

DESENVOLVIMENTO DE MÉTODOS PARA SORÇÃO E EXTRAÇÃO DE 2,4-D E POSTERIOR CONSTRUÇÃO DE UM COLETOR PASSIVO PARA MONITORAMENTO AMBIENTAL

JOÃO PAULO SOUSA GOMES¹; MATHEUS MACHADO NOGUERA²; VINÍCIOS RAFAEL GEHRKE²; LUIS ANTONIO DE AVILA²; FERNANDO MACHADO MACHADO²; EDINALVO RABAIOLI CAMARGO³

¹Universidade Federal de Pelotas1 – joaogomes.agro@gmail.com

²Universidade Federal de Pelotas

³Universidade Federal de Pelotas– edinalvo_camargo@yahoo.com.br

1. INTRODUÇÃO

No âmbito da dinâmica de herbicidas, o termo “dissipação” pode ser definido como o desaparecimento de um composto no ambiente resultante do efeito combinado entre processos de transporte (lixiviação, volatilização, escoamento superficial, etc.) e degradação (degradação microbiana, fotólise, hidrólise, etc.) (DÍEZ; BARRADO, 2010). Dentre estes, a volatilização corresponde à principal forma de contaminação do ar atmosférico e é definida como o processo físico-químico através do qual um composto é transferido à fase gasosa, resultado da evaporação da fase líquida ou sublimação da fase sólida (BEDOS et al., 2002). Além disso, a presença de agrotóxicos no ar pode ser resultado da evaporação de gotas antes que as mesmas sejam interceptadas pelas plantas ou solo (o que chamamos de deriva) (BEDOS et al. 2002), ou pelo arraste por ação do vento de partículas do solo que contenham agrotóxicos sorvidos (FORERO et al., 2017).

A concentração dos agrotóxicos no ar é variável ao longo do tempo e geralmente muito baixa, por isso técnicas adequadas de amostragem e pré-concentração são necessárias para que a sensibilidade dos instrumentos analíticos utilizados nas análises seja alcançada (YUSA et al., 2009). O monitoramento ambiental através do uso de coletores requer que métodos eficientes de extração sejam determinados, para que a molécula em estudo possa ser quantificada após o período de sorção. A extração geralmente consiste no uso de solventes orgânicos e diferentes técnicas que variam em custo e eficiência (RAYNIE, 2006). Desta forma, o objetivo deste projeto foi desenvolver um coletor passivo para monitoramento do herbicida 2,4-D no ar.

2. METODOLOGIA

Para a realização deste estudo, foram realizados três experimentos no Laboratório de Dinâmica Ambiental de Herbicidas, pertencente ao Centro de Herbologia (CEHERB), da Faculdade de Agronomia Eliseu Maciel/Universidade Federal de Pelotas. Em um primeiro momento, testou-se diferentes materiais sorbentes quanto sua afinidade com o herbicida, em soluções aquosas de concentração conhecida. Posteriormente, testou-se diferentes métodos de extração e solventes para a retirada do 2,4-D sorvido. Além disso, testes da eficiência de extração foram conduzidos. Por último, propôs-se um protótipo do coletor passivo a ser posteriormente validado.

Os materiais incluíram quatro sorbentes comerciais (SRB-1,SRB-2,SRB-3, SRB-4) e quatro biosorbentes (BS1, BS2, BS3, BS4). Os testes foram conduzidos em solução aquosa de 2,4-D, na concentração de 2ppm. Foram colocados 50mL desta solução em tubos Falcon, e adicionados 125mg de material sorbente, sendo que cada tubo recebeu somente um tipo de material. Os tubos foram tampados e agitados por 24 horas a 240 rpm (agitador orbital Kline NT 150, Weberlab), mantidos à temperatura ambiente. Após o período de agitação, retirou-se uma alíquota para quantificação do herbicida remanescente na solução. As análises foram realizadas por cromatografia.

De posse dos dados de concentração final do 2,4-D, calculou-se a eficiência de sorção dos materiais através da seguinte fórmula:

$$\text{Sorção(\%)} = (C_0 - C_1)/C_0 \times 100$$

Onde: C_0 e C_1 correspondem à concentração inicial e final de 2,4-D, respectivamente, em ppm. Os dados foram submetidos à análise de variância (ANOVA) e os resíduos foram avaliados. Os sorbentes mais eficientes foram selecionados para os experimentos posteriores.

