

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

II. DETERMINAÇÃO DA MOBILIDADE.

FERNANDO M. LANÇAS\*

JANETE H.Y. VILEGAS\*

MÁRIO S. GALHIANE\*

No presente trabalho propõe-se uma metodologia alternativa àquela descrita no Manual de Testes para Avaliação da Ecotoxicidade de Agentes Químicos do IBAMA, para avaliação da mobilidade de agrotóxicos em amostras de solos. Utilizando-se a trifluralina como modelo, foi feita a determinação da mobilidade deste agrotóxico em três diferentes solos do Estado de São Paulo, a partir da detecção da trifluralina em diferentes zonas de placas cromatográficas de camada delgada de solo, por cromatografia gasosa de alta resolução com detecção por captura de elétrons (HRGC/EDC). Os resultados encontrados foram compatíveis com os valores de mobilidade determinados por métodos radiométricos e 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

Um dos ensaios usualmente utilizados para avaliar o potencial comportamento de campo de pesticidas é o ensaio de mobilidade. Este ensaio, conforme descrito por HEILING (1),

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

permite avaliar a movimentação de um pesticida no solo frente às características físico-químicas do solo (teor de matéria orgânica, capacidade de troca de cátions, teor de silicatos, etc), as quais são independentes do estado de estruturação deste solo. O ensaio de mobilidade baseia-se na determinação do movimento do agrotóxico em camadas de solos, utilizando-se técnicas análogas à cromatografia em camada delgada (TLC) convencional, usando-se solo como adsorvente e água como eluente. A mobilidade do agrotóxico é expressa pelos valores de  $R_f$  da substância analisada, conforme a Equação 1:

$$R_f = \frac{\text{distância percorrida pela Substância na placacromatográfica}}{\text{distância percorrida pela frente da fase móvel na placacromatográfica}} \quad (1)$$

O ensaio de mobilidade encontra-se descrito no Manual de Testes para Avaliação da Ecotoxicidade de Agentes Químicos do Instituto Brasileiro do Meio Ambiente (IBAMA), o qual prescreve inicialmente a condução do ensaio mediante a utilização de substâncias radiomarcadas com  $^{14}\text{C}$  e a detecção, por auto-radiografia, da radioatividade (radiações  $\beta$ ) emitida por este isótopo radioativo (2). Cabe lembrar, contudo, os inconvenientes e o alto custo nas condições brasileiras da utilização de qualquer material radioativo. Um ensaio similar é adotado pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos da América (USA - EPA) para avaliação de propriedades físico-químicas de pesticidas, mas esta agência preconiza a utilização de qualquer método conveniente à detecção do pesticida em estudo, e não unicamente a radiometria (3).

Conforme discutido em trabalho anterior, técnicas cromatográficas de alta resolução, como por exemplo a cromatografia gasosa de alta resolução (HRGC) e a cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC), são uma alternativa eficiente à radiometria superando esta última técnica em aspectos como sensibilidade, seletividade e conveniência (4).

No presente trabalho estudou-se a viabilidade do uso da Cromatografia Gasosa de Alta Resolução com detector de captura de elétrons (HRGC/ECD) como técnica analítica para a realização dos testes de mobilidade de agrotóxicos.

## 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 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

Utilizou-se trifluralina, à 99,7% de pureza determinada por HRGC. Nos ensaios de mobilidade foram utilizadas soluções 40  $\mu\text{g/mL}$  em metanol.

### 3 ENSAIO DE MOBILIDADE

Foram utilizadas placas de vidro (10 x 20 cm) como suporte para as camadas de solos. O solo foi suspenso em água destilada e aplicado sobre as placas, na espessura de 0,5 mm, com auxílio de espalhador apropriado para CCD. As placas foram secas a temperatura ambiente, ao ar livre, conforme descrito na literatura (1).

