



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO E DO DESPORTO
UNIVERSIDADE FEDERAL DE MATO GROSSO DO SUL
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**DESENVOLVIMENTO DE UM MÉTODO HS-MEFS-CG-EM/EM
PARA DETERMINAÇÃO DE PESTICIDAS ORGANOCLORADOS
EM ÁGUA**

CRISLAINE BATISTA PRATES

CAMPO GRANDE - MS

2009

CRISLAINE BATISTA PRATES

**DESENVOLVIMENTO DE UM MÉTODO HS-MEFS-CG-EM/EM
PARA DETERMINAÇÃO DE PESTICIDAS ORGANOCLORADOS
EM ÁGUA**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Química – Curso de Mestrado em Química da Universidade Federal do Mato Grosso do Sul como parte dos requisitos para obtenção do Título de Mestre em Química, área de concentração: Físico-Química.

Orientadora: Prof^ª. Dr^ª. Nilva Ré Poppi

**CAMPO GRANDE - MS
MARÇO/2009**

DEDICATÓRIA

Aos meus pais, ***Gentil*** e ***Luzia***, que simplesmente são e serão eternamente a razão da minha existência.

AGRADECIMENTOS

Ao criador do mundo **DEUS** e aos seus **Santos**.

Ao meu namorado **Fábio** por seu amor, carinho e atenção que tem me concedido em todos os momentos.

Aos meus irmãos **Dheimis, Cristina, Gislaine, Geisiane e Deisiane**, sempre maravilhosos, pacientes, compreensivos, encorajadores e verdadeiros amigos.

Aos meus **familiares** que sempre esteve ao meu lado me apoiando e me incentivando a nunca desistir.

À Prof^a Dr^a. **Nilva Ré Poppi** pela orientação, paciência, aprendizado e amizade que com certeza deixará muitas saudades.

Aos **professores** do Departamento de Química da UFMS.

À **Fátima, Vanessa e Baltira** por serem verdadeiras amigas.

À **Josiana**, pela amizade e grande ajuda dispensada na execução deste trabalho.

A todos os meus companheiros de laboratório, em especial a **Sâmya** pela grande amizade, convivência diária e momentos de descontração.

A todos os **colegas** do Departamento de Química.

Ao **Departamento de Química** da Universidade Federal de Mato Grosso do Sul, pelo apoio institucional.

Aos **funcionários** do Curso de Pós-Graduação e do Departamento de Química da UFMS, pela constante disposição.

AO **CNPq** e a **FUNDECT** pelo apoio financeiro.

"O homem se torna muitas vezes o que ele próprio acredita que é. Se insisto em repetir para mim mesmo que não posso fazer uma determinada coisa, é possível que acabe me tornando realmente incapaz de fazê-la. Ao contrário, se tenho a convicção de que posso fazê-la, certamente adquirirei a capacidade de realizá-la, mesmo que não a tenha no começo."

MAHATMA GANDHI

RESUMO

Nas últimas décadas, no setor agrícola tem-se feito um grande esforço para aumentar, a cada ano a produção de alimentos para o mercado interno ou externo. Porém, por falta de informação ou pelo interesse no lucro fácil e sem pensar em conseqüências para o meio ambiente, a produção agrícola contribuiu de forma efetiva para a contaminação das águas, tanto em nível superficial ou subterrânea. Este trabalho teve como objetivo o desenvolvimento de um método visando à determinação de 18 pesticidas organoclorados em amostras de água superficial e subterrânea. O método consiste no uso da Cromatografia à Gás acoplada a Espectrometria de Massas (CG-EM/EM) e de uma etapa de extração e pré-concentração dos analitos, empregando a Microextração em Fase Sólida no modo *headspace* (HS-MEFS). Parâmetros como modo de extração, recobrimento da fibra, influência de matéria orgânica, tempo e temperatura de extração, tempo de dessorção, força iônica e pH foram estudados para otimização dos parâmetros que afetam a eficiência de extração. Foram investigados os seguintes recobrimentos de fibra: PDMS 100 μm , policrilato 85 μm , PDMS/DVB 65 μm , DVB/CARB/PDMS 50:30 μm e NiTiZnO₂ 1,35 μm . A fibra DVB/CARB/PDMS 50:30 μm apresentou maior eficiência de extração dos pesticidas no modo *headpace* em banho Maria a 70 °C. O tempos de extração e dessorção para a fibra foram de 60 minutos e 120 segundos respectivamente.

A validação do método resultou em coeficientes de correlação linear com valores de $r \geq 0,9951$. Com relação às recuperações relativas, foram obtidos valores entre 87,9 – 109,7%, com precisões inferiores a 7,6 %. Valores de LQ variaram entre $1,5 \times 10^{-3}$ – 3,3 $\mu\text{g L}^{-1}$.

Nas amostras de água do sistema de abastecimento, Córrego Lagoa, água dos Lagos do Amor e Itatiaia não foram detectados os pesticidas organoclorados estudados. Em 16 das 31 amostras de água de poço do distrito de Culturama foram detectados entre 1 e 5 pesticidas por amostra.

ABSTRACT

In the last decades, the agricultural sector has been made a huge effort to increase in each year, the production of food for domestic or abroad market. However, lack of information or interest in easy profit and without thinking about consequences for the environment, agricultural production contributed effectively to the contamination of waters, both surface and underground. This work aimed at developing a method for the determination of 18 organochlorine pesticides in samples of surface water and groundwater. The method consists in the use of Gas Chromatography coupled to Mass Spectrometry (GC-MS/MS) and a step of extraction and pre-concentration of analytes, using the Solid Phase Microextraction in the headspace mode (HS-SPME). Parameters as extraction mode, the fiber coating, influence of organic matter, extraction time and temperature, desorption time, ionic strength and pH were studied for the optimization of the parameters affecting the extraction efficiency. The fibers PDMS 100 μm , poliacrilato 85 μm , PDMS/DVB 65 μm , DVB/CARB/PDMS 50:30 μm and NiTiZnO₂ 1,35 μm were evaluated. The fiber DVB/CARB/PDMS was more efficient than the other fibers in the pesticide extractions at a temperature of 70 °C in headspace mode. The extraction time was of 60 minutes and desorption of 120 seconds.

The validation of the method resulted in linear correlation coefficients with values of $r \geq 0,9951$. With regard to recoveries, values were between 87,9 - 109,7% with precision below 7,6%. LQ values ranged between $1,5 \times 10^{-3} - 3,3 \mu\text{g L}^{-1}$.

In the samples of the water supply system, pond stream, water of Lakes of Love and Itatiaia were not detected organochlorine pesticides studied. In 16 of 31 samples of well water in the district of Culturama were detected between 1 and 5 pesticides per sample.

SUMÁRIO

RESUMO	5
ABSTRACT	6
SUMÁRIO	7
ÍNDICE DE FIGURAS	10
ÍNDICE DE TABELAS	12
SIMBOLOS E ABREVIATURAS	13
1 – INTRODUÇÃO	15
1.1 – PESTICIDAS UMA VISÃO GERAL	15
1.2 – USO DOS PESTICIDAS	17
1.3 – PESTICIDAS ORGANOCLORADOS	18
1.4 – TOXICIDADE DOS ORGANOCLORADOS	20
1.5 – PADRÕES DE QUALIDADE, NORMAS E LEGISLAÇÃO AMBIENTAL	22
1.6 – PESTICIDAS ORGANOCLORADOS EM ESTUDO	26
1.7 – TÉCNICAS DE ANÁLISE DE PESTICIDAS	28
1.7.1 – CROMATOGRAFIA EM FASE GASOSA E ESPECTROMETRIA DE MASSAS	29
1.8 – MICRO EXTRAÇÃO EM FASE SÓLIDA	30
1.8.1 – MEFS: UMA TÉCNICA EM ASCENSÃO	33
2 – OBJETIVOS	35
3 – PARTE EXPERIMENTAL	36
3.1 – MATERIAL E EQUIPAMENTO	36
3.1.1 – SOLVENTES E REAGENTES UTILIZADOS	36
3.1.2 – PADRÕES UTILIZADOS	36
3.1.3 – PREPARO DAS SOLUÇÕES PESTICIDAS	36
3.1.3.1 – SOLUÇÃO PADRÃO ESTOQUE	37
3.1.3.2 – SOLUÇÃO PADRÃO INTERMEDIÁRIA	37
3.1.3.3 – SOLUÇÃO TRABALHO	37
3.1.4 – LIMPEZA DA VIDRARIA	38
3.1.5 – EQUIPAMENTOS UTILIZADOS	38
3.1.5.1 – CROMATÓGRAFO A GÁS ACOPLADO AO ESPECTRÔMETRO DE MASSAS	38

3.1.5.2 – EXTRAÇÃO E PRÉ-CONCENTRAÇÃO DOS PESTICIDAS	38
3.1.5.3 – OUTROS EQUIPAMENTOS UTILIZADOS	39
3.2 – CONDIÇÕES CROMATOGRÁFICAS PARA ANÁLISE DOS PESTICIDAS	39
3.3 – ESTUDO DAS ENERGIAS DE EXCITAÇÃO DO ÍON PAI E PARÂMETROS DE AQUISIÇÃO DO MÉTODO EM/EM	40
3.4 – CONDICIONAMENTO DA FIBRA	42
3.5 – OTIMIZAÇÃO DOS PARÂMETROS DA MEFS	43
3.6 – VALIDAÇÃO DO MÉTODO MEFS-CG-EM/EM	44
3.6.1 – SELETIVIDADE	44
3.6.2 – LIMITE DE DETECÇÃO (LD) E QUANTIFICAÇÃO (LQ) DO MÉTODO	44
3.6.3 – ESTUDOS DA LINEARIDADE DO MÉTODO	44
3.6.4 – PRECISÃO E EXATIDÃO DO MÉTODO	45
3.6.4.1 – PRECISÃO DO INSTRUMENTO	45
3.6.4.2 – EXATIDÃO E PRECISÃO DO MÉTODO	46
3.7 – ESTUDO DE INTERFERÊNCIAS	47
3.8 – COLETA DE AMOSTRAS DE ÁGUA PARA ANÁLISE DE ORGANOCORADOS	47
3.9 – ANÁLISE DE ORGANOCORADOS NAS AMOSTRAS	48
4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO	49
4.1 – SEPARAÇÃO CROMATOGRÁFICA E ESPECTROS DE MASSAS DOS ORGANOCORADOS	49
4.2 – O MÉTODO MEFS-CG-EM/EM	51
4.3 – OTIMIZAÇÃO DOS PARÂMETROS DE EXTRAÇÃO	53
4.3.1 - ESTUDO DAS FIBRAS E DO MODO DE EXTRAÇÃO	53
4.3.2 – OTIMIZAÇÃO DOS PARÂMETROS DE EXTRAÇÃO PARA A FIBRA DVB/CARB/PDMS 50/30 μm	56
4.3.2.1– ESTUDO DO TEMPO DE EXTRAÇÃO	56
4.3.2.2 – ESTUDO DO TEMPO DE DESSORÇÃO	57
4.3.2.3– ESTUDO DA TEMPERATURA DE EXTRAÇÃO	58
4.3.2.4 – ESTUDO DA FORÇA IÔNICA	59
4.3.2.5 – ESTUDO DO pH	60

4.4 – VALIDAÇÃO DO MÉTODO ANALÍTICO	61
4.4.1 – SELETIVIDADE	61
4.4.2 – ESTUDO DA LINEARIDADE DO MÉTODO	64
4.4.3 – PRECISÃO E EXATIDÃO DO MÉTODO	65
4.4.3.1 – REPETITIVIDADE DOS TEMPOS DE RETENÇÃO E ÁREA DOS ANALITOS	65
4.4.3.2 – RECUPERAÇÃO RELATIVA E PRECISÃO DO MÉTODO	67
4.4.4 – LIMITES DE DETECÇÃO E QUANTIFICAÇÃO	69
4.5 – ÁCIDO HÚMICO	70
4.6 – ANÁLISE DAS AMOSTRAS REAIS	72
5 – CONCLUSÕES	76
6- REFERÊNCIAS	77
7 – ANEXOS	83

ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURA 1: Disposição da fibra de MESF	32
FIGURA 2: Uso do amostrador de MEFS para processo de extração e de dessorção do material extraído para análise por CG	32
FIGURA 3: Números de artigos publicados usando a técnica MEFS em análises de pesticidas (ScienceDirect – 12/2008)	34
FIGURA 4: Números de artigos publicados usando a técnica HS-MEFS em análises de pesticidas (ScienceDirect – 12/2008)	34
FIGURA 5 – Espectros de íons para o alfa-BHC mostrando as diferentes energias de excitação usando o método AMD	42
FIGURA 6: Mapa político da microrregião de Dourados	48
FIGURA 7: Cromatograma de íon total obtido por MEFS-CG/EM, no modo SCAN na análise do padrão a $1 \mu\text{g L}^{-1}$	49
FIGURA 8: Cromatograma obtido para o branco da coluna	50
FIGURA 9: Cromatograma obtido para o branco da fibra	50
FIGURA 10: Espectro de Massa do pesticida organoclorado Endrin	51
FIGURA 11: Cromatograma obtido por MEFS-CG-EM/EM na análise do padrão a $50 \mu\text{g L}^{-1}$	53
FIGURA 12 – Estudo do modo de extração usando a fibra DVB/Carboxen/PDMS 50/30 μm	54
FIGURA 13 – Estudo da eficiência de extração das fibras PDMS 100 μm , DVB/Carboxen/PDMS 50/30 μm , Poliacrilato 85 μm e PDMS / DVB 65 μm , no modo de extração imersão e <i>headspace</i> em banho-maria sem agitação	55
FIGURA 14: Desempenho de extração das fibras DVB/CAB/PDMS 50/30 μm e NiTiZrO ₂ 1,35 μm	55
FIGURA 15: Gráfico do tempo de extração (min) vs área do analito	57
FIGURA 16: Gráficos do tempo de dessorção vs área do analito	58
FIGURA 17: Gráfico da temperatura de extração vs área do analito	59
FIGURA 18: Influência da força iônica do meio pela adição de NaCl na área dos analitos	60
FIGURA 19: Influência da variação do pH do meio na área dos analitos	61
FIGURA 20: Cromatograma obtido na análise da água ultrapura do	62

sistema Milli-Q, utilizando o método MEFS-CG-EM/EM

FIGURA 21: Cromatograma obtido na análise de uma solução de água superficial, utilizando o método MEFS-CG-EM/EM 62

FIGURA 22: Cromatograma obtido na análise do padrão a $50 \mu\text{g L}^{-1}$ 63

FIGURA 23: Cromatograma obtido na análise da solução de água superficial com adição do padrão dos pesticidas a $16 \mu\text{g L}^{-1}$ 63

FIGURA 24: Cromatograma obtido da análise por HS-MEFS – CG-EM/EM da amostra nº 1 72

FIGURA 25: Cromatograma obtido da análise por HS-MEFS – CG-EM/EM da amostra nº 25 73

ÍNDICE DE TABELAS

TABELA 1: Consumo total de pesticidas nas lavouras predominantes do Brasil em quantidade de ingrediente ativo	18
TABELA 2: Classe toxicológica dos produtos	21
TABELA 3: Sinais e sintomas de intoxicação por agrotóxico quanto ao tipo de exposição	21
TABELA 4: Padrão microbiológico de potabilidade da água voltado ao consumo humano	22
TABELA 5: Padrão de potabilidade para substâncias químicas que representam risco à saúde	23
TABELA 6: Padrão de aceitação para consumo humano	25
TABELA 7: Algumas propriedades físico-químicas dos pesticidas organoclorados	26
TABELA 8: Fibras de MEFS disponíveis comercialmente	33
TABELA 9. Concentrações estabelecidas para o estudo de recuperação do método	46
TABELA 10 – Local e datas de coleta	48
TABELA 11: Parâmetros de aquisição no método de análise dos Pesticidas	52
TABELA 12: Valores de CV para as extrações com vários recobrimentos de fibra	56
TABELA 13: Faixa linear de aplicação para os pesticidas organoclorados	64
TABELA 14: Valores de precisão dos tempos de retenção de cada substância em análise MEFS-CG-EM/EM	65
TABELA 15: Precisão do método avaliada em relação à área do pico	66
TABELA 16: Recuperação relativa e precisão do método MEFS-CG-EM/EM	68
TABELA 17: LD e LQ para os pesticidas organoclorados no método MEFS-CG-EM/EM e da literatura	69
TABELA 18: Recuperação para as várias concentrações estudadas de ácido húmico usando o método MEFS-CG-EM/EM	71
TABELA 19: Valores médios de concentração obtidos para os pesticidas nas amostras de água analisadas do distrito de Culturama	73

SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

α	alfa
β	beta
γ	gama
δ	delta
%	percentagem
°C	graus celsius
T	temperatura
2,4 – D	ácido 2,4 – diclorofenolacético
APHA	American Public Health Association
AMD	Automated Methods Development
Art.	artigo
AWWA	American Water Works Association
BHC	<i>“Benzene Hexachloride”</i>
Carboxen	carvão ativo microparticulado
CG	Cromatografia a Gás
CIVITOX/MS	Centro Integrado de Vigilância Toxicológica da Secretaria de Saúde do Estado de Mato Grosso do Sul
CW	Carbowax
CLAE	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência
DCE	Detecção por Captura de Elétrons
DDD	1,1’-(2,2-dicloroetilideno)-bis(4-clorobenzeno)
DDE	1,1’-(2,2-dicloroetenilideno)-bis(4-clorobenzeno)
DDT	Diclorofeniltricloroetano
DL ₅₀	dose letal referente à morte de 50% da população em estudo
DVB	Divinilbenzeno
ECD	Electron Capture Detection
EM	Espectrômetro de Massas
EPA	Environmental Protection Agency
ex	exemplo
GC	gas chromatography

GC-MS	gas chromatography-mass spectrometry
HS	headspace
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
ICH	International Conference on Harmonisation
IQW	Índice de Qualidade da Água
ISO	International Standardization Organization
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
km	quilômetros
km ²	quilometro quadrado
L _f	espessura do recobrimento
LLE	liquid-liquid extraction
LD	limite de detecção
LQ	limite de quantificação
MCL	Maximum Contaminant Level
MEFS	Microextração em Fase Sólida
min	minutos
MS	Mato Grosso do Sul
<i>m/z</i>	razão massa/carga
n ^o	número
OMS	Organização Mundial da Saúde
OPAS	Organização Pan-Americana da Saúde
PDMS	Polidimetilsiloxano
ppm	parte por milhão
ppb	parte por bilhão
SINDAG	Sindicato Nacional das Indústrias de Defensivos Agrícolas
ton	tonelada
UE	União Européia
VMP	Valor Máximo Permitido
WEF	Water Environment Federation

1. INTRODUÇÃO

1.1- PESTICIDAS: UMA VISÃO GERAL

A competição por recursos naturais necessários à sobrevivência de todas as espécies sempre existiu. Ao longo da história da evolução da vida na terra, a natureza tem sido capaz de encontrar um ponto de equilíbrio para essa competição, o que tem permitido o desenvolvimento e a coexistência de um incontável número de espécies de organismos. Entretanto, determinadas situações podem acarretar desequilíbrio nesse complexo sistema, com conseqüência, muitas vezes, trágica (BARBOSA, 2004)

Nas últimas décadas, no setor agrícola tem-se feito um grande esforço para aumentar, a cada ano a produção de alimentos para o mercado interno ou externo. Porém, por falta de informação ou pelo interesse no lucro fácil e sem pensar em conseqüências para o meio ambiente, a produção agrícola contribuiu de forma efetiva para a contaminação das águas, tanto em nível superficial ou subterrânea (MACÊDO, 2002).

