

USO DE TÉCNICAS CROMATOGRÁFICAS PARA A AVALIAÇÃO DE PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DE PESTICIDAS EM SOLOS.

I. DETERMINAÇÃO DA ADSORÇÃO/DESORÇÃO

FERNANDO M. LANÇAS*

JANETE H.Y. VILEGAS*

MÁRIO S. GALHIANE*

No presente trabalho é propõe-se uma metodologia alternativa àquela descrita no Manual de Testes para Avaliação da Ecotoxicidade de Agentes Químicos do IBAMA, para avaliação da adsorção/desorção de agrotóxicos em amostras de solos. Utilizando-se a trifluralina como modelo, foi feita a determinação das isotermas de Freundlich em três diferentes solos do Estado de São Paulo, a partir da determinação da concentração da trifluralina por cromatografia gasosa de alta resolução com detecção por captura de elétrons (HRGC/ECD). Os resultados encontrados foram compatíveis com aqueles descritos na literatura para a trifluralina. A substituição do método convencional (radiométrico) pelo método cromatográfico pode ser uma alternativa mais econômica e mais conveniente para a realidade brasileira.

1 INTRODUÇÃO

Ensaios sobre o comportamento de pesticidas em solos, tais como os ensaios de adsorção/desorção (1) e o de mobilidade (2), podem servir como indicadores na avaliação do

* Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo.

potencial de movimentação e de acúmulo de resíduos destes pesticidas em situações de campo. Estes testes encontram-se descritos no Manual de Testes para Avaliação da Ecotoxicidade de Agentes Químicos do Instituto Brasileiro do Meio Ambiente (IBAMA), o qual prescrevia inicialmente a condução dos ensaios utilizando-se substâncias radiomarcadas com ^{14}C e a medição da radioatividade (radiações β) emitida por este isótopo radioativo (3). A utilização de ^{14}C oferece várias limitações e inconvenientes inerentes ao uso de qualquer material radioativo, em especial no caso do Brasil, onde a grande maioria das substâncias radiomarcadas são de alto custo e de demorada obtenção devido à dependência do país de fornecedores externos.

O teste de adsorção/desorção baseia-se na determinação das isotermas de adsorção de Freundlich do pesticida estudado (1). As isotermas de Freundlich obedecem à Equação 1, podendo-se utilizar o valor de K na comparação da sorção de diferentes substâncias em diferentes solos (4):

$$\log x/m = \log k + 1/n \log C_e \quad (1)$$

onde: x = quantidade da substância adsorvida pelo solo (g);
 m = peso do solo (g);
 k = coeficiente de sorção (= quantidade da substância adsorvida pelo solo para $C_e = 1 \mu\text{g/mL}$);
 $1/n$ = fator de linearidade da isotermă;
 C_e = concentração da substância na solução final em equilíbrio com o solo ($\mu\text{g/mL}$).

Com o objetivo de permitir a avaliação do comportamento de campo do pesticida em questão, o teste proposto pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos da América (USA - EPA) e pelo IBAMA recomenda a utilização de solos com diferentes propriedades físico-químicas e a utilização de soluções diluídas do pesticida (3,5).

Os métodos radiométricos foram bastante utilizados nos primeiros estudos de interação pesticida-solo, devido à ausência de métodos analíticos que apresentassem boa sensibilidade. O desenvolvimento da Cromatografia Gasosa de Alta Resolução (HRGC) no final da década de 70 (6), da Cromatografia Líquida de alta Eficiência (HPLC) no final dos anos 60 (6) e da Cromatografia com Fluido Supercrítico (SFC) na década de 80 (6) mudaram este quadro.

Deve-se destacar que além dos métodos radiométricos, os métodos cromatográficos, podem ser utilizados na avaliação das propriedades físico-químicas dos pesticidas conforme o protocolo do USA - EPA (5). Como exemplo, pode-se citar o uso de cromatografia em fase gasosa em coluna empacotada (4, 6).