Na origem das cromatoplasas aplica-se 10 µL da solução da substância-teste. A placa é imersa em água, em uma câmara fechada e em quantidade adequada para que não ocorra imersão da região onde foi aplicada a amostra. Após o desenvolvimento, a placa é seca ao ar livre. Delimitam-se 5 zonas, correspondentes aos seguintes intervalos de Rf:

Zona 1:	Rf 0,00 a 0,10
Zona 2:	Rf 0,10 a 0,35
Zona 3:	Rf 0,35 a 0,65
Zona 4:	Rf 0,65 a 0,90
Zona 5	Rf 0,90 a 1,00

Estas zonas foram delimitadas conforme sugestão do IAMA para classificação de mobilidade (2). Cada zona foi removida separadamente, por raspagem, e extraída com solvente adequado (10 mL de metanol, no caso da trifluralina). A solução resultante foi diretamente analisada por HRGC para identificação da concentração da substância-teste na solução. Para a determinação da concentração, caracteriza-se a presença ou ausência do pesticida na zona em questão e, conseqüentemente, a migração ocorrida.

### 4 ANÁLISE CROMATOGRÁFICA

As análises foram feitas em um cromatógrafo a gás HP 390 Série II, equipado com coluna capilar de sílica fundida 4-5 (30 m x 0,25 mm x 0,35 µm) com fase estacionária de 5% enil, 95% metil-polissiloxano entrecruzado. Utilizou-se

detector de captura de elétrons <sup>63</sup>Ni (ECD). As condições analíticas foram: H<sub>2</sub> como gás de arraste ( $\bar{\mu}$  = 40 cm/seg), split 1:30, temperatura do injetor 250°C, temperatura do detector 300°C, programação de temperatura da coluna 160°C (2 min), 160 - 230°C (6°C/min).

### 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A HRGC/ECD foi um método eficiente para a determinação de trifluralina em baixas concentrações, mesmo em presença de outras substâncias do solo, as quais foram também extraídas pelo uso de metanol. Através do uso de padrões apropriados, é possível identificar o pico referente ao pesticida em estudo como no exemplo da trifluralina (Figura 1).

Deve-se mencionar que existem outras possibilidades de melhoria do procedimento para a etapa de extração do pesticida da camada de solo. Uma alternativa é a extração por fluido supercrítico (SFE), técnica que pode substituir a extração convencional com solventes orgânicos com grandes vantagens, tais como economia de tempo e de reagentes (solventes), alta seletividade, alta recuperação do pesticida e redução do volume de solvente orgânico a ser descartado (5). No caso particular da trifluralina, a literatura registra ensaios feitos com amostras de areia fortificadas com este pesticida (6), o que sugere o grande potencial da SFE no estudo de amostras reais contendo trifluralina.

A trifluralina foi encontrada somente na faixa correspondente a Rf = 0 a 0,10 para as três amostras de solo utilizadas. Na Figura 2 encontram-se as quantidades de trifluralina recuperadas (em porcentagem) em cada faixa de Rf para cada amostra de solo.

FIGURA 1 - CROMATOGRAMA (HRGC) DA TRIFLURALINA EM AMOSTRA DE SOLO - TESTE DE MOBILIDADE

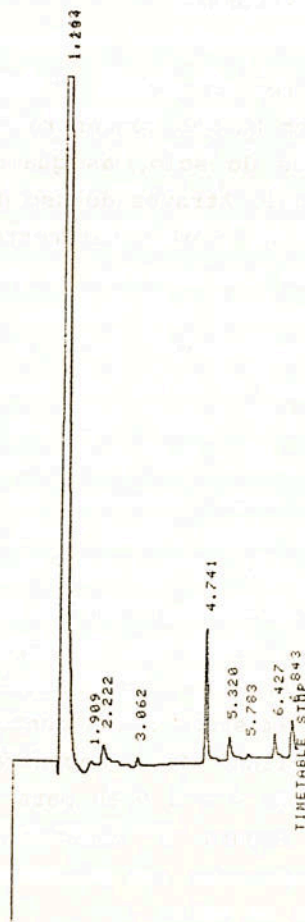
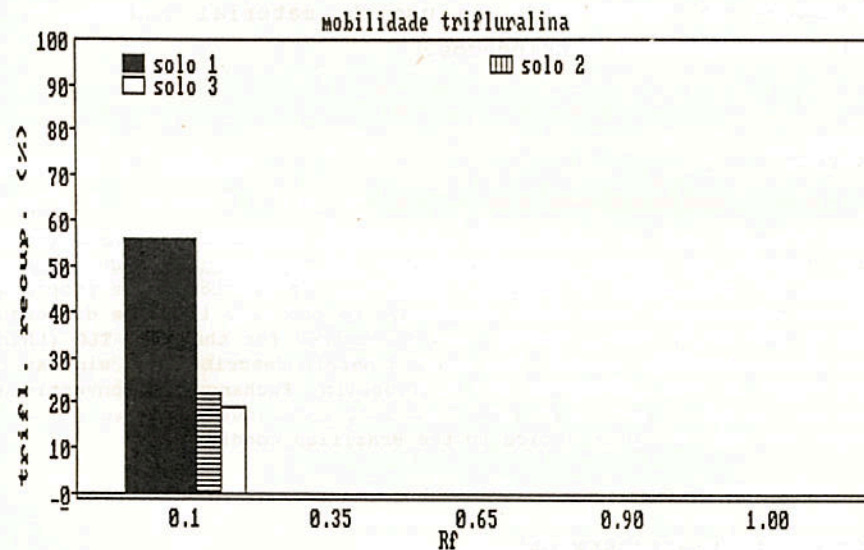


