



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE FEIRA DE SANTANA

Autorizada pelo Decreto Federal nº 77.496 de 27/04/76
Recredenciamento pelo Decreto nº 17.228 de 25/11/2016



PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
COORDENAÇÃO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA

XXIV SEMINÁRIO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA DA UEFS **SEMANA NACIONAL DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA - 2020**

DETERMINAÇÃO DE PICLORAM E ATRAZINA EMPREGANDO **CROMATOGRAFIA LÍQUIDA DE ALTA EFICIÊNCIA (HPLC)**

Pricília Santos Pereira Gomes¹; Luciana Bagdeve Oliveira dos Santos²;

1. Bolsista PIBIC/CNPq, Graduando em Licenciatura em Química, Universidade Estadual de Feira de Santana, e-mail: priciliagomes13@gmail.com
2. Orientador, Departamento de Ciências Exatas, Universidade Estadual de Feira de Santana, e-mail: lbagdeve@hotmail.com

PALAVRAS-CHAVE: Picloram; Atrazina; HPLC; Águas naturais.

INTRODUÇÃO

O uso exacerbado de agrotóxicos no Brasil é uma realidade atual que se intensificou após a implantação de programas nacionais que apoiam o uso e validam estes pesticidas como não danosos a saúde. Atualmente, sabem-se os danos que estes compostos químicos podem provocar no ambiente e na saúde dos seres humanos. Os herbicidas são os mais consumidos, dentre eles se destacam atrazina e picloram. Ambos apresentam alta persistência no solo e em ambientes aquáticos, além de poder desencadear doenças como, por exemplo, danos ao sistema nervoso central, perda de peso, diarreia e fraqueza (HUIZAR, 2014).

Dentre os métodos para determinação de herbicidas, atualmente, a Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (HPLC) é a mais empregada. Sabe-se que o uso de pesticidas pode ser feito de maneira concomitante, por exemplo, a atrazina e a simazina são usadas na cana de açúcar (PESSOA et al, 2008) e atrazina com o picloram encontrados na bacia do rio Itajaí em Santa Catarina (ROSA et al, 2007). Por este motivo, trabalhos como de Pinho e colaboradores (2006) tratam sobre modelagem da retenção de atrazina e picloram em zonas ripárias (um bioma que se distingue pela interação entre vegetação, solo e um curso d'água).

Surge a necessidade de desenvolver metodologias que auxiliem na determinação desses herbicidas em águas e solos contaminados, com a separação destes pesticidas por um método único, uma vez que a matriz pode ser composta por vários herbicidas. Este trabalho teve como objetivo desenvolver um método de separação de atrazina e picloram utilizando Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (HPLC) com colunas C18 convencional e monolítica e realizar testes de recuperação destes pesticidas em amostras de águas naturais em lagoas de Feira de Santana-BA.

MATERIAL E MÉTODOS OU METODOLOGIA (ou equivalente)

Coleta e caracterização de águas

As amostras coletadas foram das lagoas da Pindoba e do parque da cidade Frei Monteiro. A coleta foi realizada de acordo com o procedimento de amostras simples com coleta superficial em recipientes de vidro produzidos com borossilicato com boca

larga (1,0 L) como estabelece a NBR 9898/1987. As amostras de águas naturais foram caracterizadas in loco por análises físico-químicas com o equipamento multiparâmetro modelo PCD 650, marca Oakton, do laboratório de catálise do PPGM-UEFS.

Otimização do método para determinação dos pesticidas Picloram e Atrazina

Atrazina e picloram foram determinados empregando Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (HPLC), utilizando detector UV em comprimento de onda 220 nm, coluna cromatográfica C₁₈ convencional e C₁₈ monolítica. As condições de fluxo e composição da fase móvel, acetonitrila (ACN) e tampão acetato 2,5mmolL⁻¹ ou acetonitrila (ACN) e ácido fosfórico foram otimizadas para obtenção da melhor condição de análise. Foi desenvolvida a otimização com eluição isocrática.

RESULTADOS E/OU DISCUSSÃO (ou Análise e discussão dos resultados)

As amostras foram coletadas após período de chuva na cidade de Feira de Santana, Bahia e alguns parâmetros físico-químicos são demonstrados na Tabela 01.

