é realizada após a maturidade fisiológica, ou seja, quando as sementes apresentam elevado vigor, capacidade de germinação e máximo acúmulo de massa seca. Entretanto, o ataque de pragas e/ou doenças pode comprometer a produtividade durante o manejo da cultura, e com isso, são aplicados inseticidas, herbicidas e fungicidas para garantir a produção. Outro ponto, é que a cultura do feijão é susceptível às mudanças climáticas, que por sua vez não sendo favoráveis, a colheita é comprometida causando sérios prejuízos (CONAB, 2017; CONAB, 2018; KAMIKOGA, 2009; ROSADO, 2016). Para solucionar os problemas relacionados a perdas pelas condições climáticas e presença de plantas daninhas normalmente são utilizados herbicidas e dessecantes. Um dos herbicidas mais utilizados e que possui resultado também como dessecante, é o Paraquat, geralmente comercializado como gramoxone[®], gramocil[®], agroquat[®], gramuron[®], Paraquat[®], paraquol[®] e também em misturas com outros princípios ativos, como o secamato[®] (ROSADO, 2016; AGROINSIGHT, 2021).

O Paraquat foi sintetizado pela primeira vez em meados de 1882 por Weidel e Russo, porém somente em 1955 as propriedades herbicidas do Paraquat foram evidenciadas e exploradas. Pertencente ao grupo químico biperidílio, denominado dicloreto de 1,1'-dimetil-4,4'-biperidínio (Figura 1). É um sal solúvel em água, normalmente disponível em solução a 20% m/v (MANHANI, 2017; MARTINS, 2013; SERRA, 2003).

Figura 1. Formula estrutural do herbicida Paraquat.



Fonte: MARTINS, 2013.

O Paraquat é um herbicida versátil e indicado para ser utilizado em várias culturas como: arroz, café, feijão, soja, algodão, milho, maçã, uva, entre outros. Nas plantações a sua utilização é ligada ao seu baixo preço, sem causar destruição às espécies de interesse (SCHMITT et al, 2006; SERRA et al, 2003).

Aos animais o Paraquat se torna letal quando ingerido em uma média de 22 a 262 mg kg⁻¹, variando de acordo com a espécie animal. Já em humanos, a ingestão de 10 a 15mL de solução

comercializada a 20% m/v, seria suficiente para causar intoxicações fatais, porém são relatadas fatalidades provocadas com apenas 1 mL dessa mesma solução. A ANVISA coloca como limite máximo de resíduo de Paraquat em feijão que tenha recebido tratamento com herbicida Paraquat de 0,05mg kg⁻¹. A ingestão diária aceita segundo a Anvisa é 0,005mg kg⁻¹ (BRASIL, 2017; SCHMITT et al, 2006).

Devido aos fatores negativos do Paraquat, no ano de 2017, a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA), pela resolução RDC n° 177, de 21 de setembro de 2017 decidiu proibir sua produção, importação, comercialização e utilização no Brasil. Entretanto, concedeu um prazo para transição de 3 anos até ocorrer sua total proibição em 22 de setembro de 2020. Mas, através da RDC n° 428/2020, de 7 de outubro de 2020, a Anvisa determinou um calendário específico para aplicação e autorizou o uso do Paraquat em estoque para a safra 2020/2021, que no caso do feijão foi permitida a aplicação até Março de 2021. A proibição do Paraquat vem em decorrência da sua elevada toxicidade resultando em potenciais riscos à saúde humana e aos animais. Além disso, nos últimos anos foram relatadas graves intoxicações por Paraquat no Brasil e também sua exposição crônica foi associada à doença de Parkinson (VACCARI, 2017).

Levando em consideração os riscos à saúde humana, dos animais e ao meio ambiente pelo herbicida Paraquat, e ainda o fato da sua total proibição no momento atual, torna-se importante o monitoramento da presença de Paraquat em alimentos, mananciais e solo. Nesse contexto, o objetivo do trabalho foi analisar a presença do herbicida Paraquat em grão de feijão por cromatografia líquida de alta eficiência.