FIGURA 2 - DISTRIBUIÇÃO DA TRIFLURALINA EM CAMADA DELGADA DE SOLO - TESTE DE MOBILIDADE



De acordo com a classificação sugerida pelo IBAMA (2), o agrotóxico em estudo foi classificado como "imóvel", em todos os solos estudados. A literatura relata que a trifluralina é classificada como um pesticida imóvel em solos com diferentes composições químicas (e.g. 1). Os resultados obtidos por HRGC/ECD para a trifluralina são compatíveis com os dados registrados para esta substância, devendo-se lembrar a vantagem adicional da HRGC frente à auto-radiografia de permitir a identificação do pesticida que está sendo quantificado (4).

#### 4 CONCLUSÃO

O teste efetuado com a trifluralina pode ser estendido a várias outras substâncias cujo princípio ativo possa ser

analisado por métodos cromatográficos de alta resolução. A principal modificação no método originalmente proposto pelo IBAMA (2) é a mudança do método analítico de radiométrico para o método cromatográfico. A principal vantagem seria a eliminação da necessidade do uso de material radioativo e seus inconvenientes intrínsecos.

#### 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 mobility (leaching) of pesticides is proposed. By using trifluralin as a model compound, the mobility in three different soils of São Paulo state, Brazil, was determined for the soil TLC (thin-layer chromatography) method. The results herein described are similar to those found in the literature for trifluralin. Exchange of conventional (auto-radiographic) method by the chromatographic method shows to be a cheaper and more suitable choice to the Brazilian conditions.

#### REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 HELLING, C.S. Pesticide mobility in soils. II. Applications of soil thin-layer chromatography. Soil Sci. Soc. Amer. Proc., v. 35, p. 737-743, 1971.
- 2 IBAMA. Manual de Testes para Avaliação da Ecotoxicidade de Agentes Químicos: E.2 - Teste para Avaliação da Mobilidade. Brasília, 1990.
- 3 EPA. Pesticides Assesment Guidelines - subdivision N: chemistry environmental fate. Washington, D.c., 1982.
- 4 LANÇAS, F.M., VILEGAS, J.H.Y., GALHIANE, M.S. Uso de técnicas cromatográficas para a avaliação de propriedades físico-químicas de pesticidas em solos I. Determinação da adsorção/desorção. Pesticidas R. Téc. Cient., v. 4, n. 4, p. 39-48, 1994.
- 5 LANÇAS, F.M., GALHIANE, M.S., BARBIRATO, M.A. Extração de resíduos de oxadixyl com CO<sub>2</sub> no estado supercrítico. Pesticidas R. Téc. Cient., v. 3, n. 3, p. 35-42, 1993.
- 6 LOPEZ-AVILA, V., DODHIWALA, N.S., BERCKERT, W.F. Supercritical fluid extraction and its application to environmental analysis. J. Chromatogr. Sci., v. 28, p. 468-476, 1990.