

EXTRAÇÃO E ANÁLISE DE ORGANOCLOREDOS EM SEDIMENTOS DO RIBEIRÃO SÃO BARTOLOMEU, VIÇOSA-MG

Resumo

Neste trabalho foi otimizada uma metodologia de extração de organoclorados em sedimento de rio, visando avaliar a possível contaminação dos sedimentos do ribeirão São Bartolomeu, no município de Viçosa (MG). O método proposto consiste em uma extração sólido-líquido e detecção por cromatografia gasosa (CG) empregando detector de captura de elétrons (DCE). O método apresentou recuperações superiores a 77% para 12 organoclorados. Nas amostras de sedimento do ribeirão foram encontrados traços de α HCH e pp'DDT.

Palavras-chave: organoclorados, sedimento, CG

Summary

In this paper, the purpose was to establish methods of extraction and quantification of some organochlorine pesticides in sediments, with the purpose of evaluating possible contamination by organochlorine pesticides in the sediments of the São Bartolomeu river, Viçosa (MG). The technique of extraction of organochlorine was optimized the liquid-solid extraction. The extracts thus obtained were quantified by gas chromatography (GC) employed electron capture detector (ECD). The technique exhibited recuperations above 77% for 12 organochlorine pesticides. In the sediment samples (São Bartolomeu river) trace of the α HCH and pp'DDT were found.

Keywords: organochlorine, sediment, GC

Introdução

A descoberta do poder inseticida do DDT (diclorodifeniltricloroetano), primeiro inseticida orgânico sintético, concedeu a Paul Mueller o prêmio Nobel de Fisiologia e Medicina, em 1948 (1). Este agrotóxico revolucionou os conceitos da luta contra a malária. Sua eficácia contra formas adultas do mosquito e seu prolongado efeito residual fizeram com que no período de 1946 a 1970 todos os programas de controle se apoiassem quase que totalmente no seu emprego (2). No Brasil, os inseticidas organoclorados foram amplamente utilizados na década de 60, porém a sua elevada persistência no ambiente, que era considerada grande vantagem para sua utilização na agricultura e saúde pública, começou a ser vista como sério problema ecológico, devido à contaminação de grande parte do ecossistema (3). A natureza nociva de alguns organoclorados tem sido reconhecida há mais de 30 anos (4). No Brasil, estes compostos foram proibidos na década de 80 (5-6), porém, ainda são encontrados no ambiente (7-9).

Uma forma de monitorar o índice de poluição de um local é através do estudo dos sedimentos. Os sedimentos são bons indicadores da contaminação por agrotóxicos e a busca de métodos de análise rápidos e eficientes são de grande importância para o

monitoramento da poluição ambiental. Chagas e colaboradores, em 1999 (9), determinaram a presença de cinco organoclorados em águas coletadas no ribeirão São Bartolomeu, no município de Viçosa (MG). Desses, quatro estavam em níveis acima do permitido pela legislação brasileira.

Nesse trabalho, cinco padrões de organoclorados, α HCH, Aldrin, Heptacloro epóxido, Endrin e op' DDT foram utilizados na otimização do método de extração e análise de organoclorados. Foram avaliados o limite de detecção, a linearidade de resposta do detector e a técnica de extração dos mesmos em sedimentos. Depois de estabelecidas as condições ótimas de extração e análise, o método foi aplicado para outros organoclorados em sedimentos fortificados, bem como no sedimento do ribeirão São Bartolomeu, Viçosa (MG).

Experimental

Condições cromatográficas

Na análise dos organoclorados foi utilizado um cromatógrafo

Araceli Verónica Flores^{1,2*},
Maria Eliana Lopes Ribeiro de
Queiroz², Antônio Augusto
Neves², Simone Machado
Goulart²

¹ Instituto de Química,
Departamento de Química
Analítica, Universidade
Estadual de Campinas, SP.

² Departamento de Química,
Laboratório de Química
Ambiental, Universidade
Federal de Viçosa, MG.

*Autor para correspondência:
UNICAMP
Caixa Postal 6154
CEP 13083-970. Campinas.
SP
Fone: (19) 3788-3020
Fax: (19) 3788-3027
E-mail:
araceli@iqm.unicamp.br

a gás da Shimadzu, modelo 17^A, equipado com detector de captura de elétrons (DCE, fonte ⁶³Ni).