2. MATERIAL E MÉTODOS

2.1 Reagentes e soluções

Os reagentes utilizados para as extrações e fases móveis foram metanol (HPLC), acetonitrila (HPLC) e ácido fosfórico P.A (Sigma Aldrich). As soluções de Paraquat foram preparadas em água ultrapura utilizando um padrão do herbicida (89% m/m) adquirido da Sigma-Aldrich.

2.2 Procedência e preparo da amostra

Os grãos de feijão orgânicos tipo carioca comercial foram adquiridos em mercado local. Os grãos foram inicialmente secos em estufa à 40 °C por 5 dias até peso constante. Em seguida, os grãos foram moídos em moinho de facas e armazenados em freezer a (-10 °C).

2.3 Método de extração

O método de extração seguiu o recomendado por Rosado (2016) com adaptações. Inicialmente os grãos de feijão secos e moídos passaram por uma etapa denominada de “Clean up”. Este procedimento consistiu numa extração inicial de compostos que podem não favorecer as análises cromatográficas ou mesmo dificultar a detecção do Paraquat. Uma amostra de 5,0 g do grão foi pesada em tubo de centrífuga de 50 mL, seguido da adição de 20 mL de água ao sistema. A mistura foi submetida a um banho ultrassom por 5 minutos e centrifugação por 15 minutos a 5000 rpm. O sobrenadante foi descartado e o processo repetido por mais duas vezes (Rosado, 2016). Nesse material remanescente no tubo foram realizadas extrações com 20 mL dos solventes metanol e acetonitrila, individualmente. O sistema foi colocado em ultrassom por 5 minutos e centrifugação por 15 minutos a 5000 rpm. O sobrenadante foi concentrado e colocado em evaporador rotativo e reconstituído para um volume final de 4 mL. Esse volume foi filtrado em filtro de seringa de 0,45 µm para cartuchos contendo fase estacionária C18. O volume resultante dessas duas filtrações foi analisado por cromatografia líquida alta eficiência (CLAE).

2.4 Condições cromatográficas

Primeiramente otimizou-se as condições cromatográficas que melhor promovessem a separação dos compostos do feijão tanto na extração em metanol como na extração com acetonitrila. A coluna utilizada foi uma C18 modelo Merck (125 mm x 2,1 mm d.i.). A fase móvel (A) foi água acidificada com ácido fosfórico 0,1% v/v e fase móvel (B) metanol. O gradiente foi iniciado com 10% de B (5 min), 100% de B (11 min), 100% de B (12 min), 30% de B (14 min), 30% de B (15 min) e 10% de B (16 min). O fluxo foi de 0,8 mL min⁻¹ com forno a temperatura de 30 °C. O volume de injeção foi de 5 µL e o comprimento de onda monitorado foi de 257 nm.

2.5 Análise cromatográfica do Paraquat

Após a otimização do método para o extrato do grão, analisou-se sob as mesmas condições anteriores para os extratos, soluções de diferentes concentrações do herbicida Paraquat (50, 25, 15, 10, 5 e 2,5 µg mL⁻¹). Essas soluções foram preparadas por diluição a partir da solução padrão de Paraquat (100 µg mL⁻¹).

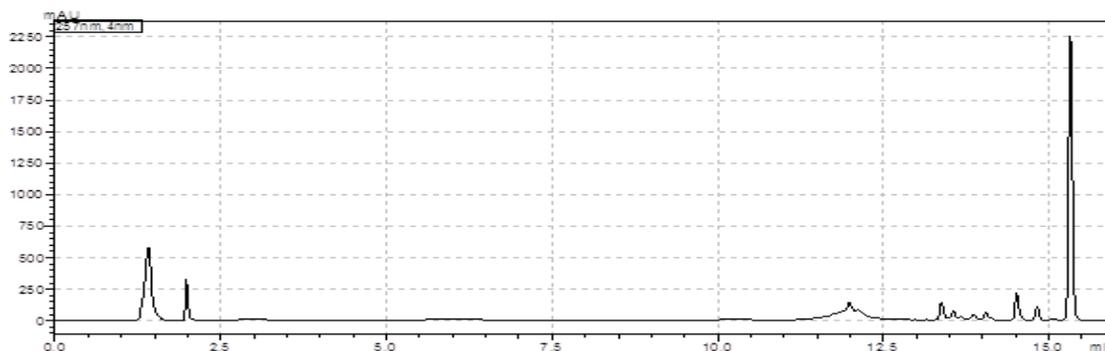
2.6 Fortificação do grão de feijão com Paraquat

