



## DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE DIURON EM ÁGUA SUPERFICIAL, NA REGIÃO PORTUÁRIA DE SÃO LUÍS, MARANHÃO, UTILIZANDO CROMATOGRAFIA LÍQUIDA DE ALTA EFICIÊNCIA

Allan Sampaio GODINHO<sup>1</sup>, Paulo Afonso Freitas DINIZ<sup>2</sup>, Naldirene do Nascimento FONSECA<sup>3</sup>, Jeiza Freitas PINHEIRO<sup>4</sup>, Lanna Karinny SILVA<sup>5</sup>, Virgínia Janeísa Castro Mendes de ALMEIDA<sup>6</sup>, Tereza Cristina Rodrigues dos Santos FRANCO<sup>7</sup>, Kiany Sirley Brandão CAVALCANTE<sup>8</sup>

1. Instituto Federal do Maranhão - Campus Monte Castelo, São Luís, allan.sampaio@acad.ifma.edu.br
2. Instituto Federal do Maranhão - Campus Monte Castelo, São Luís, afonso.freitas@acad.ifma.edu.br
3. Instituto Federal do Maranhão - Campus Monte Castelo, São Luís, naldirene.fonseca@acad.ifma.edu.br
4. Instituto Federal do Maranhão - Campus Monte Castelo, São Luís, freitasjeiza@acad.ifma.edu.br
5. Instituto Federal do Maranhão - Campus Monte Castelo, São Luís, lanna@ifma.edu.br
6. Universidade Federal do Maranhão - Campus Bacanga, São Luís, vivi\_janeisa@hotmail.com
7. Universidade Federal do Maranhão - Campus Bacanga, São Luís, tereza.cristina@ufma.br
8. Instituto Federal do Maranhão - Campus Monte Castelo, São Luís, kiany@ifma.edu.br

### RESUMO

O presente trabalho teve por objetivo determinar as concentrações do biocida Diuron na água superficial da região portuária de São Luís, Maranhão. A ilha de São Luís apresenta um grande tráfego de embarcações que trazem em suas estruturas tintas contendo biocidas anti-incrustantes, dentre eles o Diuron, que dada a sua toxicidade atua como potencial contaminante dos diferentes nichos naturais, principalmente da biota marinha. As coletas foram realizadas em quatro pontos compreendendo áreas costeiras de São Luís no período de estiagem que foram respectivamente: Cais da Praia Grande - P1 (2°31'48.8"S / 44°18'28.1"W), Porto da Vovó - P2 (2°32'52.6"S / 44°18'21.8"W), Estaleiro-Escola - P3 (2°32'26.7"S / 44°18'42.4"W) ambos no estuário do rio Bacanga e Ponta da Espera - P4 (2°32'07.9"S / 44°21'20.3"W) na Baía de São Marcos. As amostras foram preparadas pela técnica de SPE - *Solid Phase Extraction* para separação e pré-concentração do analito de interesse. A determinação da concentração foi obtida através de cromatografia líquida de alta eficiência com detecção UV. Os resultados identificaram Diuron em três dos quatro pontos amostrais, com concentrações médias de 0,38, 0,30 e 0,28 µg.L<sup>-1</sup>. Esses níveis de Diuron afetam a qualidade da água e representam grande risco a biota marinha, de acordo com testes ecotoxicológicos presentes na literatura.

**Palavras-Chave:** Diuron; Biocida anti-incrustante; SPE; HPLC-UV; Qualidade da Água.

### 1. INTRODUÇÃO

As tintas anti-incrustantes são aplicadas como sistemas de proteção, com a finalidade de combater a bioincrustação sobre superfícies expostas à água. No entanto, trazem em sua formulação diversos compostos orgânicos de elevada toxicidade que impactam significativamente no meio ambiente (Castro, Westphal & Fillmann, 2011).

Dentre os compostos utilizados, está o Diuron conhecido cientificamente como (3-(3,4-diclorofenil)-1,1-dimetilureia). Um herbicida que atua como co-biocida, aumentando a eficácia de tintas anti-incrustantes à base de cobre que previnem a bioincrustação. É um dos principais herbicidas inibidores do fotossistema II em microorganismos e plantas fotossintetizantes, classificado como persistente no ambiente e estável à hidrólise e à radiação solar, e encontrado frequentemente em áreas portuárias e agrícolas (Martins & Vargas, 2013; Moon et al., 2019).