Tabela 1. Características físico-químicas das águas

	LAGOA DO PARQUE FREI MONTEIRO	LAGOA GRANDE	EMBASA
pH	7,32	8,67	7,40
CONDUTIVIDADE (µS)	685	705	293
OD (mg/L)	8,4	15,3	9,4-10,0
TEMPERATURA (°C)	26	26,6	25,2

Estudo do meio para determinação de picloram e atrazina

A separação dos pesticidas Atrazina (AT) e Picloram (PIC) foi proposta baseada em condições otimizadas, em modo isocrático de eluição de fase móvel, para separação destes pesticidas em trabalhos anteriormente desenvolvidos pela bolsista. Para a determinação de picloram empregando a coluna C18 convencional, utiliza-se a condição 60/40 acetonitrila/ ácido fosfórico 0,1%, respectivamente, como fase móvel, a vazão de 1,2 mL/min, com temperatura a 40°C. As soluções do pesticida foram preparadas em meio ácido fosfórico com concentração final de 0,1%. Para determinação de atrazina, utiliza-se a condição 60/40 acetonitrila/tampão acetato 2,5 mmol L⁻¹, respectivamente, como fase móvel, a vazão de 1,2 mL/min, com temperatura a 40°C e soluções preparadas com água.

Para a determinação de picloram na coluna C18 monolítica, utiliza-se a condição 40/60 acetonitrila/ ácido fosfórico 0,1%, respectivamente, como fase móvel, a vazão de 1,2 mL/min, com temperatura a 40°C. As soluções do pesticida foram preparadas em meio ácido fosfórico com concentração final de 0,1%). Para determinação de atrazina, utiliza-se a condição 40/60 acetonitrila/tampão acetato 2,5 mmol L⁻¹, respectivamente, como fase móvel, a vazão de 1,2 mL/min, com temperatura a 40°C e soluções preparadas com água.

O objetivo inicial deste estudo foi separar picloram e atrazina de forma que ambos pudessem ser determinados em uma só análise, desta forma, os resultados obtidos das soluções preparadas em meio ácido (pH= 2,0) para coluna convencional (Figura 1 A) e monolítica (Figura 1 B) estão dispostos a seguir. Na Figura 1A com a coluna convencional, o PIC (TR= 3,1 minutos) apresenta linearidade com relação ao

aumento proporcional de área do pico para as concentrações estudadas 0,5 e 5,0 mg L⁻¹, onde a razão entre ambas concentrações corresponde a dez. Entretanto, isso não ocorreu com o pico referente a AT (TR= 4,9 minutos), apresentando razão entre as áreas dos picos AT 0,5 e 5,0 mg L⁻¹ de 2,1. Nos cromatogramas da Figura 1B, o pico de PIC (TR=1,7 minutos) também apresenta boa resposta, o que não foi observado nos picos de AT (TR= 3,09 minutos).