Ao longo dos últimos anos, apesar dos inquestionáveis benefícios obtidos pelo uso dos pesticidas, diversos problemas associados à aplicação dessas substâncias têm sido constantemente observados (SHUKLA et al., 2006). Mesmo com os avanços tecnológicos é praticamente impossível prever com precisão o real impacto que os produtos químicos poderão causar a longo prazo, ao meio ambiente e a saúde humana (BARBOSA, 2004).

A utilização dos agrotóxicos na agricultura inicia-se na década de 1920, época em que eram pouco conhecidos do ponto de vista toxicológico. Durante a Segunda Guerra Mundial foram utilizados como arma química, tendo seu uso se expandido enormemente a partir de então, chegando a produção industrial mundial atingir dois milhões de toneladas de agrotóxicos por ano.

Os pesticidas foram usados em escala crescente em todo o mundo, e o uso, principalmente de organoclorado entre os anos de 1950-1970, produziu acumulação de resíduos tóxicos em vários ecossistemas, alcançando níveis tóxicos em organismos terrestres, como pássaros, mamíferos e também organismos aquáticos. Embora mais recentemente há uma tendência de se

reduzir o seu uso ou pelo menos uma motivação para usar moléculas menos prejudiciais (Gonçalves et al., 2004).

No Brasil, foram primeiramente utilizados em programas de saúde pública, no combate a vetores a controle de parasitas, passando a ser utilizados mais intensivamente na agricultura a partir da década de 1960. Com isso o Brasil se tornou o terceiro maior mercado e o oitavo consumidor de agrotóxicos por hectare do mundo, sendo os herbicidas e os inseticidas responsáveis por 60 % dos produtos comercializados no país (FAIRBANKS, 2001; SINDAG, 2004).

O estado do Mato Grosso do Sul (MS) tem muitas áreas de agricultura, nono estado agrícola do país, onde nelas o uso de pesticidas (defensivos agrícolas ou agrotóxicos) são intensamente utilizados. Nessas áreas, as culturas temporárias (algodão, arroz, milho, cana-de-açúcar, soja, trigo e feijão) são predominantes, e um grande número de praguicidas, inseticidas e acaricidas é aplicado nestas colheitas.

Segundo a EPA (*Environmental Protection Agency*), um pesticida é qualquer substância ou mistura de substância capaz de prevenir, destruir, repelir ou combater a população de pragas. Além disso, podem ser incluídas substâncias desfolhantes, dessecantes ou reguladoras do crescimento de insetos e plantas.

O grande emprego de pesticidas orgânicos na agricultura desde 1940 promoveu, além de colheitas com qualidade, um aumento na produtividade possibilitando o atendimento da demanda alimentícia na maioria dos países (BRANCO, 1988; RISSATO, et. al 2004).

Os impactos ambientais causados pelo uso dos agroquímicos ocorrem porque esses compostos podem permanecer por mais tempo do que o necessário para exercer sua ação, afetando o ecossistema como um todo através da contaminação dos solos, cursos d'água, atmosfera e alimentos (LUCHINI, 2003; GONZÁLEZ et. al, 2007).

Estima-se que aproximadamente 700.000 toneladas de pesticidas sejam lançadas anualmente no meio ambiente, sendo boa parte utilizada na agricultura e aplicada diretamente nas plantas ou no solo. Os compostos, mesmo quando aplicados nas partes aéreas das plantas, poderão ser carregados para os solos. Parte dessas substâncias pode ir para a atmosfera

durante a aplicação, retornando posteriormente para o solo por meio da precipitação com as águas das chuvas. Uma vez atingido o solo os pesticidas poderão sofrer uma série de processos degradativos ou ser transportados para outros locais, provocando a contaminação de rios, lagos e outras fontes de água subterrânea.

A contaminação, por pesticidas, nos mananciais de água que abastecem as cidades é uma das maiores preocupações nos dias de hoje, uma vez que os métodos usuais de tratamento de água normalmente não são capazes de remover os resíduos desses compostos (BARBOSA, 2004). Por essa razão o suprimento de água potável e de boa qualidade nas áreas mais desenvolvidas torna-se cada vez mais difícil e de maior custo. A qualidade da água potável e a não-contaminação dos alimentos só pode ser assegurada através de programas de monitoramento ambiental, que poderão minimizar o risco de poluição (FOSTER et al., 1993; RISSATO et al., 2004).

Estima-se que milhões de agricultores são intoxicados anualmente no mundo e mais de 20 mil morrem em consequência da exposição a agrotóxicos, sendo a maioria em países em desenvolvimento. A falta de legislação e de controle do uso adequado destes produtos e o baixo nível de informação dos trabalhadores quanto aos riscos a que estão expostos são as principais causas destas ocorrências (PIRES et al., 2005).

1.2 – USO DOS PESTICIDAS

De acordo com o COMPÊNDIO DE DEFENSIVOS AGRÍCOLAS (1999), existem no mercado brasileiro inúmeras formulações de pesticidas, apresentando as seguintes finalidades de aplicação:

- a) Acaricidas: combate ácaros;
- b) Aficidas: combate pulgões;
- c) Bactericidas: combate bactérias;
- d) Formicidas: combate formigas;
- e) Fumigantes: herbicida, formicida e nematicida em uma única formulação;
- f) Fungicida: combate fungos;
- g) Herbicidas: combate plantas em geral;
- h) Inseticidas: combate insetos;

i) Nematicidas: combate nematóides.

No Brasil os pesticidas têm sido mais usados nas regiões Sudeste (33,8%), Sul (32,2%), Centro-Oeste (26,6%) (SINDAG, 2000). As culturas brasileiras com maior consumo de pesticidas (TABELA 1) são: soja, milho e cana-de-açúcar, (SPADOTTO et al., 2004).

TABELA 1: Consumo total de pesticidas nas lavouras predominantes do Brasil em quantidade de ingrediente ativo.

Cultura	Quantidade (ton.)	Participação (%)
Soja	42.02	32,6
Milho	15.25	11,8
Citros	12.67	9,8
Cana-de-açúcar	9.817	7,6
Café	8.780	6,8
Batata	5.122	4,0
Algodão	4.851	3,8
Arroz irrigado	4.241	3,3
Feijão	4.199	3,3
Tomate	3.359	2,6

FONTE: SPADOTTO *et. al.*, 2004.

1.3- PESTICIDAS ORGANOCLORADOS

Os compostos denominados organoclorados possuem como característica principal de sua estrutura a presença do elemento cloro (Cl), além do carbono e do hidrogênio. (BARBOSA, 2004). Foram amplamente empregados contra pragas da agricultura e ectoparasitas bovinos (COSTABEBER et al., 2003). Estes compostos apresentam boa solubilidade em óleos e gorduras, bem como em solventes orgânicos. São praguicidas persistentes por apresentarem grande estabilidade química e pronunciada ação residual, levando de 2 a 5 anos para que 75 a 100% do composto não seja

mais encontrado no local de aplicação. São neurotóxicos para o homem e demais vertebrados (COSTABEBER et al., 2003). A carcinogenicidade, mutagenicidade, teratogenicidade, assim como irritação e lesão ocular e cutânea são outros efeitos tóxicos atribuídos aos pesticidas organoclorados (LARINI, 1999).

No Brasil, os organoclorados aldrin, endrin, o heptachlor, o lindano entre outros eram os organoclorados mais empregados em 1950 a 1970. Conseqüentemente a determinação dos pesticidas na água, plantas, solos, gêneros alimentícios é de importância principal para a proteção da saúde humana e o controle ambiental (RAPOSO et al., 2007).

Pesticidas organoclorados em água potável podem aumentar os riscos de ocorrência de câncer, bem como causar danos aos sistemas nervoso, cardíaco, endócrino e reprodutivo (RISSATO et al., 2004). Como as águas superficiais são fontes vitais de água potável, a qualidade da água tem recebido considerável atenção nas legislações ambientais. Por exemplo, a União Européia (EU) preconiza que a concentração de pesticidas individuais em água potável não deve exceder 0,1 g/L (DEROUICHE et al., 2007). Os níveis máximos de contaminantes ("Maximum Contaminant Level, MCL") têm sido estabelecidos pelo "Environmental Protection Agency (EPA)" para muitos pesticidas, incluindo os organoclorados (RISSATO et al., 2004).

Nos anos 1940 e 1950, as indústrias químicas da América do Norte e da Europa Ocidental produziram grandes quantidades de novos pesticidas, especialmente inseticidas. Os ingredientes ativos da maioria desses pesticidas são organoclorados, muitos dos quais tinham em comum propriedades notáveis:

- Estabilidade contra a decomposição ou degradação ambiental;
- Solubilidade muito baixa em água, a não ser que o oxigênio ou nitrogênio encontre-se também presentes nas moléculas;
- Alta solubilidade em meios semelhantes a hidrocarboneto, tal como o material gorduroso da matéria viva;
- Toxicidade relativamente alta para insetos, mas baixa para seres humanos. (BAIRD, 2005).

As principais culturas plantadas nos municípios ao redor de Campo Grande são: a soja, milho, trigo, feijão e o algodão, e em grande parte das áreas cultivadas com essas culturas tem-se feito de forma intensa o uso de pesticidas como: fungicidas, inseticidas, herbicidas.

1.4. TOXICIDADE DOS ORGANOCLORADOS

A ocorrência de pesticidas organoclorados em ambientes aquáticos pode aumentar os riscos de câncer, bem como causar danos ao sistema nervoso, cardíaco, endócrino e reprodutivo (BIZIUK et al., 1996).

Os efeitos adversos de certos compostos organoclorados no ambiente e também na saúde humana começaram a ter maior importância no final da década de 60. Atualmente, além da preocupação com a toxicidade aguda e crônica dos pesticidas, seu potencial como carcinogênico, teratogênico e mutagênico, além de sua neurotoxicidade está sendo estudado.

A toxicidade dos agrotóxicos seja ela um organoclorado ou não, é avaliada através dos seguintes parâmetros (LARINE, 1999), tendo normas e critérios rígidos definidos por órgãos oficiais especializados:

- Toxicidade aguda: expressada pela quantidade necessária, em mg.kg^{-1} de peso corpóreo, para provocar a morte de 50% de uma quantidade de animais submetidos ao processo experimental, sendo expressa pela sigla DL_{50} .
- Toxicidade crônica: decorrente a partir de um determinado tempo de exposição do indivíduo ao agente da contaminação. Essa exposição pode levar a uma intoxicação provocada a curto, médio e longo prazo.
- Neurotoxicidade: é a capacidade de um organoclorado em provocar efeitos reversíveis e irreversíveis tanto no sistema nervoso central e periférico como também nos órgãos de sentido.
- Efeitos carcinogênicos ou oncogênicos: é um processo anormal e não controlado de diferenciação e proliferação celular inicialmente localizado, mas que pode se espalhar pelo organismo provocando a morte do indivíduo.
- Efeitos mutagênicos: considerado como toda alteração do material genético de uma célula que não resulta de segregação ou recombinação.
- Efeitos teratogênicos: representado por toda alteração ao desenvolvimento embrião na fase fetal, motivada por agentes endógenos ou exógenos.

A TABELA 2 a seguir apresenta a classe toxicológica e a respectiva cor da faixa constante nos produtos.

TABELA 2: Classe toxicológica dos produtos.

Classe Toxicológica	Toxicidade	Cor da faixa
I	Extremamente tóxico	Vermelha
II	Altamente tóxico	Amarela
III	Medianamente tóxico	Azul
IV	Pouco tóxico	Verde

FONTE: Manual de Vigilância da Saúde de Populações Expostas a Agrotóxicos. Organização Pan-Americana da Saúde, Representação no Brasil, Brasília 1997.

A TABELA 3 mostra alguns sintomas de intoxicação por agrotóxicos.

TABELA 3: Sinais e sintomas de intoxicação por agrotóxico quanto ao tipo de exposição.

		Exposição	
Sinais e Sintomas	Única ou por curto período	Continuada por longo período	
Agudos	Cefaléia, tonturas, náuseas, vômitos, Fasciculação muscular, parestesias, desorientação, dificuldade respiratória, coma e morte	Hemorragias, hipersensibilidade, terafogênese e morte fetal	
Crônicos	Paresia e paralisia reversíveis, ação neurotóxica retardada irreversível, pancitopenia e Distúrbios neuropsicológicos	Lesão cerebral irreversível, tumores malignos, atrofia testicular, esterilidade masculina, alterações neurocomportamentais, neurifes periféricas, dermatites de contato, formação de catarata, atrofia do nervo óptico, lesões hepáticas, etc	

Fonte: Adaptado de Plaguicidas, saludy ambiente, ECO/Oans.

1.5 – PADRÕES DE QUALIDADE, NORMAS E LEGISLAÇÃO AMBIENTAL

Na esfera Federal, foi a Portaria MINTER nº GM 0013 de 15/01/1976 que inicialmente regulamentou a classificação dos corpos de água superficiais, com os respectivos padrões de qualidade e os padrões de emissão para efluentes.

O Ministério da Saúde, em 25 de março de 2004, publicou a Portaria MS nº 518/04 que estabelece os procedimentos e responsabilidades relativas ao controle e vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade. Esta Norma dispõe sobre procedimentos e responsabilidades inerentes ao controle e à vigilância da qualidade da água para consumo humano e estabelece seu padrão de potabilidade, não se aplicando às águas envasadas e a outras, cujos usos e padrões de qualidade são estabelecidos em legislação específica.

Segundo o Art. 11 do Capítulo IV - DO PADRÃO DE POTABILIDADE, a água potável deve estar em conformidade com o padrão microbiológico conforme TABELA 4 a seguir:

TABELA 4: Padrão microbiológico de potabilidade da água voltado ao consumo humano.

PARÂMETRO	VMP(1)
Água para consumo humano(2)	
<i>Escherichia coli</i> ou Coliformes termotolerantes(3)	Ausência em 100 mL
Água na saída do tratamento	
Coliformes totais	Ausência em 100 mL

Continuação da TABELA 4: Padrão microbiológico de potabilidade da água voltado ao consumo humano.

Água tratada no sistema de distribuição (reservatórios e rede)	
<i>Escherichia coli</i> ou Coliformes termotolerantes(3)	Ausência em 100 mL
Coliformes totais	1. Sistemas que analisam 40 ou mais amostras por mês: Ausência em 100 mL em 95% das amostras examinadas no mês; 2. Sistemas que analisam menos de 40 amostras por mês: Apenas uma amostra poderá apresentar mensalmente resultado positivo em 100 mL

(1) Valor Máximo Permitido.

(2) água para consumo humano em toda e qualquer situação, incluindo fontes individuais como poços, minas, nascentes, dentre outras.

(3) a detecção de *Escherichia coli* deve ser preferencialmente adotada.

FONTE: Portaria MS nº 518, 2004

Neste mesmo capítulo, o Art. 14 descreve que a água potável deve estar em conformidade com o padrão de substâncias químicas que representam risco para a saúde e em conformidade com o padrão de aceitação para o consumo, TABELA 5 e 6.

TABELA 5: Padrão de potabilidade para substâncias químicas que representam risco à saúde.

PARÂMETRO	UNIDADE	VMP(1)
INORGÂNICAS		
Antimônio	mg L ⁻¹	0,005
Arsênio	mg L ⁻¹	0,01
Bário	mg L ⁻¹	0,07
Cádmio	mg L ⁻¹	0,005
Cianeto	mg L ⁻¹	0,07
Chumbo	mg L ⁻¹	0,01

Continuação da TABELA 5: Padrão de potabilidade para substâncias químicas que representam risco à saúde.

Cobre	mg L ⁻¹	2
Crômio	mg L ⁻¹	0,05
Fluoreto(2)	mg L ⁻¹	1,5
Mercúrio	mg L ⁻¹	0,001
Nitrato (N)	mg L ⁻¹	10
Nitrito (N)	mg L ⁻¹	1
Selênio	mg L ⁻¹	0,001
AGROTÓXICOS		
Alaclor	µg L ⁻¹	20
Aldrin e Dieldrin	µg L ⁻¹	0,03
Atrazina	µg L ⁻¹	2
Bentazona	µg L ⁻¹	300
Clordano (isômeros)	µg L ⁻¹	0,2
2,4-D	µg L ⁻¹	30
DDT (isômeros)	µg L ⁻¹	2
Endossulfan	µg L ⁻¹	20
Endrin	µg L ⁻¹	0,6
Glifosato	µg L ⁻¹	500
Heptacloro e Heptacloro Epóxido	µg L ⁻¹	0,03
Hexaclorobenzeno	µg L ⁻¹	1
Lindano (γ-HCB)	µg L ⁻¹	2
Metalocloro	µg L ⁻¹	10
Metoxicloro	µg L ⁻¹	20
Molinato	µg L ⁻¹	6
Pendimetalina	µg L ⁻¹	20
Pentaclorofenol	µg L ⁻¹	9
Permetrina	µg L ⁻¹	20
Propanil	µg L ⁻¹	20
Simazina	µg L ⁻¹	2
Trifluralina	µg L ⁻¹	20

(1) Valor Máximo Permitido.

(2) Os valores recomendados para a concentração de íon fluoreto devem observar à legislação específica vigente relativa à fluoretação da água, em qualquer caso devendo ser respeitado o VMP desta Tabela.

FONTE: Portaria MS nº 518, 2004.

TABELA 6: Padrão de aceitação para consumo humano

PARÂMETRO	UNIDADE	VMP(1)
Alumínio	mg L ⁻¹	0,2
Amônia (NH ₃)	mg L ⁻¹	1,5
Cloreto	mg L ⁻¹	250
Cor Aparente	uH(2)	15
Dureza	mg L ⁻¹	500
Etilbenzeno	mg L ⁻¹	0,2
Ferro	mg L ⁻¹	0,3
Manganês	mg L ⁻¹	0,1
Monoclorobenzeno	mg L ⁻¹	0,12
Odor	-	Não objetável(3)
Gosto	-	Não objetável(3)
Sódio	mg L ⁻¹	200
Sólidos Dissolvidos Totais	mg L ⁻¹	1000
Sulfato	mg L ⁻¹	250
Sulfeto de Hidrogênio	mg L ⁻¹	0,05
Surfactantes	mg L ⁻¹	0,5
Tolueno	mg L ⁻¹	0,17
Turbidez	UT(4)	5
Zinco	mg L ⁻¹	5
Xileno	mg L ⁻¹	0,3

(1) Valor máximo permitido.

(2) Unidade Hazen (mg Pt–Co/L).

(3) critério de referência

(4) Unidade de turbidez.

FONTE: Portaria MS nº 518, 2004.

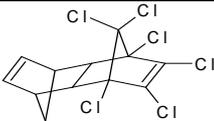
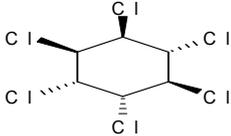
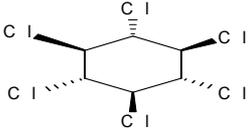
As metodologias analíticas para determinação destes parâmetros devem atender às especificações das normas nacionais que disciplinem a matéria, da edição mais recente da publicação Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, de autoria das instituições American Public Health Association (APHA), American Water Works Association (AWWA) e Water Environment Federation (WEF), ou das normas publicadas pela ISO (International Standardization Organization).

