

## USO DE TÉCNICAS DE DPX E HPLC-DAD PARA DETERMINAÇÃO DE AGROTÓXICOS EM AMOSTRAS DE ÁGUA DO RIO ITAJAÍ MIRIM

Vitória Correa NUNES<sup>1</sup>  
Natan da CUNHA<sup>2</sup>  
Bárbara Picoli SOARES<sup>3</sup>  
Guilherme Leal BRANCO<sup>4</sup>  
Leda Gabriela ARDILES<sup>5</sup>  
André Felipe KNOP<sup>6</sup>  
Michela CANCEILLIER<sup>7</sup>  
Adriana Neves DIAS<sup>8</sup>

### RESUMO

A água do rio Itajaí Mirim é utilizada pela população para executar suas atividades básicas, por empresas de diversos setores, para irrigação de plantações, como fonte de hidratação para o gado e outros animais, dentre outros usos. Recentemente, em meio de comunicação foi divulgada a presença de baixa quantidade de agrotóxicos na água encanada em Brusque. Desta forma, neste estudo está sendo desenvolvido um método para a determinação agrotóxicos em amostras de água do rio Itajaí Mirim. As técnicas empregadas são DPX (Extração em Ponteira Descartável) e HPLC-DAD (Cromatografia Líquida de Alta Eficiência com Detector por Arranjo de Diodos).

**PALAVRAS-CHAVE:** Agrotóxicos. Cromatografia. Rio Itajaí Mirim.

### INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA

Brusque é banhado pelo rio Itajaí Mirim, o rio tem uma grande importância pois suas

<sup>1</sup> Discente do Instituto Federal Catarinense - *Campus* Brusque; bolsista PIBIC-EM/CNPq; E-mail: vitoriacorreeanunes@gmail.com.

<sup>2</sup> Discente do Instituto Federal Catarinense - *Campus* Brusque; bolsista PIBIC-EM/CNPq; E-mail: natandacunha79@gmail.com.

<sup>3</sup> Discente do Instituto Federal Catarinense - *Campus* Brusque; bolsista IFC *Campus* Brusque; E-mail: barbarapsoares@gmail.com.

<sup>4</sup> Discente do Instituto Federal Catarinense - *Campus* Brusque; voluntário; E-mail: glbranco2001@gmail.com.

<sup>5</sup> Mestre em Engenharia Ambiental - UTFPR; Técnica do Instituto Federal Catarinense - *Campus* Brusque; Colaboradora; E-mail: leda.ardiles@ifc.edu.br.

<sup>6</sup> Graduado em Engenharia Química - FURB; Técnico do Instituto Federal Catarinense - *Campus* Brusque; Colaborador; E-mail: andre.knop@ifc.edu.br.

<sup>7</sup> Mestre em Química - UFSC; Técnica do Instituto Federal Catarinense - *Campus* Camboriú; Colaboradora; E-mail: michela.canceillier@ifc.edu.br.

<sup>8</sup> Dra. em Química - UFSC; Professora do Instituto Federal Catarinense - *Campus* Brusque; Orientadora; E-mail: adriana.dias@ifc.edu.br.

águas são utilizadas em diversos setores, e um deles é o da agropecuária, na região da cidade encontra-se algumas principais culturas, as três principais são: arroz, feijão e milho, e uma das formas de controle da proliferação de insetos e plantas indesejadas nos cultivos é a aplicação de agrotóxicos e esses podem ser conduzidos até os recursos hídricos, prejudicando assim a qualidade da água; principalmente no caso da rizicultura onde a água é o principal insumo. Em estudo realizado entre os anos de 2014 e 2017 pelo Sistema de Informação de Vigilância da Qualidade da água para Consumo Humano (SISAGUA), do Ministério da Saúde relatou a presença de 27 agrotóxicos na água encanada de Brusque, porém dentro do limite considerado seguro no Brasil (VIEIRA, 2019). Logo, a investigação da presença de agrotóxicos no rio Itajaí Mirim em Brusque é relevante, visto que o mesmo é a fonte de água bruta a qual é tratada para abastecimento da cidade.

Nos últimos 20 anos, a cromatografia aliada a diferentes modos de detecção têm sido a principal técnica para a análise de agrotóxicos. No entanto, nas análises reais, os agrotóxicos estão em baixas concentrações, e há muitos interferentes que dificultam a análise, por conta disso é necessária uma etapa de preparo de amostras anteriormente a injeção nos cromatógrafos. Neste estudo, é empregada a DPX, uma recente técnica de preparo de amostra que surgiu como uma alternativa à convencional SPE (Extração em Fase Sólida) e a em fase sólida dispersiva (variação da SPE). A DPX emprega uma ponteira modificada num volume de 1 ou 5 mL e dentro da mesma entre dois filtros há contido de forma livre um material sorvente (PINTO e QUEIROZ, 2015). Sendo assim, nesta pesquisa foi desenvolvido um procedimento por DPX para a extração de agrotóxicos (trifluralina, tebuconazol, pendimetalina e difenoconazol) em amostras de água do rio Itajaí Mirim e a técnica de separação e detecção foi a cromatografia líquida acoplada a um detector de arranjos de diodos.

