

I-258 – MONITORAMENTO DE HERBICIDAS ATRAZINA E SIMAZINA EM ÁGUAS BRUTAS E TRATADAS DE DUAS ESTAÇÕES DE TRATAMENTO DE ÁGUA (ETAs) INTEGRANTES DAS BACIAS PCJ VIA CROMATOGRFIA GASOSA (GC-ECD)**Maria Aparecida Carvalho de Medeiros⁽¹⁾**

Engenheira Química pela Universidade Federal de São Carlos – UFSCar. Mestre em Ciências pela – Universidade de São Paulo – USP. Doutora em Química pela – UNESP, Pós-Doutora na área Química Ambiental pela Universidad de La Rioja – UNIRIOJA – Espanha – Professora Doutora do Departamento de Saneamento Ambiental da Faculdade de Tecnologia (anteriormente CESET) – Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP.

Flavia Ferreira Souza dos Santos⁽²⁾

Graduada em Tecnologia em Saneamento Ambiental pelo CESET– Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP, Mestre em Tecnologia e Inovação na área de Saneamento e Ambiente pelo CESET–UNICAMP, Doutoranda em Engenharia Agrícola pela FEAGRI–UNICAMP.

Cassio Freire Beda⁽³⁾,

Graduando em Tecnologia em Saneamento Ambiental pelo CESET– Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP, bolsista de Iniciação Científica do CNPq-UNICAMP.

Endereço⁽¹⁾: Rua Paschoal Marmo, 1888, Jardim Nova Itália – CESET-UNICAMP, Campus de Limeira - Limeira - SP - CEP: 13484-370 - Brasil - Tel: (019) 2113-3335 - Fax: (019) 21133364. Email: mariaacm@ft.unicamp.br

RESUMO

A utilização extensiva de pesticidas, com finalidade de melhorar a produtividade agrícola, durante o último século, teve papel fundamental na contaminação ambiental, sobretudo em águas. Neste contexto, programas de monitoramento ambiental têm sido adotados para controlar os riscos à saúde humana e ao meio ambiente. O conhecimento do comportamento de herbicidas é fundamental na avaliação de sua eficácia na agricultura e na compreensão do impacto ambiental. A Portaria 518 de 2004 do Ministério da Saúde estabelece os padrões de potabilidade de água para consumo humano, apresentando os valores máximos permitidos para substâncias que representam risco à saúde. De acordo com esta legislação, os herbicidas atrazina e simazina são enquadrados como agrotóxicos e com valores máximos de concentrações de 2 µg/L. As Estações de Tratamento de Água (ETAs) realizam o tratamento da água bruta captada de mananciais que estão atualmente com a qualidade comprometidas. As ETAs convencionais possuem eficiências de remoção de interferentes físico-químicos da água por meio da coagulação e floculação, utilizando os coagulantes químicos. Neste contexto, os objetivos do presente trabalho foram a efetuar um estudo sobre a caracterização Físico-Química das águas brutas e tratadas de duas ETAs integrantes das sub-bacias PCJ, com captações nos mananciais Jaguari e Ribeirão Pinhal (ETA A) e Corumbataí (ETA B), consistindo de realização análise de resíduos de herbicidas (classe das Triazinas: Atrazina e Simazina) em amostras de águas coletadas em áreas com cultivo de cana-de-açúcar, através da Cromatografia Gasosa. As extrações de resíduos de herbicidas das amostras foram através das técnicas de extração Líquido-Líquido (LLE) e extração em Fase Sólida (SPE) para que fossem comparados os resultados. Adicionalmente, também foram monitorados os parâmetros físico-químicos: pH, cor, turbidez, condutividade, oxigênio dissolvido (OD) e sólidos totais dissolvidos(STD) para caracterizar a qualidade das águas dos corpos d'água estudados. Dos resultados obtidos para as análises físico-químicas de amostras de águas brutas e tratadas das ETAs A e B, pode-se quantificar as concentrações de herbicidas atrazina e simazina dentro dos limites estabelecidos pela Portaria 518(2004) até o presente momento, porém, o presente estudo visa estabelecer o monitoramento para obter o comportamento sazonal das concentrações destes herbicidas triazínicos. As curvas de calibração obtidas para os herbicidas triazínicos, através das injeções das soluções dos padrões no cromatógrafo a gás, apresentaram os valores dos ajustes de regressão linear $r \geq 0,99$ para a extração SPE.