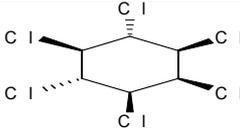
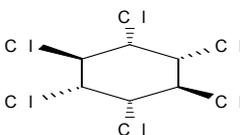
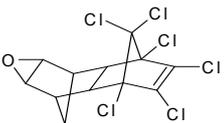
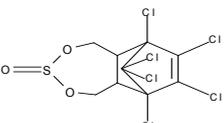
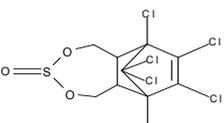
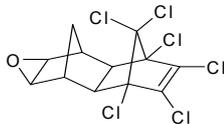
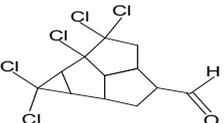
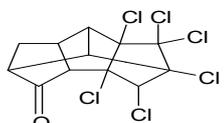
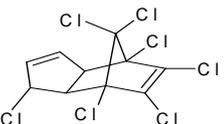
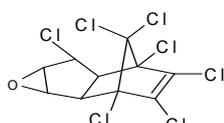
Vale ressaltar que a análise da água compreendida no controle de qualidade indica as características físicas, químicas e microbiológicas de uma amostra que foi retirada num ponto específico de coleta, sendo os resultados específicos para as amostras daquele local, ponto e momento da coleta.

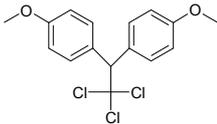
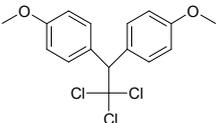
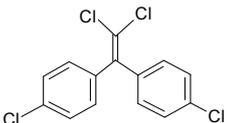
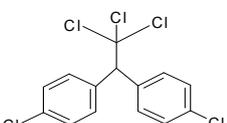
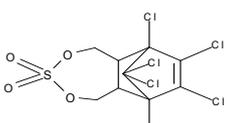
1.6- PESTICIDAS ORGANOCLORADOS EM ESTUDO

Na TABELA 7 encontram-se os dezoitos pesticidas organoclorados em estudo e algumas de suas propriedades físico-químicas.

TABELA 7: Algumas propriedades físico-químicas dos pesticidas organoclorados.

Pesticida	Estrutura molecular	Fórmula molecular	Massa molar	Ponto de fusão (°C)	Ponto de ebulição (°C)	Solubilidade em água
Aldrin		$C_{12}H_8Cl_6$	365	104	145	$1,8 \cdot 10^{-5}$ g/100 mL
α -BHC		$C_6H_6Cl_6$	291	159	288	$2,0 \cdot 10^{-4}$ g/100 mL
β -BHC		$C_6H_6Cl_6$	291	314	60 a 0,5 mmHg	$5,0 \cdot 10^{-4}$ g/100 mL

δ -BHC		$C_6H_6Cl_6$	291	141	60 a 0,36 mmHg	$2,1 \cdot 10^{-3}$ g/100 mL
γ -BHC		$C_6H_6Cl_6$	291	112	323,4	$7,3 \cdot 10^{-4}$ g/100 mL
Dieldrin		$C_{12}H_8Cl_6O$	381	176	385	$2,0 \cdot 10^{-5}$ g/100 mL
Endosulfan I		$C_9H_6Cl_6O_3S$	407	108	200	$5,3 \cdot 10^{-5}$ g/100 mL
Endosulfan II		$C_9H_6Cl_6O_3S$	407	207	390	$2,8 \cdot 10^{-5}$ g/100 mL
Endrin		$C_{12}H_8Cl_6O$	381	200	245	$2,6 \cdot 10^{-5}$ g/100 mL
Endrin aldeído		$C_{12}H_{10}Cl_6O$	383	-	-	-
Endrin cetona		$C_{12}H_{10}Cl_6O$	383	-	-	-
Heptacloro		$C_{10}H_5Cl_7$	373	95	135	$1,8 \cdot 10^{-5}$ g/100 mL
Heptacloro epóxido		$C_{10}H_5Cl_7O$	389	160	200	$2,8 \cdot 10^{-5}$ g/100 mL

Metoxicloro		$C_{16}H_{15}Cl_3O_2$	346	78	346	$1,0 \cdot 10^{-5}$ g/100 mL
4,4'- DDD		$C_{14}H_{10}Cl_4$	320	109	193	$1,6 \cdot 10^{-5}$ g/100 mL
4,4'- DDE		$C_{14}H_8Cl_4$	318	88	316	$1,3 \cdot 10^{-7}$ g/100 mL
4,4'- DDT		$C_{14}H_9Cl_5$	354	108	260	$1,3 \cdot 10^{-7}$ g/100 mL
Endosulfan sulfato		$C_9H_6Cl_6O_4S$	423	181	200	$1,2 \cdot 10^{-5}$ g/100 mL

FONTE: CRC HANDBOOK OF CHEMISTRY AND PHYSICS, 1992-1993.

1.7 – TÉCNICAS DE ANÁLISE DE PESTICIDAS

Os estudos que envolvem a determinação de pesticidas organoclorados em matrizes ambientais tratam frequentemente das amostras com baixas concentrações de analito, que contêm um número elevado de compostos interferentes. Assim, técnicas analíticas simples e altamente sensíveis são requeridas para detectar e quantificar poluentes na água em níveis traço (DONG et al., 2005).

1.7.1 – CROMATOGRAFIA EM FASE GASOSA E ESPECTROMETRIA DE MASSAS

A Cromatografia a Gás (CG) com a utilização de detector por ECD (*Electron Capture Detector*) ou MS (*Mass Spectrometer*) aparece como uma técnica bem definida para análise de organoclorados (RATOLA et al., 2006).

Entre estes dois detectores, o MS apresenta a vantagem de também identificar o analito de interesse além de quantificá-lo, enquanto que para o ECD apesar de ser muito sensível para análise de compostos organoclorados, não é capaz de garantir a identificação do analito (OLIVARES, 2006).

Na espectrometria de massas, as moléculas gasosas são ionizadas, aceleradas por um campo magnético, e então separadas de acordo com a sua razão massa/carga (m/z). O processo de ionização geralmente confere energia suficiente para quebrar a molécula numa variedade de fragmentos. O constituinte é ionizado pelo impacto do elétron ou pela ionização química. Um espectro de massas é um gráfico que mostra a abundância relativa de cada fragmento que atinge o detector do espectrômetro de massa. O eluato do cromatógrafo passa diretamente dentro do espectrômetro de massa, que registra a corrente total de todos os íons de todas as massas numa ampla faixa selecionada. O cromatograma é um gráfico da corrente iônica total versus o tempo de eluição. Um detector como o copo de Faraday ou um multiplicador de elétrons mede a abundância relativa de cada tipo de íon (HARRIS, 2003).

Alguns equipamentos de Espectrometria de Massas têm a versatilidade de possuir dois espectrômetros de massas (EM/EM). Onde no primeiro espectrômetro ocorre o isolamento do íon pai e esse mesmo íon é introduzido então no segundo espectrômetro para sua fragmentação em íons filhos. Essa versatilidade possibilita uma melhor sensibilidade da técnica. Um espectrômetro de massas por coleta de íons (íon-coletor) embora não possua dois espectrômetros, este permite que se trabalhe com a fragmentação do íon pai dentro de uma cavidade metálica (íon trap). Este equipamento usa o campo elétrico de radiofrequência para coletar todos os íons em trajetórias estáveis dentro da cavidade metálica. A aplicação de outro campo oscilante entre as pontas das cavidades expulsa os íons de uma determinada m/z pelos buracos na ponta da cavidade. Por sua vez os espectrômetros de massas por tempo de voo mede a distância que cada tipo de íon percorre numa distância fixa ao detector e o quadrupolar e usa potenciais elétricos oscilantes aplicados a quatro cilindros metálicos paralelos para passar os íons com determinados valor de m/z (HARRIS, 2003).

A técnica CG acoplada com a EM/EM tem sido aplicada com sucesso na rotina de análises de resíduos de pesticidas. Esta técnica permite baixos limites

de detecção além da confirmação espectral para os analitos em estudo em muitas matrizes complexas. O processo para o íon produzido no EM/EM envolve duas etapas entre a formação e a detecção desses íons. Essas etapas são: o isolamento do íon pai dos outros íons presentes e a dissociação desse íon pai em íons característicos, chamados de íons filhos. Esse processo é realizado no “coletor de íons” (SCHACHTERLE et al., 1996).

No processo de isolamento do íon pai do restante dos íons gerados, esse íon é exposto a uma energia onde ocorrerá a sua dissociação em íons filhos. Essa energia a que o íon pai será dissociado é previamente estudada pelo método *AUTOMATED METHODS DEVELOPMENT* (AMD). O AMD é um método de otimização das energias de excitação para cada analito. É um programa de software que facilita os processos de otimização das amplitudes de excitação e dos níveis de armazenamento de excitação (SCHACHTERLE et al., 1996).

Após o estudo do AMD, é necessário analisar os espectros de cada analito e determinar qual voltagem produziu as melhores condições de fragmentação. No processo de dissociação pode-se optar pela excitação ressonante, onde somente um íon com uma razão m/z particular adquire a energia. Já na excitação não-ressonante, um grupo de íons podem ser excitados (SCHACHTERLE et al., 1996).

1.8 – MICRO EXTRAÇÃO EM FASE SÓLIDA

Em amostras aquosas, a determinação de pesticidas é usualmente precedida por etapas de extração e pré-concentração antes de se efetuar a quantificação. Dentre as técnicas de extração mais empregadas podemos destacar a extração líquido-líquido e a extração em fase sólida (DEROUICHE et al., 2007; LARINE, 1999).

E a técnica que está em grande ascensão é a microextração em fase sólida (MEFS) (TAHBOUB et al., 2006). Esta se tornou uma opção recente que tem sido investigada como uma alternativa simples, versátil e de baixo custo para a preparação de amostras para a análise por Cromatografia a Gás por não utilizar solvente, ter alto poder de concentração (quando adequado à

sensibilidade do detector do CG) e aplicável a muitos tipos de analitos (VALENTE et al., 1998).

Nesta técnica, MEFS, as moléculas do analito têm de se deslocar da matriz e penetrar no recobrimento e, para isto, as resistências à transferência de massa devem ser vencidas, até que se estabeleça um equilíbrio de partição ou adsorção do analito, entre a fibra e o meio que a envolve. Portanto, a teoria de MEFS baseia-se na cinética de transferência de massa entre fases e também na termodinâmica que descreve o equilíbrio de partição do analito entre elas (RAPOSO et al, 2007).

O material básico da MEFS consiste de um bastão de fibra ótica, de sílica fundida de 100 mm de diâmetro, com 10 mm de uma extremidade recoberta com um filme fino de um polímero (ex., polidimetilsiloxano: PMDS) ou de um sólido adsorvente (ex., carvão ativo microparticulado: Carboxen) (SUPELCO INC, 1996). A fibra recoberta pelo polímero teria a função sorvente, com seus coeficientes de partição entre o solvente orgânico e a matriz aquosa, já que por afinidade os analitos orgânicos migrariam da matriz para a superfície da fibra. As fibras são materiais muito frágeis, razão pela qual o dispositivo mostrado na FIGURA 1 foi projetado, visto que durante operações que possam danificá-la, tais como transporte, perfuração do septo do frasco da amostra e também do injetor do cromatógrafo, a fibra, componente principal da MEFS, fica retraída dentro do tubo hipodérmico garantindo sua segurança.

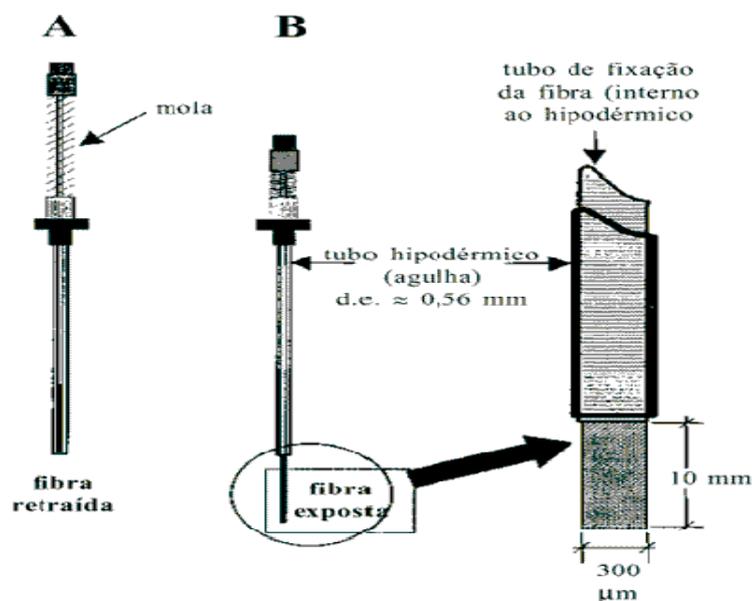


FIGURA 1: Disposição da fibra de MESF.

Para que a extração e a dessorção do analito na amostra seja feita corretamente sem causar nenhum dano à amostra e principalmente ao sistema MEFS, é conveniente realizar a seqüência de procedimentos mostrados na FIGURA 2.

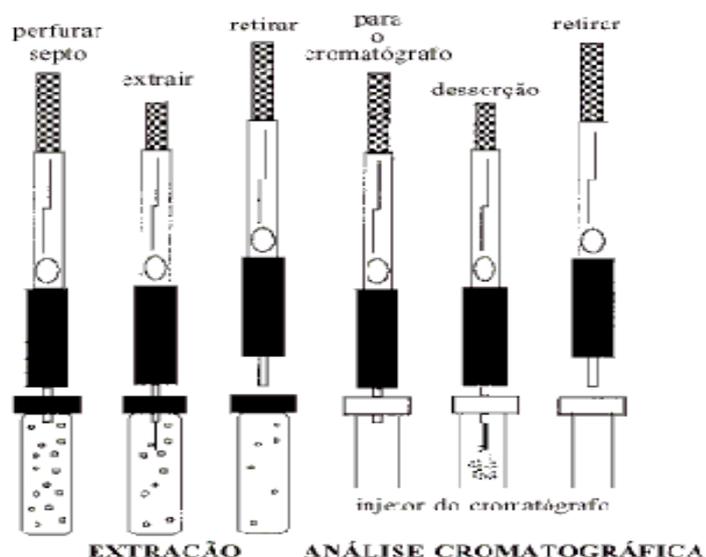


FIGURA 2: Uso do amostrador de MEFS para processo de extração e de dessorção do material extraído para análise por CG.

Com a fibra retraída na agulha, o septo do frasco de amostra é perfurado e a fibra é exposta à amostra. Terminado o tempo de extração, a fibra é novamente retraída e a agulha retirada de dentro do frasco e levada para inserção no CG. Com a fibra retraída, o septo do injetor é perfurado e a fibra é exposta para total dessorção térmica e, terminada a dessorção a fibra é novamente retraída e a agulha retirada do septo do cromatógrafo. É altamente recomendado vedar a agulha com um pedaço do septo após todo esse procedimento, pois assim estaremos evitando contaminações da fibra, o que também auxilia amostrar em locais distantes e transportar o conjunto para o laboratório (SHIREY et al., 1997).

Recentemente, extração no modo *headspace* por MEFS (HS-MEFS) tem sido utilizado para determinar pesticidas organoclorados em diferentes matrizes, como a água, solo e fluidos biológicos. HS-MEFS apresenta uma vantagem significativa em termos de seletividade porque só compostos voláteis e semi-orgânicos voláteis podem ser libertados no *headspace*. Além disso, HS-MEFS apresenta uma linha de base mais baixa do que a técnica MEFS por imersão direta (HONG-PING LI et al.,2003; CHANG et al.,2006; DEROUICHE et. al., 2007).

A TABELA 8 mostra algumas fibras de MEFS disponíveis comercialmente para a Cromatografia a Gás.

TABELA 8: Fibras de MEFS disponíveis comercialmente.

Tipo	Composição Química	$L_f/\mu\text{m}$	ΔT^*	Aplicação
Não-polares	PDMS	100; 30;	200-270 °C	Compostos apolares
		7	220-320 °C	
Polares	Poliacrilato	85	220-310 °C	Compostos de média a alta polaridade
	CW-DVB	65	200-260 °C	
Bi-polares	PDMS-DVB	65	200-270 °C	Voláteis e não voláteis de baixa a alta polaridade
	Carboxen-PDMS	75	280-300 °C	

*: faixa de temperatura indicada para dessorção.

1.8.1 – MEFS: UMA TÉCNICA EM ASCENSÃO

De acordo com uma pesquisa recente no ScienceDirect, a Micro Extração em Fase Sólida empregada em estudos de pesticidas, é uma técnica recente de extração e pré-concentração de analitos (FIGURAS 3 e 4).

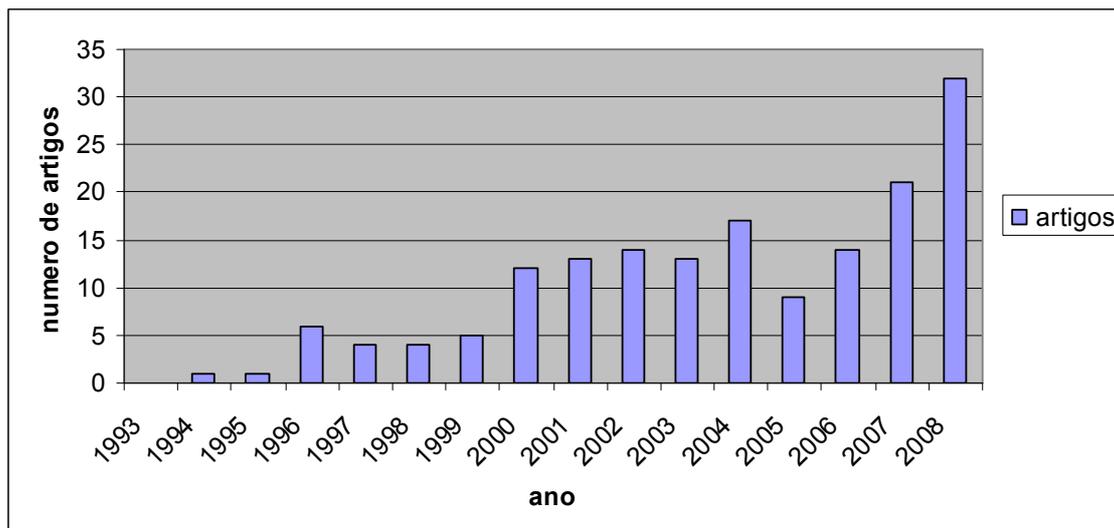


FIGURA 3: Números de artigos publicados usando a técnica MEFS em análises de pesticidas (ScienceDirect – 12/2008).

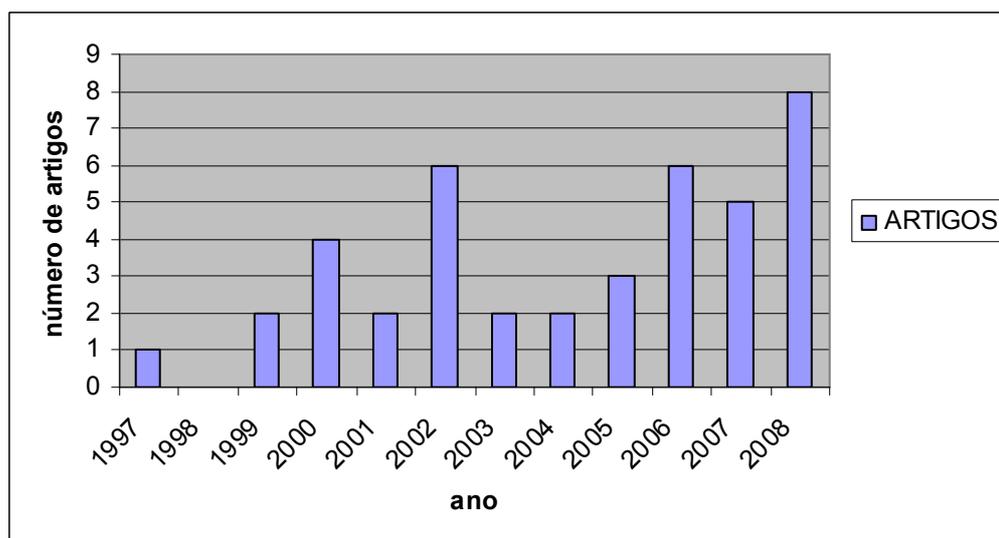


FIGURA 4: Números de artigos publicados usando a técnica HS-MEFS em análises de pesticidas (ScienceDirect – 12/2008).