O estuário do rio Bacanga localizado na ilha de São Luís, Estado do Maranhão, possui uma área de 105,9 km<sup>2</sup> e 23,84 km de comprimento do leito principal que deságua na baía de São Marcos e sofre, periodicamente, intrusão de água salina. Sua hidrologia foi drasticamente alterada pela construção de uma barragem e pelas ações humanas negativas, como disposição de lixo, esgoto bruto e desmatamento (Silva, et al., 2015). Além disso, a

região possui intenso tráfego de embarcações, o que expõe sua biota aos efeitos deletérios dos biocidas anti-incrustantes (Diniz et al., 2014).

As baixas concentrações, contudo preocupante, deste herbicida na água do mar exigem o uso de metodologias analíticas confiáveis e de alta sensibilidade. Assim, o presente estudo objetivou analisar as concentrações de Diuron em águas superficiais na região portuária de São Luís, exposta ao mesmo, utilizando a técnica de SPE - *Solid Phase Extraction* associada a Cromatografia Líquida de Alta Eficiência com detecção UV.

## 2. ASPECTOS METODOLÓGICOS

### 2.1 Condições cromatográficas para o estudo

As condições cromatográficas utilizadas neste trabalho, para determinação de Diuron por HPLC-UV, podem ser consultadas na Tabela 1.

**Tabela 1.** Condições cromatográficas para análise de Diuron por HPLC-UV usando eluição isocrática

Coluna	Luna C18, Phenomenex® (250 x 4,6 mm, partículas de 5 µm)
Fase móvel	Água/Acetonitrila, na proporção 25/75 (v/v)
Vazão	1 mL.min <sup>-1</sup>
λ	254 nm
Tempo de retenção	4,08 minutos
Temperatura do forno	25 °C

Fonte: Próprio autor (2020)

### 2.1 Curva analítica

A curva analítica foi construída para avaliação da linearidade da faixa de trabalho escolhida (5, 10, 30, 60, 100, 300, 500, 700 e 1000 µg.L<sup>-1</sup>), onde inicialmente foi preparada a solução estoque de 100 mg.L<sup>-1</sup> do padrão. A solução de trabalho de 10 mg.L<sup>-1</sup> foi então utilizada para construção da curva analítica.

### 2.2 Coleta das amostras

As coletas foram realizadas na região portuária de São Luís em outubro de 2019, em quatro pontos: Cais da Praia Grande - P1 (2°31'48.8"S / 44°18'28.1"W), Porto da Vovó - P2 (2°32'52.6"S / 44°18'21.8"W), Estaleiro-Escola - P3 (2°32'26.7"S / 44°18'42.4"W) ambos no estuário do rio Bacanga, e Ponta da Espera - P4 (2°32'07.9"S / 44°21'20.3"W) na Baía de São Marcos. Foram coletados 1000 mL de amostra de água superficial de cada ponto, totalizando 4 pontos amostrais. As amostras foram filtradas usando o filtro de membrana nylon 0,45 µm x 47 mm (Allcrom), em seguida o pH das amostras foram regulados para 7 para posterior etapa de extração.

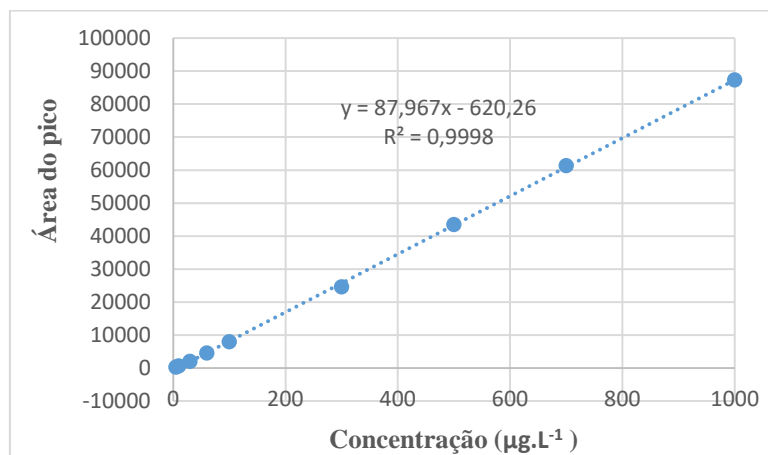
### 2.3 Extração do Diuron usando o método extração em fase sólida SPE