Uma alternativa interessante ao uso de métodos radiométricos na determinação quantitativa de compostos de interesse e/ou seus metabólitos é o uso de técnicas cromatográficas de alta resolução. Por exemplo, na análise de pesticidas mais voláteis, a HRGC é a melhor opção, enquanto que a análise de pesticidas polares ou hidrossolúveis usualmente requer o emprego da HPLC. Ambas têm grande sensibilidade, seletividade e reprodutibilidade, requerendo o uso de quantidades reduzidas de amostra, superando os métodos radiométricos quanto à sensibilidade e conveniência de trabalho. No caso particular da cromatografia em fase gasosa com detector de captura de elétrons (HRGC-ECD), deve-se destacar que esta técnica é apropriada à análise de pesticidas ao nível de traços, com grande reprodutibilidade e sensibilidade (7).

Neste trabalho, primeiro de uma série de três artigos, apresenta-se os resultados obtidos utilizando-se HRGC-ECD em substituição à medição da emissão de radioatividade pelo pesticida em avaliação, na realização do ensaio de adsorção/desorção conforme o procedimento descrito pelo IBAMA. Nos próximos artigos da série discute-se a substituição de métodos radiométricos por métodos cromatográficos no estudo da mobilidade e biodegradação de pesticidas em solo. Estes três métodos (adsorção/desorção,

mobilidade e biodegradabilidade) formam a base utilizada pelas principais agências de proteção ambiental para avaliação da interação entre pesticidas e solos, visando determinar o potencial de movimento, persistência, acumulação e os principais produtos formados de sua biodegradação por microorganismos do solo.

2 MATERIAL E MÉTODOS

2.1 AMOSTRAS DE SOLO

As amostras de solo foram coletadas na região de São Carlos, Estado de São Paulo, e tiveram sua caracterização e classificação pedológica efetuada pela USP/ESALQ-Piracicaba (SP). Algumas de suas principais características encontram-se na Tabela 1. As amostras foram peneiradas (malha de 2 mm) e secas em estufa a 40°C por 4 horas.

TABELA 1 - CARACTERÍSTICAS DOS SOLOS ESTUDADOS

Solos	Denominação	Matéria Orgânica (%)	pH
1	Areia quartzosa	2,54	3,75
2	Analândia	3,17	3,75
3	Broa	4,13	4,65

2.2 PESTICIDA ESTUDADO

Como substância-modelo para este teste utilizou-se a trifluralina, composto amplamente comercializado no Brasil e cujo comportamento em vários tipos de solo encontra-se descrito na literatura (8, 9). Utilizou-se trifluralina com 99,7% de pureza determinada por HRGC.

Nos ensaios de adsorção / desorção foram utilizadas soluções 0,1 µg/mL, 1 µg/mL, 5 µg/mL, 10 µg/mL, e 20 µg/mL, em CaCl₂ 0,01M, conforme recomendação do IBAMA (3).

2.3 ENSAIO DE SORÇÃO

Adicionou-se 10 mL de cada solução da substância-teste (item 2.2.) a 1 g de solo. Agitou-se mecanicamente por 24 h. Centrifugou-se a 3500 rpm, por 10 minutos. O sobrenadante foi diretamente analisado por HRGC para quantificação da concentração de equilíbrio do pesticida na solução aquosa.

A quantidade do pesticida adsorvida pelo solo é obtida pela diferença entre a concentração inicial das soluções e a concentração final (concentração de equilíbrio).