Esta técnica esta sendo cada vez mais utilizada em inúmeras matrizes, por ser rápida, simples e de baixo custo.

2 – OBJETIVOS

Este trabalho teve como objetivo principal, desenvolver e validar uma metodologia alternativa para análise de pesticidas organoclorados usando MEFS-CG-EM/EM e como objetivos específicos:

- Otimizar o método de extração e pré-concentração de resíduos de pesticidas organoclorados utilizando a técnica da microextração em fase sólida no modo headspace (HS-MEFS);
- Validar um método de análise para pesticidas organoclorados usando a cromatografia em fase gasosa e a espectrometria de massas/massas;
- Avaliar a contaminação por pesticidas organoclorados de águas superficiais e subterrâneas aplicando a metodologia de análise desenvolvida.

3 – PARTE EXPERIMENTAL

3.1 – MATERIAL E EQUIPAMENTOS

3.1.1 – SOLVENTES E REAGENTES UTILIZADOS

Água ultrapura obtida a partir de um sistema de purificação *Milli-Q* foi utilizada no preparo de todas as soluções no processo de validação e otimização do método.

Para o preparo da solução padrão estoque dos pesticidas e do padrão interno (pentacloronitrobenzeno) foi utilizado o solvente orgânico metanol, grau cromatográfico (*SupraSolv, Merck – Alemanha*).

Para o ajuste de pH das soluções foram utilizados ácido acético (p.a., *Merck*) e hidróxido de sódio monohidratado (p.a., *Merck, 99,99%*).

Nos estudos do efeito da força iônica na otimização da extração, foi utilizado o cloreto de sódio (p.a., *Merck, 99%*).

3.1.2 – PADRÕES UTILIZADOS

Ampola de 1,00 mL (4-8913 - *Supelco, USA*), TLC *Pesticides Mix*, lote LB 30319, contendo pesticidas organoclorados em solução de tolueno:hexano (50:50), com concentração de 2000 $\mu\text{g.mL}^{-1}$ das seguintes substâncias: aldrin; alfa-BHC; beta-BHC; delta-BHC; gama-BHC; dieldrin; endosulfan I (alfa); endosulfan II (beta); endosulfan sulfato; endrin; endrin cetona; endrin aldeído; heptacloro; heptacloro epóxido isomero B; metoxicloro; 4,4'-DDD; 4,4'-DDE e 4,4-DDT.

Pentacloronitrobenzeno (100g) com 99% de pureza da *Aldrich Chemical Company, Inc.*, Lote UO8011.

3.1.3 – PREPARO DAS SOLUÇÕES PESTICIDAS

Todas as soluções foram preparadas com o auxílio de micro-pipeta de

10-100 μL , modelo LM100 e 100-1000 μL , modelo LM1000, da LABMATE. A balança analítica utilizada para pesagem foi da marca *Precisa XT 220A*, mínimo massa: 0,0001g.

3.1.3.1 – SOLUÇÃO PADRÃO ESTOQUE

A solução estoque contendo a mistura dos 18 pesticidas organoclorados foi preparada em metanol pela diluição de 1,00 mL da solução padrão-misto de 2000 $\mu\text{g mL}^{-1}$ e o volume elevado para 25,00 mL em balão volumétrico aferido. A concentração desta solução estoque preparada foi de 80,00 $\mu\text{g mL}^{-1}$.

Uma solução estoque do padrão Pentacloronitrobenzeno foi preparada em metanol pela diluição de 0,01122g e o volume elevado para 100,00 mL. A concentração do Padrão Interno (PI) foi de 111,078 $\mu\text{g mL}^{-1}$.

Todas as soluções estoque preparadas foram conservadas em freezer, vedadas e ao abrigo da luz.

3.1.3.2 – SOLUÇÃO PADRÃO INTERMEDIÁRIA

Soluções intermediárias com a mistura dos pesticidas organoclorados de concentração 100 $\mu\text{g L}^{-1}$ e do pentacloronitrobenzeno de 100 $\mu\text{g L}^{-1}$ foram preparadas em metanol, a partir da solução padrão estoque.

3.1.3.3 – SOLUÇÃO TRABALHO

Para as análises com as fibras nos estudos de otimização dos parâmetros, soluções de 50 $\mu\text{g L}^{-1}$ contendo os 18 pesticidas organoclorados e o pentacloronitrobenzeno, foram preparadas. Para o estudo da validação do método, foram preparadas soluções com concentrações dos analitos que variaram de $5,0 \cdot 10^{-4}$ a 16 $\mu\text{g L}^{-1}$. Todas as soluções foram preparadas por diluição a partir da solução padrão intermediária em balão volumétrico e o volume elevado com água ultrapura. A concentração da solução trabalho para o padrão interno foi de 1 $\mu\text{g L}^{-1}$.

3.1.4 – LIMPEZA DA VIDRARIA

Para a limpeza das vidrarias, foi realizada imersão destas em uma solução de água e *Extran* 3-5% (Ma 02 neutro, *Merck*) por aproximadamente 24 horas. Após esse período, enxágües com água, água destilada e água ultrapura em banho ultra-sônico por 20 minutos. Em seguida as vidrarias, exceto volumétricos, foram secas em estufa e posteriormente aquecidas a 400 °C em mufla por 12 horas.

3.1.5 – EQUIPAMENTOS UTILIZADOS

3.1.5.1 – CROMATÓGRAFO A GÁS ACOPLADO AO ESPECTRÔMETRO DE MASSAS (CG-EM/EM)

As análises foram realizadas em um Cromatógrafo a Gás CG-3900 acoplado a um Espectrômetro de Massas Saturn 2100 T/MS/MS da Varian, com injetor automático CP 8410, possuindo as seguintes características:

- Técnica de ionização por impacto eletrônico (I.E), com energia de 70 eV
- Processador de dados MS 2.0 com banco de dados da NIST

3.1.5.2 – EXTRAÇÃO E PRÉ-CONCENTRAÇÃO DOS PESTICIDAS

A técnica de micro-extração em fase sólida (MEFS) foi utilizada para a extração e pré-concentração dos pesticidas em amostras de água. Para as análises usa-se um Holder manual da SUPELCO (USA), próprio para SPME (do inglês "*Solid Phase Micro Extration*") contendo a fibra escolhida para as extrações.

A extração e pré-concentração dos pesticidas foi realizada em frasco de 4,0 e 15 mL com tampa fenólica e *septo* de PTFE/silicone de 11mm exclusivo para MEFS da firma SUN-Sri (USA).

3.1.5.3 – OUTROS EQUIPAMENTOS UTILIZADOS

Utilizou-se uma estufa a vácuo da Tecnal, modelo TE-395, equipada com bomba de vácuo da Tecnal, modelo TE-058, de 760 a 0 mmHg. Banho ultra-som da *Unic Ultrasonic Cleaner*, modelo USC 1440, frequência de 40 kHz. Sistema de purificação *Milli-Q* Gradiente, da Millipore (USA), na obtenção da água ultrapura. Destilador Sieger, série D-01-067. Compressor aspirador, modelo Cal, Fanem LTDA, Titulador automático Titroline alpha operando no modo pH metro, agitador magnético da *Magnetic Stirrer*, HI 190M, *Hanna Instruments* e banho – maria com aquecimento Evlab.

3.2 – CONDIÇÕES CROMATOGRÁFICAS PARA ANÁLISE DOS PESTICIDAS

Para a separação cromatográfica foi empregada uma coluna capilar de sílica fundida com fase estacionária de polidimetilsiloxano com 5% de fenila (VF-5ms, *Factor Four*) da *Varian*, com 30 m de comprimento, 0,25 mm de diâmetro interno e fase de 0,25 μm .

Os parâmetros cromatográficos utilizados na separação dos 18 organoclorados foram os estabelecidos anteriormente por Raposo-Junior & Ré-Poppi (2007) e são descritos a seguir:

Temperatura do injetor: 250 °C

Injeção (manual): "splitless" com tempo de amostragem de 2,0 minutos, seguido de uma razão de *split* de 50:1 por 15,0 minutos e de 20:1 no restante da corrida,

Gás de arraste: Hélio 99,999% ,

Vazão do gás de arraste na coluna: constante de 1,0 mL min⁻¹,

Programação de temperatura do forno da coluna:

80 °C (isotérmica de 4,0 min),

80 – 215 °C, com aquecimento de 15 °C min⁻¹ (isotérmica de 0,5 min),

215 – 230 °C, com aquecimento de 2 °C min⁻¹ (isotérmica de 3,0 min),

230 – 260 °C, com aquecimento de 5 °C min⁻¹ (isotérmica de 2,0 min).

Para obtenção dos tempos de retenção e espectros de massas dos pesticidas analisou-se uma solução padrão misto dos pesticidas na concentração de $50 \mu\text{g L}^{-1}$ usando MEFS-CG/EM. As temperaturas do *ion-trap*, *manifold* e linha de transferência foram 200°C , 50°C e 250°C , respectivamente. A energia de ionização empregada foi de 70 eV, aquisição com varredura de massas de 60 a 430u e intervalo de varredura de 0.5s.

3.3 – ESTUDO DAS ENERGIAS DE EXCITAÇÃO DO ION PAI E PARÂMETROS DE AQUISIÇÃO DO MÉTODO EM/EM

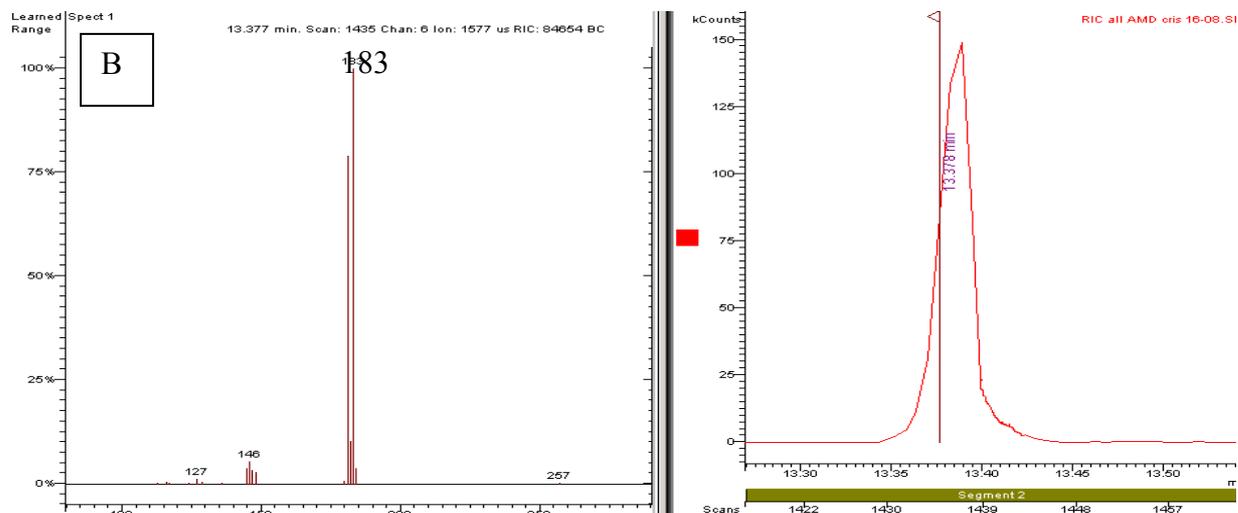
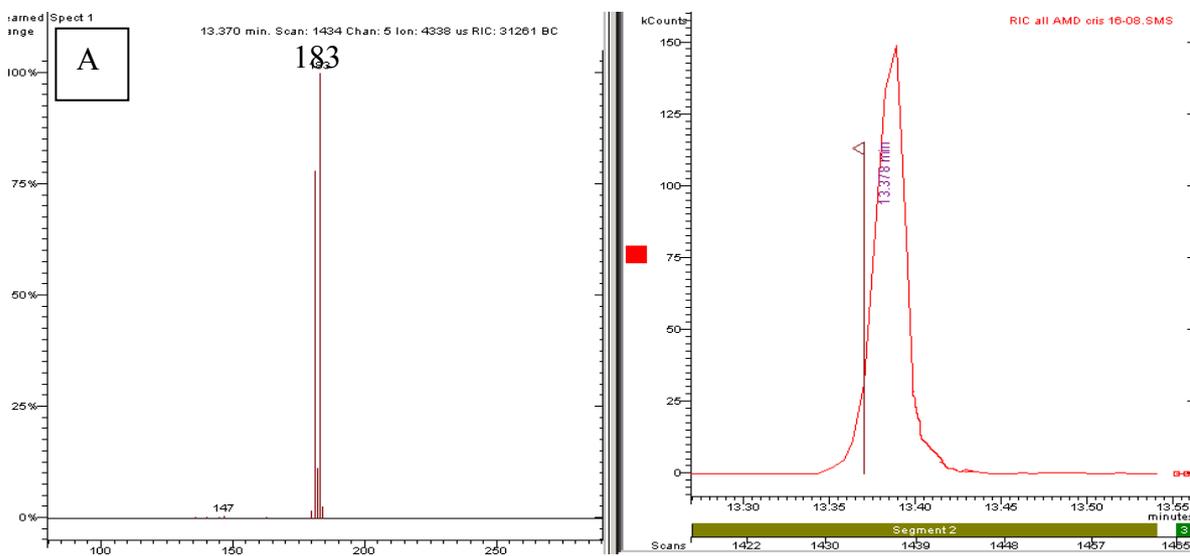
Analisando-se os espectros de massas dos pesticidas organoclorados obtidos de análise de solução padrão por MEFS-CG/EM no modo de aquisição varredura de íons totais, efetuou-se a escolha do íon pai (íon de maior intensidade) para cada analito. Tendo-se os tempos de retenção e o íon pai dos analitos passou-se ao estudo das energias de excitação e definições dos parâmetros de aquisição do método massa/massa.

Para esse estudo usou-se o *AUTOMATED METHODS DEVELOPMENT* (AMD), visando determinar as energias de excitação adequadas para a fragmentação do íon pai, eleger o íon de quantificação de cada um dos pesticidas e estabelecer os parâmetros de aquisição de dados do método CG/EM/EM.

Inicialmente para o AMD estabeleceram-se energias de excitação de 0, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90 e 100 volts para quebra dos íons pai. Pela análise dos resultados pôde-se estabelecer, para cada caso, o intervalo de energia a ser novamente estudado, que foi aquele onde obteve-se a maior fragmentação do íons pai, para uma definição da energia de excitação para fragmentação adequada aos propósitos analíticos do método. Dessa forma, usando o AMD estudaram-se as energias com variações de uma unidade em dez canais dentro do intervalo estabelecido. Na FIGURA 5, mostra os vários canais de energias estudados para o alfa-BHC, onde na energia de 85v não houve quebra do íon pai (íon 183), em 86v o íon 183 começa a fragmentar, na energia de 87v a fragmentação do íon pai já é mais intensa e na energia de

excitação de 88v obteve a maior fragmentação do íon pai gerando assim íons de quantificação intensos.

Estas análises foram realizadas com a fibra DVB/Carboxen/PDMS 50/30 μ m no modo de extração imerso com agitação.



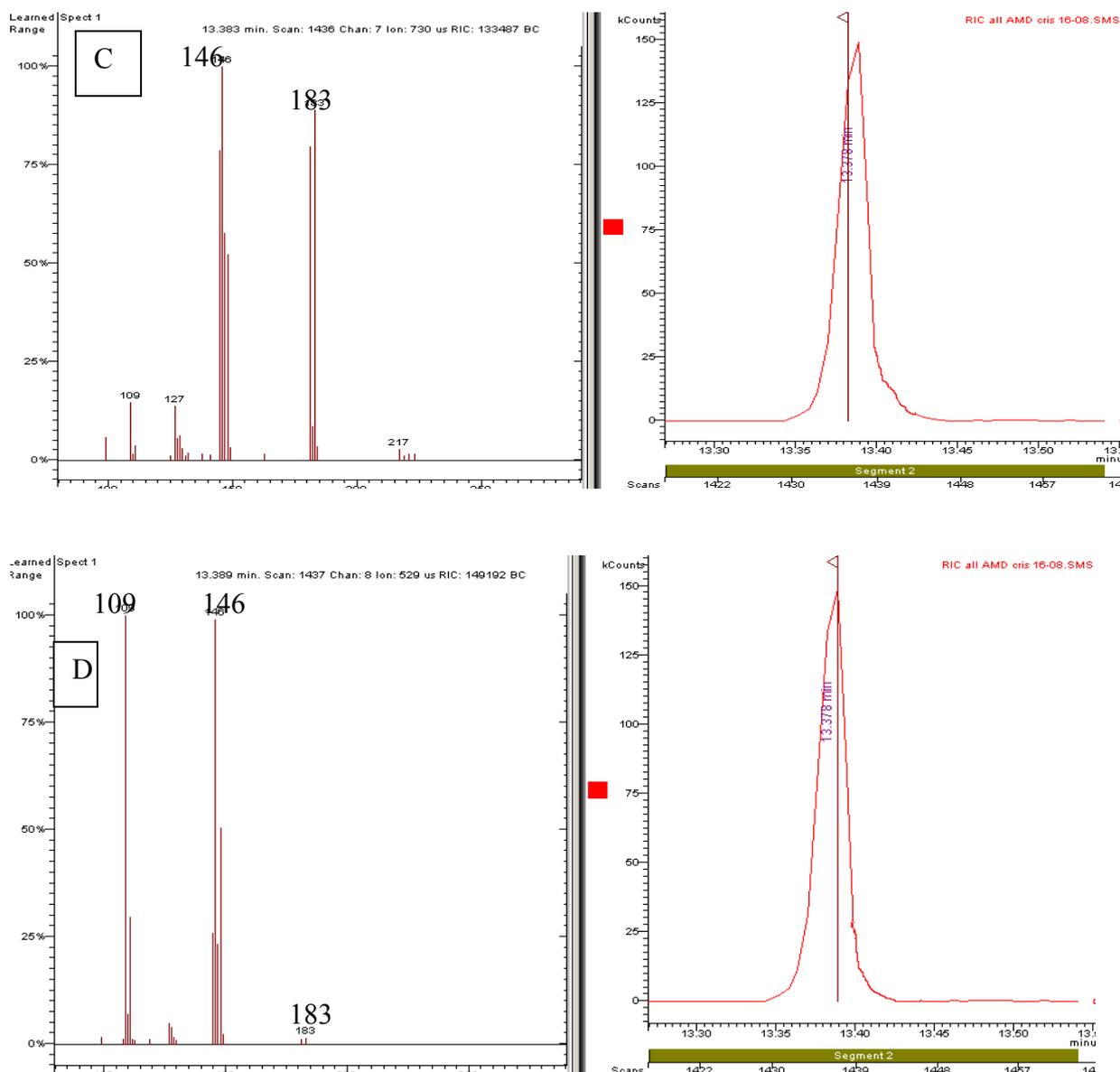


FIGURA 5 – Espectros de íons para o alfa-BHC mostrando as diferentes energias de excitação usando o método AMD: (A) 85v, (B) 86v, (C) 87v e (D) 88v.

