

ANÁLISE E EXTRAÇÃO DE AGROQUÍMICOS ORGANOCORADOS EM ÁGUAS, UTILIZANDO MICROEXTRAÇÃO LÍQUIDO-LÍQUIDO

Elizabeth Koltz Watthier¹, Marcos Rivail Silva² & Marcio Barreto Rodrigues³

1-Licenciada em Química, Msc em Química Orgânica pela Universidade Regional de Blumenau FURB; 2-Doutor em Química Ambiental - Universidade Regional de Blumenau FURB; 3-Bacharel em Química. Doutor em Biotecnologia Industrial - Professor - UTFPR

Resumo - Para o desenvolvimento deste estudo foi empregada a técnica de microextração líquido-líquido, na investigação dos agroquímicos organoclorados, Aldrin, γ -BHC(Lindane) e Heptacloro, utilizando o frasco de Murray modificado. A condição otimizada de extração de acordo com o planejamento fatorial para os agroquímicos foi: pH 7,0, concentração salina (μ) de 5g de NaCl e tempo de agitação da amostra de 10 minutos. Através da técnica de microextração líquido-líquido, foi detectado no Rio Pinheiro a presença dos três agroquímicos estudados com concentrações entre 0,3 e 0,4 μ g.dm⁻³.

Palavras-Chave: agroquímicos, microextração líquido-líquido, águas.

ANALYSIS AND EXTRACTION OF ORGANOCHLORINE AGROCHEMICALS IN WATERS, USING LIQUID LIQUID MICROEXTRACTION

Abstract- For the development of this study the liquid-liquid microextraction technique was used, in the investigation of the organochlorine agrochemical, Aldrin γ -BCH (Lindane) and Heptachlor, using the Murray flask modified. The optimized condition of the extraction, according to the factorial experimental for the agrochemicals was: pH 7,0, saline concentration 5g NaCl and shaking time of the sample 10 minutes. Through the liquid-liquid microextraction technique were detected on Pinheiro River the presence of three agrochemicals studied with concentrations between 0,3 and 0,4 μ g.dm⁻³.

KeyWord: agrochemical, liquid-liquid microextraction, water

1. INTRODUÇÃO

Desde a década de 80 os agroquímicos organoclorados estão proibidos pela legislação vigente, no entanto, sabe-se que resíduos dessas espécies químicas tem sido encontrados no meio ambiente ainda nos dias atuais. A quantificação dessas espécies exige técnicas ou procedimentos analíticos adequados principalmente em função do nível de concentração requerido (KOMATSU, 2004). Desta forma buscou-se otimizar uma metodologia para quantificação das espécies aldrin, γ BHC(lindane) e heptacloro, através do processo de microextração líquido-líquido, utilizando o Frasco de Murray modificado, para a pré- concentração de agroquímicos em matrizes aquosas para posterior análise cromatográfica (CARASEK, 1998). Com o objetivo de diminuir o número de ensaios laboratoriais, durante a avaliação dos efeitos dos fatores experimentais propostos, utilizou-se uma estratégia multivariada fundamentada em planejamento fatorial de experimentos 23(BRUNS, 1996).

Posteriormente, testou-se a metodologia com amostras reais coletadas na Bacia Hidrográfica do Rio Pato Branco e seus afluentes, responsáveis pelo abastecimento de água da cidade de Pato Branco - PR.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

O frasco utilizado para o procedimento analítico foi: frasco de Murray modificado Bomex 1000mL. Os solventes orgânicos, acetato de etila, tolueno, hexano e acetona utilizados neste trabalho, apresentaram alto grau de pureza. Soluções estoque individuais de 200mg.mL⁻¹ dos padrões de pesticidas Aldrin, γ -BHC(Lindane) e Heptacloro foram obtidos da Aldrich. A amostra de água bruta foi coletada no Município de Pato Branco e no Município de Mariópolis, no Estado do Paraná, junto a Bacia Hidrográfica do Rio Pato Branco e seus afluentes. O procedimento de utilização do frasco de Murray modificado seguiu as etapas descritas na Figura 1. Após preparação da amostra foi escolhido o solvente orgânico, selecionado o tempo de repouso mais conveniente para a extração e houve a contaminação da amostra. A seguir foi selecionada a condição experimental para melhor recuperação, levando-se em consideração os fatores, pH, concentração salina (μ) e tempo de agitação. Finalmente, foi efetuada a análise da composição química dos extratos de agroquímicos em amostras de águas por um GC-MS (Cromatógrafo Gasoso Varian® CP-3800 acoplado ao Espectrômetro de Massas Saturn® 2000 - Autosample CP-8410). Todos os ensaios foram realizados em

triplicata.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Foram realizados estudos e otimização de experimentos, através de planejamento fatorial 23, utilizando o frasco de Murray modificado. O procedimento de operação do frasco se deu com 1L de amostra, 1 mL de solvente e variáveis estabelecidas pelo planejamento, conforme figura 1 .