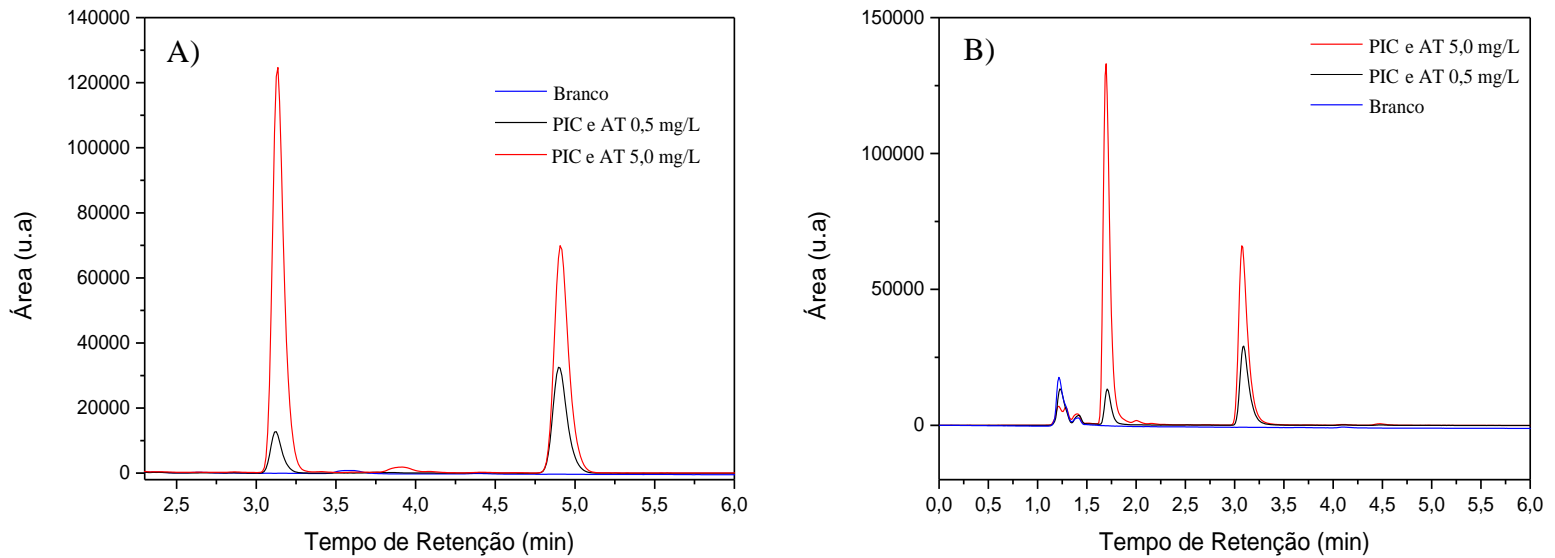


Figura 01: Otimização de separação de picloram(PIC) e atrazina (AT) com H₃PO₄ 0,1 %, com C₁₈ convencional na condição 60/40 de fase móvel Acetonitrila/ H₃PO₄ 0,1 %, (A) e C₁₈ monolítica na condição 40/60 de fase móvel Acetonitrila/ H₃PO₄ 0,1 % (B) Vazão de fase móvel = 1,2 mL min⁻¹, TC = 40°C.