3.4 – CONDICIONAMENTO DA FIBRA

As fibras em estudo foram condicionadas com as seguintes temperaturas do injetor, recomendado pelo fabricante, sendo condicionadas mantendo a programação conforme a seguinte programação de temperatura do método analítico:

- PDMS / DVB 65 μm : 250°C
- DVB/Carboxen/PDMS 50/30 μm : 270°C
- PDMS 100 μm : 250°C

- Poliacrilato 85 μm : 300°C

Após o condicionamento foi realizado o branco da fibra individual e também um branco de coluna, utilizando o método de análise.

3.5 – OTIMIZAÇÃO DOS PARÂMETROS DA MEFS

Os parâmetros abaixo foram estudados para a otimização da MEFS em solução contendo os pesticidas a uma concentração de 50 $\mu\text{g L}^{-1}$.

Mantendo os tempos de extração de 60 min e dessorção de 120 segundos, e a temperatura de aquecimento a 70 °C, estudou-se as extrações com a fibra imersa em headspace, modo de extração estático e com agitação. E com o modo de extração headspace estudou-se a eficiência das fibras PDMS 100 μm , 50/30 μm DVB/Carboxen/PDMS, Poliacrilato 85 μm e PDMS / DVB 65 μm ,

Com a fibra 50/30 μm DVB/Carboxen/PDMS no modo de extração headspace estudou-se:

- Tempo de extração dos analitos: Os tempos de 20, 30, 40, 50, 60 e 70 minutos foram estudados com a finalidade de encontrar o tempo em que ocorre a maior extração dos analitos pela fibra.
- Tempo de dessorção: Foram estudados os tempos de 60, 90, 120 e 150 segundos (tempo de “válvula trancada”), tempo em que os analitos são dessorvidos termicamente do recobrimento da fibra no injetor do CG.
- pH da solução: Estudo com os pH de 3, 6 e 9 usando ácido acético e hidróxido de sódio para o ajuste do pH.
- Força iônica: Estudo com 10%, 20% e 30% de solução salina, usando solução de cloreto de sódio.
- Temperatura: Foram estudados as temperaturas de 40, 50, 60, 70 e 80°C para extração em banho-maria.

Todas as análises foram feitas em triplicatas.

3.6 – VALIDAÇÃO DO MÉTODO MEFS-CG-EM/EM

Foram validados os seguintes parâmetros:

- Seletividade;
- Linearidade;
- Precisão e exatidão;
- Limite de detecção e
- Limite de quantificação.

3.6.1 – SELETIVIDADE

A seletividade do método foi avaliada comparando-se os cromatogramas obtidos por MEFS-CG-EM/EM de água ultrapura (amostra isenta do analito), de padrões, de água superficial e de água subterrânea e de água subterrânea enriquecida com os pesticidas de interesse.

3.6.2 – LIMITE DE DETECÇÃO (LD) E QUANTIFICAÇÃO (LQ) DO MÉTODO

Os limites de detecção foram determinados analisando-se, em triplicata, soluções padrão misto cada vez menos concentradas, até se detectar para cada um dos dezoito analitos um pico com três vezes a relação sinal/ruído. A concentração correspondente foi considerada como a mínima detectável. Os limites de quantificação foram determinados pelo mesmo procedimento, sendo aqui considerado um pico cromatográfico com dez vezes a relação sinal/ruído.

3.6.3 – ESTUDOS DA LINEARIDADE DO MÉTODO

A linearidade do método foi avaliada para determinar se os resultados fornecidos eram diretamente proporcionais à concentração da substância em estudo. O estudo do comportamento linear do presente método limitou-se à faixa de 0,005 – 16 $\mu\text{g L}^{-1}$. Para cada concentração analisou-se três replicas.

O método utilizado para quantificação dos analitos foi o da padronização interna, o gráfico de calibração construído relacionando-se a razão de área (área da substância/área do padrão interno) com a concentração da substância. A equação da reta foi obtida pelo método dos mínimos quadrados e a linearidade avaliada por intermédio do coeficiente de correlação (r).

3.6.4 – PRECISÃO E EXATIDÃO DO MÉTODO

A precisão foi avaliada em nível de repetitividade para a resposta do detector (tempo de retenção e área) do instrumento (CG-EM/EM) e do método de análise. A precisão foi avaliada calculando-se o desvio padrão relativo (DPR) das medidas (também conhecido como coeficiente de variação, CV).

A exatidão do método foi avaliada por ensaios de recuperação realizados em três níveis de concentração e a precisão do método pelo cálculo de CV das replicatas.

3.6.4.1 – PRECISÃO DO INSTRUMENTO

Para avaliar a repetitividade dos tempos de retenção dos analitos, foram analisadas três soluções padrão contendo os 18 pesticidas a $16 \mu\text{g L}^{-1}$.

No estudo da repetitividade das áreas dos analitos, três soluções padrão (8,5; 16 e $50 \mu\text{g L}^{-1}$) contendo os 18 pesticidas organoclorados foram analisadas.

Foram obtidos os valores médios de tempo de retenção e de área dos analitos (todas as análises foram feitas em triplicatas), e a partir destes valores estimativas do desvio padrão (DP) e o coeficiente de variação percentual (CV) foram calculados.

$$CV = SD / \bar{X} \times 100$$

Onde: CV = coeficiente de variação

SD = estimativa do desvio padrão

\bar{X} = média aritmética dos valores de área encontrados

3.6.4.2 – EXATIDÃO E PRECISÃO DO MÉTODO

A exatidão do método foi avaliada por ensaios de recuperação relativa.

Os ensaios de recuperação relativos foram feitos, em triplicata, no intuito de verificar possíveis interferentes presentes na amostra que afetariam a resposta do analito frente ao detector. Para isso, foram adicionados padrões tanto na amostra quanto na água ultrapura do sistema Milli-Q. A recuperação relativa foi avaliada em três níveis de concentração, conforme mostra a TABELA 9. Os valores de concentrações foram estabelecidos com base nos limites de concentração dos analitos, sendo estes em torno de duas, cinco e dez vezes o valor do limite de quantificação.

TABELA 9. Concentrações estabelecidas para o estudo de recuperação do método

Pesticidas	Nível de concentração em $\mu\text{g L}^{-1}$		
	2 LQ	5 LQ	10 LQ
aldrin, heptacloro epóxido, endosulfan I, 4,4'-DDE, dieldrin, 4,4'-DDD, endrin aldeído e 4,4'-DDT	0,005	0,01	0,05
alfa – BHC, gama – BHC, beta – BHC e heptacloro delta – BHC, endrin e endrin cetona	0,05	0,1	0,5
endosulfan II e metoxicloro	0,5	1,7	2,5
endosulfan sulfato	2,5	5,0	8,5
	5,0	8,5	16

3.7 – ESTUDO DE INTERFERÊNCIAS

Foram preparadas soluções contendo 0,05; 2,5 e 8,5 µg/L dos 18 pesticidas organoclorados em soluções com 5, 10, 20, 40 e 80 mg/L de ácido húmico, em pH 6, com a finalidade de avaliar possíveis interferências da matéria orgânica na quantificação dos pesticidas em estudo. As soluções foram analisadas por MEFS-CG-EM/EM. Todas as análises foram feitas em triplicatas.

O ácido húmico foi obtido pela Prof^a Nilva Ré-Poppi do departamento de Química da UFMS, utilizando a metodologia a seguir: O ácido húmico foi extraído de solo da região da ilha de Cananéia, SP, com solução de NaOH 0,5 mol/L em atmosfera de N₂, e purificado usando cromatografia líquida de troca iônica (IR – 120) até obtenção do teor de cinza inferior a 0,5 %.

3.8 – COLETA DE AMOSTRAS DE ÁGUA PARA ANÁLISE DE ORGANOCLORADOS

A limpeza dos frascos de coleta e a coleta das amostras de água foram efetuadas seguindo a NBR 9898 (ABNT, 1987). O material foi coletado em frascos de vidro âmbar de 1000 mL com tampa de teflon, refrigerado e transportado ao laboratório em caixas térmicas. Ao chegar ao laboratório, as amostras foram conservadas em geladeira, onde permaneceram a 4 °C por um período máximo de 7 dias.

Coletou-se água de 31 poços semi artesiano, com profundidade entre 15-60 metros, do distrito de Culturama no Município de Fátima do Sul, FIGURA 6. Foram também efetuadas três coletas de água do sistema de abastecimento de Campo Grande e três pontos no Córrego Lagoa (Bairro: São Conrado em Campo Grande), Lago do Amor (campus da UFMS) e Lagoa Itatiaia (Bairro: Tiradentes em Campo Grande).

TABELA 10 – Local e datas de coleta

Local	Data de coleta
Água de poços do distrito de Culturama	17 e 18 de novembro de 2008
Lago do Amor (campus da UFMS)	23 de setembro de 2008
Lagoa Itatiaia (Bairro Tiradentes em Campo Grande)	24 de setembro de 2008
Córrego Lagoa (Bairro São Conrado em Campo Grande)	24 de setembro de 2008
Água do sistema de abastecimento de Campo Grande	19 de setembro de 2008

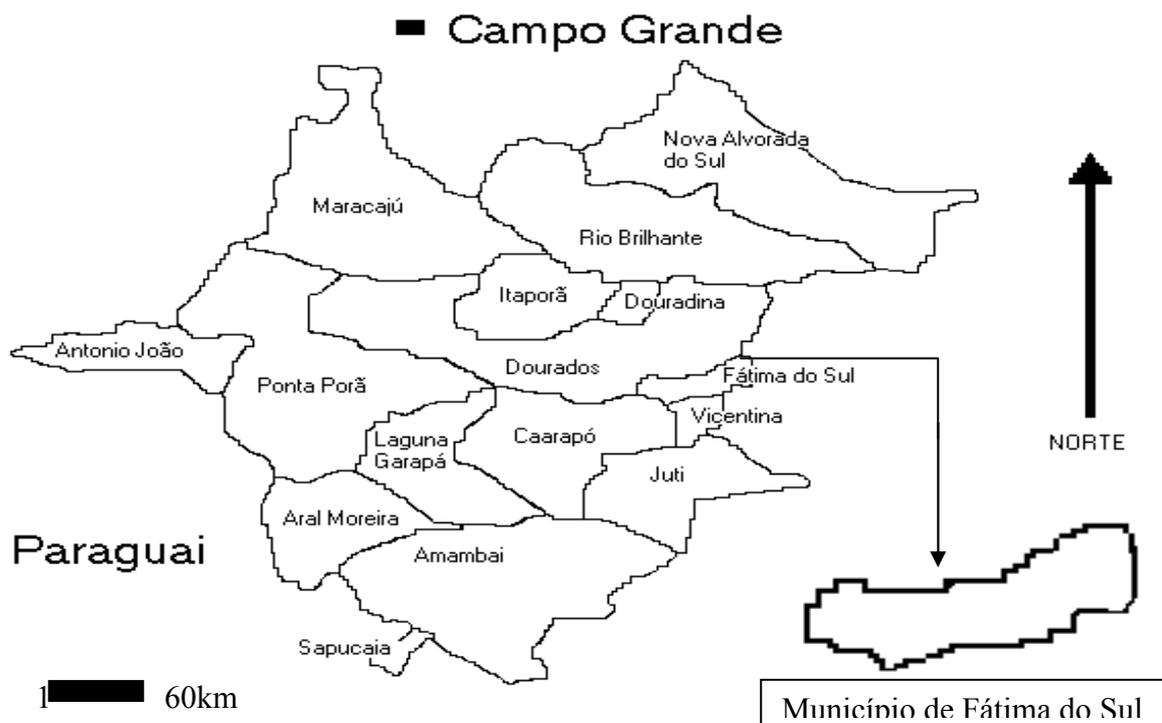


FIGURA 6: Mapa político da microrregião de Dourados.

3.9 – ANÁLISE DE ORGANOCLORADOS NAS AMOSTRAS

As análises dos 18 pesticidas organoclorados nas amostras foram efetuadas por MEFS-CG-EM/EM submetendo a fibra 50/30 μ m DVB/Carboxen/PDMS ao processo de extração a um volume de 5,0 mL de amostra. Foram efetuadas três extrações da solução da amostra para cálculo de área média de cada pico.

4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 – SEPARAÇÃO CROMATOGRÁFICA E ESPECTROS DE MASSAS DOS ORGANOCLORADOS

A FIGURA 7 mostra o cromatograma de íon total obtido por MEFS-CG/EM, no modo SCAN com varredura de massas de 60 - 430u, utilizando a fibra DVB/Carboxen/PDMS 50/30 μ m, para os 18 pesticidas organoclorados de uma solução de 1 μ g L⁻¹. Para a maioria das substâncias observou-se uma boa separação cromatográfica com tempo de análise de 32 minutos.

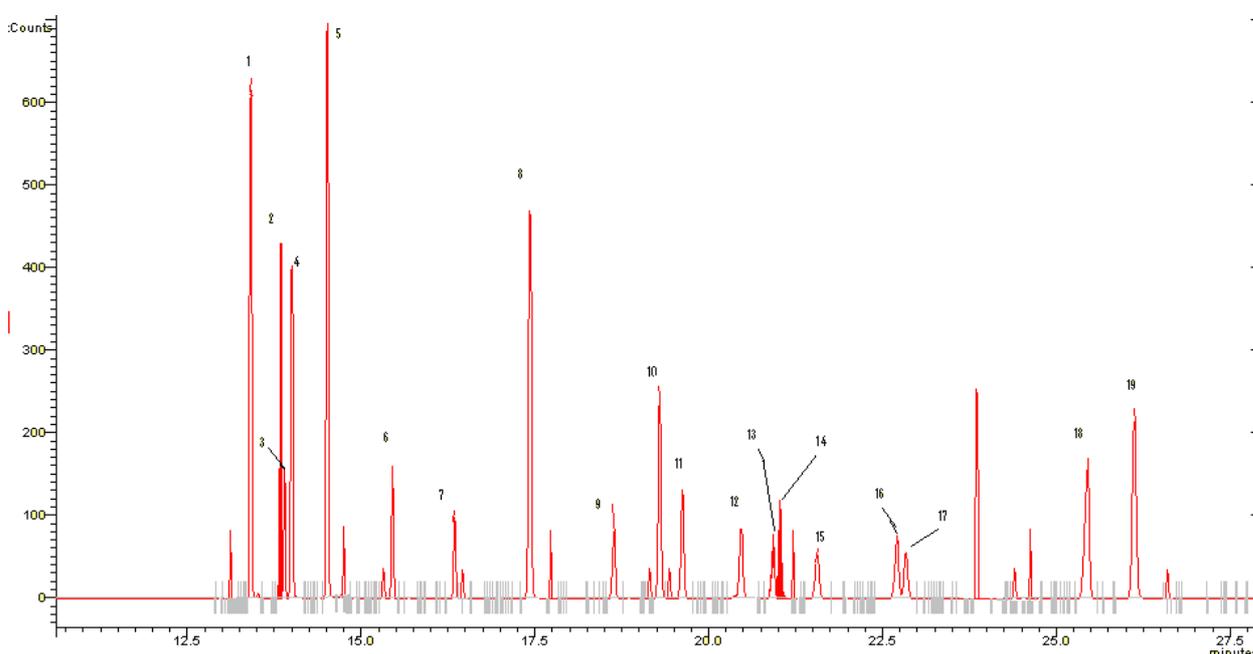


FIGURA 7: Cromatograma de íon total obtido por MEFS-CG/EM, no modo SCAN na análise do padrão a 1 μ g L⁻¹. Picos: 1 = α -BHC, 2 = γ -BHC, 3 = PI = padrão interno pentacloronitrobenzeno, 4 = β -BHC, 5 = δ -BHC, 6 = heptacloro, 7 = aldrin, 8 = heptacloro epóxido, 9 = endosulfan I, 10 = 4,4'-DDE, 11 = dieldrin, 12 = endrin, 13 = endosulfan II, 14 = 4,4'-DDD, 15 = endrin aldeído, 16 = endosulfan sulfato, 17 = 4,4'-DDT, 18 = endrin cetona, 19 = metoxicloro

Os brancos de coluna e da fibra DVB/Carboxen/PDMS 50/30 μ m são mostrados nas FIGURAS 8 e 9.

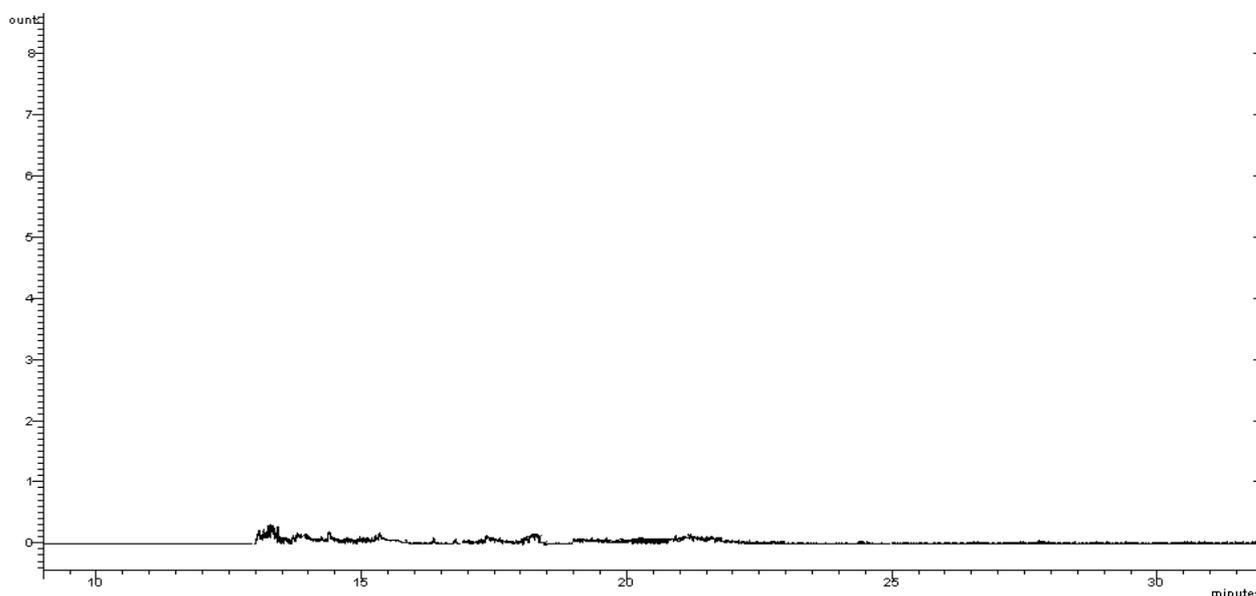


FIGURA 8: Cromatograma obtido para o branco da coluna.