2.4 ANÁLISE CROMATOGRÁFICA

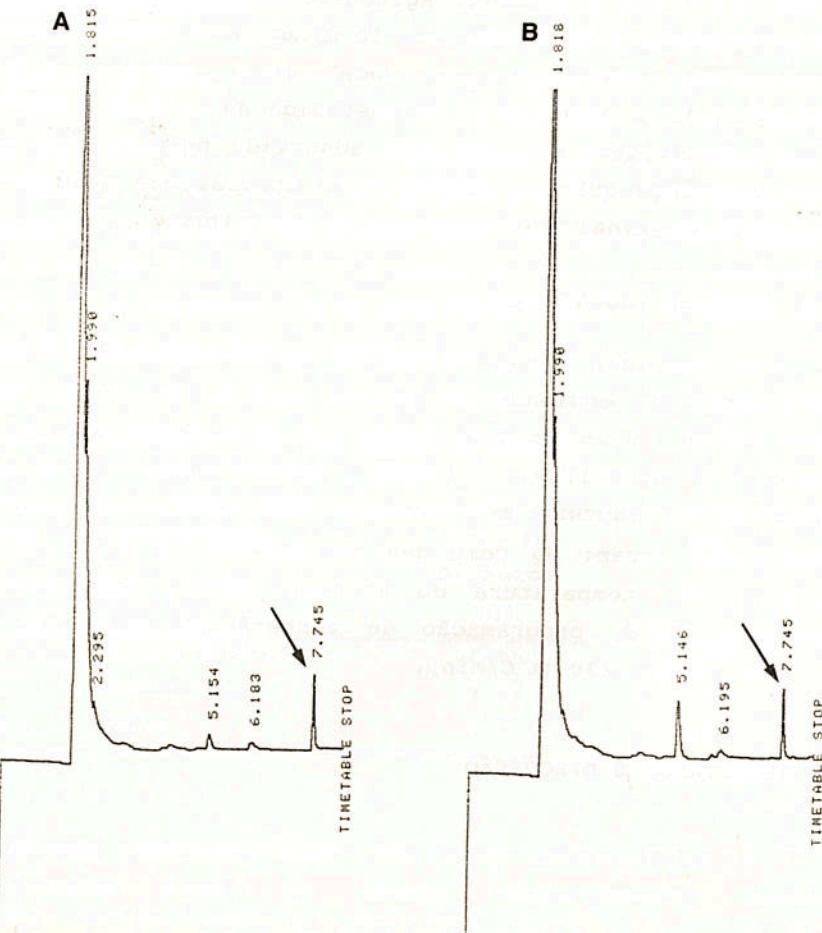
As análises foram feitas em um cromatógrafo a gás HP 5890 série II, equipado com coluna capilar de sílica fundida LM-5 (30 m x 0,25 mm x 0,35 µm) com fase estacionária de 5% fenil - dimetilpolissiloxano entrecruzado. Utilizou-se detector de captura de elétrons ⁶³Ni (ECD). As condições analíticas foram: H₂ como gás de arraste ($\bar{\mu} = 40$ cm/seg), split 1:25, temperatura do injetor 250°C, temperatura do detector 300°C, programação de temperatura do forno 160°C (2 min), 160 - 230 (6°C/min).

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A trifluralina pode ser detectada por HRGC/ECD em baixas concentrações. Apesar da forte adsorção da trifluralina em diferentes tipos de solos (8, 9), devido à grande sensibilidade do ECD para a detecção deste pesticida foi possível a quantificação precisa do grau de adsorção da trifluralina mesmo para as soluções de menor concentração. Um cromatograma típico da trifluralina em solução de CaCl₂ 0,01 M encontra-se na Figura 1.