## METODOLOGIA

Neste estudo está sendo utilizado um cromatógrafo líquido modelo LC 20AT (Shimadzu, Kyoto, Japão) equipado com DAD modelo SPD-M20A, injeção manual modelo

Rheodyne 7725i (Rohnert Park, CA, EUA), loop de injeção de 20  $\mu\text{L}$ , coluna C18 (150 mm x 4,6 mm d.i., 4,6  $\mu\text{m}$  de espessura de filme. Juntamente ponteira de DPX de 1 mL com 20 mg de material extrator WAX(55-65  $\mu\text{m}$ ).

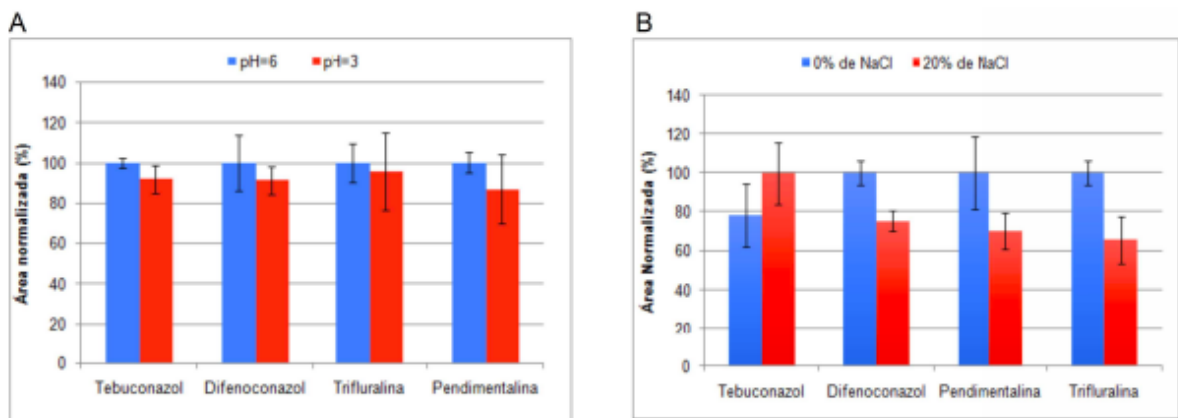
Os experimentos para otimização do procedimento de DPX foram realizados considerando condições constantes como: ponteira de pipeta com capacidade de 1 mL, concentração constante dos agrotóxicos de 285  $\mu\text{g.L}^{-1}$  em 700  $\mu\text{L}$  água ultra-pura, 200  $\mu\text{L}$  de volume total de solvente(s) de dessorção, cada ciclo de extração e cada ciclo de dessorção teve 30 s e anteriormente cada extração foram realizados ciclos de condicionamento/limpeza pré-estabelecidos (e definidos após otimização). O procedimento de extração foi otimizado na seguinte ordem: 1<sup>a</sup>) pH e força iônica da amostra serão avaliadas de maneira univariada; 2<sup>a</sup>) A escolha do solvente ou da mistura de solventes (água ultra-pura, metanol e/ou acetonitrila) para dessorção será definida através de um planejamento para mistura com três componentes (superfície triangular) com 12 experimentos, incluindo a triplicata no ponto central; 3<sup>a</sup>) A otimização do número de ciclos de extração (1 a 7 ciclos) e ciclos de dessorção (1 a 7 ciclos) foi realizada empregando planejamento Doehlert com 9 experimentos, incluindo um ponto central em triplicata; 4<sup>a</sup>) A etapa de limpeza foi otimizada para evitar efeito memória e foi avaliada de forma univariada com os mesmos solventes de dessorção e 6<sup>a</sup>) Avaliação da eficiência do material sorvente a fim de saber em quantas extrações o material sorvente poderá ser reutilizado.

## RESULTADOS E DISCUSSÕES

As condições cromatográficas consistiram de: água (A) 97% e ACN (B) 3% de 0-4 min; de 4-5 min decresce A a 21,5% e aumenta B a 78,5%, essas condições foram mantidas até 18 min; de 18-21,5 min a composição inicial foi restabelecida e equilibrada até 26 min. As condições para o DAD foram: tebuconazol  $\lambda = 221$  nm, difenoconazol  $\lambda = 245$  nm, trifluralina  $\lambda = 272$  nm e pendimetalina  $\lambda = 239$  nm. Os resultados para a otimização da DPX são mostrados a seguir. Para a maioria dos agrotóxicos, o pH=6 e a não adição de sal à amostra apresentaram maior eficiência associada a menores desvios padrões relativos (figura 1). Na