A fortificação com Paraquat foi realizada nas concentrações de 0,05; 0,1; 0,2; 0,4; 0,8 e 1,0 mg kg⁻¹ do grão. Em seguida, o grão fortificado foi submetido aos mesmos procedimentos de “clean up” e extração do item 2.3. A única diferença é que a extração foi realizada nesta etapa apenas com o extrato em metanol. A solução resultante foi analisada por cromatografia líquida de alta eficiência.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

As extrações com o grão de feijão orgânico foram realizadas com metanol e acetonitrila, e em seguida, os extrativos foram analisados por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) com detector UV-Visível no comprimento de onda 257 nm para obtenção dos perfis cromatográficos em um dos solventes. Primeiramente será apresentado o cromatograma obtido a partir da extração com metanol (Figura 2). O método foi otimizado utilizando metanol e água acidificada com ácido fosfórico de forma que fosse obtida a melhor separação possível dos componentes da amostra.

Figura 2. Cromatograma do extrato em metanol do grão de feijão orgânico.

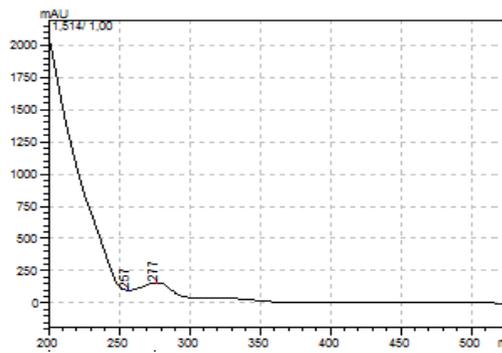


Condições cromatográficas: coluna C18, fase móvel A (água acidificada com ácido fosfórico 0,1% (v/v) e fase móvel B (metanol), gradiente: 10% de B (0-5 min), 100% de B (11 min), 100% de B (12 min), 30% de B (14 min), 30% de B (15 min) e 10% de B (16 min). Fluxo 0,8 mL min⁻¹ (30 °C) com detecção a 257 nm.

Fonte: Autora.

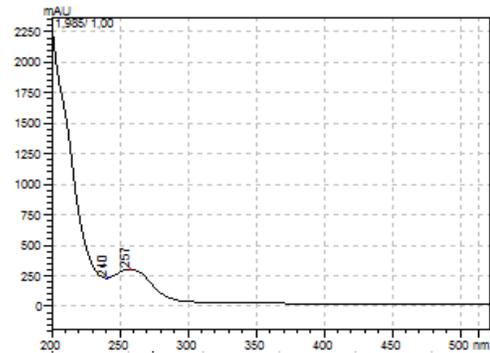
Realizando uma inspeção no cromatograma nos dois primeiros minutos, foram observados dois sinais com tempos de retenção de 1,42 min e 1,98 min. Os espectros na região do UV-Visível correspondentes a esses sinais estão representados nas Figuras 3 e 4, respectivamente. As bandas máximas de absorção observadas foram 277 nm e 257 nm. A região inicial do cromatograma foi tomada como de interesse, pelo fato de que em outro trabalho, o herbicida Paraquat apresentou tempo de retenção nos minutos iniciais da análise cromatográfica (Rosado, 2016). Além disso, a estrutura química do Paraquat (caráter polar), indica que dentro das condições cromatográficas empregadas, permanecerá pouco tempo retido na coluna cromatográfica. Essas condições podem dificultar as análises, caso os compostos de maior polaridade presentes no feijão sobreponham o sinal do Paraquat.