Foi empregada a coluna capilar BP-5 (fase estacionária: 95% de metilpolisiloxano e 5% de fenilsiloxano) de 30m, 0,25mm de d.i. e 1,0µm de espessura do filme. A temperatura da coluna foi programada para iniciar em 180°C com rampa de aquecimento de 10°C/min até 280°C, permanecendo sete minutos. As temperaturas do injetor e detector foram de 250 e 300°C, respectivamente. O volume de injeção foi de 1,0µL (razão split 1:5), com fluxo de nitrogênio ultrapuro de 1,3mL min⁻¹. A quantificação dos organoclorados foi realizada por cálculo da área do pico.

Reagentes

Foram utilizados solventes P.A. e grau pesticida. Todas as vidrarias foram lavadas com extran neutro, água desionizada e acetona.

Padrões de organoclorados

Foram utilizados os padrões dos agrotóxicos organoclorados: αHCH, γHCH, ΔHCH, Heptacloro, Aldrin, Heptacloro epóxido, op'DDE, Endosulfan I, pp'DDE, op'DDD, Dieldrin, Endrin, op'DDT, pp'DDT e Endosulfato. Os mesmos foram fornecidos pela Fundação Ezequiel Dias (FUNED).

Amostras

Sedimento da região de Viçosa

Amostras de sedimento foram coletadas às margens do ribeirão São Bartolomeu, no leito menor, no município de Viçosa (MG). Foram selecionados três pontos: Rua Nova (Ponto 1), Pau de Paina (Ponto 2) e Barrinha (Ponto 3). O ponto 1, a montante do ponto de captação de água da cidade e da Universidade Federal de Viçosa, localiza-se na região denominada Rua Nova, que atualmente está se transformando em bairro. O ponto 2, se situa a jusante dos pontos de captação de água e do perímetro urbano

da cidade, localiza-se no bairro Pau de Paina. O ponto 3, ca. 5 km abaixo do ponto 2, na região rural da cidade e na localidade chamada de Barrinha. Em cada ponto foram coletadas três amostras (cerca de 1,0 Kg cada), em sacos plásticos limpos e identificados. As amostras foram acondicionadas em gelo e conduzidas para o laboratório onde seriam realizadas as análises. No laboratório, as amostras foram secas à temperatura ambiente, passadas em peneira de malha 1,0 mm, homogeneizadas e armazenadas em vidros limpos e identificados. Posteriormente, as amostras foram analisadas por meio do método otimizado.

Amostras de sedimentos fortificados

As determinações das eficiências de extração dos organoclorados foram feitas em amostras de sedimentos fortificados. Amostras de 10,0g de sedimento foram fortificadas com 0,1mL de solução hexânica dos padrões de cinco organoclorados (αHCH, Aldrin, Heptacloro epóxido, Endrin e op'DDT) na concentração de 5,0µg mL⁻¹. O sedimento foi umedecido com água deionizada e homogeneizado. O sedimento fortificado foi secado à temperatura do ambiente e reservado para os principais testes.

Método de extração de organoclorados de sedimentos

Amostras de sedimentos fortificados foram colocadas em contato com 7,0mL de solução de NH₄Cl 0,2mol L⁻¹ e deixados em repouso por 15 minutos. Após o período de repouso, a cada amostra foram adicionados 100,0mL de uma mistura extratora hexano:acetona (1:1) e agitados por 1 hora (agitação magnética).

A mistura foi filtrada em papel de filtro previamente tratado e para eliminar alguns interferentes a solução extratora foi submetida a extrações líquido-líquido com 200,0mL de solução de NaCl 1%. As fases foram separadas sendo a fase aquosa descartada. A fase orgânica foi novamente tratada com 100,0mL de solução de NaCl 1% para nova re-extração e a fase aquosa descartada.

Da fase orgânica foi retirada a água tratando-a com sulfato de sódio anidro. O extrato orgânico foi evaporado e recuperado em 5,0mL de hexano.

