

## EXTRAÇÃO DE POLUENTES ORGÂNICOS PERSISTENTES EM SOLOS AGRÍCOLAS

TAYANE CRISTIELE R. MESQUITA<sup>1</sup>, RIZIA RODRIGUES SANTOS<sup>2</sup>, LUDIMARA JÉSSICA DE SÁ<sup>3</sup>, GEVANY PAULINO DE PINHO<sup>4</sup>, FLAVIANO OLIVEIRA SILVÉRIO<sup>5</sup>

<sup>1</sup>Discente em Engenharia Agrícola e Ambiental, Instituto de Ciências Agrárias – UFMG, Montes Claros- MG.

<sup>2</sup>Eng<sup>a</sup> Agrônoma, Mestranda em Produção Vegetal, Instituto de Ciências Agrárias – UFMG, Montes Claros- MG.

<sup>3</sup>Discente em Engenharia Agrícola e Ambiental, Instituto de Ciências Agrárias – UFMG, Montes Claros- MG.

<sup>4</sup>Professora do Instituto de Ciências Agrárias – UFMG, Montes Claros- MG.

<sup>5</sup>Professor do Instituto de Ciências Agrárias – UFMG, Montes Claros- MG.

Fone: (38) 2101 7770, [gevanyp@ufmg.br](mailto:gevanyp@ufmg.br)

Apresentado no

XLIV Congresso Brasileiro de Engenharia Agrícola - CONBEA 2015

13 a 17 de setembro de 2015- São Pedro – SP, Brasil

**RESUMO:** Os organoclorados foram inseticidas amplamente utilizados no controle de pragas visando aumentar a produtividade agrícola. Estes compostos tiveram seu uso proibido e foram incluídos na relação dos Poluentes Orgânicos Persistentes (POPs) devido à sua toxicidade e permanência residual em diferentes compartimentos ambientais, como os solos agrícolas. Dessa forma, o monitoramento dos níveis de concentração destes compostos em solos agrícolas é fundamental para fiscalização de áreas contaminadas. Este estudo teve como objetivo otimizar a metodologia de Extração Sólido-Líquido com Purificação em Baixa Temperatura (ESL-PBT) de dez POPs em amostras de solos agrícolas e, posterior, análise por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (CG-EM). Para isso, foi realizada a otimização univariada de três parâmetros: massa de amostra de solos agrícolas, fase extratora e tempo de homogeneização das amostras de solo agrícolas provenientes da cidade de Montes Claros-MG. Verificou-se que a extração utilizando 4,0000 g de solo, acetoneitrila como solvente extrator e tempo de homogeneização de 5 min em vortex apresentou as maiores porcentagens de extração, superiores a 94% para os dez POPs definidos na resolução 420/2009 do Conama. Portanto, a ESL-PBT mostrou ser uma alternativa viável, simples e de baixo custo para monitoramento de organoclorados em solos agrícolas.

**PALAVRAS-CHAVE:** Poluentes Orgânicos Persistentes, Contaminantes ambientais, métodos de extração.

## EXTRACTION OF PERSISTENT ORGANIC POLLUTANTS IN AGRICULTURAL SOILS

**ABSTRACT:** Organochlorine insecticides were widely used in pest control in order to increase agricultural productivity. Their use has been prohibited and they were included in the list of Persistent Organic Pollutants (POPs) due to their toxicity and residual levels in several environmental matrices, such as agricultural soils. Therefore, tracking concentration levels of these compounds in agricultural soils is essential for the monitoring of contaminated areas. This study aimed to optimize the Solid-

Liquid Extraction with Purification at Low Temperature (SLE-PLT) of ten POPs in agricultural soil samples by gas chromatography coupled to mass spectrometry (GC-MS). Agricultural soil samples were obtained in Montes Claros-MG. Univariate optimization was used to evaluate the mass of soil samples, extracting phase and homogenization time. The highest percentages of extraction were achieved by using 4.0000 g of soil, acetonitrile as the extracting solvent and homogenization time of 5 min in vortex, with extraction higher than 94% for ten POPs specified in the CONAMA 420/2009 resolution. Therefore, the SLE-PLT is a viable, simple and low-cost alternative for the monitoring of organochlorine insecticides in agricultural soils.

**KEYWORDS:** Persistent organic pollutants, environmental contaminants, extraction methods

## INTRODUÇÃO

O solo é importante no ciclo de vida de diversos organismos vivos, além disso, é fonte de nutrientes para os vegetais e a sua composição interfere diretamente na produção agrícola. Com o objetivo de aumentar a produtividade no campo e promover colheitas com maior qualidade iniciou-se o emprego dos agrotóxicos. Os resultados desse uso foram verdadeiramente notáveis e rapidamente se expandiu, sendo empregados desde a semeadura até a colheita e armazenamento (BRANCO, 1988).

