

VALIDAÇÃO DE COLETOR PASSIVO PARA MONITORAMENTO DE HERBICIDAS AUXINICOS NO AR

ANDRINE KRUMREICH BOHLKE¹; BRUNA CHRISTOFARI CEOLIN²; MAGALI
KEMMERICH²; MATHEUS MACHADO NOGUERA²; EDINALVO RABAIOLI
CAMARGO²; LUIS ANTONIO DE AVILA³

¹Universidade Federal de Pelotas – e-mail andrinebohlke25@gmail.com

²Universidade Federal de Pelotas – brunacceolin@gmail.com kemmerich.magali@gmail.com
mm.noguera@hotmail.com edinalvo_camargo@yahoo.com.br

³ Universidade Federal de Pelotas – laavilabr@gmail.com

1. INTRODUÇÃO

Os agrotóxicos, após entrar no ambiente, podem sofrer influência de vários fatores, sendo uma das principais vias de perda do produto a volatilização, o que pode ser influenciado pelo método de aplicação, formulação, propriedades do ingrediente ativo, características do solo e da planta (MANCUSO; NEGRISOLI; PERIM, 2011; HOUBRAKEN et al., 2016). Problemas enfrentados pela deriva de herbicidas auxínicos, principalmente do ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D), vêm despertando o interesse em monitorar áreas de culturas sensíveis, porém há grande dificuldade em encontrar métodos de amostragem e extração eficientes. Dentre os métodos mais utilizados está a amostragem ativa e a passiva.

O monitoramento de agrotóxicos através de amostragem ativa é caracterizado pela extração em fase sólida e uso de uma bomba de sucção a um fluxo constante, no entanto, seu custo é elevado e seu sistema dificulta a operacionalidade (MARTEL, 2013; MUELLER, 2015; NOGUERA, 2017). Contudo, existem trabalhos que apontam o uso de coletores passivos para o monitoramento de ar como uma técnica promissora. Seu sistema é simples, consiste na amostragem do ar por meio da retenção do herbicida ao sorvente por meio de afinidade físico-química, sem uso de bomba de sucção. Apesar de ser considerada uma alternativa mais econômica, esse método exige material de alta sorção e afinidade com o analito e eficientes métodos de extração (NAMIÉSNIK, 2009; ZABIEGALA, 2010; FRANCISCO; HARNER; ENG, 2017; MELYMUKE, 2017).

Cartuchos XAD-2 OVS são amplamente empregados na amostragem de diferentes formulações dos herbicidas auxínicos 2,4-D e dicamba, sendo possível encontrar método oficial no Manual de Métodos Analíticos para determinação dos herbicidas (CDC, 1998). No entanto, seu alto custo inviabiliza o desenvolvimento de amostradores passivos. Encontram-se no mercado outros sorventes que se destacam por sorver ácidos fracos, como o Strata-X[®] (CDC, 1998). Se destaca como principal sorvente dessa categoria de compostos que se dissociam, por ter uma amina quaternária presente na molécula que confere carga positiva a mesma, interagindo com cargas negativas dos ácidos fracos dissociados (NOGUERA, 2017).

Assim, os objetivos deste trabalho foram validar amostradores passivos com o uso do sorvente Strata-X[®], além de monitoramento da volatilização dos herbicidas 2,4-D e dicamba.

2. METODOLOGIA

2.1 Extração dos analitos pelo sorvente Strata-X[®]

Os testes para desenvolvimento deste trabalho foram realizados no Laboratório de Dinâmica de Herbicidas, CEHERB - Departamento de Fitossanidade (DFS)/UFPEL. Testou-se o sorvente Strata-X® para comprovar a eficiência de recuperação dos herbicidas sorvidos. Colocou-se 40 mg de sorbente Strata-X® em tubos eppendorfe e adicionou-se uma solução contendo 20 µg L⁻¹ dos herbicidas em estudo deixando interagir por 21h em mesa de agitação.

Na segunda etapa, o sorvente fortificado foi transferido a tubos de polipropileno (PP), onde foram adicionados 10 mL de metanol acidificado com ácido fórmico (pH 2), cobrindo totalmente o sorvente. Após, testou-se dois modos de extração dos analitos presentes no sorvente: em mesa de agitação por 4h e mesa de ultrassom por 15 min, com três repetições cada um. Posteriormente, realizou-se a filtragem dos extratos com filtros de nylon 0,2 µm, seguidos da análise de uma alíquota por HPLC-MS/MS.

Os resultados destes testes foram avaliados em termos de exatidão (pelo estudo de recuperação,%) e de precisão (pelo desvio padrão relativo, RSD%).