Figura 3. Espectro UV-Vis (Tr 1,42 min)



Fonte: Autora.

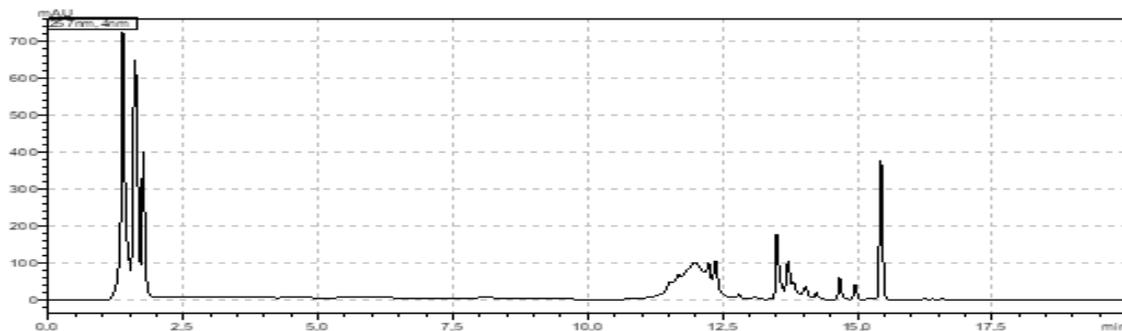
Figura 4. Espectro UV-Vis (Tr 1,98 min)



Fonte: Autora.

Os grãos de feijão moídos também foram extraídos com acetonitrila seguindo os mesmos procedimentos da extração em metanol. Em seguida, os extrativos foram analisados por CLAE-UV-Vis e o cromatograma obtido está representado na Figura 5. É possível perceber um perfil cromatográfico para o extrato em acetonitrila diferente do obtido para o extrato em metanol. Além disso, um maior número de sinais está presente no intervalo de 1,3 a 2,0 minutos. Isso pode estar relacionado com os solventes empregados na extração. É possível sugerir de acordo com os cromatogramas, que variações qualitativas e quantitativas ocorreram quando metanol e acetonitrila foram utilizados como agentes extratores.

Figura 5. Cromatograma do extrato em acetonitrila do grão de feijão orgânico.

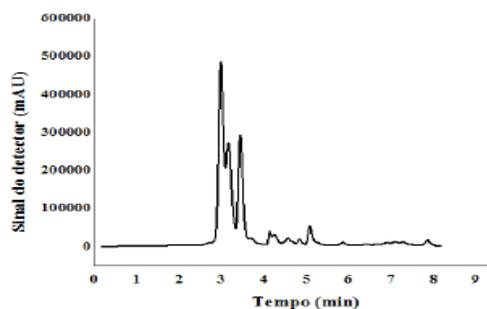


Condições cromatográficas: coluna C18, fase móvel A (água acidificada com ácido fosfórico 0,1% (v/v) e fase móvel B (metanol), gradiente: 10% de B (0-5 min), 100% de B (11 min), 100% de B (12 min), 30% de B (14 min), 30% de B (15 min) e 10% de B (16 min). Fluxo 0,8 mL min⁻¹ (30 °C) com detecção a 257 nm.

Fonte: Autora.

No trabalho de Rosado (2016), foi empregado como sistema de extração em grãos de feijão, a mistura de metanol/água acidificada com HCl a 1,5 mol/L (4:1v/v). Embora, sob diferentes condições, como por exemplo, método cromatográfico e coluna cromatográfica, sistema de extração e diferentes espécies de feijão, houve um perfil cromatográfico semelhante ao encontrado neste estudo com a extração em acetonitrila quando comparado ao estudo de Rosado (2016) (Figura 6).

Figura 6. Cromatograma do extrato do grão de feijão em acetonitrila.