Embora sejam eficientes no controle de pragas, os resíduos gerados contaminam praticamente todos os ecossistemas. Dentre os agrotóxicos usados, encontram-se os herbicidas, fungicidas e inseticidas. Estes podem ser classificados conforme sua classe química, destacando-se os organoclorados, os piretróides, os organofosforados e os carbamatos (BARBOSA, 2004).

Os organoclorados estão incluídos na relação dos Poluentes Orgânicos Persistentes (POPs), oriundos de fontes agrícolas e industriais, são sintéticos e possuem cadeia cíclica com baixa massa molecular. Devido à estabilidade química de suas ligações, lipossolubilidade e semi-volatilidade, esses compostos podem ser encontrados em diferentes compartimentos ambientais, mesmo com a interrupção do seu uso. A constatação de seus efeitos adversos a saúde humana e ao meio ambiente acarretaram a restrição e proibição do emprego dos POPs em muitos países, sendo necessário o monitoramento e a vigilância desses produtos em águas, solos, alimentos e ar (JAVARONI et al., 1991).

No Brasil, a resolução 420 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA, 2009) estabelece concentrações máximas toleráveis para nove agrotóxicos organoclorados em solos: Hexaclorobenzeno ( $0,005 \text{ mg kg}^{-1}$ ), Aldrin ( $0,003 \text{ mg kg}^{-1}$ ), Endrin ( $0,4 \text{ mg kg}^{-1}$ ), Dieldrin ( $0,2 \text{ mg kg}^{-1}$ ), DDT ( $0,55 \text{ mg kg}^{-1}$ ) DDD ( $0,8 \text{ mg kg}^{-1}$ ), DDE ( $0,3 \text{ mg kg}^{-1}$ ), HCH beta ( $0,03 \text{ mg kg}^{-1}$ ) e Lindano ( $0,02 \text{ mg kg}^{-1}$ ).

Neste cenário, o desenvolvimento e a adaptação de métodos para identificar e quantificar organoclorados são importantes para o estudo dos níveis de concentração em solos agrícolas, possibilitando o levantamento de áreas contaminadas e a fiscalização do uso ilegal destes compostos.

Para análise e monitoramento de contaminantes o primeiro passo é a extração. Dentre as técnicas existentes, a extração sólido-líquido com purificação em baixa temperatura (ESL-PBT) tem se apresentado como uma alternativa eficiente para extração de agrotóxicos em diversas matrizes. Além da praticidade, este método apresenta como vantagem o baixo

consumo de amostra e solventes orgânicos, bem como número de etapas reduzido. (PINHO *et al.*, 2010).

O objetivo deste trabalho foi otimizar a técnica ESL-PBT para análise de dez POPs por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas em amostras de solos agrícolas.

## MATERIAL E MÉTODOS

### Reagentes

Os padrões analíticos dos poluentes orgânicos persistentes Hexaclorobenzeno (HCB), Aldrin (ALD), Endrin (END), Dieldrin (DLD), DDT, Lindano (LND), *Cis*-Clordano (*cis*-CLD) *Trans*-Clordano (*trans*-CLD), Heptacloro (HPT), e Mirex (MRX) foram adquiridos da Sigma Aldrich (USA), com pureza de 99,9%. Soluções padrões individuais dos analitos, a uma concentração de 500 mg L<sup>-1</sup>, foram preparadas em acetonitrila grau HPLC (Merck, Brasil). A partir destas soluções foi preparada uma solução intermediária a 25 mg L<sup>-1</sup> contendo todos os compostos e, com a diluição desta, uma solução de trabalho a 4 mg L<sup>-1</sup>. As soluções foram armazenadas a 4 °C, em frascos âmbar. O sulfato de sódio anidro (P.A.) foi obtido da Dinâmica (Brasil).

### Amostras de solo

Amostras de latossolo utilizadas para otimizar o método foram coletadas em área isenta da aplicação de agrotóxicos no município de Montes Claros – MG, na profundidade de 0 a 20 cm. O solo foi seco ao ar, homogeneizado, peneirado (malha de 1,00 mm) e armazenado em frasco de vidro lacrado no refrigerador.

### Equipamento e condições de análise

Para otimização e validação do método de extração foram empregados o vortex da Phoenix (Brasil) e a centrífuga Kindly (KC5, Brasil).