Na otimização do método de extração foram experimentados outras condições como a proporção da mistura extratora (2:1 e 3:1), o volume da mistura extratora (80,0 e 100,0mL) e o tempo de contato da amostra com o extrator (5, 15, 30, 45 e 60 min).

Tabela 1. Taxas de recuperação (%) de organoclorados em amostras de sedimento, extraídos pelo método otimizado

Organoclorados	Recuperações (%)
αHCH	91,2 ± 1,6
Aldrin	80,7 ± 0,3
Heptacloro epóxido	110 ± 3,5
Endrin	114 ± 1,8
op'DDT	109 ± 4,8

Resultados e Discussão

As análises simultâneas de vários compostos por CG requerem condições próprias que permitam melhorar a forma dos cromatogramas, o tempo de análise e principalmente uma boa separação dos picos. A coluna cromatográfica e as condições de análise estabelecidas foram adequadas para análise simultânea de 15

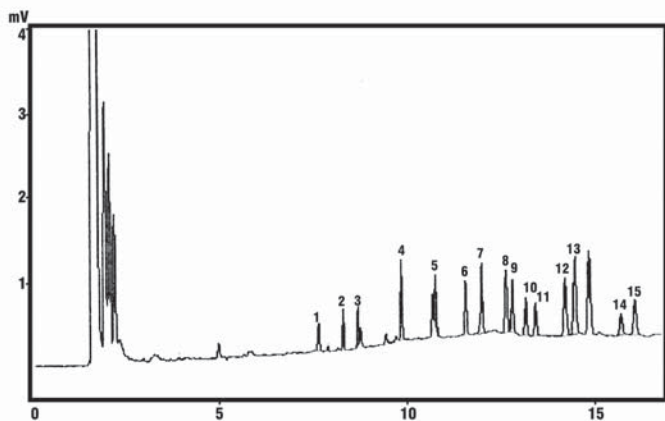


Figura 1. Cromatograma dos organoclorados, sendo: 1 - α HCH ($t_R=7,6$ min), 2 - γ HCH ($t_R=8,3$ min), 3 - DHCH ($t_R=8,7$ min), 4 - Heptacloro ($t_R=9,9$ min), 5 - Aldrin ($t_R=10,7$ min), 6 - Heptacloro epóxido ($t_R=11,6$ min), 7 - op'DDE ($t_R=12,0$ min), 8 - Endossulfan I ($t_R=12,7$ min), 9 - pp'DDE ($t_R=12,9$ min), 10 - op'DDD ($t_R=13,2$ min), 11 - Dieldrin ($t_R=13,5$ min), 12 - Endrin ($t_R=14,2$ min), 13 - op'DDT ($t_R=14,7$ min), 14 - pp'DDT ($t_R=15,8$ min) e 15 - Endossulfato ($t_R=16,2$ min).

organoclorados (Figura 1) com uma boa resolução entre os picos.

Com o objetivo de estabelecer alguns parâmetros da análise cromatográfica foram avaliados o limite de detecção e a linearidade de resposta do detector para os organoclorados utilizados nos testes principais (*seção Amostras de sedimentos fortificados*). No experimento foi possível detectar cada organoclorado em concentrações entre 0,2 e 0,5 $\mu\text{g L}^{-1}$. Limites de detecção de organoclorados por cromatografia gasosa dessa mesma ordem foram encontrados por Chagas *et al.* (9) e Singh *et al.* (10). A resposta do detector mostrou-se linear mesmo para faixas extensas de concentração (0,2 a 3000 $\mu\text{g L}^{-1}$). Observou-se também uma boa linearidade de resposta do detector para todos os 5 organoclorados ($r > 0,9918$).

Mesmo existindo métodos clássicos de extração e análise de agrotóxicos em diferentes matrizes, procurou-se inicialmente verificar se os mesmos eram adequados para as condições estabelecidas. Ao se utilizar um desses métodos, verificou-se uma taxa de recuperação muito baixa para alguns organoclorados que não eram concordantes com os resultados esperados, uma vez que este é utilizado como método de rotina por vários laboratórios. Reproduzindo a técnica de fortificação recomendada, em que o sedimento é fortificado com soluções padrão e imediatamente submetido a extração sólido-líquido, os resultados foram satisfatórios. No entanto, essas condições não são as que normalmente são encontradas. Em razão disso, procurou-se estabelecer as condições ótimas de extração de organoclorados em sedimentos fortificados como descrito anteriormente (*seção Amostras de sedimentos fortificados*).