2.2 Extração dos analitos pelo sorvente XAD-2

Para extração dos analitos dos cartuchos XAD-2 OVS, o mesmo eluente foi utilizado, entretanto, a quantidade foi de 5 mL. O método de eluição consistiu em dispor os cartuchos apoiados em seringas de 3 mL, sobre o sistema *manifold* e adicionar 5 alíquotas de 1 mL da solução. Após o eluente percorrer o cartucho por gravidade, a bomba foi acionada para retirar o líquido restante. Posteriormente, realizou-se a filtragem dos extratos com filtros de nylon 0,2 µm, seguidos da análise de uma alíquota por HPLC-MS/MS.

2.3 Validação do coletor passivo a campo

O experimento foi instalado no Centro Agropecuário da Palma, sediado no município de Capão do Leão/RS. Os produtos comerciais dos herbicidas utilizados foram: Atectra® (dose de bula recomendada de 0,6 L ha⁻¹ – dicamba) e DMA 806 BR (dose de bula recomendada de 2 L ha⁻¹ – 2,4-D). A aplicação foi feita com pulverizador tratorizado, com bicos tipo leque 1102, regulados para uma vazão de 133 L ha⁻¹. A área utilizada correspondeu 0,5 ha e as doses correspondentes dos herbicidas foram: 0,3 L e 1,0 L, de dicamba e 2,4-D, respectivamente.

A aplicação foi realizada às 6h 50min, sob as seguintes condições meteorológicas: velocidade do vento de 4,32 Km h⁻¹; 22,9°C de temperatura; e 87,3% de umidade relativa do ar, encerrando a mesma com 5,76 Km h⁻¹; 24,1°C; e 84,6% de velocidade do vento, temperatura e umidade relativa do ar, respectivamente. Durante o segundo dia de coleta foi registrada uma precipitação de 7,5 mm na área.

Após meia hora do término da aplicação os coletores foram dispostos no campo, com seus respectivos tubos contendo o sorvente Strata-X®, dispostos a uma altura de 1,60 m. Seguindo o mesmo arranjo, as bombas SKC com seus respectivos cartuchos XAD-2 OVS foram dispostas ao lado de cada coletor, diretamente sob o solo, a uma altura de coleta de 20 cm. Cada coletor passivo e ativo representou uma amostra. O período de amostragem correspondeu a 72h. A coleta foi realizada ao finalizar o experimento, sendo que cada amostra foi acondicionada individualmente em sacos *ziplock* e armazenados em freezer sob temperatura de -4°C até serem analisados por HPLC-MS/MS.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Método de extração com o sorvente Strata-X®

Conforme resultados dos testes de extração dos analitos contidos no sorvente (Tabela 1), tanto a mesa de agitação quanto o ultrassom apresentaram taxas de recuperação adequadas (70-120%), entretanto a variação dos dados foi menor para a mesa de agitação, conforme as porcentagens de RSD%. Assim, optou-se pelo uso da mesa de agitação, uma vez que apesar da elevação do tempo de extração permitiu maior confiabilidade dos resultados.

Tabela 1- Porcentagem de recuperação dos herbicidas 2,4-D e dicamba, determinados no sistema HPLC-MS/MS. FAEM/UFPEL, Capão do Leão, RS, 2019.

Testes Strata-X	Recuperação, % (RSD, %)	
	2,4-D	Dicamba
Mesa de agitação	84 (6)	87 (15)
Ultrassom	80 (10)	86 (18)

3.2 Validação do coletor passivo

Através da Figura 1, pode-se observar que os amostradores passivos foram eficientes na recuperação dos herbicidas aplicados na área. A recuperação do herbicida 2,4-D por amostradores passivos mostrou ser eficiente, entretanto, com uma maior variação dos dados. Para o herbicida dicamba, os amostradores comportaram-se de maneira similar, sendo que a menor quantidade recuperada do herbicida está relacionada à reduzida capacidade de volatilização exibida pela formulação de dicamba – Atectra® (BASF, 2017). É observado *outlier* junto aos dados de recuperação do herbicida dicamba, para os amostradores passivos.

Por se tratar de uma validação de campo, a necessidade de expor o amostrador passivo ao lado de um dispositivo de amostragem convencional (ativo) é importante para garantir resultados confiáveis (ZABIEGALA et al., 2010). Entretanto, geralmente, as taxas de amostragem obtidas no campo para amostradores ativos são significativamente menores do que aquelas de experimentos controlados. Este fato foi notado nas amostras do herbicida 2,4-D, devido aos amostradores ativos não serem bons em monitorar herbicidas no campo.