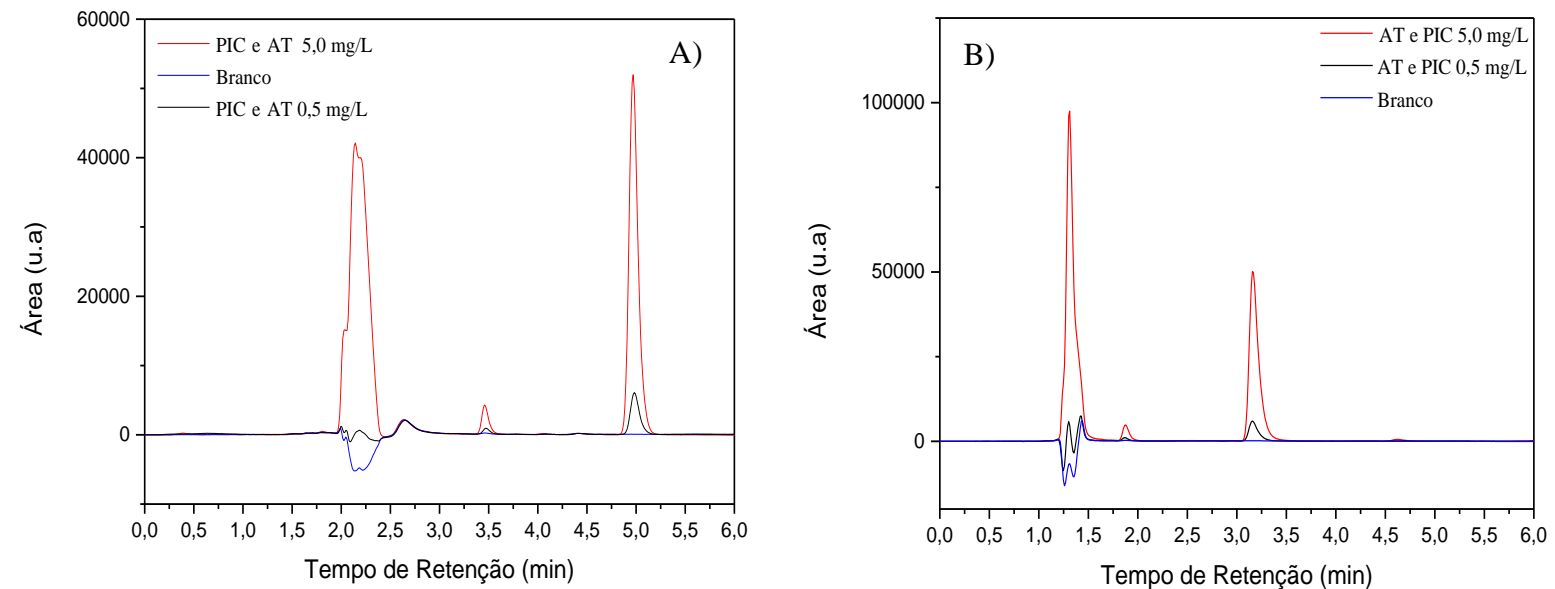


Figura 02: Otimização de separação de picloram(PIC) e atrazina (AT) com H₃PO₄ 0,1 %, com C₁₈ convencional na condição 60/40 de fase móvel Acetonitrila/ Tampão acetato 2,5 mmol L⁻¹ (A) e C₁₈ monolítica na proporção 40/60 de fase móvel Acetonitrila/ Tampão acetato 2,5 mmol L⁻¹ (B) Vazão de fase móvel = 1,2 mL min⁻¹, TC = 40°C.

Este comportamento de AT pode ser explicado a partir da equação de equilíbrio químico com o deslocamento do equilíbrio no sentido de formação de AT não molecular, em pH menor que seu pKa (1,7). O fenômeno oposto é observado quando se utiliza as soluções preparadas em água e tampão acetato com acetonitrila como fase móvel, disposto na Figura 2.

Na Figura 2A, com a coluna convencional, a razão entre as áreas dos picos AT (4,9 min) 0,5 e 5,0 mg L⁻¹ está próximo a dez, enquanto para os picos de PIC (3,4 minutos), nota-se que razão de 2,8. Na Figura 2B, com coluna monolítica, os picos de PIC 0,5 e 5,0 mg L⁻¹ (TR= 1,7 minutos) não apresentam linearidade no que diz respeito a pequena área obtida. Observa-se aumento da área no volume morto em TR= 1,4 minutos (Figura 2). Esse fenômeno pode ser explicado devido a alteração de pH do meio, de acordo com o equilíbrio químico do PIC, que por ser um herbicida ácido (pKa = 3,4) em pH acima de 3,4, prevalece a forma não molecular do pesticida, uma vez que a fase móvel empregada nessa análise é tampão acetato 2,5 mmol L⁻¹ que tem pH igual a 4,7, deslocando o equilíbrio, o que justifica o aumento na área do volume morto.

CONSIDERAÇÕES FINAIS (ou Conclusão)

Os métodos desenvolvidos para determinar atrazina e picloram em uma só análise não apresentam boa linearidade e esse comportamento ocorre devido ao pH do meio, sendo necessário para determinar picloram meio ácido e para determinar atrazina um meio neutro ou levemente ácido (pH maior que o pKa). A variação de pH interfere no equilíbrio químico de ambas as moléculas, o que pode favorecer a formação de picloram e atrazina não molecular, o que impede uma boa resolução nos cromatogramas com as colunas C18. Diante dos resultados obtidos, é plausível concluir que a separação de atrazina e picloram seja efetuada em diferentes análises, empregando os métodos já otimizados para cada pesticida.

REFERÊNCIAS

- HUIZAR, Luiz H. M. Global and local reactivity descriptors for picloram herbicide: a theoretical Quantum study. **Química Nova**, 2014, México.
- ROSA, F. C; PINHEIRO, A; SILVA, M. R;. Avaliação do potencial de lixiviação de agroquímicos na bacia do Itajaí. **XVII Simpósio Brasileiro de Recursos Hídricos**, 2007.
- PESSOA, M. C. P.Y et al. Simulação do movimento dos herbicidas hexazinone, diuron, atrazina, ametrina e simazina aplicados na cultura de cana-de-açúcar em solos da microbacia do córrego espraído, Ribeirão Preto/SP. **Resumos do XXVI CBCS Embrapa**, 2008.
- PINHO, A. P et al. **Modelagem da retenção de herbicidas em zonas ripárias**. Revista brasileira engenharia agrícola e ambiental. **vol.10 no.4** Campina Grande Oct./Dec. 2006