Os extratos obtidos foram analisados utilizando um cromatógrafo a gás, Agilent Technologies, (CG 7890A), acoplado a um detector de massas (EM 5975C). Os analitos foram separados utilizando uma coluna capilar DB-5 MS (Agilent Technologies, 30 m x 250 µm d.i. x 0,25 µm espessura do filme). Hélio (pureza de 99,9999%) foi utilizado como gás de arraste, com fluxo de 1 mL min<sup>-1</sup>. O injetor foi operado no modo splitless, liner sem lã de vidro, com temperatura de injeção de 270°C. A programação da temperatura foi de 100 °C a 20 °C min<sup>-1</sup> até 200 °C (2 min), de 200 °C a 280 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C min<sup>-1</sup>. O volume de amostra injetado foi de 1 µL, utilizando seringa automática. O espectrômetro de massa foi operado em modo de ionização por impacto de elétrons a 70 eV e analisador de massa quadrupolar.

### Extração Sólido-Líquido com Purificação em Baixa Temperatura (ESL – PBT)

No método otimizado, 4,0000 g de amostras de solo foram transferidas para um frasco de vidro transparente de 22 mL e, em seguida, foram fortificadas com 100 µL da solução de trabalho contendo todos os POPs a 4 mg.L<sup>-1</sup>, visando obter uma amostra contaminada com a concentração de 0,05 mg kg<sup>-1</sup>. As amostras foram deixadas em repouso em temperatura ambiente por 4 horas. Uma mistura extratora constituída por 4,00 mL de água destilada e 8,00 mL de acetonitrila foi adicionada e o sistema foi submetido à agitação em vortex por 5 min. Em seguida, o frasco foi colocado em um congelador a -20 °C por uma hora para o congelamento da água e solo. A fase orgânica líquida foi transferida para um tubo falcon de 15 mL contendo 0,6000 g de sulfato de sódio anidro, homogeneizado em vortex por 30 segundos e centrifugado por 15 min com rotação de 4000 rpm. Depois, 1,00 mL do líquido foi

transferido para um frasco transparente e armazenado em geladeira até o momento da análise por CG-EM. O procedimento de extração foi realizado em triplicata.

### Otimização dos parâmetros de extração

A otimização da ESL – PBT foi realizada através do método univariado dos seguintes parâmetros: massa de solo, fase extratora e tempo de homogeneização. Os níveis de cada variável são apresentados na Tabela 1.

TABELA 1. Otimização univariada da ESL-PBT de poluentes orgânicos persistentes em solo

Variáveis	Quantidade
Massa de solo	1,0000; 2,0000; 3,0000 e 4,0000 (g)
Mistura extratora (8,00 mL)	Acetonitrila Acetonitrila / Acetato de etila (6,50 mL / 1,50mL)
Tempo de homogeneização (vortex)	1 e 5 (min)

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### Análise cromatográfica

As condições cromatográficas otimizadas para análise simultânea dos dez POPs permitiram detectar os dez compostos em 17 min, como pode ser observado no cromatograma da Figura 1.

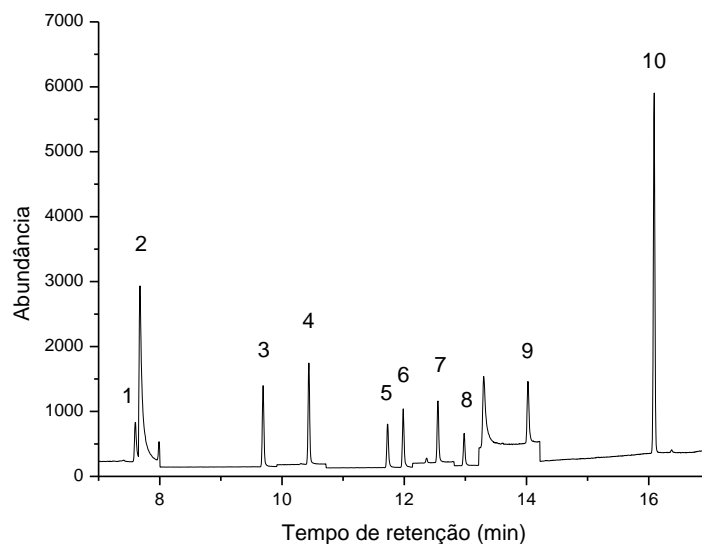


FIGURA 1. Cromatograma de íons totais da solução padrão a  $50 \mu\text{g L}^{-1}$  em acetonitrila: 1. Lindano, 2. Hexaclorobenzeno, 3. Heptacloro, 4. Aldrin, 5. *Trans*-Clordano, 6. *Cis*-Clordano, 7. Dieldrin, 8. Endrin, 9. DDT e 10. Mirex.

