

Microextração Líquido-Líquido Assistida por Vórtex na Determinação de Pesticida em Amostras de Água

Vortex Assisted Liquid-Liquid Microextraction for Determination of Pesticide in Water Samples

Lucas Bezerra Fernandes¹; Thaís Mariana Yamada Ferraz²; Layanny Samara da Silva Souza³; Leonardo Souza Cavalcant⁴; Paula Tereza de Souza e Silva⁵

Resumo

Este trabalho teve como objetivo avaliar a viabilidade da técnica de microextração líquido-líquido assistida por vórtex na determinação do pesticida neonicotinoide (imidacloprido) em amostras de água do canal do Distrito de Irrigação Senador Nilo Coelho. A extração de imidacloprido foi realizada utilizando-se 10 mL de amostra, aos quais foram adicionadas 1 mL de diclorometano (DCM), seguido de agitação em vórtex, por 3 minutos. Após a extração, as amostras foram centrifugadas a 3.000 RPM por 2 minutos. O extrato retirado foi totalmente evaporado sob fluxo de N₂ e retomado em 1 mL de metanol. Os resultados dos parâmetros de controle de qualidade, bem como a aplicação em amostras reais, indicaram que tal método é bastante simples, eficiente e de fácil operação, quando comparado às técnicas clássicas tradicionalmente utilizadas.

Palavras-chave: imidacloprido, validação, HPLC.

¹Bolsista de Fixação de Técnico da Facepe pela Embrapa Semiárido, Petrolina, PE.

²Química, D.Sc. em Química Analítica, Pós doutorado na Embrapa Semiárido, Petrolina, PE.

³Bolsista FUNARBE pela Embrapa Semiárido, Petrolina, PE.

⁴Engenheiro-agrônomo, D.Sc. em Agronomia, professor da Universidade Federal do Vale do São Francisco (Univasf), Juazeiro, BA.

⁵Química, D.Sc. em Química Ambiental, pesquisadora da Embrapa Semiárido, Petrolina, PE, paula.silva@embrapa.br.

Introdução

No Vale do São Francisco, os perímetros públicos de irrigação destacam-se pela grande importância no desenvolvimento socioeconômico regional (LACERDA; LACERDA, 2004). Este polo tem na agricultura irrigada a principal atividade econômica, sendo a fruticultura a atividade de maior expressão, apresentando volumes significativos na exportação. O Distrito de Irrigação Senador Nilo Coelho (DISNC) tem grande importância na fruticultura do Submédio do São Francisco, com destaque para a produção de manga e uva, e está localizado entre as cidades de Petrolina, PE e Juazeiro, BA, região inserida no Polígono das Secas.

Por causa das características do solo e das condições climáticas local, que favorecem o aparecimento de pragas, a utilização de insumos e pesticidas é imprescindível para assegurar a produtividade da região. Segundo Kuster et al. (2009), o uso extensivo desses compostos nas plantações pode levar à ocorrência e acúmulos, de resíduos de pesticidas e seus metabólitos em compartimentos como o solo e a água.

O imidacloprido é um exemplo de pesticida bastante utilizado no País. Pertencente à classe dos inseticidas, é um neonicotinoide largamente utilizado no controle de pragas, sendo registrado no Brasil para grande número de culturas, incluindo a cultura da uva. A baixa adsorção em matéria orgânica do solo e a elevada solubilidade em água revelam uma alta tendência de ser lixiviado e, conseqüentemente, dissipação no ambiente (FOSSSEN, 2006).

Muitos métodos analíticos têm sido utilizados na determinação de pesticidas em amostras de água. Técnicas tradicionais como a extração líquido-líquido (LLE) e extração em fase sólida (SPE) são adotadas com frequência para extrair e pré-concentrar os pesticidas. Entretanto, apesar da grande eficiência, essas técnicas são bastante laboriosas, demoradas e utilizam grandes quantidades de solventes orgânicos, os quais podem ser tóxicos para o operador e para meio ambiente (NAGARAJU; HUANG, 2007). Por este motivo, o uso de técnicas inovadoras como microextração líquido-líquido assistida por vórtex tem atraído a atenção dos pesquisadores, uma vez que apresenta baixo custo, fácil operação e rapidez na extração.

O objetivo deste trabalho foi avaliar a técnica de microextração líquido-líquido assistida por vórtex na determinação de imidacloprido em amostras de águas do Canal de Irrigação Senador Nilo Coelho em Petrolina, PE.

