

OTIMIZAÇÃO E VALIDAÇÃO DE METODOLOGIA PARA DETECÇÃO DE METABÓLITOS DE AGROTÓXICOS EM LODO DE ESTAÇÃO DE TRATAMENTO DE ÁGUA UTILIZANDO LC-MS

LAILA SUE CARDOSO BARCELOS^{1,2*}, ENDI ADRIANO FURES³, MIQUEIAS DE CASTRO DA SILVA⁴, LIZIARA DA COSTA CABRERA⁵

1 Introdução

A atrazina (ATR) é o segundo agrotóxico mais utilizado no Brasil (Ibama, 2025), sendo amplamente aplicada em culturas como milho e cana-de-açúcar. Esse herbicida apresenta elevada persistência ambiental e potencial toxicidade, além de gerar produtos de transformação (TPs) como a desetilatraxina (DEA), a deisopropilatraxina (DIA) e desetildesisopropilatraxina (DEDIA), que também representam riscos à saúde e ao ambiente (Gajendra et al., 2024). A depender da maneira de aplicação dos agrotóxicos e condições climáticas, pode ocorrer o chamado efeito deriva, que consiste na perda de produto para o ambiente, em excesso contamina matrizes ambientais como solo e água, podendo ser identificado por técnicas da química analítica (Acosta-Dacal, 2021).

Paralelamente, o lodo proveniente de estações de tratamento de água (ETA) e de esgoto tem sido cada vez mais empregado em diferentes aplicações, como na agricultura (Gherghel et al., 2019). Contudo, a presença de contaminantes como ATR e seus TPs nesse material pode comprometer sua utilização, gerando impactos ambientais.

Nesse contexto, torna-se essencial determinar a ocorrência desses compostos no lodo, de modo a garantir o uso seguro desse recurso. Assim, o objetivo deste trabalho foi propor uma metodologia analítica para a detecção de ATR e de alguns de seus principais metabólitos ou TPs em amostras de lodo.

2 Objetivos

Apresentar uma metodologia analítica capaz de determinar ATR, DEA, DIA e DEDIA,

¹Bacharel em Engenharia Ambiental e Sanitária, Universidade Federal da Fronteira Sul, *campus Cerro Largo*, laila.barcelos@uffrs.edu.br.

²Grupo de Pesquisa: Núcleo de Síntese, Análise e Aplicação de Compostos Orgânicos- NUSAACOI

³Mestrando em Ambiente e Tecnologias Sustentáveis, Universidade Federal da Fronteira Sul, *campus Cerro Largo*.

⁴Graduando em Engenharia Ambiental e Sanitária, Universidade Federal da Fronteira Sul, *campus Cerro Largo*.

⁵Doutora em Química Analítica, Universidade Federal da Fronteira Sul, **Orientadora**.

em lodo de ETA.

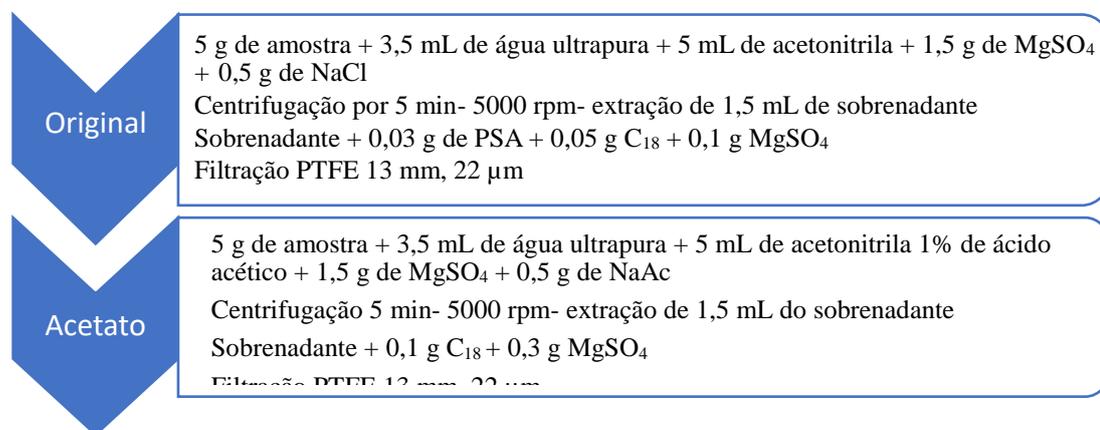
3 Metodologia

Essa pesquisa foi conduzida na Central Analítica do *Campus* Cerro Largo da Universidade Federal da Fronteira Sul (UFFS). Primeiramente foram estabelecidas condições instrumentais já conhecidas e utilizadas para análise de outros agrotóxicos, a fim de detectar o ingrediente ativo ATR e três de seus produtos de transformação, DEA, DIA e DEDIA. As condições foram as seguintes: utilizou-se o Cromatógrafo Líquido Shimadzu LC-MS 2020, que possui uma fonte de Ionização por Electrosprav (ESI), um analisador de massa do tipo simples quadrupolo e um sistema de aquisição de dados LabSolutions®. A separação cromatográfica foi testada em duas colunas, uma Infinity Lab Poroshell 120 EC-C₁₈ 3 mm x 50 mm, 2.7 µm (Agilent ®) e a outra, NST 18 100 A 2 mm x 100 mm, 3 µm. A fase móvel utilizada foi em A, água ultrapura e B, metanol, ambas com adição de formiato de amônio 5 mM e ácido fórmico 0,1%.