PALAVRAS-CHAVE: Atrazina, Simazina, ETAs, Cromatografia Gasosa, Monitoramento da Qualidade.

INTRODUÇÃO

A utilização extensiva de pesticidas, com finalidade de melhorar a produtividade agrícola, durante o último século, teve papel fundamental na contaminação ambiental, sobretudo em águas. Neste contexto, programas de monitoramento ambiental têm sido adotados para controlar os riscos à saúde humana e ao meio ambiente.

O conhecimento do comportamento de herbicidas é fundamental na avaliação de sua eficácia na agricultura e na compreensão do impacto ambiental.

A Portaria 518 de 2004 do Ministério da Saúde estabelece os padrões de potabilidade de água para consumo humano, apresentando os valores máximos permitidos para substâncias que representam risco à saúde. De acordo com esta legislação, os herbicidas atrazina e simazina são enquadrados como agrotóxicos e com valores máximos de concentrações de 2 µg/L.

A Resolução Conama 357 de 2005, que estabelece a classificação dos corpos de água, também apresenta os valores máximo permitidos para os herbicidas atrazina e simazina de 2 µg/L. Cabe ressaltar, entretanto, que estas legislações não contemplam muitos agrotóxicos utilizados na agricultura brasileira.

As triazinas são moléculas orgânicas heterocíclicas, contendo cloro ligado ao átomo de carbono do heterociclo.

As propriedades das s-triazinas foram descobertas em 1952, com estudos realizados para testes desse herbicida no crescimento seletivo de plantas, sendo que a atrazina tem sido a mais utilizada no mundo.

O modo de formulação desses herbicidas foi determinado por dois fatores: o modo de aplicação e suas propriedades físico-químicas.

Os resíduos de herbicidas triazínicos pertencem à classe toxicológica III, de acordo com a ANVISA (2010) [1], sendo compostos com moderada toxicidade, altamente persistentes no ambiente e perigosos aos organismos aquáticos, contaminando os mananciais e águas subterrâneas. Estes herbicidas têm sido utilizados em várias culturas, sobretudo na cana-de-açúcar.

Os aspectos básicos relacionados à cromatografia gasosa foram revistos em livro específico (COLLINS *et. al.*, 2006) [2].

A cromatografia é um método físico-químico de separação. Ela está fundamentada na migração diferencial dos componentes de uma mistura, a qual ocorre devido a diferentes interações entre duas fases imiscíveis, a fase móvel e a fase estacionária [2]. A cromatografia gasosa é uma das técnicas analíticas mais utilizadas. Além de possuir um alto poder de resolução, é muito atrativa devido à possibilidade de detecção em escala de nano a picogramas.

OBJETIVOS DO TRABALHO

O presente trabalho tem como objetivos efetuar um estudo sobre a caracterização Físico-Química das águas brutas e tratadas de duas ETAs integrantes das sub-bacias PCJ, com captações nos rios Jaguari (ETA A) e Corumbataí (ETA B), consistindo de realização análise de resíduos de herbicidas (classe das Triazinas: Atrazina e Simazina) em amostras de águas coletadas em áreas com cultivo de cana-de-açúcar, através da Cromatografia Gasosa. As extrações de resíduos de herbicidas das amostras foram através das técnicas de extração Líquido-Líquido (LLE) e extração em Fase Sólida (SPE) para que fossem comparados os resultados. Adicionalmente, também foram monitorados os parâmetros físico-químicos: pH, cor, turbidez, condutividade, oxigênio dissolvido (OD) e sólidos totais dissolvidos (STD) para caracterizar a qualidade das águas dos corpos d'água estudados.

MATERIAL E MÉTODOS

. Equipamentos

- pHmetro ORION, modelo 720, Espectrofotômetro HACH DR-2000, Turbidímetro HACH 2100P, Condutivímetro DIGIMED DM3, Oxímetro YSI 5100, Balança Analítica OHAUS modelo AP210S, Cromatógrafo à Gás Trace Thermo Finnigan modelo TRACE-CG 2000 (Elétrons Capture Detector - ECD), Coluna cromatográfica OHIO VALLEY OV-5 (30m x 0,25mm), Agitador magnético, Bloco extrator, Espectrofotômetro UV-VIS GBC Cintra 6, Balanças analíticas Sartorius BL210S e Shimadzu AW220.