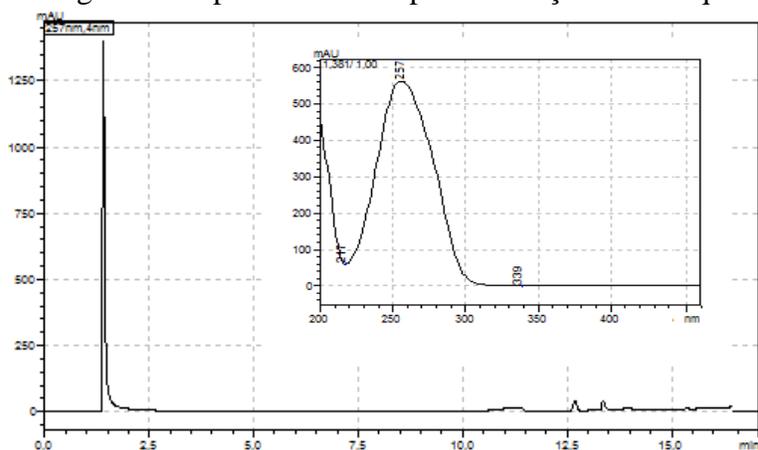


Fonte: Rosado (2016).

Após as condições cromatográficas terem sido avaliadas com os extratos em metanol e acetonitrila dos grãos de feijão orgânico, será então analisado o padrão de Paraquat (molécula isolada), no mesmo método cromatográfico para os extratos. Neste momento, deseja-se que o tempo de retenção do Paraquat seja diferente dos compostos presentes no cromatograma, ou seja, que não exista sobreposição dos picos. Na Figura 7, está representado o cromatograma e o espectro UV-Vis para uma solução do padrão de Paraquat a 50 µg mL⁻¹.

Dentro das condições experimentais empregadas, no tempo de retenção obtido para o Paraquat (1,4 min), há outros compostos presentes nos extratos que possuem tempos de retenção muito próximos. Desta forma, é possível sugerir que o pico do Paraquat irá coeluir com outros compostos polares provenientes do feijão em qualquer uma das duas extrações realizadas (metanol e acetonitrila). Assim, não é possível analisá-lo separadamente dos demais compostos provenientes do feijão e conseqüentemente quantificá-lo dentro das condições experimentais deste estudo.

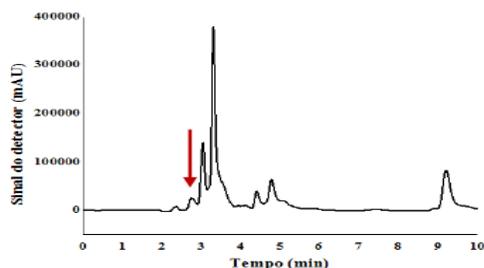
Figura 7. Cromatograma e espectro UV-Vis para a solução de Paraquat a $50 \mu\text{g mL}^{-1}$.



Fonte: Autora.

Esta dificuldade foi também encontrada no trabalho de Rosado (2016). Esta autora, conseguiu otimizar um método para análise do herbicida Paraquat que ficasse evidenciado seu sinal. Entretanto, é possível observar pelo cromatograma, que o pico do Paraquat não foi totalmente resolvido (Figura 8). Mesmo assim, os autores propuseram um ajuste na integração do pico para que fosse possível sua quantificação. Vale destacar que neste trabalho, o pico do Paraquat observado em 2,7 minutos, está a uma concentração de 1 mg kg^{-1} , vinte vezes maior que a permitida em grãos de feijão para consumo.

Figura 8. Cromatograma para o grão de feijão fortificado com Paraquat (1 mg kg^{-1}).



Fonte: Rosado (2016).