Foram feitas injeções de padrões em diferentes concentrações a fim de verificar o sinal (pico cromatográfico) e o tempo de retenção dos analitos. Com a parte instrumental definida pode-se testar metodologias de preparo de amostras de lodo de ETA e água para determinar ATR, DIA, DEA e DEDIA.

Utilizou-se como “matriz branco” lodo de ETA seco em estufa à 60 °C durante 24 horas. Com base no trabalho de Gabardo et al. (2021), que propôs para água, testou-se as seguintes configurações de preparo baseadas em QuEChERS:

Figura 1 – Métodos de preparo



Fonte: Elaborado pelos autores (2025).

Testou-se também uma configuração de QuEChERS original utilizando acetonitrila à 0 °C, a fim de reduzir o aumento de temperatura que ocorre durante a partição e evitar ou diminuir a possível degradação de analitos. Posteriormente, testou-se uma metodologia já

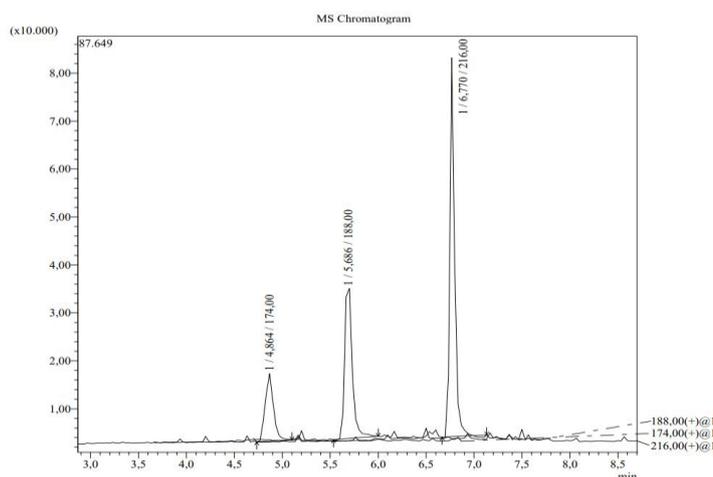
utilizada no laboratório baseada em extração em fase sólida para determinação de agrotóxicos em água, agora para ATR e seus TPs.

A metodologia para determinar os compostos em lodo de ETA foi validada de acordo com as diretrizes dispostas no DOQ-CGCRE-008 (INMETRO, 2020). Definiu-se os limites de detecção e quantificação, bem como linearidade, efeito matriz. A metodologia para água não foi validada, dado a dificuldade de obtenção de uma água de rio com garantia de isenção de agrotóxicos.

4 Resultados e Discussão

Primeiramente, foram realizadas injeções de padrões em diferentes concentrações para avaliar o sinal e o tempo de retenção. O analito DEDIA não apresentou sinal (possivelmente devido à polaridade), enquanto DEA e DIA foram detectados. Foram comparadas duas colunas C₁₈ (5 cm e 10 cm); a de 10 cm apresentou picos mais bem definidos e com menor arraste, sendo escolhida para continuidade dos testes. A **Figura 1** abaixo apresenta um cromatograma de um padrão analítico contendo os analitos de interesse, onde pode ser visto cada pico cromatográfico da esquerda para direita, DIA, DEA e ATR.

Figura 2 - Cromatograma de padrão na concentração de 0,05 ppm apresentando os picos de DEA, DIA e ATR, respectivamente.



Fonte: Elaborado pelos autores (2025).