. Vidrarias

Funil de separação, Erlenmeyers, Béckers, Coluna de vidro, Balões volumétricos, Frascos de vidro, Provetas, Seringas da ordem de mL, Microseringas

. Reagentes

Ácido Fosfórico (H_3PO_4), Diclorometano P.A., Sulfato de Sódio, Herbicidas Atrazina (pureza 97,2%) e Simazina (pureza 99,7%), Acetato de Etila P.A., Acetonitrila P.A..

. Coletas

Definiu-se as coletas nos pontos de captação e das etapas de tratamento das águas dos mananciais Jaguari e do Ribeirão Pinhal para a ETA A e Corumbataí para a ETA B.

. Determinação de Atrazina e Simazina através de Extração Líquido-Líquido (LLE)

Utilizando-se uma alíquota de 250 mL da amostra de água coletada e com um agitador magnético e pHmetro, ajustou-se o pH em 2,5 com solução 0,1 M de ácido fosfórico, em seguida, transferiu-se a amostra para um funil de separação de 500 mL adicionando-se um volume de 50 mL de diclorometano, agitando-se vigorosamente por cerca de 2 minutos, interrompendo-se algumas vezes para se retirar o vapor formado, abrindo-se a torneira com o funil invertido, em seguida, colocando-se o funil em repouso e coletando a fase orgânica, realizando esta etapa a partir da adição de diclorometano em triplicata.

Após as etapas descritas, secou-se a fase orgânica em sulfato de sódio anidro (10 g), colocado em coluna seca, lavando-se a coluna em seguida com diclorometano, após passar a fase orgânica extraída, com mais 20 mL de diclorometano;

Evaporou-se o solvente diclorometano, controlando-se a temperatura em 40 °C para evitar perdas dos analitos de interesse;

Ressuspendeu-se a amostra em 1 mL da fase móvel acetonitrila;

Injetou-se a amostra no cromatógrafo a gás (1 μ L) em triplicata com as curvas de calibrações para os analitos atrazina e simazina;

Obteve-se o cromatograma da amostra analisada em triplicata.

. Determinação de Atrazina e Simazina através de Extração em Fase Sólida (SPE)

Retirou-se uma alíquota de 250 mL da amostra de água coletada;

Ajustou-se o pH para 2,5 com solução 0,1 M de ácido fosfórico; (utiliza-se o pH-metro e o agitador magnético);

Montou-se um sistema a vácuo, conectando o cartucho SPE(manifold) ao kitassato para controlar a vazão da amostra a ser passada no cartucho SPE, que é de aproximadamente 3 mL/min.

Filtrou-se a amostra a fim de eliminar partículas sólidas que poderiam obstruir o cartucho.

Iniciou-se a pré-concentração dos analitos presentes na amostra passando 12 mL de metanol e em seguida 12 mL de água deionizada para ativação e condicionamento do cartucho.

Aplicou-se 250 mL da amostra acidificada (pH = 2,5) com vazão de 3 mL/min.

Passou-se 6 mL de água acidificada (pH=2,5) para eluição dos interferentes.

Iniciou-se o clean-up da amostra passando 6 mL de metanol para eluição dos analitos.

Recolheu-se a fase orgânica no copo do bloco extrator com o sistema fechado á temperatura de 105 °C.

Ressuspendeu-se a amostra em 1 mL da fase móvel (acetonitrila);

Injetou-se a amostra no cromatógrafo a gás (1 μ L) em triplicata com as curvas de calibrações para os analitos atrazina e simazina;

Obteve-se o cromatograma da amostra analisada em triplicata.

As análises dos parâmetros físico-químicos por metodologias Standard Methods [3] (APHA, AWW, WEF, 1998). As análises químicas dos herbicidas atrazina e simazina nas amostras de águas brutas, para caracterizar os corpos d'água estudados, e tratadas das ETAs A e B foram determinadas por cromatografia gasosa acoplada com detector de captura de elétrons (GC-ECD). Foram realizadas coletas de amostras de águas brutas, e tratadas das ETAs, durante o período de 2010 a 2011, utilizando o equipamento cromatógrafo a gás Trace da Thermo Scientific acoplado ao detector de captura de elétrons (GC-ECD).