Embora similares em alguns parâmetros, as condições cromatográficas neste estudo não puderam ser exatamente as mesmas que no trabalho de Rosado (2016). A principal diferença observada foi o tamanho da coluna empregada. No trabalho de Rosado (2016) foi utilizada uma coluna cromatográfica

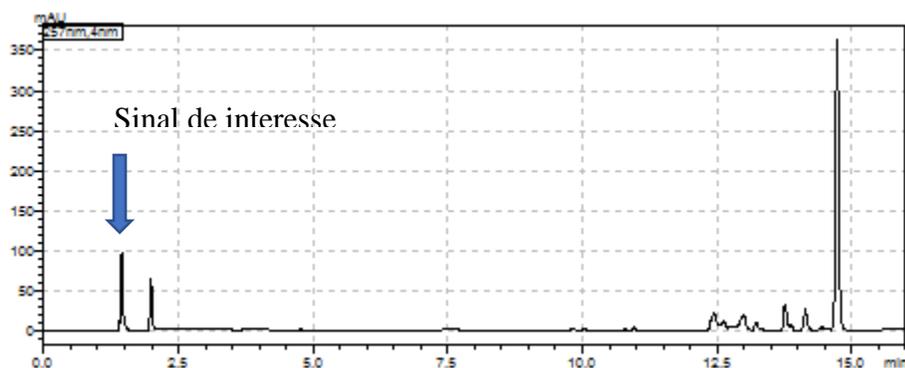
com fase estacionária C18 e 25 cm de comprimento, enquanto que neste trabalho foi utilizada a mesma fase estacionária, porém com uma coluna de 12,5 cm de comprimento. Uma vez que os compostos mais polares do feijão e o Paraquat saíram com o mesmo tempo de retenção, alterações no tamanho da coluna, na fase móvel e na fase estacionária podem promover uma resolução adequada (Collins et al., 1997). Em trabalhos mais recentes que analisam o Paraquat em grãos, foi observado o emprego de coluna com fase estacionária de troca iônica ao invés de C18, e detecção por espectrometria de massas ao invés de detector UV-Vis (ZOU et al., 2014; PIZZUTTI et al., 2016).

Mesmo evidenciado a não possibilidade da quantificação de resíduos de Paraquat em grãos de feijão nas condições experimentais deste trabalho, foi obtida uma curva analítica no sentido de verificar a resposta do detector em diferentes concentrações testadas. Soluções aquosas de Paraquat com concentrações de 50, 25, 15, 10, 5 e 2,5 $\mu\text{g mL}^{-1}$ foram analisadas. A equação da reta obtida (área x concentração em $\mu\text{g mL}^{-1}$) foi $y = 126063x - 746530$ e coeficiente de correlação $R^2 = 0,9995$.

As concentrações de 5 e 2,5 $\mu\text{g mL}^{-1}$ não foram incluídas na curva analítica. Na concentração de 5 $\mu\text{g mL}^{-1}$, foi possível verificar o sinal do Paraquat no cromatograma e seu espectro UV-Vis, porém não foi possível determinar a área do pico. Na concentração de 2,5 $\mu\text{g mL}^{-1}$, não foi possível observar o sinal do Paraquat.

Foi também realizado um estudo fortificando feijão orgânico com Paraquat nas concentrações de 0,05; 0,1; 0,2; 0,4, 0,6; 0,8 e 1,0 mg kg^{-1} de grão de feijão. Após os procedimentos de clean up e recuperação com metanol, as amostras foram injetadas no cromatógrafo sob as mesmas condições das análises anteriores. Na figura 9, está representada o cromatograma para o feijão fortificado com Paraquat na concentração de 0,6 mg kg^{-1} de grão de feijão.

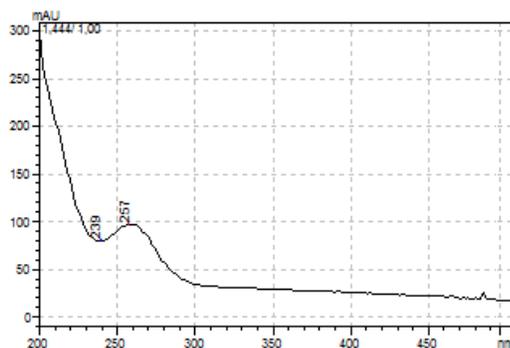
Figura 9. Cromatograma para a amostra de feijão fortificado com Paraquat.