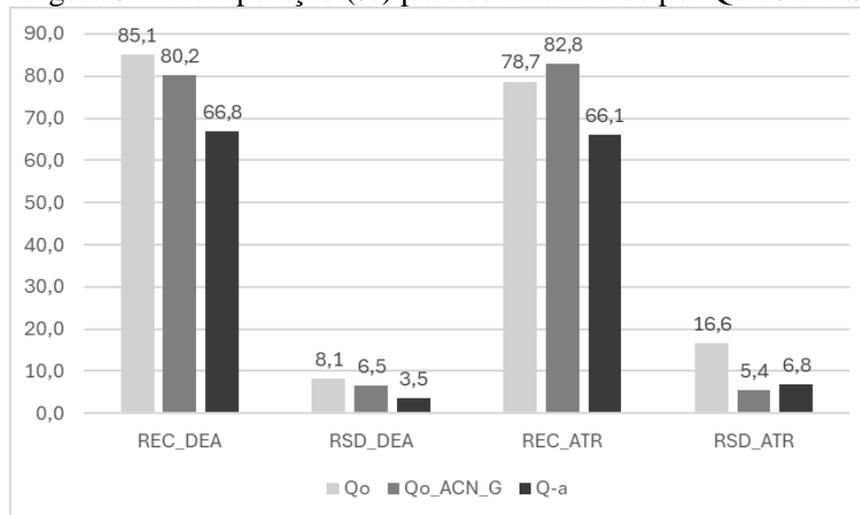
Os resultados dos tratamentos com diferentes condições de QuEChERS são apresentados na **Figura 3**.

O analito DIA, não pode ser avaliado, pois, verificou-se a presença de um interferente eluindo muito juntamente a ele e perturbando seu sinal.

Os resultados mostraram que o método QuEChERS original(Qo) apresentou recuperações adequadas tanto para DEA (85,1%) quanto ATR (78,7%), ainda que com RSD de

16,6% para atrazina. O método com acetonitrila gelada apresentou bom desempenho, porém não o suficiente para considerar a adição de um passo a metodologia, já o método tamponado apresentou recuperações menores para ambos os analitos. Assim, optou-se pelo método original por garantir recuperações mais consistentes e adequadas para os dois analitos e fazer a validação.

Figura 3. – Recuperação (%) para os tratamentos por QuEChERS



Fonte: Elaborado pelos autores (2025).

Tabela 1 – Resultados da validação para o método proposto

Fonte: Elaborado pelos autores (2025).

Os resultados apresentados na **Tabela 1** demonstram que os parâmetros de validação foram satisfatórios para ambos os compostos avaliados, atendendo aos critérios de recuperação e precisão recomendados. O alto efeito matriz em DEA requer uma curva feita em extrato da matriz para a quantificação. Dessa forma, a metodologia proposta mostrou-se adequada e pode ser aplicada para a determinação simultânea de DEA e ATR em amostras de lodo de ETA. Comparando com a metodologia proposta por Gabardo et al., (2021), ainda é necessário desenvolver o método para outros TPs, porém ressalta-se a grande influência da matriz que requer um método mais sofisticado em termos de extração e limpeza.

5 Conclusão

A metodologia desenvolvida apresentou desempenho satisfatório para a determinação de atrazina e de seu TP, o DEA, atendendo aos parâmetros de validação estabelecidos. Os resultados confirmam a aplicabilidade do método QuEChERS original aliado à análise cromatográfica. Maior investigação deve ser dada aos outros dois TPs que não apresentaram resultados satisfatórios e requerem técnicas mais elaboradas para sua determinação, devido as

suas características próprias e as da matriz estudada.

Referências Bibliográficas

ACOSTA-DACAL, Andrea; RIAL-BERRIEL, Cristian; DÍAZ-DÍAZ, Ricardo; BERNAL-SUÁREZ, María del Mar; LUZARDO, Octavio P. Optimization and validation of a QuEChERS-based method for the simultaneous environmental monitoring of 218 pesticide residues in clay loam soil. **Science Of The Total Environment**, [S.L.], v. 753, p. 142015, jan. 2021. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.142015>.

Gabardo, R. P., Toyama, N. P., do Amaral, B., Boroski, M., Toci, A. T., Benassi, S. F., ... & de Liz, M. V. (2021). Determination of atrazine and main metabolites in natural waters based on a simple method of QuEChERS and liquid chromatography coupled to a diode-array detector. *Microchemical Journal*, 168, 106392.

Gajendra, G., Pulimi, M., Natarajan, C., & Mukherjee, A. (2024). Occurrence, toxicodynamics, and mechanistic insights for atrazine degradation in the environment. *Water, Air, & Soil Pollution*, 235(10), 649.

Gherghel, A., Teodosiu, C., & De Gisi, S. (2019). A review on wastewater sludge valorisation and its challenges in the context of circular economy. *Journal of cleaner production*, 228, 244-263.

IBAMA – Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis. Relatórios de comercialização de agrotóxicos: boletins anuais de produção, importação, exportação e vendas de agrotóxicos no Brasil. Disponível em: gov.br/ibama/pt-br/assuntos/quimicos-e-biologicos/agrotoxicos/relatorios-de-comercializacao-de-agrotoxicos#boletinsanuais. Acesso em: 15 ago. 2025.

INMETRO – Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia. DOQ-CGCRE-008: Orientação sobre validação de métodos analíticos. Revisão 09. Rio de Janeiro: Inmetro, 2020.

Palavras-chave: Agrotóxicos; Produtos de transformação; LC-MS.

Nº de Registro no sistema Prisma: PES-2024-0376

Financiamento