A extração do biocida Diuron foi realizada mediante adaptações do método proposto por Viana et al., (2019). Foram utilizados cartuchos Strata C18-E (500 mg/3 mL, 55 µm, 70 Å; Phenomenex, Torrance, CA, EUA), com octadecilsilano (C18) como fase adsorvente. Na etapa de condicionamento do cartucho, foram adicionadas duas alíquotas de 2 mL de metanol, seguido de duas alíquotas de água ultrapura com pH 7. Para etapa de percolação no cartucho, utilizou-se 250 mL de amostra previamente filtrada. Foi realizada a limpeza do cartucho, adicionando duas alíquotas de 2 mL de água ultrapura e a secagem dos mesmos feito sob vácuo por 20 min. A eluição dos cartuchos no sistema de concentração de amostras Syncore Analyst (BUCHI) foi efetuada usando duas alíquotas de 2 mL de metanol. Para secagem das amostras utilizou-se Nitrogênio. Finalmente, na etapa de reconstituição utilizou-se 1 mL de uma mistura 90:10 v/v de água ultrapura acidificada (0,1% ácido acético) e acetronitrila. Após as etapas de extração, as amostras foram filtradas usando filtros de seringa de Nylon 0,22 µm (Analítica). O volume de cada injeção no sistema cromatográfico foi de 20 µL de amostra.

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 3.1 Linearidade

A linearidade do método avaliada através do coeficiente de determinação ( $R^2$ ) da curva analítica foi de 0,9998. Considerado ótimo segundo a ANVISA, que recomenda o coeficiente de determinação ( $R^2$ ) mínimo igual ou superior a 0,990.



**Figura 1.** Curva analítica para o Diuron.

Fonte: Próprio autor (2020)

#### 3.2 Avaliação da presença de Diuron na água da região portuária de São Luís, Maranhão, Brasil

Dos pontos analisados, P1, P2 e P3 apresentaram concentrações expressivas de Diuron (Tabela 2).

**Tabela 2.** Concentração média de Diuron nos pontos amostrais da região portuária de São Luís, MA-BR

Região portuária de São Luís	Ponto Amostral	Concentração média ± desvio padrão*
Rio Bacanga	Cais da Praia Grande P1	0,38 µg.L <sup>-1</sup> ± 3,37
	Porto da Vovó P2	0,30 µg.L <sup>-1</sup> ± 6,88
	Estaleiro-Escola P3	0,28 µg.L <sup>-1</sup> ± 5,06
Baía de São Marcos	Ponta da Espera P4	N.D.

N.D. = Não detectado. \*N=4. Fonte: Próprio autor (2020).

Silva et al. (2015) identificaram que o rio Bacanga possui um tráfego intenso de embarcações nessa região, que contribui para a disponibilidade desse poluente na coluna d'água, como evidenciado no primeiro ponto (0,38 µg.L<sup>-1</sup>) por se tratar de um cais. No ponto P4 situado na Baía de São Marcos não foram detectados níveis de concentrações do biocida.

Segundo Mansano et al. (2016), concentrações de 0,0646 µg.L<sup>-1</sup> do Diuron puro e 0,0624 µg.L<sup>-1</sup> do Diuron comercial já podem matar metade da população do protozoário unicelular *Paramecium caudatum*. Estudos também comprovam que concentrações a partir de 0,7 µg.L<sup>-1</sup> podem causar efeitos nocivos em crustáceos (DINIZ, 2017).

Soares, Cutrim & da Silveira (2014) ressaltaram que a despeito da alta poluição do rio, há abundância de ovos e larvas de peixes no estuário. Em estudo recente, Moon et al. (2019) investigaram os efeitos tóxicos em embriões de peixes, onde o biocida Diuron produziu um conjunto amplamente sobreposto de malformações do desenvolvimento, incluindo defeitos nas dobras da cauda e curvatura do eixo do corpo dorsal e alterações relacionadas à localização das proteínas celulares.