FIGURA 1 CROMATOGRAMA DA TRIFLURALINA

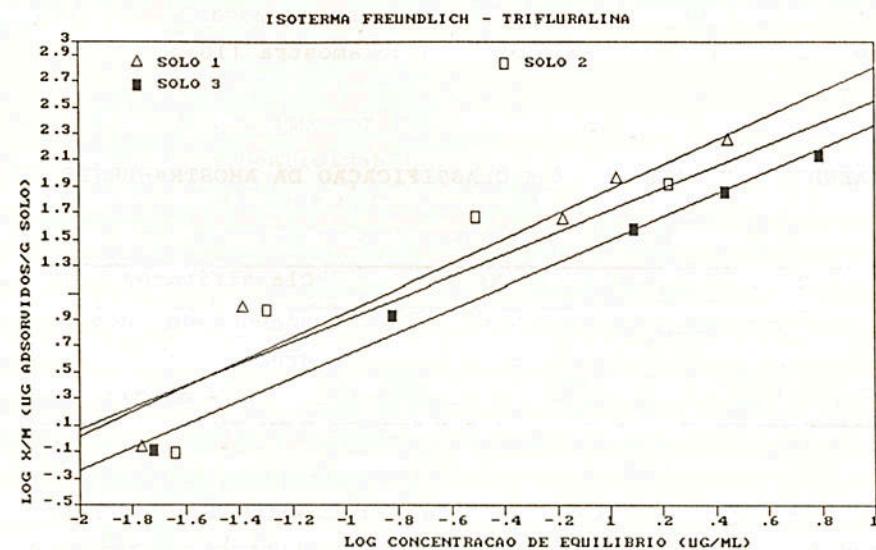
- A - Padrão de trifluralina (0,1 g/mL em CaCl_2 0,01 M).
- B - Sobrenadante obtido após o ensaio de adsorção/desorção, utilizando o solo 2 e uma solução contendo trifluralina, de concentração inicial 10 $\mu\text{g/mL}$.



As isotermas de adsorção da trifluralina obtidas nos diferentes solos encontram-se na Figura 2. Através destas sotermas é possível a determinação do valor de K

(coeficiente de sorção do pesticida), cujo valor permite classificar o pesticida quanto à adsorção; a classificação alcançada pela trifluralina e descrita na Tabela 2 baseia-se nos critérios estabelecidos pelo IBAMA (3).

FIGURA 2 - ISOTERMAS DE ADSORÇÃO DA TRIFLURALINA



De modo geral, a trifluralina sofre forte adsorção por solos, devendo-se lembrar que os valores de K variam com a composição química do solo (1). Os resultados obtidos por HRGC/ECD para a trifluralina são compatíveis com os dados registrados para esta substância, obtidos por outros métodos analíticos (8, 9). Adicionalmente, foi possível também caracterizar por HRGC/ECD a diferença de comportamento da trifluralina em diferentes solos.

Além da HRGC, outros métodos cromatográficos de alta resolução (HPLC, SFC, CZE, etc.) podem ser usados na detecção e quantificação destas substâncias, apresentando a vantagem adicional frente à radiometria de permitir a identificação da

estrutura química do pesticida que está sendo quantificado, assim como de seus metabólitos, quando de interesse, o que não é possível através dos métodos radiométricos, uma vez que a especificidade do método é para a detecção do radionuclídeo e não do composto químico onde o referido isótopo se encontra.

Os métodos cromatográficos podem analisar diretamente amostras presentes ao nível de ppb e ppt quando detectores e condições apropriadas são utilizados. Este nível de concentração pode ser ainda menor, se necessário, utilizando-se técnicas de pré-concentração de amostra (10).

TABELA 2 - VALORES DE K E CLASSIFICAÇÃO DA AMOSTRA-TESTE

Solo	K	Classificação
1	75 ± 1	grande adsorção
2	52 ± 1	grande adsorção
3	31 ± 1	média adsorção

Há casos de pesticidas radiomarcados que sofrem modificações químicas quando em contacto com solos, originando novas substâncias radiomarcadas, mas diferentes do composto original de interesse (e.g. 7). Este fenômeno pode levar a resultados errôneos numa avaliação utilizando o método radiométrico convencional, no qual os metabólitos seriam considerados como sendo o pesticida de partida, uma vez que o método radiométrico não diferencia as duas possibilidades. Isto poderia ser evitado pela identificação e quantificação por métodos cromatográficos. Deve-se ainda salientar que o uso de compostos radiomarcados em larga escala poderá gerar um volume indesejável de material radioativo contendo ^{14}C , o qual apresenta meia-vida da ordem de 5.730 anos (11). Considerando-se o grande volume de trabalho em andamento hoje no Brasil nesta área utilizando material radiomarcado, e efetuando-se uma projeção para os

próximos 20 anos, estima-se um grande volume de material radioativo a ser acumulado e cujo descarte apropriado é ainda um problema. Devido à meia-vida do ^{14}C , este material ainda estará presente daqui a 10.000 anos.