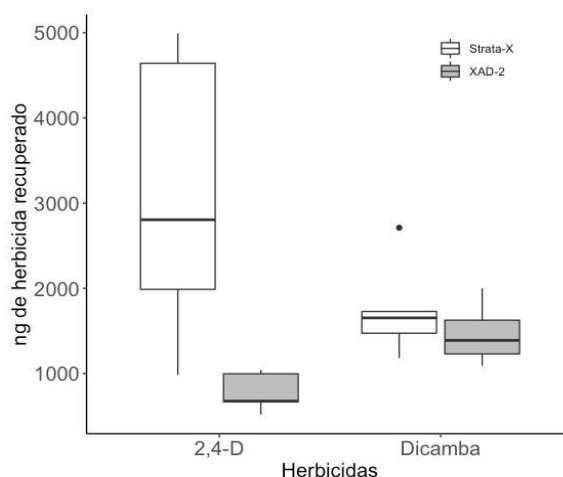


Figura 1 – *Box-plots* para recuperação dos herbicidas auxínicos por amostradores ativos (XAD-2 OVS) e passivos (Strata-X®). FAEM/UFPEL, Capão do Leão, RS, 2019.

A quantidade recuperada de herbicida foi pequena, visto a área aplicada e o volume de calda utilizado. Deve-se levar em conta que a pureza do produto comercial não é de 100% e a volatilização do mesmo normalmente encontra-se

entre 1% e 5% do volume aplicado. Além disso, os amostradores estavam sujeitos às condições do ambiente, o que explica a variação dos dados. Ainda, outras questões devem ser levadas em conta, principalmente aquelas relacionadas ao local de aplicação, pois a área apresentava presença de árvores e declividade considerável. Estas características podem ter forçado a concentrar produto em determinados pontos pela ação do vento, consequentemente influenciando na variação dos resultados.

4. CONCLUSÕES

Desta forma, pode-se concluir que os coletores passivos foram eficientes na amostragem dos herbicidas 2,4-D e dicamba, nas formulações DMA 806BR e Atectra®, e são potenciais ferramentas para o monitoramento dos herbicidas 2,4-D e dicamba no ambiente.

O sorvente Strata-X® mostrou-se adequado pelos seus resultados de recuperação, destacando-se por ser acessível economicamente, com melhores resultados à campo, comparando com o sorvente XAD-2 OVS.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- FRANCISCO, A.P.; HARNER, T.; ENG, A. Measurement of polyurethane foam–air partition coefficients for semivolatile organic compounds as a function of temperature: Application to passive air sampler monitoring. **Chemosphere**, v.174, p.638-42, mai. 2017.
- SILVA, M.M. **Plantas indicadoras de resíduos atmosféricos do clomazone**. Dissertação (Mestrado em Produção Vegetal) – Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri, Diamantina, 2016
- MANCUSO, M.A.C.; NEGRISOLI, E.; PERIM, L. Efeito residual de herbicidas no solo (“Carryover”). **Rev. Bras. Herb.**, v.10, n.2, p.151-64, mai./ago. 2011.
- MELYMUK, L.; BOHLIN-NIZZETTO, P.; PROKEŠ, R.; KUKUČKA, P.; PŘIBYLOVÁ, P.; VOJTA, S.; KOHOUTEKA, J.; LAMMEL, G.; KLÁNOVÁ, J. Uncertainties in monitoring of SVOCs in air caused by within-sampler degradation during active and passive air sampling. **Atmos. Environ.**, v. 167, p.553-65, out. 2017.
- MUELLER, T.C. Methods to Measure Herbicide Volatility. **Weed Sci.**, v.63, n.especial, p.116–20, fev. 2015.
- NAMIESNIK, J.; ZABIEGAŁA, B.; KOT-WASIK, A.; PARTYKA, M.; WASIK, A. Passive sampling and/or extraction techniques in environmental analysis: a review. **Anal. Bioanal. Chem.**, v.381, n.2, p. 279-301, jan. 2005.
- NOGUERA, M.M. **Dinâmica ambiental do herbicida 2,4-D e o potencial de contaminação em plantas de fumo**. Dissertação (Mestrado em Fitossanidade) – Faculdade de Agronomia Eliseu Maciel, Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 2017.
- ZABIEGAŁA, B.; KOT-WASIK, A.; URBANOWICZ, M.; NAMIEŚNIK, J. Passive sampling as a tool for obtaining reliable analytical information in environmental quality monitoring. **Anal. Bioanal. Chem.**, v.396, n.1, p. 273-96, jan. 2010.