Usando essa técnica de fortificação em que o sedimento é umedecido com água, homogeneizado e deixado secar, os organoclorados são mais fortemente adsorvidos pelo sedimento,

mesmo sendo baixo o teor de argila (11%). Essa situação se assemelha mais com as condições naturais em que o sedimento retirado do rio fica exposto por mais tempo ao agrotóxico quando é secado antes das análises.

Otimização do método de extração de organoclorados em sedimentos

Na otimização da técnica de extração dos organoclorados foram testadas outras proporções da mistura extratora, o volume da solução extratora e seu tempo de contato com o sedimento. Usando um volume do solvente extrator de 100,0mL, verificou-se a influência da proporção hexano-acetona no processo de extração. Nas proporções entre os solventes de 2:1 e 3:1, os resultados foram satisfatórios para os organoclorados usados nos testes, exceto para o α HCH e aldrin. Para esses dois organoclorados a taxa de recuperação ficou entre 53 e 69% para a proporção 1:1 e de 72 e 55% para 2:1. Na proporção de 3:1 entre os solventes extratores os resultados foram muitos baixos não sendo considerados.

Como o melhor extrator foi hexano-acetona (2:1), avaliou-se o volume a ser usado de maneira a não haver consumo desnecessário de solvente. Para tal análise, fixaram-se a mistura extratora e o tempo de extração de 15 minutos. Quando se utilizou o volume de 80,0mL, a taxa de recuperação decaiu para os cinco padrões estudados em relação aos demais volumes. Quando os volumes de 100,0 e 120,0mL da mistura extratora foram empregadas, verificou-se que não houve diferença acentuada entre os valores encontrados.

Tabela 2. Taxas de recuperação (%) de organoclorados em amostras de sedimento pelo método otimizado

Organoclorados	Recuperações (%)
α HCH	92 \pm 1,6
γ HCH	87 \pm 5,5
Δ HCH	94 \pm 1,5
Heptacloro	47 \pm 6,5
Aldrin	81 \pm 0,4
Heptacloro epóxido	110 \pm 3,5
op'DDE	65 \pm 4,3
Endossulfan I	77 \pm 4,2
pp'DDE	84 \pm 1,3
op'DDD	104 \pm 3,5
Dieldrin	85 \pm 4,6
Endrin	114 \pm 1,8
op'DDT	109 \pm 4,8
pp'DDT	77 \pm 2,3
Endossulfato	52 \pm 6,4

Tabela 3. Concentrações de organoclorados encontrados nos sedimentos do ribeirão São Bartolomeu

Organoclorados	Rua Nova ^a ($\mu\text{g Kg}^{-1}$)	Pau de Paina ^b ($\mu\text{g Kg}^{-1}$)	Barrinha ^c ($\mu\text{g Kg}^{-1}$)
αHCH	$13 \pm 0,2$	$10 \pm 0,9$	$7,2 \pm 0,8$
pp'DDT	$10 \pm 0,8$	$19 \pm 0,7$	ND ^d

^aPonto de coleta 1, ^bPonto de coleta 2, ^cPonto de coleta 3, ^dnão-detectável.

Na avaliação do tempo de contato verificou-se que com um tempo de 15 minutos eram obtidos os melhores resultados e que tempos superiores não causavam efeito na porcentagem de extração.

Como a técnica de extração ainda não mostrou uma porcentagem de recuperação satisfatória para todos os organoclorados estudados, optou-se por diminuir o volume da solução extratora e fazer três extrações sucessivas com 50,0mL. Nessas condições os resultados foram satisfatórios (Tabela 1).

Portanto, apresenta-se como método empregado em laboratório de análise de rotina otimizado a mistura extratora hexano-acetona na proporção (2:1), realizando três extrações (50,0mL de solvente) e o tempo de extração de 15 minutos. Por esta metodologia todos os agrotóxicos estudados apresentaram taxas de recuperação aceitáveis para análise de traços (11).