Material e Métodos

Todos os reagentes utilizados foram de grau analítico, com pureza superior a 99%. Os solventes utilizados foram: diclorometano (DCM) e metanol grau HPLC. A água utilizada foi purificada utilizando-se um sistema Milli-Q. A solução estoque (2.000 mg L^{-1}) de imidacloprido foi preparada a partir de um padrão certificado (pureza > 98%), com a dissolução da quantidade exata do princípio ativo em metanol. Esta solução foi armazenada em freezer a temperatura de aproximadamente $-20 \text{ }^{\circ}\text{C}$. Foi empregado o padrão de imidacloprido.

A extração de imidacloprido foi realizada utilizando-se 10 mL de amostra, aos quais foram adicionados 1 mL de DCM, seguido de agitação em vórtex por 3 minutos. Após a extração, as amostras foram centrifugadas a 3.000 RPM por 2 minutos. Uma alíquota de $700 \mu\text{L}$ do extrato sobrenadante foi retirada e transferida para um vial de 2 mL. O extrato foi totalmente evaporado sob fluxo de N_2 e, posteriormente, retomado em 1 mL de metanol.

A identificação e quantificação do imidacloprido nos extratos foi realizada por meio da injeção de $10 \mu\text{L}$ em um cromatógrafo líquido de alta eficiência, utilizando-se detector UV/Vis. Na Tabela 1, estão apresentadas as condições analíticas de operação do HPLC/UV-Vis. A concentração de imidacloprido nas amostras analisadas foi expressa mg L^{-1} de água.

Tabela 1. Parâmetros cromatográficos utilizados na determinação do imidacloprido.

Parâmetros cromatográficos	
Coluna	Waters Sunfire™ C18 $5 \mu\text{m}$ - $4,6 \times 150 \text{ mm}$
Volume de injeção	$10 \mu\text{L}$
Temperatura do forno	$30 \text{ }^{\circ}\text{C}$
Fase móvel	Isocrático - 50% Água e 50% metanol
Fluxo	$0,6 \text{ mL min}^{-1}$
Detector	UV
Comprimento de onda	270 nm

Para assegurar a confiabilidade do método proposto alguns parâmetros de desempenho analítico como linearidade, precisão, exatidão, limite de detecção e quantificação foram avaliados. Tais ensaios foram embasados nos critérios de validação estabelecidos pela agência Nacional de Vigilância Sanitária (BRASIL, 2003) e pela literatura (RIBANI et al., 2004).

Resultados e Discussão

Considerando-se a importância de se utilizar métodos confiáveis e adequados para a análise de resíduos de pesticidas, inicialmente foi apresentado o resultado da validação do método de análise, sendo, em seguida, apresentados e discutidos os resultados da análise de resíduos de pesticidas em amostras de água. Foi obtida relação linear satisfatória para a curva analítica imidacloprido (2 mg L⁻¹ a 100 mg L⁻¹), com valor de coeficiente de determinação próximo a 1 ($R^2 \geq 0,998$). Na Tabela 1, são apresentados os valores das concentrações e áreas. A Figura 1a apresenta a curva analítica de calibração obtida neste estudo e a Figura 1b apresenta o padrão do imidacloprido de 20 ppm processada e analisada durante o trabalho.

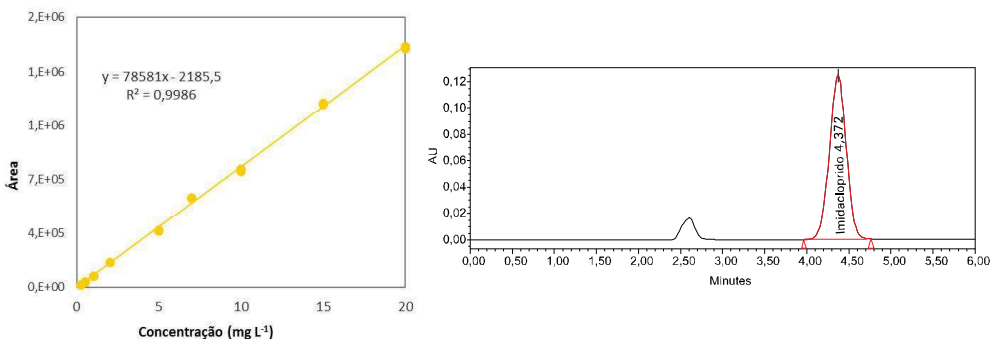


Figura 1. a) Curva de calibração do imidacloprido, b) padrão do imidacloprido de 20 ppm.