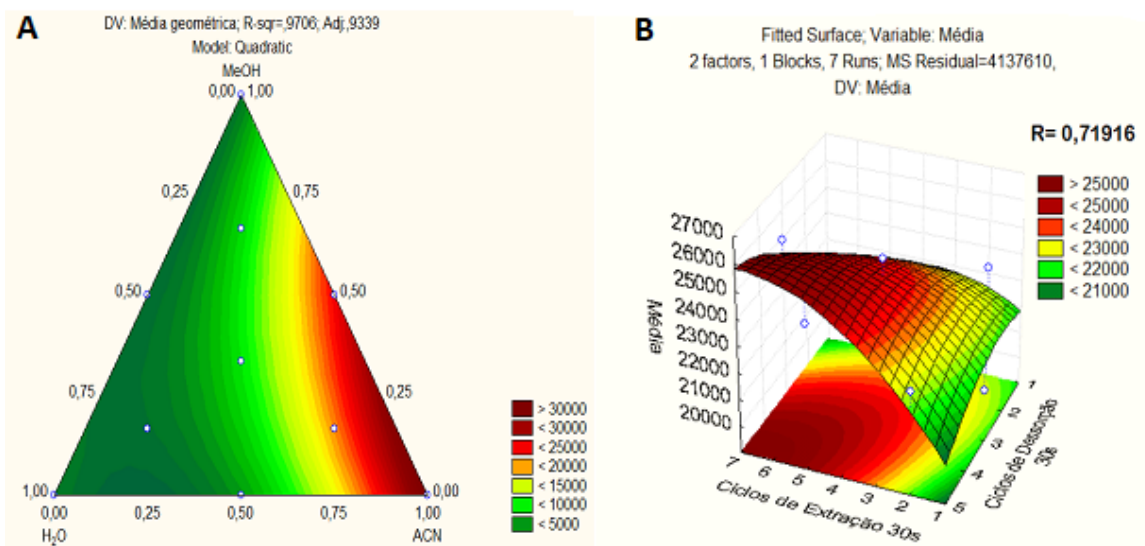
figura 2 os melhores resultados foram acetonitrila, 6 ciclos de extração e 5 ciclos de dessorção de 30 s.

Figura 1 - (A) Escolha do pH da amostra. (B) Estudo da influência da força iônica da amostra.



Condições: 5 ciclos de extração; 3 ciclos de dessorção (50:50, v/v) ACN:MeOH; 5 ciclos de limpeza de 30 s com ACN:MeOH e 2 ciclos com água ultra-pura. Fonte: Autoria própria (2019).

Figura 2 - (A) Escolha do(s) solvente(s) de dessorção. (B) Escolha do número de ciclos de extração e dessorção.



(A) - 5 ciclos de extração; 3 ciclos de dessorção com proporções de solventes variadas como mostra a figura; 5 ciclos de limpeza com ACN:MeOH e 2 ciclos com água ultra-pura. (B) ciclos de extração; ciclos de dessorção com ACN; 5 ciclos de limpeza com ACN e 2 ciclos com água ultra-pura. Fonte: Autoria própria (2019).

No que se refere a reutilização de uma mesma ponteira de DPX, observou-se que após 42 extrações a eficiência foi reduzida para os analitos trifluralina e pendimetalina. Portanto, na sequência do estudo o acompanhamento da eficiência do sorvente se dará por meio das curvas de calibração. Sendo assim, as condições ótimas de DPX foram: 6 ciclos de extração de 30 s; 5 ciclos de dessorção de 30 s com 200  $\mu$ L de ACN; 5 ciclos de limpeza de 30 s com ACN e 2 ciclos de 30 s com água ultra-pura (200  $\mu$ L). No ano de 2020, devido a pandemia *Covid-19*, as etapas experimentais foram suspensas. Logo, neste período tem-se realizado leitura de artigos científicos, escrita de artigo; produção e divulgação do projeto na rede social *Instagram*.

### CONSIDERAÇÕES FINAIS

O método proposto tem mostrado viabilidade por meio dos resultados iniciais, logo em 2021, será dada sequência ao projeto com avaliação de parâmetros de mérito de validação (curva de calibração, limites de detecção e quantificação, precisão e exatidão do método), coleta e análise das amostras de água do rio Itajaí Mirim.

### AGRADECIMENTOS

Ao IFC *Campus* Brusque e IFC Reitoria/CNPq pelo incentivo com bolsas de iniciação científica EM por meio dos Editais nº.01/2020 e Edital nº.54/2019, respectivamente.

### REFERÊNCIAS

PINTO, M. A. L.; QUEIROZ, M. E. C. **Extração em ponteiras descartáveis: fundamentos teóricos e aplicações.** *Scientia Chromatographica*, v.7, p.101-108, 2015. Disponível em: <http://www.iicweb.org/scientiachromatographica.com/files/v7n2a01.pdf>. Acesso em: 23 out. 2020.

VIEIRA, C. **Pesquisa detecta agrotóxicos na água encanada de Brusque, mas quantidade é baixa.** *O Município*, Brusque, SC, 24/04/2019. Disponível em: <https://omunicipio.com.br/pesquisa-detecta-agrotoxicos-na-agua-de-brusque-mas-quantidade-e-baixa/>. Acesso em: 06 dez. 2019.