A identificação dos compostos em extratos de solo foi efetuada por comparação do tempo de retenção ( $t_R$ ) de cada sinal no cromatograma com os tempos de retenção de soluções-padrão dos analitos em acetonitrila e também por comparação com o banco de espectros NIST 2.0.

### Otimização da extração sólido-líquido com purificação em baixa temperatura (ESL-PBT)

O primeiro parâmetro avaliado foi a massa de amostra de solo, em triplicata, submetida à ESL-PBT utilizando acetonitrila como solvente extrator e homogeneização em vortex por 5 min. Os resultados indicaram que 4,0000 g de amostra de solo apresentou porcentagens de extração entre 85% e 119% para os dez agrotóxicos (Figura 2) e desvio padrão relativo inferior a 10%. A mesma massa de amostra foi utilizada em trabalhos que empregaram a ESL-PBT em diferentes matrizes (HELENO *et al.*, 2014; PINHO *et al.*, 2014).

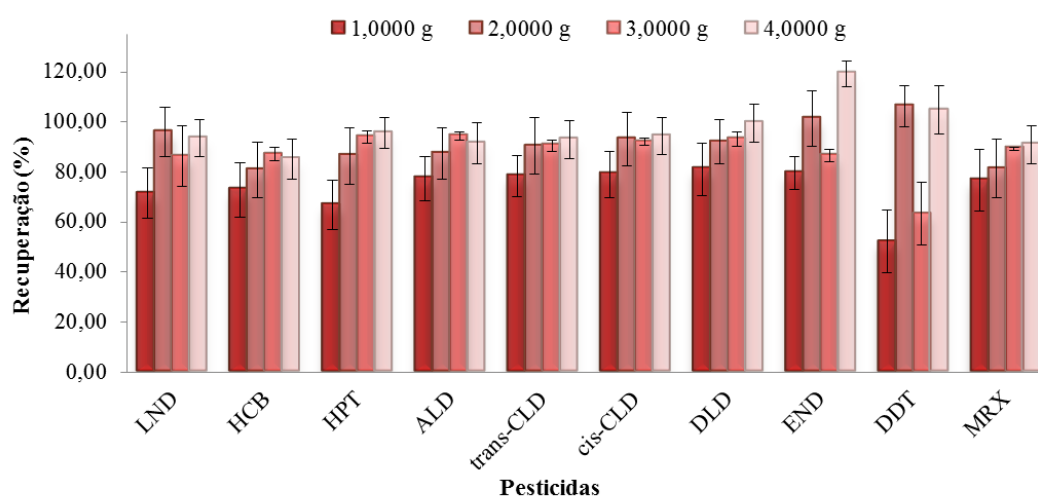


FIGURA 2. Porcentagens de extração de dez POPs em solo empregando a ESL-PBT.

Em relação à fase extratora utilizada, as porcentagens de extração dos dez compostos utilizando acetonitrila e a mistura acetonitrila: acetato de etila (6,5 mL: 1,5 mL) foram semelhantes. Dessa forma, optou-se por utilizar a acetonitrila como solvente extrator, apresentando porcentagens de extração superiores a 93 % e desvio padrão relativo inferior a 11%. Assim, descartou-se a necessidade da mistura de solventes orgânicos, simplificando o procedimento de extração e tornando-o mais econômico.

Na técnica de ESL-PBT a água forma uma mistura homogênea com a acetonitrila e ambos solventes formam um sistema bifásico com o solo. A homogeneização do sistema é importante para que ocorra a migração dos contaminantes do solo para a mistura homogênea antes do congelamento. Trabalhos anteriores tem mostrado a superioridade do vortex em relação a outras formas de homogeneização, como ultrassom e mesa agitadora, na ESL-PBT (FREITAS *et al.*, 2014; BARBOSA *et al.*, 2014). Neste estudo, foram avaliados dois tempos de agitação em vortex (1 e 5 min). Embora a agitação por 5 min seja laboriosa, esse tempo de agitação apresentou melhores resultados, com porcentagens de extração superiores a 93 % (Figura 3), também observado por Sousa *et al.*, (2014) ao realizar o mesmo estudo. Isso sugere que no tempo mínimo de agitação (1 min) ainda não tenha ocorrido a máxima interação entre os analitos e o solvente extrator. Com isso, fez-se necessário o aumento no tempo de homogeneização para uma melhor porcentagens de extração no método proposto.