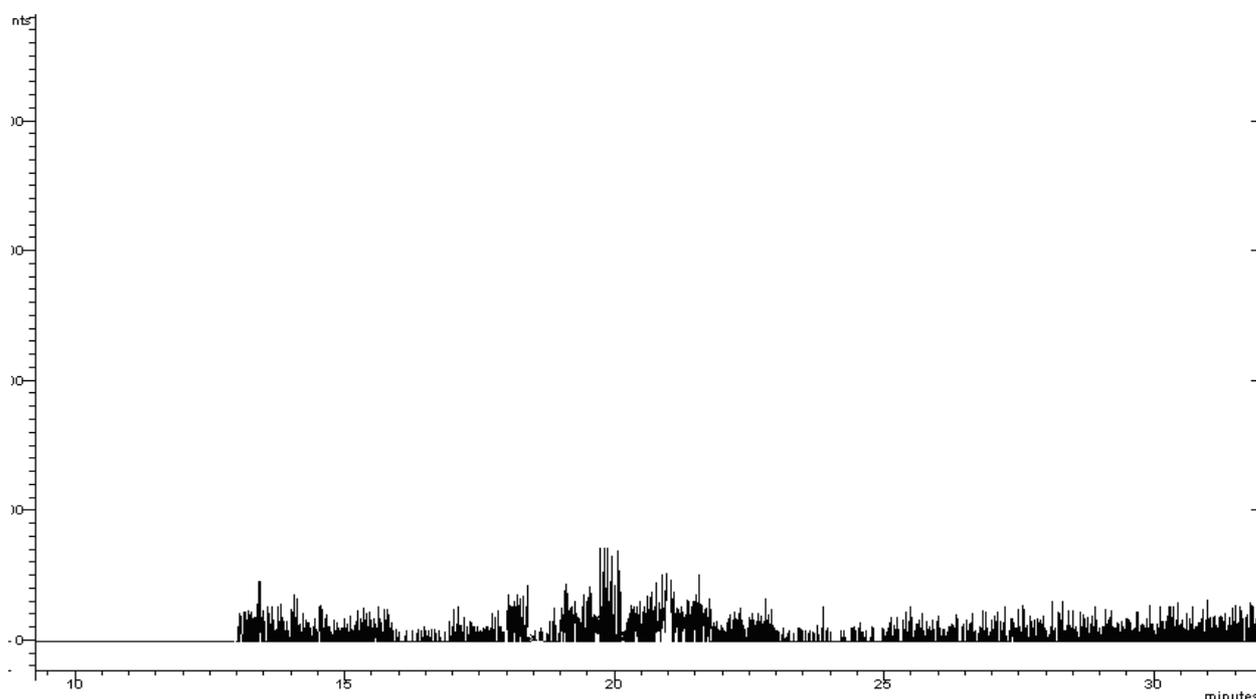


FIGURA 9: Cromatograma obtido para o branco da fibra.

A FIGURA 10 mostra o Espectro de Massas do endrin. Os pesticidas organoclorados apresentam intensa fragmentação, íon $M+2$ e a formação de íons de massa molecular ímpar de grande intensidade.

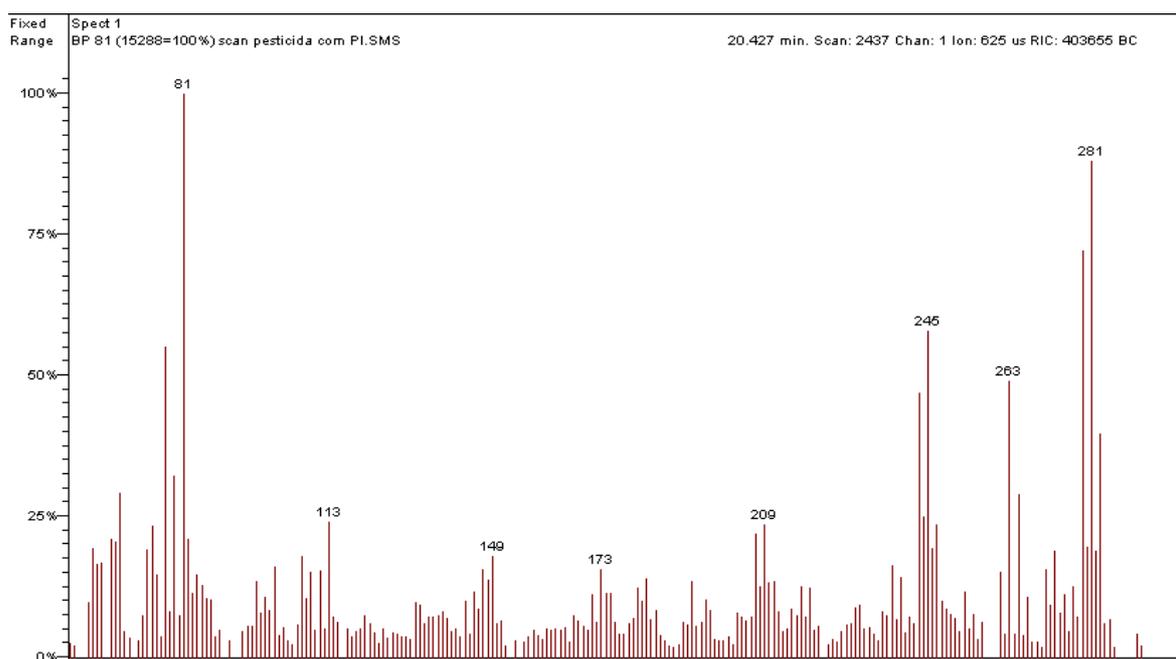


FIGURA 10: Espectro de Massa do pesticida organoclorado Endrin.

4.2 – O MÉTODO MEFS-CG-EM/EM

Os critérios recomendados para a escolha do íon pai é a opção pelo íon mais intenso do espectro e de preferência com uma alta massa molecular, pois assim minimiza a interferência de possíveis contaminantes. Os íons selecionados para o desenvolvimento do método EM/EM e as energias de excitação que geraram os íons de quantificação são mostrados na TABELA 11.

TABELA 11: Parâmetros de aquisição no método de análise dos Pesticidas

Pesticida	Tempo de retenção (min)	Íon pai (m/z)	Íons de quantificação (m/z)	Energia de excitação (V)
α -BHC	13,208	183	109, 146, 148	88
γ -BHC	13,606	219	109, 146, 148	94
PI	13,670	295	237, 265	92
β -BHC	13,764	183	109, 146, 148	84
δ -BHC	14,253	183	109, 146, 148	78
Heptacloro	15,157	272	235, 237	100
Aldrin	16,011	293	221, 255, 257	99
Heptacloro	17,055	353	263, 317	100
Epóxido				
Endosulfan I	18,217	339	266, 301, 337	98
4,4 DDE	18,848	318	246, 316	100
Dieldrin	19,162	277	204, 239, 241	99
Endrin	19,972	281	243, 245, 279	100
Endosulfan II	20,398	339	195, 229, 267	98
4,4 DDD	20,516	235	165, 199	95
Endrin Aldeído	21,013	345	279, 341, 342	99
Endosulfan Sulfato	22,076	387	252, 254, 289	95
4,4DDT	22,229	235	165, 199	98
Endrin Cetona	24,729	317	243, 279, 281	100
Metoxicloro	25,491	227	141, 153, 281	95

A FIGURA 11 mostra o cromatograma obtido na análise dos padrões em concentração de $50 \mu\text{g L}^{-1}$, com o método MEFS-CG-EM/EM, fibra DVB/Carboxen/PDMS 50/30 μm .

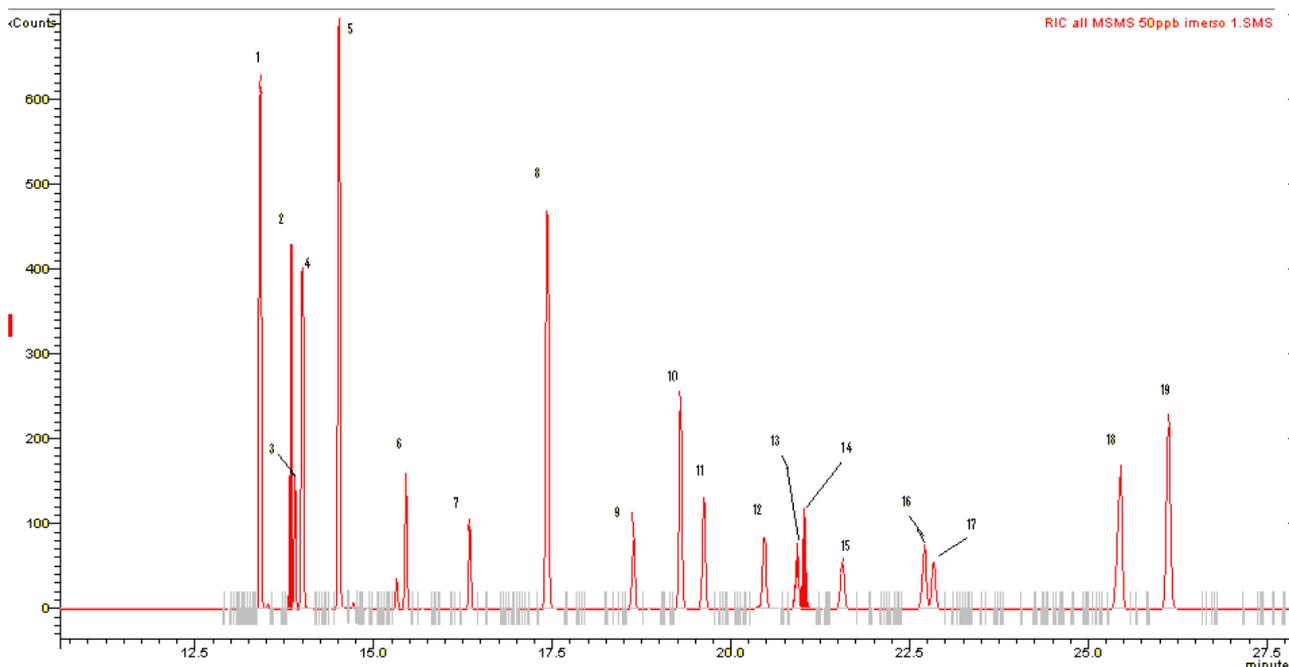


FIGURA 11: Cromatograma obtido por MEFS-CG-EM/EM na análise do padrão a $50 \mu\text{g L}^{-1}$. Picos: 1 = α -BHC, 2 = γ -BHC, 3 = PI = padrão interno pentacloronitrobenzeno, 4 = β -BHC, 5 = δ -BHC, 6 = heptacloro, 7 = aldrin, 8 = heptacloro epóxido, 9 = endosulfan I, 10 = 4,4'-DDE, 11 = dieldrin, 12 = endrin, 13 = endosulfan II, 14 = 4,4'-DDD, 15 = endrin aldeído, 16 = endosulfan sulfato, 17 = 4,4'-DDT, 18 = endrin cetona, 19 = metoxicloro

4.3 – OTIMIZAÇÃO DOS PARÂMETROS DE EXTRAÇÃO

4.3.1 - ESTUDO DAS FIBRAS E DO MODO DE EXTRAÇÃO

Foram estudados o modo de extração para os pesticidas: Fibra imersa com agitação, fibra *headspace* com aquecimento e agitação, fibra *headspace* em banho-maria sem agitação, este estudo foi realizado com a fibra DVB/Carboxen/PDMS 50/30 μm . A FIGURA 12 demonstra que a extração *headspace* em banho-maria foi mais eficiente para a maioria dos analitos. Com objetivo de verificar o desempenho dos diferentes recobrimentos estudou-se a eficiência das fibras PDMS 100 μm , Poliacrilato 85 μm , NiTiZrO₂ 1,35 μm e PDMS/DVB 65 μm nos modos de extração imersão e *headspace* em banho-maria sem agitação, exceto quanto a fibra NiTiZrO₂ 1,35 μm cuja extração foi efetuada apenas no modo *headspace* por não ser recomendado o uso desta em extrações por imersão (CARASEK, 2007).

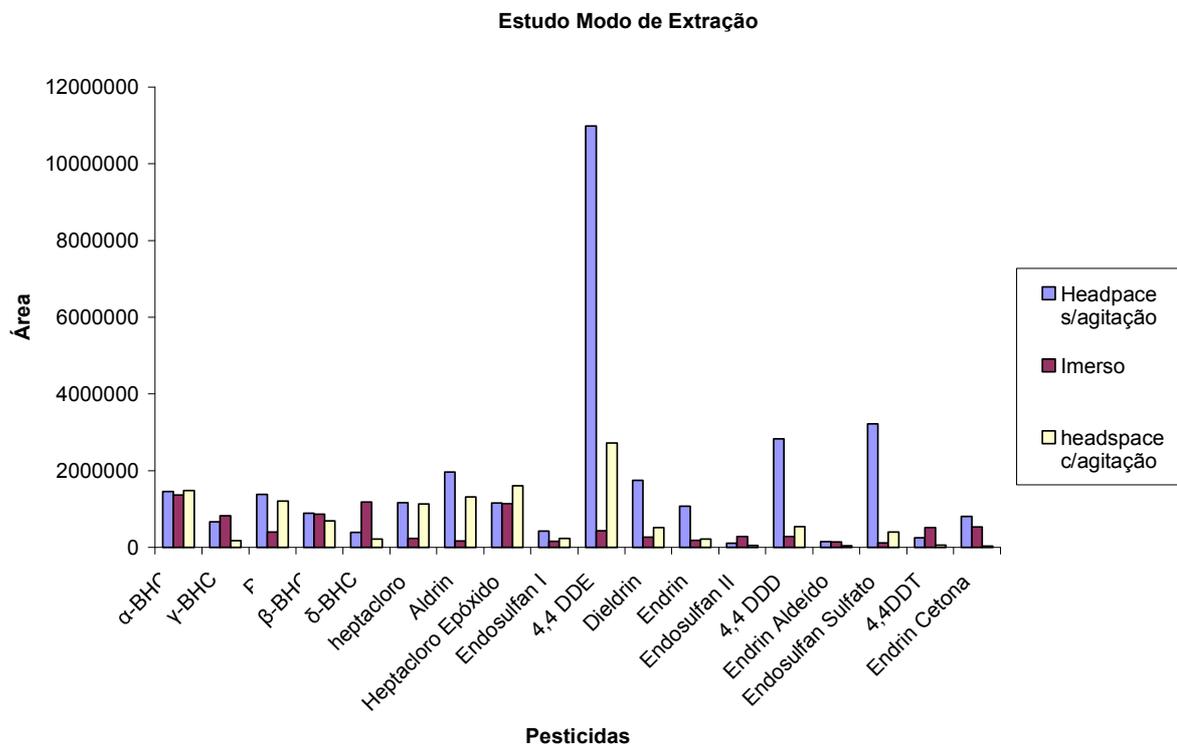


FIGURA 12 – Estudo do modo de extração usando a fibra DVB/Carboxen/PDMS 50/30 μm .

A FIGURA 13 mostra o desempenho das fibras: PDMS 100 μm , DVB/Carboxen/PDMS 50/30 μm , Poliacrilato 85 μm e PDMS / DVB 65 μm . As fibras que apresentaram os melhores resultados para os pesticidas analisados foram a PDMS/DVB e a DVB/CAB/PDMS, ambas no modo de extração *headspace*, conforme observado na FIGURA 13.

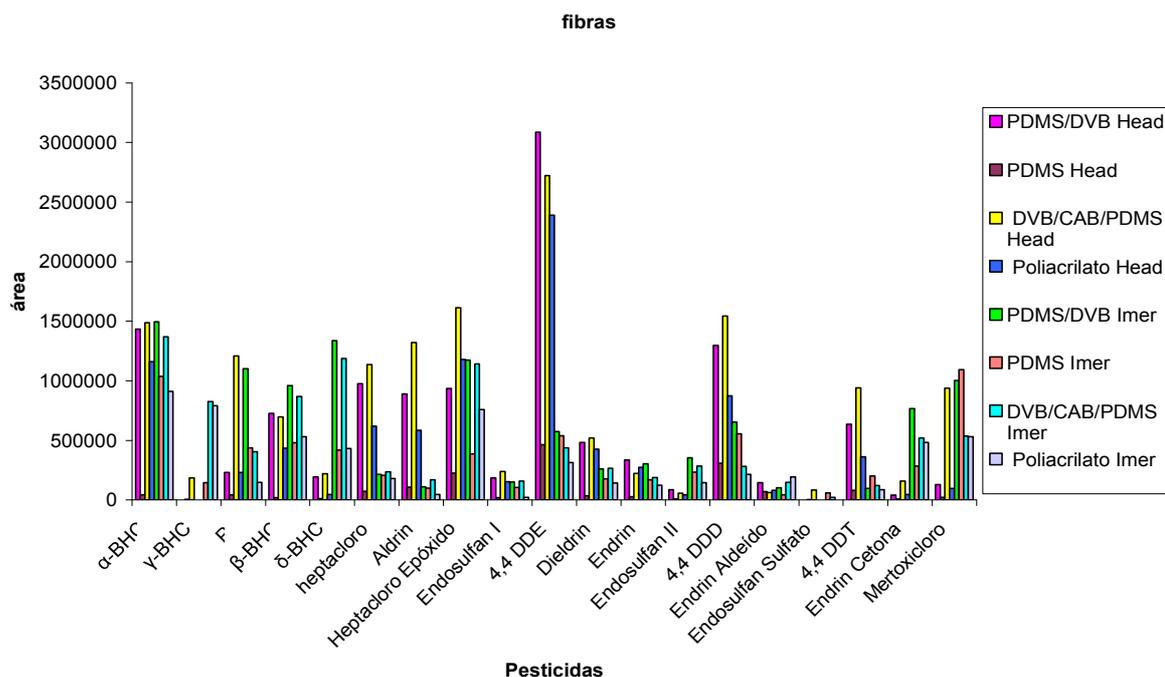


FIGURA 13 – Estudo da eficiência de extração das fibras PDMS 100 μm , DVB/Carboxen/PDMS 50/30 μm , Poliacrilato 85 μm e PDMS / DVB 65 μm , no modo de extração imersão e *headspace* em banho-maria sem agitação.

A fibra NiTiZrO_2 1,35 μm mostrou baixa sensibilidade de extração dos analitos em relação as outras fibras. A FIGURA 14 mostra o desempenho desta comparado ao da fibra DVB/CAB/PDMS 50/30 μm , no modo de extração *headspace*.

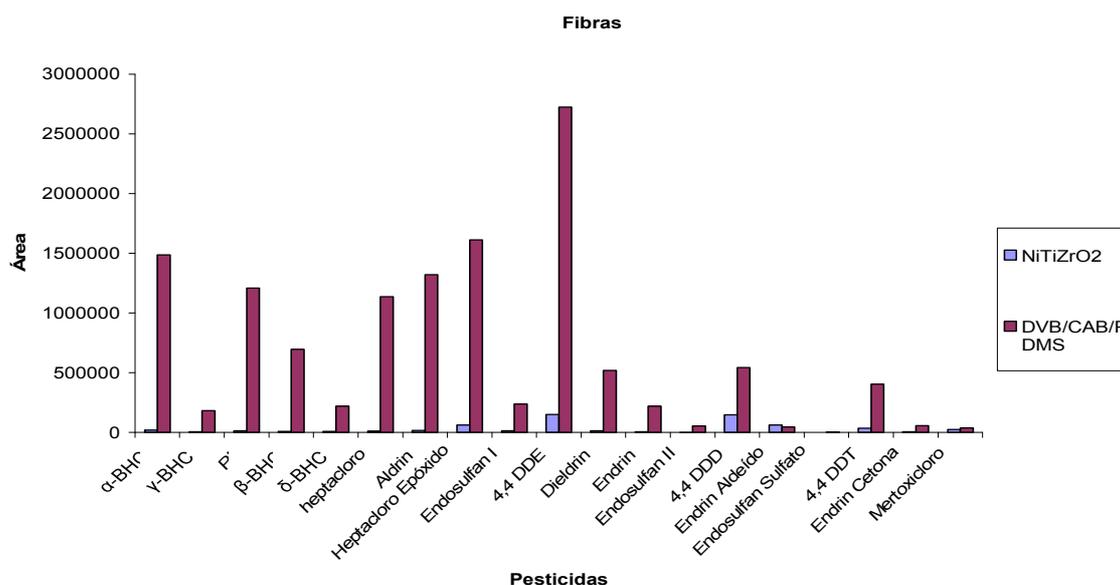


FIGURA 14: Desempenho de extração das fibras DVB/CAB/PDMS 50/30 μm e NiTiZrO_2 1,35 μm .