Recuperação de organoclorados em amostras de sedimento

Os resíduos de agrotóxicos presentes no ambiente podem interagir com o meio e, dessas interações determinarem a ocorrência de diferentes processos. Como consequência, pode-se detectar o desaparecimento de um composto ou o aparecimento de metabólitos mais ou menos tóxicos que o produto original (3).

Um fator que pode influenciar o comportamento dos agrotóxicos no ambiente aquático é a exposição deles à radiação solar. Essa radiação pode degradar uma série de compostos e ocorre em maior extensão onde houver maior penetração da luz solar. Em águas límpidas, muitos compostos são drasticamente alterados quando expostos à luz ultravioleta artificial ou à luz solar, mas, em águas de grande turbidez, a fotodegradação de agrotóxicos pode ser insignificante (12). Segundo Airoidi *et al.* (13), o Aldrin, no solo, pode sofrer degradação significativa pela ação da luz solar, com a formação de Dieldrin e Endrin. Javaroni e colaboradores (14) verificaram que o γHCH é extremamente persistente no meio ambiente e relativamente inerte a ataques ácidos, básicos e fotoquímicos. Entretanto, pode sofrer degradação por ação microbiológica, originando $\gamma\text{Pentaclorohexano}$, um metabólito sem ação inseticida.

Neste sentido avaliou-se a eficiência da técnica proposta em relação a outros padrões de organoclorados. Para isso, amostras de sedimento foram fortificadas com quantidades conhecidas de 15 agrotóxicos, descritos na seção *Padrões de organoclorados*,

e submetidas à extração pelo método otimizado. Os resultados obtidos são mostrados na Tabela 2.

Observando os resultados verifica-se que a técnica otimizada neste trabalho mostrou-se eficiente para a maioria dos organoclorados, com rendimentos satisfatórios (de 65 a 109%) exceto para o heptacloro e endossulfato cujas taxas de recuperação ficaram em torno de 50%.

Estes valores de recuperações foram utilizados na avaliação das concentrações dos contaminantes encontrados nos sedimentos coletados no ribeirão São Bartolomeu.

Análise das amostras de sedimentos coletadas no ribeirão São Bartolomeu

Os sedimentos coletados no ribeirão São Bartolomeu foram submetidos a técnica de extração otimizada neste trabalho. O método usado foi a comparação do tempo de retenção (t_R) do composto presente na amostra com o t_R do padrão injetado nas mesmas condições cromatográficas de análise. A confirmação da identificação dos t_R foi obtida adicionando-se quantidade conhecida de padrão à amostra. Os organoclorados presentes nas amostras de sedimento são apresentados na Tabela 3.

Foram encontrados os compostos αHCH e pp'DDT. Para o αHCH , verificou-se que os níveis residuais encontrados ao longo do ribeirão sofreram pequeno decréscimo no sentido do primeiro ponto de coleta (Rua Nova) para o terceiro ponto (Barrinha), apresentando valores de 13 a $7,2\mu\text{g Kg}^{-1}$. Avaliando o pp'DDT encontrado nos dois primeiros sítios de coleta, verificou-se que houve acréscimo significativo nos valores das concentrações encontradas do primeiro (Rua Nova) para o segundo ponto de coleta (Pau de Paina), variando de 10 a $19\mu\text{g Kg}^{-1}$, não sendo detectado no terceiro ponto de amostragem.

Portanto, pode-se estimar que a deposição do pp'DDT é recente, uma vez que não foram encontrados seus produtos de degradação (DDD e DDE). Já o αHCH foi encontrado por Chagas *et al.* (9), em 1999, nas amostras de águas do mesmo local, portanto, esse agrotóxico pode ter sido depositado no sedimento com o tempo.

No Brasil, não há legislação que determine o nível máximo de resíduos de agrotóxicos permitidos em sedimentos, a legislação vigente é apenas para águas (6). Os agrotóxicos organoclorados foram proibidos em várias partes do mundo a partir da década de 70, porém, ainda hoje, seus resíduos são encontrados em várias partes do ecossistema. Tal fato pode ser justificado pela alta persistência desses compostos no ambiente, como também pelo uso ainda nos dias atuais. Confirmando essa afirmação, podem-se observar trabalhos recentes, como o de Torres (15), que estudou a contaminação de sedimentos do rio Paraíba do Sul (Rio-SP) e encontrou HCH, DDT e DDE em concentrações que variaram de 20 a $200\mu\text{g Kg}^{-1}$.