As metodologias de análise dos herbicidas atrazina e simazina baseada na extração líquido-líquido (LLE) e extração em fase sólida (SPE) [4] foram aplicadas, visando-se a comparação da eficiência de extração e a recuperação. Foram testados como solventes o éter etílico, a acetonitrila e o diclorometano para comparação, tendo em vista que resultados anteriores apresentaram a possibilidades de utilização destes solventes. Os extratos foram concentrados por meio de evaporação do solvente e serão re-suspendidos em 1 mL de solvente

e 1 µL desta re-suspensão foram injetados no cromatógrafo a gás (GC) com detector de captura de elétrons (ECD).

Na SPE utilizou-se de sistema manifold com cartuchos C-18 e solvente metanol para a eluição dos analitos, evaporando-se o solvente e ressuspensando-se os analitos em 1 mL acetonitrila, em seguida injetando-se no cromatógrafo a gás.

RESULTADOS OBTIDOS OU ESPERADOS

As duas ETAs integrantes das sub-bacias PCJ, com captações nos mananciais Jaguari e Ribeirão Pinhal (ETA A) e Corumbataí (ETA B), estudadas apresentaram dados de eficiência elevados, removendo com elevada eficiência (>99%) a turbidez e a cor das águas brutas, atendendo aos parâmetros de potabilidade (Portaria 518, 2004).

Na Tabela 1 são apresentados os parâmetros físico-químicos das amostras de água na bruta da ETA A, nota-se que os parâmetros estão de acordo com a portaria 518, portanto, operando com eficiência de remoção destes parâmetros de acordo com a legislação de potabilidade.

Tabela 1 – Parâmetros Físico-Químicos das amostras de água coletadas na ETA A.

Data/ Corpo Hídrico	AMOS-TRAS	Cor (mg Pt Co/L)	pH	Turbidez (NTU)	Oxigênio Dissolvido (mgO ₂ /L)	Sólidos Totais (mg/L)	Sólidos Totais Fixos (mg/L)	Sólidos Totais Voláteis (mg/L)
(23/08/2010) Ribeirão Pinhal	Água Bruta	131	6,9	9,09	8,12	245	50	195
(23/08/2010) Ribeirão Pinhal	Água Tratada	0	7,62	0,61	9			
(01/09/2010) Ribeirão Pinhal	Água Bruta	63	6,94	9,03	7,95	330	75	255
(01/09/2010) Ribeirão Pinhal	Água Tratada	0	7,46	0,74	9,2			
(12/11/2010) Ribeirão Pinhal	Água Bruta	12	6,76	83	102,4	947	295	652
(12/11/2010) Rio Jaguari	Água Bruta	9,38	7,38	55	116,1			
(10/12/2010) Rio Jaguari	Água Bruta	550	6,29	61,4	82,5	947	295	652
(10/12/2010) Rio Jaguari	Água Tratada	0	6,78	0,27	115,5			

As curvas de calibrações para ambos herbicidas atrazina e atrazina foram obtidas injetando-se seis concentrações de uma solução contendo os dois padrões dos herbicidas estudados, resultando em coeficientes de correlação que fazem parte da validação do método de análise [5].

Na Figura 1 são apresentadas as curvas de calibração dos herbicidas simazina e atrazina, com coeficientes de correlação linear R^2 .

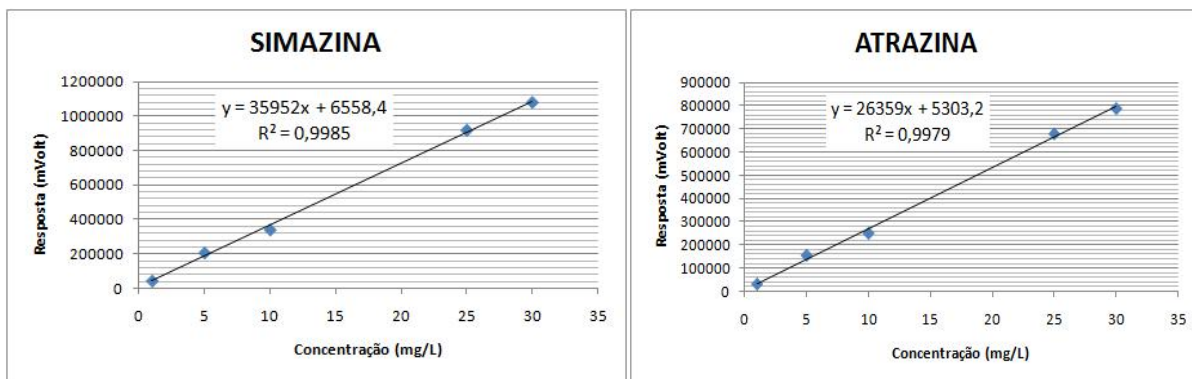


Figura 1: Curva de calibração dos herbicidas atrazina e simazina.