A TABELA 12 mostra os valores de CV(%) obtidos das triplicatas realizadas para cada fibra. Os valores de CV variaram muito de um analito para outro sendo obtidos os maiores valores para os analitos mais voláteis. Os menores valores de CV foram observados nas extrações com a fibra DVB/CARB/PDMS 50/30 μ m modo *headspace*. Mediante esses resultados a fibra DVB/CARB/PDMS foi escolhida para extrair e pré-concentrar os pesticidas organoclorados no modo *headspace* e os tempos e temperaturas de extração, e de dessorção dos analitos foram investigados.

TABELA 12: Valores de CV para as extrações com vários recobrimentos de fibra.

Fibra	Valores mínimos e máximos de %CV	
	Imersão	Headspace
DVB/CARB/PDMS 50/30 μ m	10,8-59,6	0,9-23,8
PDMS/DVB 65 μ m	4,2-46,7	0,8-55,2
PDMS 100 μ m	0,4-56,7	4,7-68,0
Poliacrilato 85 μ m	1,81-83,8	1,1-37,8
NiTiZrO ₂ 1,35 μ m	-----	9,6-82,1

4.3.2 – OTIMIZAÇÃO DOS PARÂMETROS DE EXTRAÇÃO PARA A FIBRA DVB/CARB/PDMS 50/30 μ m

Usando-se a fibra DVB/CAB/PDMS 50:30 μ m no modo de extração *headpace* em banho-maria sem agitação estabeleceu-se os tempos de extração e dessorção, a temperatura de extração, força iônica e pH.

4.3.2.1– ESTUDO DO TEMPO DE EXTRAÇÃO

O estudo do tempo de extração ocorreu em um intervalo de tempo de 20-70 minutos. A FIGURA 15 mostra o gráfico obtido para os tempos de extração 20, 30, 40, 50, 60 e 70. Observou-se um valor de área máxima para extrações com 50 e/ou 60 minutos para a maioria dos analitos. Para 6 analitos

o tempo de extração que forneceu a maior área não foi encontrado pois estas foram crescente até 70 min, enquanto que para os analitos cuja extração foi menos eficiente as áreas mantiveram-se constantes ou decresceram com 70 min de extração. O tempo de 60 min de extração foi escolhido para as análises subsequentes.

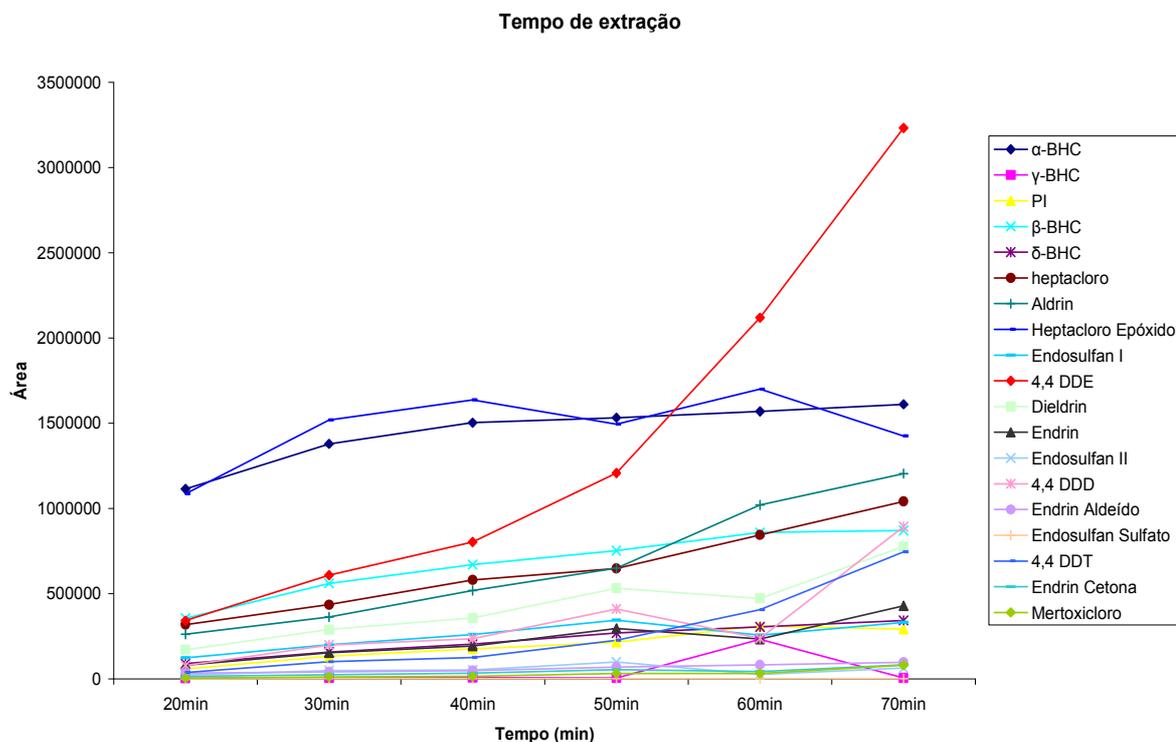


FIGURA 15: Gráfico do tempo de extração (min) vs área do analito.

4.3.2.2 – ESTUDO DO TEMPO DE DESSORÇÃO

Os resultados obtidos para o tempo de dessorção (em modo splitless) estão apresentados na FIGURA 16. Após o tempo de 120 segundos a dessorção já é constante. Portanto o tempo de dessorção de 120 segundos foi o escolhido.

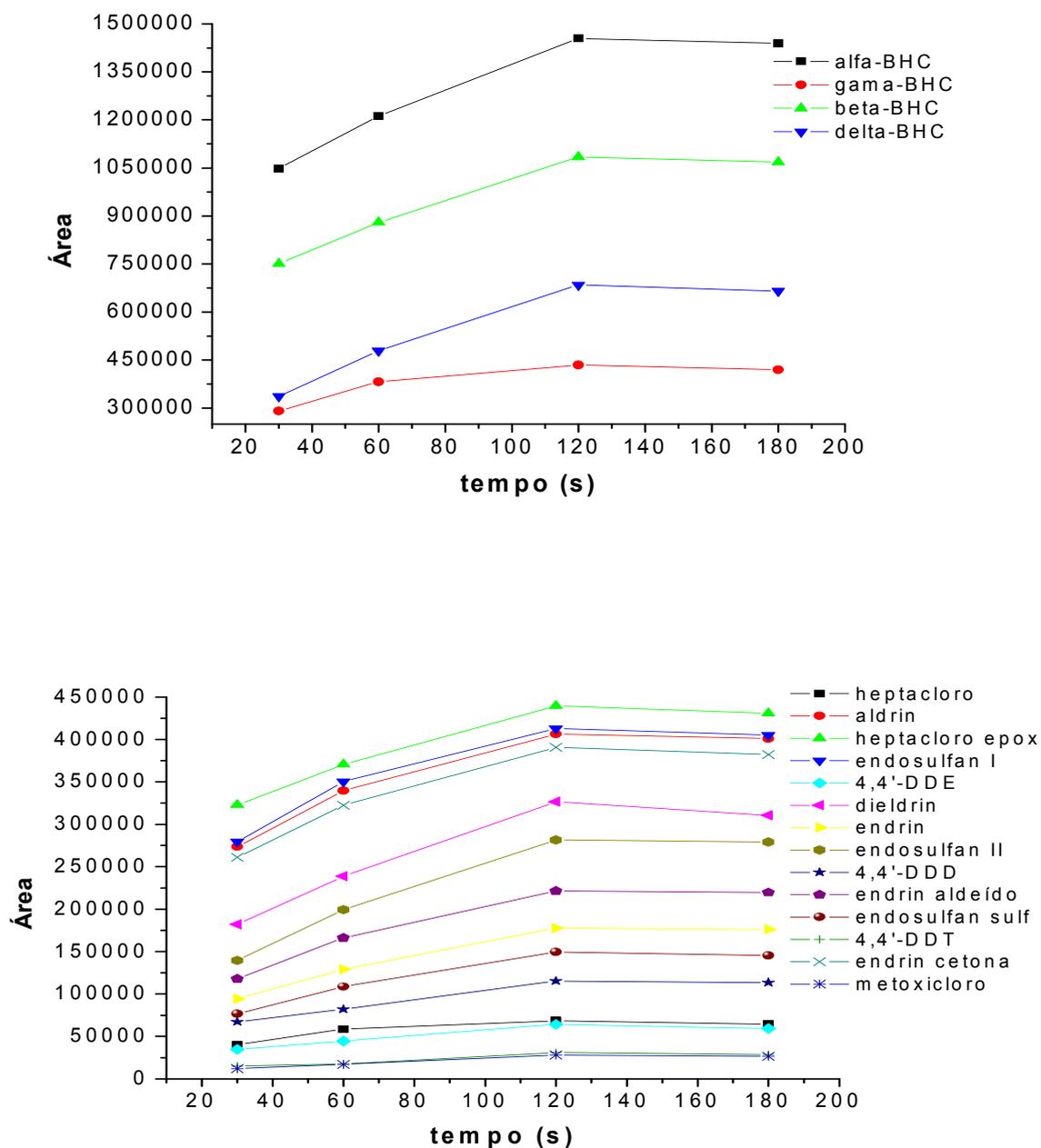


FIGURA 16: Gráficos do tempo de desorção vs área do analito.

4.3.2.3– ESTUDO DA TEMPERATURA DE EXTRAÇÃO

O estudo da temperatura de extração foi realizado num intervalo de 40 - 80 °C, FIGURA 17. A temperatura de extração escolhida para as análises foi a de 70 °C. Embora para alguns pesticidas a tendência da área é aumentar com

o aumento da temperatura, para os analitos de menor sensibilidade a área foi igual ou menor que na temperatura de 70 °C.

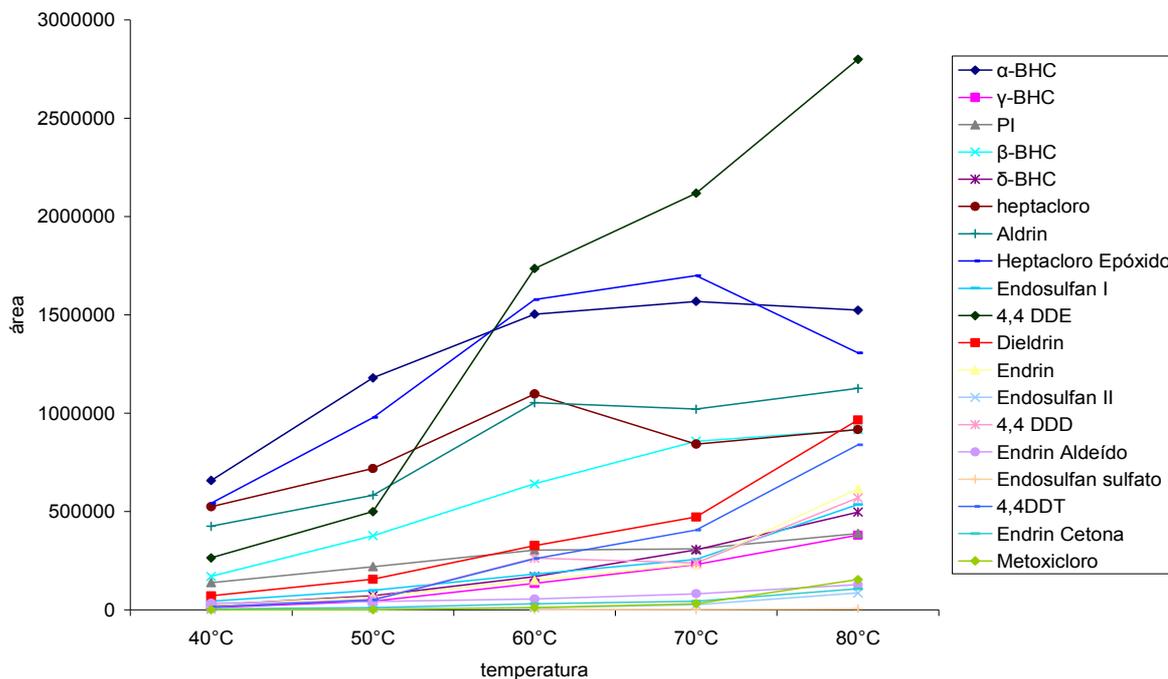


FIGURA 17: Gráfico da temperatura de extração vs área do analito.

4.3.2.4 – ESTUDO DA FORÇA IÔNICA

Os resultados obtidos na extração dos pesticidas para as soluções de 0, 10, 20 e 30% de NaCl são mostrados na FIGURA 18. Notou-se que a extração dos analitos em solução com 10% de NaCl mostrou maior eficiência se comparada com as de 20 e 30% para a maioria dos analitos. Contudo, a extração realizada sem adição dos sais mostrou-se ainda mais eficiente em relação à solução de 10%, e este parâmetro foi mantido para as análises seguintes.

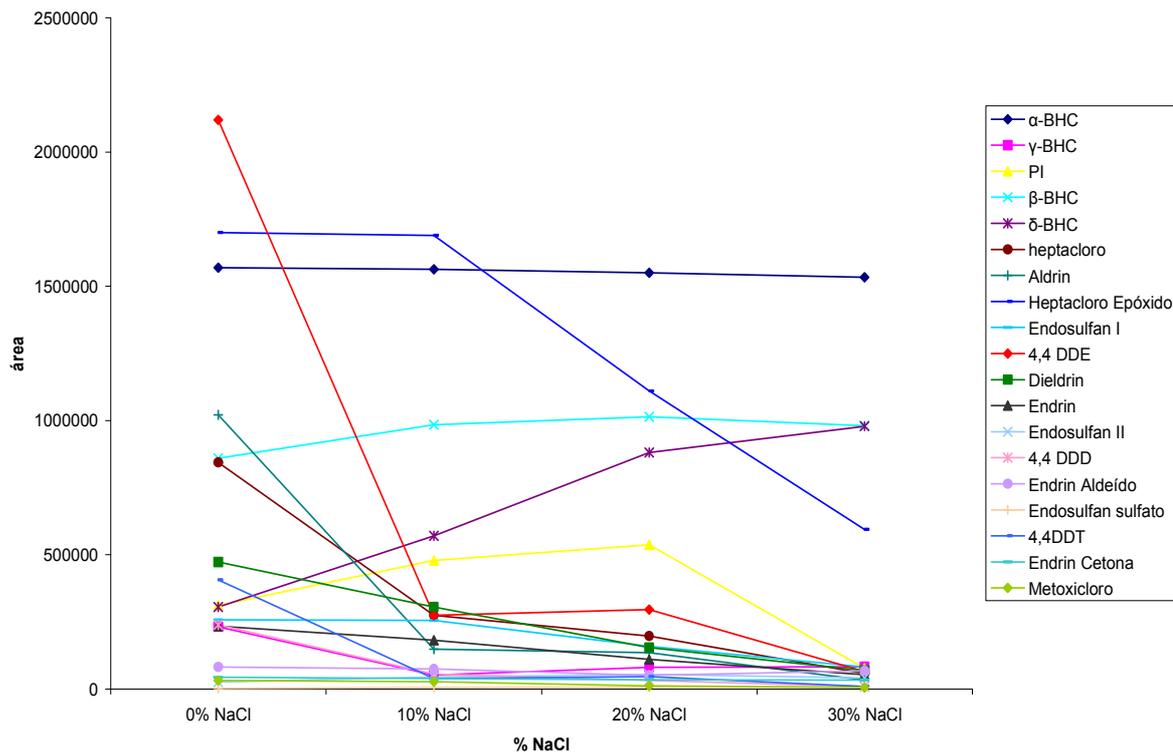


FIGURA 18: Influência da força iônica do meio pela adição de NaCl na área dos analitos.

4.3.2.5 – ESTUDO DO pH

A FIGURA 19 mostra os gráficos obtidos na extração dos pesticidas nos pHs 3, 6 e 9. As mudanças de pH nas soluções que continham os analitos em estudos não apresentaram resultados significativos quanto a melhora na eficiência de extração. Tanto para a solução ácida quanto para a básica, os resultados obtidos para grande parte dos analitos foram inferiores ou iguais aos obtidos quando se efetuou a extração a pH 6 (pH da água ultrapura do sistema Milli-Q).

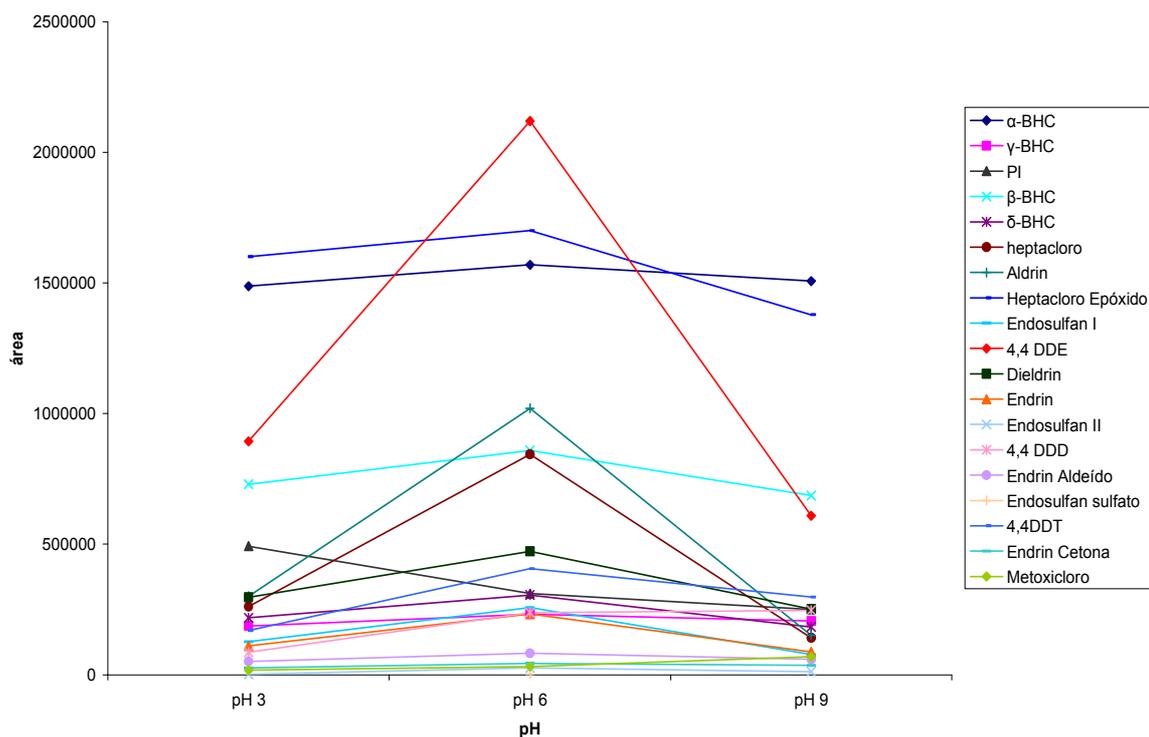


FIGURA 19: Influência da variação do pH do meio na área dos analitos.