Tal fato pode ser explicado devido à sorção das moléculas dos compostos aos colóides do solo.

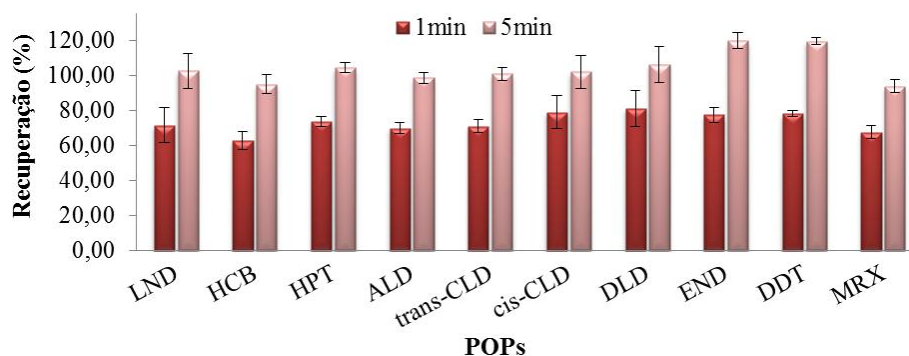


FIGURA 3. Porcentagens de extração dos POPs em função do tempo de homogeneização em vortex.

## CONCLUSÕES

O método utilizado para a determinação dos Poluentes Orgânicos Persistentes estudados apresentou eficiência com porcentagens de extração superiores a 93% para todos os compostos em amostras de solo agrícola, sendo prático, eficiente, econômico e com número de etapas reduzido.

Os resultados deste estudo credenciam a ESL-PBT para o monitoramento dos POPs em solo.

## REFERÊNCIAS

BARBOSA, E. S.; EVANGELISTA, G. F.; PIMENTA, E. M.; SILVÉRIO, F. O.; PINHO, G. P. Otimização e validação da extração sólido-líquido e purificação em baixa temperatura de HPAs em lodo de esgoto. **Química Nova**, v. 37, n.3, p. 404-410, 2014.

BARBOSA, L. C. A. Os pesticidas, o homem e o meio ambiente. Viçosa: **UFV**, 2004.

BRANCO, S. M. *O Meio Ambiente em Debate*. São Paulo: **Ed. Moderna**, 1988.

BRASIL. Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução N° 420, de Dezembro de 2009. Dispõe sobre critérios e valores orientadores de qualidade do solo quanto à presença de substâncias químicas e estabelece diretrizes para o gerenciamento ambiental de áreas contaminadas por essas substâncias em decorrência de atividades antrópicas. Disponível em: < <http://www.mma.gov.br/port/conama/> > Acesso em 2015.

FREITAS, R. S.; QUEIROZ, M. E. L. R.; FARONI, L. R. A.; HELENO, F. F.; MOURA, V. V. Desenvolvimento do método de extração sólido-líquido com partição em baixa temperatura para determinação de inseticidas em grãos de milho ozonizados. **Química Nova**, São Paulo, v. 37, n. 2, p. 238-243, 2014.

HELENO, F. F.; QUEIROZ, M. E. L.R.; NEVES, A. A.; OLIVEIRA, A. F.; Otimização, validação e aplicação de método para determinação da concentração residual de difenoconazol em morangos após múltiplas aplicações. **Química Nova**, v. 37, n.1, p. 153-15, 2014.

JAVARONI, R.C.A.; TALAMONI, J.; LANDRAF, M.D.; REZENDE, M. O.O. Estudo da degradação de lindano em solução aquosa através da radiação gama. **Química Nova**, v.14 p. 237-239, 1991.

PINHO, G. P., NEVES, A. A., QUEIROZ, M. E. L. R., SILVÉRIO, F.O. Pesticide determination in tomatoes by solid-liquid extraction with purification at low temperature and gas chromatography. **Food Chemistry**, v. 121, p. 251-256, 2010.

PINHO, G. P.; SILVÉRIO, F. O.; EVANGELISTA, G. F.; MESQUITA, L. V.; BARBOSA, É. S. Determination of chlorobenzenes in sewage sludge by solid-liquid extraction with purification at low temperature and gas chromatography mass spectrometry. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 25, n. 7, p. 1292-1301, 2014.

SOUSA, D. A.; GONÇALVES, R, M.; HELENO, F. F.; QUEIROZ, M. E. L. R.; MARCHI, M. R. R. Chemometric optimization of solid-liquid extraction with low-temperature partition (SLE-LTP) for determination of persistent organic pollutants in Caiman yacare eggs. **Microchemical Journal**, v. 114, p. 266-272, 2014.