O segundo experimento foi realizado visando determinar o método mais efetivo para extração do 2,4-D sorvido. A primeira etapa deste experimento consistiu da replicação do experimento anterior visando a obtenção do sorbente contendo o herbicida, porém, desta vez somente um material foi utilizado (SRB-4).

O experimento foi conduzido em DIC no esquema bifatorial (2x3), onde o fator A foi representado pelos métodos de extração e o fator B, pelos solventes. Os métodos testados foram método 1 (MTD-1) ou método 2 (MTD-2). O solventes foram: solvente 1 (SVT-1), solvente 2 (SVT-2) ou solvente 3 (SVT-3), todos no volume de 10mL. Passados os dez minutos estabelecidos para extração do 2,4-D, uma alíquota de cada amostra foi transferida para vial após filtragem com filtro de seringa PTFE. As mesmas foram armazenadas em refrigerador até que fossem analisadas por cromatografia. A combinação entre método e solvente capaz de extrair a maior quantidade do 2,4-D sorvido foi selecionado para o próximo experimento.

O terceiro experimento foi realizado com o objetivo de verificar se a quantidade extraída do herbicida está relacionada com a quantidade retida pelo sorbente, sendo este realizado em delineamento inteiramente casualizado com seis tratamentos, que foram representados pelas concentrações iniciais das soluções de 2,4-D: 0,1; 0,5; 1; 2; 4 e 8 ppm utilizando procedimentos semelhantes ao já descritos.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

As médias dos valores de sorção e os respectivos intervalos de confiança encontram-se ilustrados na Figura1. Primeiramente, podemos observar que os bioadsorbentes tiveram os piores desempenhos do experimento, juntamente com o SRB-1. Ainda, é possível notar que os compostos SRB-3 e SRB-4 foram extremamente eficientes, retirando o 2,4-D da solução em quase que sua totalidade.

A baixa eficiência dos bioadsorbentes (BS-1, BS-2, BS-3 e BS-4), pode ser explicada pela pequena superfície de contato dos mesmos, uma vez que foram utilizados in natura e sem passar por qualquer processo de ativação.

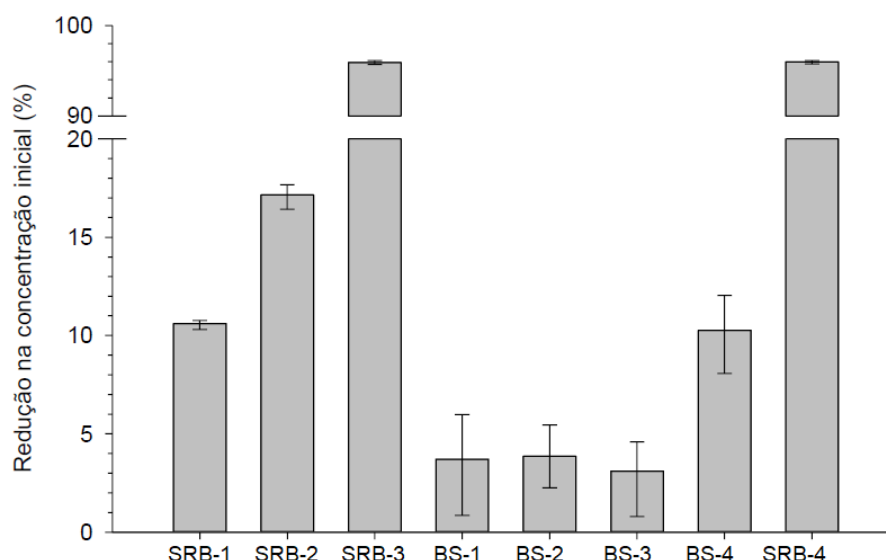


Figura 1 - Sorção para os materiais testados; as barras verticais representam os intervalos de confiança a nível de 95% de probabilidade. Capão do Leão, 2017.