Figura 1. Estudo das condições de extração. (μ) = Concentração salina; T. A = tempo de agitação.

Entre os solventes estudados, acetato de etila, tolueno e hexano, o solvente que apresentou menor solubilidade em água com melhores recuperações foi o hexano. O tempo de repouso determinado foi de 10 minutos. A partir dessas constantes pôde-se fazer os ensaios considerando as variáveis e combinações demonstradas na tabela 1.

Tabela 01. Planejamento fatorial e valores:

Variáveis	Nível (-)	Ponto Central	Nível (+)
PH	3,0	5,0	7,0
(μ) (g)	5	58,5	112
T.A.(min)	10	20	30

* (μ)= Concentração salina; T.A = Tempo de agitação

As respostas experimentais consideradas para as concentrações de aldrin, γ -BHC(lindane) e heptacloro, obtidas por CG-MS, demonstraram que o efeito de aumento de pH (nível +) favorece para a extração dos pesticidas, sendo uma condição ótima de extração em pH

7,0.

Com relação á adição de sal, somente o γ -BHC (lindane) demonstrou efeito positivo em nível maior do planejamento (112g). Quando há um avanço do nível inferior para o superior (5→112g) perde-se eficiência na recuperação do aldrin e heptacloro. A elevação do tempo de agitação para o γ -BHC (lindane), não favorece na recuperação dos agroquímicos, sendo que para o aldrin e heptacloro há ganho na eficiência de recuperação. Foram estabelecidas como condições ótimas de trabalho para pré-concentração e análise de amostras de águas da Bacia do Rio Pato Branco/Pr e seus afluentes, pH = 7,0 , (μ) = 5 g de NaCl e T.A = 10 min.

4. CONCLUSÕES

A microextração líquido-líquido oferece vantagens como: utilização de pequenas quantidades de solvente e operação simples. Nas amostras de águas da Bacia do Rio Pato Branco houve a detecção em um de seus afluentes (Rio Pinheiro), dos organoclorados aldrin, γ BHC e heptacloro com concentrações entre 0,3 e 0,4 μ g.dm⁻³. A procedimento analítico foi validado podendo ser recomendado para a pré-concentração e monitoramento de poluentes em nível de traço nas amostras de águas naturais. O custo é baixo, o processo de operação é fácil e relativamente rápido.

5.AGRADECIMENTOS

Ao IPTB e PPGQ FURB-Blumenau/SC, UTFPR-Pato Branco/PR

6.REFERÊNCIAS

APHA/AWWA/WPCF. Standard methods for the examination of water and wastewater. 16th edition Washington, American Public Health Association, American Water Works Association, Water Pollution Control Federation, 1268p., 1985.

BRONDI, S. H. G.; LANÇAS, F. M. Development and Validation of a Multi-Residue Analytical Methodology to Determine the Presence of Selected Pesticides in Water Through Liquid Chromatography. Journal of the Brazilian Chemical Society, São Carlos, v. 16, n. 3B, 650-653, 2005.

BRUNS, R. E.; SCARMINIO, I. S.; BARROS NETO, B. B. Planejamento e Otimização de Experimentos. 2 ed. Campinas: UNICAMP, 1996.

CARASEK, E. R.; PINI, G. F.; AUGUSTO, F.; VALENTE, A. L. P. Modificação de um Micro-extrator de Vidro para Pré-enriquecimento de Traços de Pesticidas Organoclorados de Água para Análise por Cromatografia Gasosa. Revista Química Nova. Campinas, v. 21, 109-113, 1998.

KOMATSU, E.; VAZ, J. M. Otimização dos Parâmetros de Extração para Determinação Multiresíduo de Pesticidas em Amostras de Água Empregando Microextração em Fase Sólida. Revista Química Nova, São Paulo, v. 27, n. 5, 720-724, 2004.