O método proposto foi considerado eficiente para análise de imidacloprido, uma vez que a exatidão e a precisão intermediária do método apresentaram valores satisfatórios. A exatidão, determinada por meio dos valores de recuperação de três concentrações diferentes, no intervalo linear, apresentou valores entre 85% e 100%. A precisão intermediária foi determinada pelo coeficiente de variação de três concentrações, em dias diferentes, variando, sempre que possível, os operadores e os equipamentos. Os resultados obtidos indicaram $CV \leq 15\%$.

O limite de detecção (LD) do método foi calculado com base nos parâmetros da curva analítica de calibração e o limite de quantificação (LQ) foi considerado como sendo três vezes o valor do LD. Os resultados obtidos foram de 11 $\mu\text{g L}^{-1}$ e 34 $\mu\text{g L}^{-1}$ para LD e LQ, respectivamente.

Para avaliar a aplicabilidade do método em amostras reais, foram coletadas, em um dos canais de irrigação do DISNC, amostras de água, as quais foram utilizadas para determinar a concentração do imidacloprido. Parte das amostras coletadas foram adicionadas com imidacloprido nas concentrações de 20 mg L⁻¹ e 1 mg L⁻¹. Tais amostras foram chamadas de efluentes enriquecidos EF1 e EF2, respectivamente. Para cada concentração, foram realizados ensaios em triplicata. Os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 2 e mostraram que as recuperações obtidas foram de 104% e 106%. Tais dados indicaram que o método proposto de extração de imidacloprido em amostras aquosas é bastante eficiente e confiável.

Tabela 2. Recuperação e desvio padrão de imidacloprido em amostras reais de água.

Amostra	Real (mg L ⁻¹)	Fortificação (mg L ⁻¹)	Recuperação (%)	DPR (%)
EF1	20,3	20	106	5,2
EF2	1,04	1,0	104	6,6
Água do Canal	< LD	-	-	-

Conclusão

Neste trabalho, um método rápido e simples de extração utilizando vórtex foi desenvolvido e validado. Os parâmetros de controle de qualidade avaliados apresentaram valores aceitáveis de repetibilidade e LD e LQ, além de altas recuperações. Este estudo comprovou que a técnica proposta para a determinação do imidacloprido em amostras aquosas, é bastante simples, eficiente e de fácil operação.

Agradecimentos

À Fapepe, pela Bolsa de Fixação de Técnico de Apoio à Pesquisa (BFT), concedida ao primeiro autor, e à Embrapa Semiárido, pela oportunidade de realizar este trabalho.

Referências

BRASIL. Resolução nº 899, de 29 de maio de 2003. Determina a publicação do Guia para validação de métodos analíticos e bioanalíticos. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**, Poder Executivo, Brasília, DF, 2 jun. 2003

FOSSSEN, M. **Environmental fate of imidacloprí**. Sacramento: California Department of Pesticide Regulation, Environmental Monitoring Department, 2006. 16 p. il.

KUSTER, M.; ALDA, M. L.; BARCELÓ, D. Liquid chromatography-tandem mass spectrometric analysis and regulatory issues of polar pesticides in natural and treated waters. **Journal of Chromatography A**, Amsterdam, v. 1216, n. 3, p. 520–529, 2009.

LACERDA, M. A. D. de, LACERDA, R. D. de. O Cluster da fruticultura no Pólo Petrolina/Juazeiro. **Revista de Biologia e Ciências da Terra**, Campina Grande, v. 4, n. 1, 2004.

NAGARAJU, D.; HUANG S. D. Determination of triazine herbicides in aqueous samples by dispersive liquid-liquid microextraction with gas chromatography-ion trap mass spectrometry. **Journal of Chromatography A**, Amsterdam, v. 1161, n. 1-2, p. 89-97, 2007.

RIBANI, M.; BOTTOLI, C. B. G.; COLLINS, C. H.; JARDIM, I. C. S. F.; MELO, L. F. C. Validação em métodos cromatográficos e eletroforéticos. **Química Nova**, São Paulo, v. 27, n. 5, p. 771-780, 2004.