Fonte: Autora.

Conforme discutido anteriormente, o sinal do Paraquat ocorre em 1,4 min com absorção no espectro UV-Vis em 257 nm. Quando o pico com tempo de retenção entre 1,3 e 1,58 min foi analisado, verificou-se a presença no espectro UV-Vis, a absorção do comprimento de onda característico do Paraquat (256-257 nm) (Figura 10), indicando a possibilidade da sua presença nos grãos. Destaca-se que no cromatograma obtido para os grãos de feijão sem fortificação, nesse intervalo (1,3 e 1,58 min) foi encontrado apenas uma absorção máxima em 277 nm. Nas concentrações testadas abaixo de $0,6 \text{ mg kg}^{-1}$, não foi evidenciado a absorção referente à molécula do Paraquat.

Figura 10. Espectro UV-Vis do pico com Tr 1,45 minutos



Fonte: Autora.

Esta situação retrata a grande dificuldade em detectar e/ou quantificar herbicidas e pesticidas potencialmente tóxicos para humanos, animais e ao meio ambiente. Muitas das vezes, as moléculas são detectadas, porém não pode ser quantificada porque a concentração existente está abaixo do limite de quantificação dos equipamentos. Ou, não foi possível a detecção por estar na faixa de traços, mas não é possível afirmar a inexistência do agrotóxico no alimento. Nesse campo, prevalecem muitas incertezas, pelo fato de que não se conhece com segurança a ação desses agrotóxicos ao ser humano, animais e ambiente mesmo na faixa de traços. Este estudo demonstra a dificuldade de identificação do Paraquat em grão de feijão, e assim a difícil fiscalização da concentração máxima permitida. O problema enfrentado já foi relatado em outros trabalhos (TSEN et al., 2019; ROSADO, 2016). Considerando que a condição atual desse herbicida é a total proibição de seu uso, o foco de interesse não estará mais no aspecto quantitativo, e sim, na sua presença ou ausência no alimento.

4. CONCLUSÃO

O herbicida Paraquat analisado neste trabalho oferece riscos à saúde como descrito anteriormente e pode vir a provocar várias doenças no ser humano. Devido a esses danos há uma proibição do mesmo, desde 22 de setembro de 2020 e definitivamente em 2021 após liberação do uso do herbicida estocado. O limite de resíduo de Paraquat atualmente determinado pela ANVISA é de $0,05 \text{ mg kg}^{-1}$ em feijão, porém o mínimo detectado por cromatografia líquida de alta eficiência nas condições experimentais em que o trabalho foi realizado resultou em $0,6 \text{ mg kg}^{-1}$. Assim, não foi possível a detecção do Paraquat no limite imposto por lei e nem mesmo analisá-lo separadamente dos compostos do feijão. Ou seja, o pico do composto Paraquat foi sobreposto por sinais de compostos da leguminosa. Os compostos mais polares do feijão e o Paraquat apresentaram tempos de retenção próximos. Mesmo com a sobreposição, de sinais, foi possível observar a presença do Paraquat no grão de feijão quando fortificado pelo aparecimento do espectro UV-Vis característico do Paraquat com absorção em 257 nm . Dessa forma, foi possível detectar resíduo do herbicida Paraquat em grão de feijão quando foi fortificado. Como a legislação atual proíbi o uso do herbicida, análises qualitativas poderão ser realizadas por cromatografia líquida acoplada a espectrometria de massas de alta resolução. Por essa técnica, é possível obter a massa em alta resolução do herbicida e também seu espectro de massas, dados importantes que somam no sentido de confirmar a presença do composto no grão de feijão. Assim, abre uma nova perspectiva para a pesquisa nessa área.

5. REFERÊNCIAS

ALMEIDA, G. L. de. et al. Os riscos e danos nas intoxicações por Paraquat em animais domésticos. *Ciência Rural*, v. 37, n. 5, p. 1506-1512, 2007.