O sorbente SRB-4 também foi altamente eficiente na retirada do 2,4-D da solução. Este material é comercializado originalmente designado para extração em fase sólida de diferentes analitos, principalmente ácidos fracos.

Embora a efetividade do SRB-3 tenha sido equivalente à do sorbente SRB-4, optou-se pela escolha do segundo para o prosseguir do projeto. A decisão foi tomada com base na possibilidade de utilizar o sorbente para monitoramento de outros agrotóxicos, pois a eficiência de retenção está relacionada com o caráter ácido-fraco do composto, e muitos herbicidas apresentam esta característica.

A concentração de 2,4-D nos diferentes extratos encontra-se na Tabela 1. Podemos observar que somente a combinação entre MT-2 e SVT-3 foi capaz de extrair o 2,4-D retido no sorbente.

Tabela 1 - Concentração de 2,4-D após extração por diferentes métodos e solventes

| Método | Solvente | Concentração de 2,4-D (ppm) | | |
|--------|----------|-----------------------------|----------|-------|
| | | Média | IC (95%) | |
| MT-1 | SVT-1 | 0 | - | - |
| | SVT-2 | 0 | - | - |
| | SVT-3 | 0 | - | - |
| MT-2 | SVT-1 | 0 | - | - |
| | SVT-2 | 0 | - | - |
| | SVT-3 | 0,034 | 0,016 | 0,048 |

Como foi o único método capaz de recuperar o 2,4-D, a utilização de MT-2 e SVT-3 foi utilizado nos demais experimentos.

Os dados de recuperação do 2,4-D sorvido pelo método de extração escolhido anteriormente estão ilustrados na tabela 2.

Tabela 2 - Porcentagem de extração do 2,4-D em função da concentração inicial da solução aquosa. Capão do Leão, 2018.

| Método | Solvente | Concentração de 2,4-D (ppm) | Concentração de 2,4-D (ppm) | Eficiência na extração |
|--------|----------|-----------------------------|-----------------------------|------------------------|
| | | Média | Média | % |
| MT-2 | SVT-3 | | 0,34 | 4,3 |
| | SVT-3_1 | 7,91 | 5,37 | 67,8 |
| MT-1 | SVT-3 | | 0,39 | 5,0 |
| | SVT-3_1 | 7,91 | 5,09 | 64,3 |

O método e solvente escolhidos apresentaram alto desempenho na extração, principalmente quando o solvente foi acidificado, o que aumentou consideravelmente sua eficiência. Convém lembrar que a metodologia utilizada na extração é extremamente simples (utiliza equipamentos e solventes disponíveis na maioria dos laboratórios), de baixo custo e com baixo gasto de solvente.

4. CONCLUSÕES

A partir dos métodos testados foi desenvolvido um coletor passivo de 2,4-D para amostragem de ar que deverá ser testado no campo para validação. Este protótipo pode ser transformado em produto para monitoramento de amostras de ar por longos períodos em condições de campo.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

DÍEZ, C.; BARRADO, E. Soil-dissipation kinetics of twelve herbicides used on a rainfed barley crop in Spain. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, Springer, Alemanha, v. 397, n. 4, p. 1617-1626, 2010.

BEDOS, C.; CELLIER, P.; CALVET, R.; BARRIUSO, E.; GABRIELLE, B. Mass transfer of pesticides into the atmosphere by volatilization from soils and plants: overview. **Agronomie**, Londres, Reino Unido, v. 22, n. 1, p. 21-33, 2002.

FORERO, L. G.; LIMAY-RIOS, V.; XUE, Y.; SCHAAFSMA, A. Concentration and movement of neonicotinoids as particulate matter downwind during agricultural practices using air samplers in southwestern Ontario, Canada. **Chemosphere**, Holanda, v. 188, p. 130-138, 2017.

YUSA, V.; COSCOLLA, C.; MELLOUKI, W.; PASTOR, A.; DE LA GUARDIA, M. Sampling and analysis of pesticides in ambient air. **Journal of Chromatography A**, Holanda, v. 1216, n. 15, p. 2972-2983, 2009.

RAYNIE, D. E. Modern Extraction Techniques. **Analytical Chemistry**, Estados Unidos, v. 78, n. 12, p. 3997-4004, 2006.