Conclusões

Neste trabalho foi otimizada uma metodologia de extração de agrotóxicos organoclorados em amostras de sedimento de

rio. O método apresentou taxas de recuperação superiores a 77% para 12 padrões estudados. Posteriormente, sedimentos do ribeirão São Bartolomeu (MG), foram analisados pelo método proposto, onde foram encontrados os organoclorados α HCH e pp'DDT. Dessa forma, verifica-se que foi possível avaliar a

contaminação do ribeirão São Bartolomeu.

Agradecimentos

Os autores agradecem à CAPES pela bolsa de mestrado concedida (A.V.F.) e à FAPEMIG, pelo suporte financeiro.

Referências

1. <http://www.nobel.se/medicine/laureates/1948/muller-bio.html>. Acessada em 16/04/04.
2. Rey L. **Parasitologia**. 2 ed. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 1991.
3. Andrea MM. Centro de Proteção Ambiental Instituto Biológico. Sábio. 2000. http://www.geocities.com/~esabio/agua/contaminacao_pesticidas.htm. Acessada em 16/04/04.
4. Terrados PP. <http://www.monografiass.com/monografiass/EpZVFkykAZZZgypnNA.php>. Acessada em 23/02/04.
5. Brasil, Supremo Tribunal Federal. Portaria n.329 de 2 de setembro de 1985. **Ementa da portaria do Diário Oficial** [da República Federativa de Brasil], Brasília, v.123, n.168, p.12941, 3 Set. 1985. (Seção 1).
6. Brasil, Supremo Tribunal Federal. Portaria n.20 de 18 de junho de 1986. **Ementa da portaria do Diário Oficial** [da República Federativa de Brasil], Brasília, v.124, n.143, p.11356-11361, 30 Jul. 1986. (Seção 1).
7. Del Grande M, Rezende MOO, Rocha O. **Química Nova**, 26 (2003) 678.
8. Vieira EDR, Torres JPM, Malm O. **Cadernos Saúde Coletiva**, 8 (2000) 55.
9. Chagas CM, Queiroz MELR, Neves AA, Queiroz JH, Oliveira TT, Nagem TJ. **Química Nova**, 22 (1999) 506.
10. Singh G, Letey J, Hanson P, Osterli P, Spencer WF. **Journal Environmental Science Health**, 31 (1996) 25.
11. Clesceri LS, Greenberg AE, Trussell RR. **Standard methods for the examination of water and wastewater**. 17.ed. 1989.
12. Luchini LC. Centro de Proteção Ambiental - Laboratório de Ecologia de Agroquímicos - Instituto Biológico. Sábio. 2000. http://www.geocities.com/~esabio/agua/comportamento_de_herbicidas.htm. Acessada em 19/06/2000.
13. Airoidi FPS, Landgraf MD, Rezende MOO. In: Encontro Nacional de Química Analítica, 10, 1999. Santa Maria. Resumos. Santa Maria: ENQA, 1999. p.QA-36.
14. Javaroni RCA, Talamon J, Landgraf MD, Rezende MOO. **Química Nova**, 14 (1991) 237.
15. Torres JPM. *Ocorrência de micropoluentes orgânicos (organoclorados e hidrocarbonetos policíclicos aromáticos) em sedimentos fluviais e solos tropicais*. Rio de Janeiro, RJ: UFRJ, 139p. Tese (Doutorado em Ciências), 1998.

Soluções para Controle de Qualidade
Controle de Processo
Pesquisa e Desenvolvimento

Pharmaceuticals

Polymers

Espectrometros Infravermelhos por transformada de Fourier
FT-Near / Mid-IR

Charis
Technologies

R. Turiassú, 390 - Cj. 43 - 05005-000 - São Paulo - SP
Tel.: (11) 3875-5787 - Fax: (11) 3875-0903
www.charistech.com.br

Representamos com Exclusividade

Thermo Nicolet

DANTEC
Measurement Technology