ALMEIDA, R. M.; YONAMINE, M. Gas chromatographic-mass spectrometric method for the determination of the herbicides Paraquat and diquat in plasma and urine samples. *Journal of Chromatography B*, v. 853, n. 1-2, p. 260-264, 2007.

BRASIL. Ministério da Saúde. Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA). Resolução da Diretoria Colegiada – RDC 177, de 21 de setembro de 2017, dispõe sobre a proibição do ingrediente ativo Paraquate em produtos agrotóxicos no país e sobre as medidas transitórias de mitigação de riscos.

BUENO, M. R. Deriva e análise de risco das aplicações de fungicidas, herbicidas e inseticidas nas culturas de feijão e soja. 101 p. Tese (Doutorado em Agronomia): Universidade Federal de Uberlândia, 2015.

COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO. Perspectiva para a agropecuária. Brasília, 2017. v. 5, n.10. p. 1-112.

_____. Observatório Agrícola: acompanhamento da safra brasileira de grãos. Brasília, 2018. v. 9. p. 1-178.

_____. Observatório Agrícola: acompanhamento da safra brasileira de grãos. Brasília, 2021. v. 8, p. 1-108.

COLLINS, C. H.; BRAGA, G. L.; BONATO, P. S. Introdução a Métodos Cromatográficos, 7ª edição. Campinas: UNICAMP, 1997.

EMBRAPA. O futuro da Agricultura Brasileira, Brasília, 2018. 213p.

KAMIKOGA, Á. T. M. et al. Efeito de diferentes épocas de aplicação de três herbicidas dessecantes na produção e qualidade fisiológica de sementes de feijão. Publicatio UEPG, v. 15, n. 01, p. 53-61, 2009.

MANHANI, M. R. et al. Determinação de Paraquate em batatas. Higiene Alimentar, v.31, n. 274-275. p. 104-109, 2017.

MARTINS, T. Herbicida Paraquat: conceitos, como de ação e doenças relacionadas. Semina: Ciências Biológicas e Saúde, 2013. v. 34, n. 2, p. 175-186.

PIZZUTTI, I. R. et al. Determination of Paraquat and diquat: LC-MS method optimization and validation. Food Chemistry, 2016. v. 209, n. 2016, p. 248-255.

ROSADO, C. B. Desenvolvimento de método para quantificação de resíduos de Paraquat em grão e vagem de feijão e qualidade fisiológica das sementes após a dessecação. 44 p. Dissertação (Dissertação Agroquímica): Universidade Federal de Viçosa, 2016.

PARAQUAT: ENTENDA SEU MODO DE AÇÃO E PORQUE FOI PROIBIDO NO BRASIL. Agroiinsight, 2021. Disponível em: <<https://agroinsight.com.br/Paraquat-entenda-seu-modo-de-acao-e-porque-foi-proibido-no-brasil/>>. Acesso em: 30 nov. 2021.

SCHMITT, G. C.; GROTTTO, D.; VALENTINI, J.; SCHOTT, K. L.; POMBLUM, V. J.; GARCIA, S. C. Aspectos gerais e diagnóstico clínico laboratorial da intoxicação por Paraquat. Jornal Brasileiro de Patologia e Medicina Laboratorial, 2006. v. 42, n. 4, p. 235-243.

SERRA, A.; DOMINGOS, F.; PRATA, M. M. Intoxicação por Paraquat. Acta Medica Portuguesa, 2003. v. 16, p. 25-32.

VACCARI, C. Paraquat e Doença de Parkinson: Revisão Sistemática e Metanálise de Estudos Observacionais. 80 p. Dissertação (Mestrado em Patologia): Universidade Estadual Paulista, 2017.

TSEN, C. et al. A simple approach for the ultrasensitive detection of Paraquat residue in adzuki beans by syrface-enhanced Raman scattering. Analyst, 2019. v.144, n. 2 p. 426-438.

ZOU, T. et al. Determination of Paraquat in Vegetables Using HPLC-MS-MS. Journal of Chromatography Science, 2015. v. 53, n. 2, p. 204-209.