Kroon et al. (2019) destacaram que dadas as quantidades substanciais de componentes antiincrustantes que são lixiviados continuamente pelos navios graneleiros ao longo das rotas de navegação, ancorados e atracados nos portos, é provável que ocorra a exposição crônica continuamente ao longo do ano nessas regiões. Desta forma, as concentrações determinadas no presente estudo têm relevância ambiental e contribui para motivar medidas mitigadoras por parte dos atores ambientais competentes.

#### 4. CONCLUSÕES

A partir da técnica utilizada foi possível determinar as concentrações de Diuron nos pontos amostrais do Rio Bacanga e Baía de São Marcos, da região portuária de São Luís-MA-Brasil. Os níveis apresentados são preocupantes em face da abundância e diversidade da biota local exposta aos efeitos deletérios do biocida. O estudo contribui para motivar medidas mitigadoras dos riscos relacionados à presença de Diuron na água superficial, bem como tornar-se mais um registro para ratificar a necessidade de monitoramento desse poluente que afeta a qualidade das águas costeiras no Brasil.

#### AGRADECIMENTOS

Ao Departamento Acadêmico de Química do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Maranhão – IFMA, campus Monte Castelo; Ao Laboratório de Química Analítica e Ecotoxicologia – LAEC da Universidade Federal do Maranhão – UFMA, e à Fundação de Amparo à Pesquisa e ao Desenvolvimento Científico e Tecnológico do Maranhão – FAPEMA pelo apoio financeiro.

#### REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Castro, Í. B. D., Westphal, E., & Fillmann, G. (2011). Tintas anti-incrustantes de terceira geração: novos biocidas no ambiente aquático.
- Diniz, L. G. R., Jesus, M. S., Dominguez, L. A. E., Fillmann, G., Vieira, E. M., & Franco, T. C. R. (2014). First appraisal of water contamination by antifouling booster biocide of 3rd generation at Itaqui Harbor (São Luiz-Maranhão-Brazil). *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 25(2), 380-388.
- Diniz, M. D. S. (2017). Determinação dos biocidas anti-incrustantes Irgarol e Diuron em áreas portuárias da ilha de São Luís, Maranhão.
- Kroon, F. J., Berry, K. L., Brinkman, D. L., Kookana, R., Leusch, F. D., Melvin, S. D., ... & van de Merwe, J. P. (2019). Sources, presence and potential effects of contaminants of emerging concern in the marine environments of the Great Barrier Reef and Torres Strait, Australia. *Science of The Total Environment*, 135140.
- Mansano, A. S., Moreira, R. A., Pierozzi, M., Oliveira, T. M., Vieira, E. M., Rocha, O., & Regali-Selegim, M. H. (2016). Effects of diuron and carbofuran pesticides in their pure and commercial forms on *Paramecium caudatum*: The use of protozoan in ecotoxicology. *Environmental pollution*, 213, 160-172.
- Martins, T. L., & Vargas, V. M. (2013). Riscos à biota aquática pelo uso de tintas anti-incrustantes nos cascos de embarcações. *Ecotoxicology and Environmental Contamination*, 8(1), 1-11.
- Moon, Y. S., Kim, M., Hong, C. P., Kang, J. H., & Jung, J. H. (2019). Overlapping and unique toxic effects of three alternative antifouling biocides (Diuron, Irgarol 1051®, Sea-Nine 211®) on non-target marine fish. *Ecotoxicology and environmental safety*, 180, 23-32.
- da Silva, G. S., Correa, L. B., Marques, A. L., Marques, E. P., Nunes, M. D. L., de Sousa, E. R., & da Silva, G. S. (2015). The role of metals and their fractions in the Bacanga River estuary: An example of the anthropogenic interference in a tropical ecosystem. *Revista Virtual de Química*, 7(4), 1130-1144.
- Soares, R. D. B., Cutrim, M. V. J., & da Silveira, P. C. A. (2014). Comunidade ictioplânctônica da bacia hidrográfica do rio Bacanga na cidade de São Luis, Brasil. *Revista de Ciências Ambientais*, 8(1), 37-48.
- Viana, J. L. M; Santos, S. R. V; Franco, T. C. R. S; Almeida, M. A. P (2019). Occurrence and partitioning of third-generation antifouling biocides in sediments and porewaters from Brazilian northeast. *Environmental Pollution*, p. 112988.