As curvas de calibração obtidas para os herbicidas triazínicos para o detector ECD com simazina ($R^2 = 0,9985$), e com atrazina ($R^2 = 0,9979$), nas condições de corrida cromatográfica da Tabela 2.

Tabela 2 - Programação de temperatura utilizada nas corridas cromatográficas para a separação e análise cromatográfica dos herbicidas simazina e atrazina.

Rampa	Taxa (°C/min)	Temperatura (°C)	Tempo de espera-hold(min)
Inicial		90	0,5
Rampa 1	25	160	0,5
Rampa 2	3	180	0,5
Rampa 3	5	200	1,0

Nota-se que no cromatograma sem fortificação da água ultrapura, não foram detectados os analitos, porém, com fortificação, foram detectados os herbicidas triazínicos.

A Figura 2 mostra o cromatograma contendo os picos dos analitos, nos tempos de retenção correspondentes a simazina ($t_r = 12,941$ min) e a atrazina ($t_r = 13,244$ min), utilizando o detector ECD.

Os resultados da taxa de recuperação para SPE são apresentados na Tabela 3.

Tabela 3 - Taxa de Recuperação SPE (R%) para amostras de água bruta e tratada com fortificação de atrazina e simazina.

Analito	Concentração adicionada(µg/L)	Concentração obtida(µg/L)	Taxa de recuperação(%)
Simazina	20	20,9	100,45
Atrazina	20	16,0	80,00

Cabe ressaltar que os valores de recuperações obtidos com SPE foram melhores do que com LLE, que ficaram para ambos simazina e atrazina dentro limites de validação de métodos cromatográficos [5] (aproximadamente 80 % para a atrazina e 100% para a simazina).

CONCLUSÕES/RECOMENDAÇÕES

Dos resultados obtidos para as análises físico-químicas de amostras de águas brutas e tratadas das ETAs A e B, pode-se quantificar as concentrações de herbicidas atrazina e simazina dentro dos limites estabelecidos pela

Portaria 518(2004) até o presente momento, porém, o presente estudo visa estabelecer o monitoramento para obter o comportamento sazonal das concentrações destes herbicidas triazínicos.

As curvas de calibração obtidas para os herbicidas triazínicos, através das injeções das soluções dos padrões no cromatógrafo a gás, apresentaram os valores dos ajustes de regressão linear $r \geq 0,99$ para a extração SPE, evidenciando um ajuste linear de acordo com os critérios de validação de métodos cromatográficos.

Os estudos de fortificação e recuperação das amostras apresentaram melhores resultados para a extração SPE, com recuperações dentro dos critérios aceitos para a validação de métodos cromatográficos ($70 \leq R\% \leq 120$). As análises de eficiências de remoção de herbicidas atrazina e simazina também estão sendo realizadas nas ETAs estudadas, que possuem processos de tratamentos convencionais (Ciclo Completo), atendendo até o presente momento os valores máximo permitidos para os herbicidas atrazina e simazina de 2 µg/L.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ANVISA, <http://portal.anvisa.gov.br/wps/wcm/connect/b5b33800405882b5ae6dff330f10004b/a14.pdf?MOD=AJPERES>. Acesso em 28/03/2010.
2. COLLINS, C. H.; BRAGA, G. L.; BONATO, P. S.; Fundamentos de cromatografia. Editora da UNICAMP. Campinas, SP. 2006.
3. APHA, AWW, WEF. Standard methods for the examination of water and wastewater. 19th. Edition. USA, Washington: APHA, 1998.
4. RUBIO, M. G., MEDINA, A. R., REGUERA, M.I. P., CÓRDOVA, M.L. F. Multiresidue analysis of three groups of pesticides in washing waters from olive processing by solid-phase extraction-gas chromatography with electron capture and thermionic specific detection. Microchemical Journal, v. 85, 257–264, 2007.
5. RIBANI, M., BOTTOLI, C. B. G., COLLINS, C. H.; JARDIM, I. C. S. F.; MELO, COSTA, L. F. Validação em Métodos Cromatográficos e Eletroforéticos. Química Nova, v. 27, 771-780, 2004.