Com base nos resultados deste trabalho, encontra-se em andamento a avaliação do comportamento de vários pesticidas em solos brasileiros empregando-se métodos cromatográficos de análise, com ênfase inicial à classe das atrazinas (12).

4 CONCLUSÃO

O teste efetuado com a trifluralina pode ser estendido a vários outros pesticidas passíveis de análise por métodos cromatográficos de alta resolução. A principal modificação introduzida no teste proposto pelo IBAMA (3) seria a mudança do método analítico de radiométrico para cromatográfico; as demais etapas da execução do teste seriam mantidas. A principal vantagem desta substituição seria a eliminação da necessidade do uso de material radioativo e seus inconvenientes (custos, importação, resíduos radioativos, falta de especificidade, treinamento especial para manipulação e descarte do material, assim como licença especial de órgão governamental para uso de radioisótopos), de grande importância na aplicação deste teste nos laboratórios brasileiros.

ABSTRACT

In the present work an alternative methodology to those described in the IBAMA Manual de Testes para Avaliação da Ecotoxicidade de Agentes Químicos for evaluation of adsorption/desorption of pesticides is proposed. Trifluralin being used as a model compound, the Freundlich's isotherms were determined, in three different soils of São Paulo state, Brazil, based on HRGC/ECD determination. The results herein described are compatible with those found in the literature for trifluralin using radiometric methods. Exchange of conventional (radiometric) method by chromatographic methods shows to be a cheaper, more suitable and convenient choice for the Brazilian conditions.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 BASILEY, G.W., WHITE, J.L. Factors influencing the adsorption, desorption and movement of pesticides in soil. Residue Rev., v. 32, p. 29-91, 1970.
- 2 HELLING, C.S. Pesticide mobility in soils. I. Parameters of thin-layer chromatography. Soil Sci. Soc. Amer. Proc., v. 35, p. 732-737, 1971.
- 3 IBAMA. Manual de testes para Avaliação da Ecotoxicidade de Agentes Químicos: E.2 - Teste para Avaliação da Mobilidade. Brasília, 1990.
- 4 FELSOT, A., DAHM, P.A. Sorption of organophosphorous and carbamate insecticides by soil. J. Agric. Food Chem., v. 27, p. 557-563, 1979.
- 5 EPA. Pesticides Assessment Guidelines - subdivision N: chemistry environmental fate. Washington, D.C., 1982.
- 6 LANÇAS, F.M. Cromatografia em Fase Gasosa. São Carlos : Acta, 1993, 254 p.
- 7 HELENE, C.G., LORD, K.A., RÜEGG, E.F. The persistence, leaching and volatilization of ¹⁴C-aldrin in two Brazilian soils. Ciênc. Cult., v. 33, p. 101-105, 1981.
- 8 BASILE, G. et al. Herbicide adsorption on soils of Campania. Agrochimica, v. 34, p. 181-192, 1990.
- 9 KANAZAWA, J. Relationship between the soil sorption constants for pesticides and their physicochemical properties. Environ. Toxicol. Chem., v. 8, n. 6, p. 477-484, 1989.
- 10 JENNINGS, W., RAPP, A. Sample Preparation for Gas Chromatographic Analysis. Hüthig, Germany, 1983, 104 p.
- 11 WEAST, R.C. Handbook of Chemistry and Physics. Florida : CRC, 1977. p. B272.
- 12 LANÇAS, F.M., QUEIROZ, M.E.C. HRGC study of sorption and desorption of atrazine on Brazilian soils. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON CAPILLARY CHROMATOGRAPHY, 16TH., Riva del Garda, Itália, 1994. P. Sandra (Ed.), Hüthig, Germany. Resumos, p. 448-458.