Após análise dos parâmetros apresentados acima adotou-se para o método de extração dos pesticidas organoclorados em água com a fibra DVB/CAB/PDMS 50/30 μm no modo headspace estático os seguintes parâmetros: tempo de extração (60 minutos), temperatura de extração (70 $^{\circ}\text{C}$), tempo de dessorção (120 segundos), pH (6,0), força iônica (0% de sal).

4.4 – VALIDAÇÃO DO MÉTODO ANALÍTICO

4.4.1 – SELETIVIDADE

A análise da água ultrapura e de uma solução de água superficial, isentas dos analitos, não apresentaram interferentes que pudessem comprometer a quantificação, com tempo de retenção próximo aos dos analitos, como mostra as FIGURAS 20 e 21. Os cromatogramas obtidos para a solução padrão e para a solução de água superficial com adição de padrões dos agrotóxicos, utilizando o método MEFS-CG-EM/EM, estão mostrados nas FIGURAS 22 e 23.

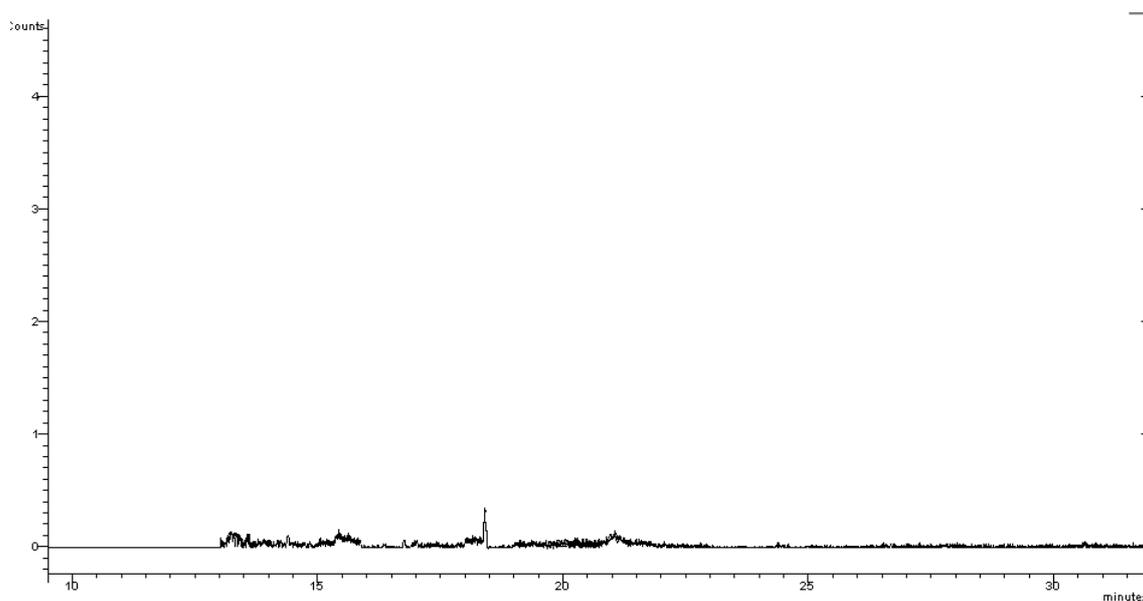


FIGURA 20: Cromatograma obtido na análise da água ultrapura do sistema Milli-Q, utilizando o método MEFS-CG-EM/EM.

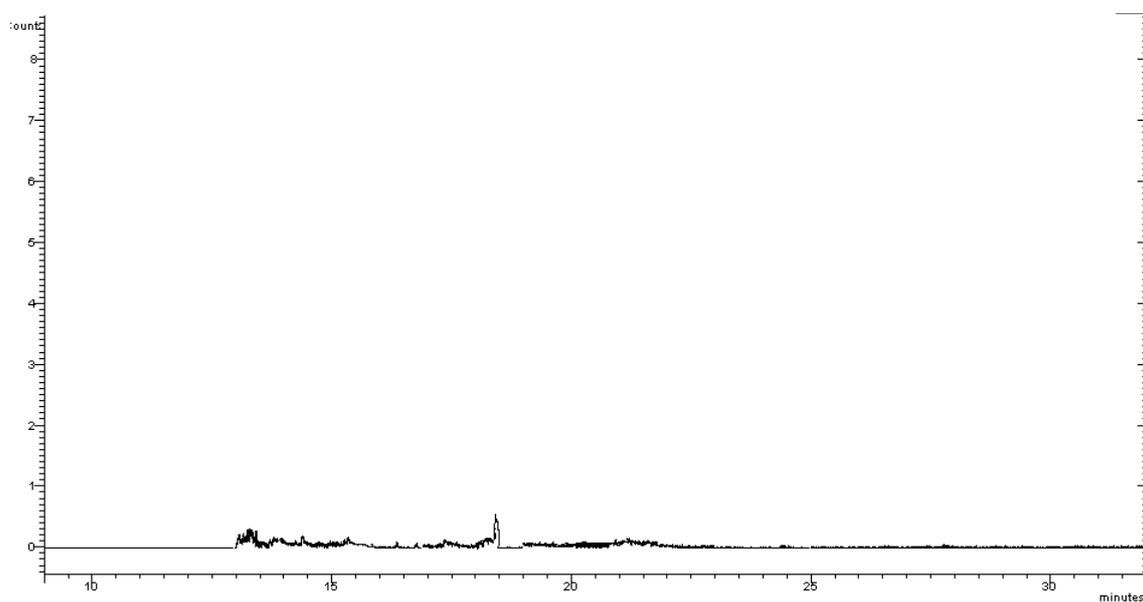


FIGURA 21: Cromatograma obtido na análise de uma solução de água superficial, utilizando o método MEFS-CG-EM/EM.

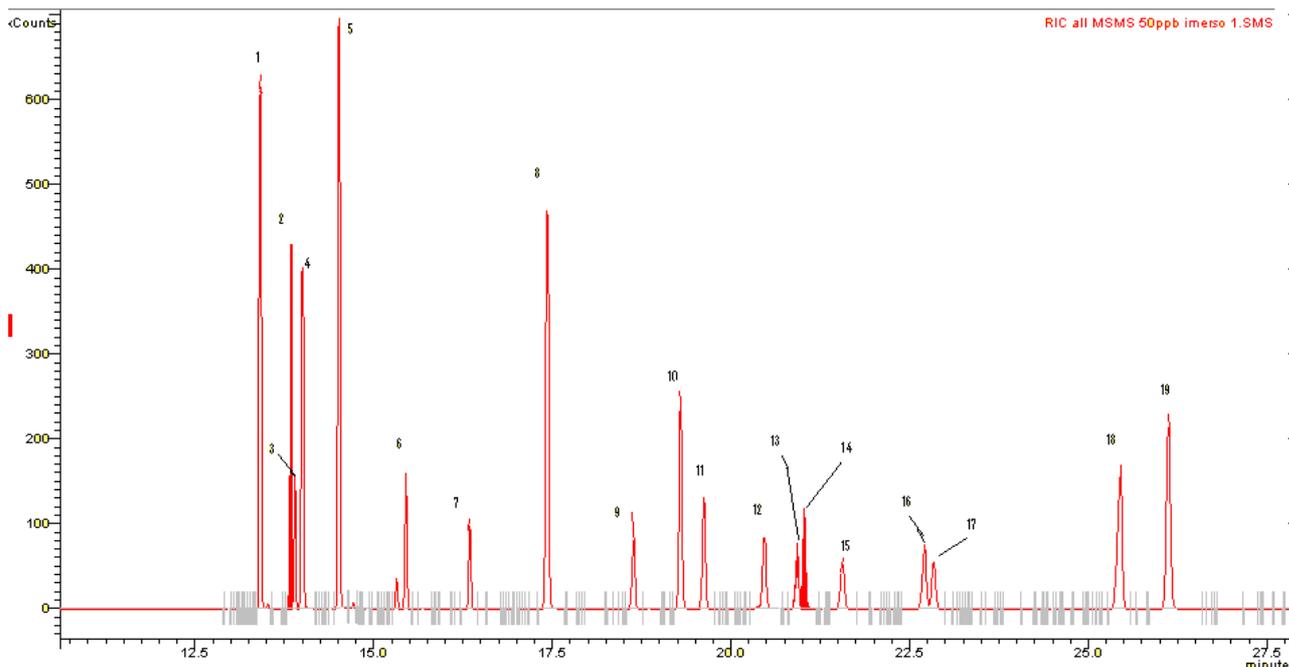


FIGURA 22: Cromatograma obtido na análise do padrão a $50 \mu\text{g L}^{-1}$. Picos: 1 = α -BHC, 2 = γ -BHC, 3 = PI = padrão interno pentacloronitrobenzeno, 4 = β -BHC, 5 = δ -BHC, 6 = heptacloro, 7 = aldrin, 8 = heptacloro epóxido, 9 = endosulfan I, 10 = 4,4'-DDE, 11 = dieldrin, 12 = endrin, 13 = endosulfan II, 14 = 4,4'-DDD, 15 = endrin aldeído, 16 = endosulfan sulfato, 17 = 4,4'-DDT, 18 = endrin cetona, 19 = metoxicloro.

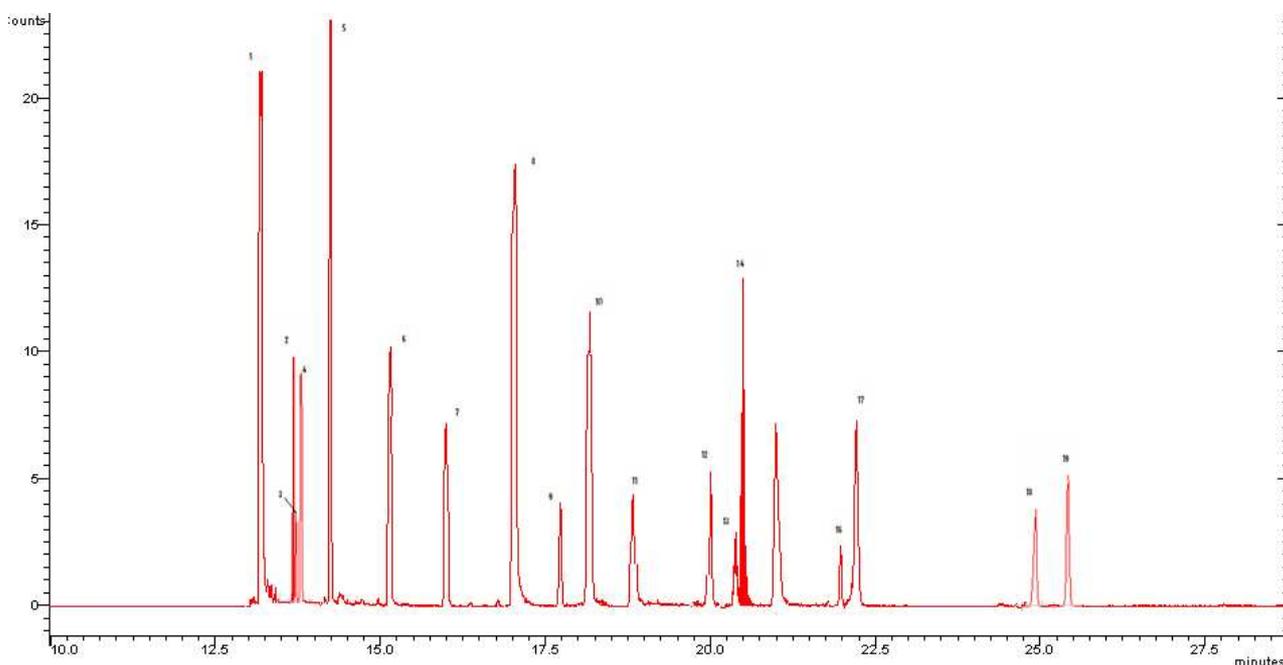


FIGURA 23: Cromatograma obtido na análise da solução de água superficial com adição do padrão dos pesticidas a $16 \mu\text{g L}^{-1}$. Picos: 1 = α -BHC, 2 = γ -BHC, 3 = PI = padrão interno pentacloronitrobenzeno, 4 = β -BHC, 5 = δ -BHC, 6 = heptacloro, 7 = aldrin, 8 = heptacloro epóxido, 9 = endosulfan I, 10 = 4,4'-DDE, 11 = dieldrin, 12 = endrin, 13 = endosulfan II, 14 = 4,4'-DDD, 15 = endrin aldeído, 16 = endosulfan sulfato, 17 = 4,4'-DDT, 18 = endrin cetona, 19 = metoxicloro.

4.4.2 – ESTUDO DA LINEARIDADE DO MÉTODO

A linearidade do método foi avaliada pela curva de calibração ($y = a + b.x$) obtida para os 18 pesticidas organoclorados. Foram obtidos coeficientes lineares (r) $> 0,9948$ no intervalo estabelecido para cada analito estudado, levando-se em conta a presença dos mesmos nas amostras. Os dados relacionados a este estudo são mostrados na TABELA 13 e os gráficos referentes à determinação da linearidade do método para os pesticidas estudados são apresentados no ANEXO 1.

TABELA 13: Faixa linear de aplicação para os pesticidas organoclorados.

Pesticidas	Faixa Linear ($\mu\text{g L}^{-1}$)	r	Coefficiente angular (b)	Coefficiente linear (a)	DP	N
alfa-BHC	0,05 – 0,5	0,9985	0,6198	0,0459	0,499	6
gama-BHC	0,05 – 0,5	0,9966	4,2871	0,1822	0,303	6
beta-BHC	0,05 – 0,5	0,9965	-0,2948	0,0226	0,382	6
delta-BHC	0,5 – 2,5	0,9972	-0,0484	0,1242	0,008	6
heptacloro	0,05 – 0,5	0,9981	-0,9515	0,0175	0,224	6
aldrin	0,005 – 0,05	0,9976	2,5811	0,0991	0,136	6
heptacloro epóxido	0,005 – 0,05	0,9982	1,7454	0,2252	0,273	6
endosulfan I	0,005 – 0,05	0,9978	15,636	0,3674	0,493	6
4,4'- DDE	0,005 – 0,05	0,9948	2,9799	0,1082	0,221	6
dieldrin	0,005 – 0,05	0,9959	2,5561	0,1207	0,219	6
endrin	0,5 – 2,5	0,9982	0,0925	0,3186	0,017	6
endosulfan II	1,7 – 8,5	0,9974	-0,0063	0,0053	0,002	6
4,4'- DDD	0,005 – 0,05	0,9951	3,7447	0,0772	0,153	6
endrin aldeído	0,005 – 0,05	0,9966	86,177	3,0715	5,082	6
endosulfan sulfato	3,3 – 16,0	0,9952	0,0059	0,0023	0,002	6
4,4'- DDT	0,005 – 0,05	0,9971	1,9235	0,1311	0,199	6

Continuação da TABELA 13: Faixa linear de aplicação para os pesticidas organoclorados.

endrin cetona	0,5 – 2,5	0,9978	-0,0014	0,0088	0,005	6
metoxicloro	1,7 – 8,5	0,9982	-0,0014	0,0021	0,001	6

r = coeficiente de correlação linear; DP = desvio padrão da reta; N = números de pontos da reta

4.4.3 – PRECISÃO E EXATIDÃO DO MÉTODO

4.4.3.1 – REPETITIVIDADE DOS TEMPOS DE RETENÇÃO E ÁREA DOS ANALITOS

As soluções de concentração $16 \mu\text{g L}^{-1}$, mostraram coeficiente de variação inferior a 0,0238%, evidenciando que o método utilizado oferece boa repetitividade em relação ao tempo de retenção dos analitos em questão.

A TABELA 14 mostra o valor de tempo de retenção médio, o desvio padrão (DP) e o coeficiente de variação percentual (CV) para os pesticidas estudados.

TABELA 14: Valores de precisão dos tempos de retenção de cada substância em análise MEFS-CG-EM/EM

Pesticidas	t_R^* (min)	DP	%CV
alfa - BHC	13,1833	0,0029	0,0219
gama - BHC	13,5917	0,0011	0,0085
beta - BHC	13,7480	0,0017	0,0126
delta - BHC	14,2457	0,0015	0,0107
heptacloro	15,1430	0,0036	0,0238
aldrin	15,9997	0,0015	0,0095
heptacloro epóxido	17,0337	0,0023	0,0135
endosulfan I	18,1570	0,0026	0,0146
4,4'- DDE	18,8340	0,0010	0,0053

Continuação da TABELA 14: Valores de precisão dos tempos de retenção de cada substância em análise MEFS-CG-EM/EM

dieldrin	19,1357	0,0006	0,0030
endrin	19,9553	0,0006	0,0029
endosulfan II	20,3883	0,0016	0,0075
4,4'- DDD	20,5060	0,0010	0,0049
endrin aldeído	21,0030	0,0027	0,0126
endosulfan sulfato	22,0560	0,0010	0,0045
4,4'- DDT	22,2187	0,0016	0,0069
endrin cetona	24,7217	0,0015	0,0062
metoxicloro	25,4857	0,0016	0,0045

*Valores médios obtidos para as triplicatas

A precisão do método foi avaliada em relação à área do pico obtido em análise MEFS-CG-EM/EM de soluções padrão nas concentrações 8,5, 16 e 50 $\mu\text{g L}^{-1}$. A TABELA 15 mostra os valores médios, desvio padrão e coeficiente de variação (CV).

Valores de CV inferiores a 9,9% foram obtidos, mostrando que o método da microextração em fase sólida apresenta uma boa repetitividade.

TABELA 15: Precisão do método avaliada em relação à área do pico.

Pesticida	8,5 $\mu\text{g L}^{-1}$		16 $\mu\text{g L}^{-1}$		50 $\mu\text{g L}^{-1}$	
	Área* \pm DP	%CV	Área* \pm DP	%CV	Área* \pm DP	%CV
alfa - BHC	708341 \pm 70312	9,9	1018643 \pm 50973	5,0	1569323 \pm 55612	3,5
gama - BHC	3594 \pm 214,8	5,9	53776 \pm 4351	8,1	238713 \pm 13608	5,7
beta - BHC	336815 \pm 27500	8,2	639293 \pm 17227	2,7	858566 \pm 37781	4,4
delta - BHC	26780 \pm 1340	5,0	50965,33 \pm 2905	5,7	318431 \pm 16745	5,2
Heptacloro	108037 \pm 4558	4,2	319191 \pm 13358	4,2	843955 \pm 35993	4,3

Continuação da TABELA 15: Precisão do método avaliada em relação à área do pico.

Aldrin	147382 ± 9138	6,2	264785,3 ± 25629	9,7	1020807 ± 21691	2,1
heptacloro epóxido	324204 ± 30502	9,4	771161,3 ± 71848	9,3	1699944 ± 58697	3,4
Endosulfan I	118371 ± 7705	6,5	146560,3 ± 7698	5,2	287317 ± 18943	6,6
4,4'- DDE	206823 ± 17468	8,4	449536 ± 33576	7,5	2286385 ± 17657	7,7
Dieldrin	75160 ± 2352	3,1	86198,67 ± 1293	1,5	495839 ± 14011	2,8
Endrin	38456,3 ± 740,6	1,9	54845 ± 3959	7,2	217124 ± 4602	2,1
Endosulfan II	2798 ± 78,62	2,8	8378,333 ± 408,4	4,9	29726 ± 1728	5,8
4,4'- DDD	80535,3 ± 3276	4,1	46619,67 ± 3994	8,6	338408 ± 24444	7,2
endrin aldeído	34890,7 ± 3119	8,9	31834,33 ± 1209	3,8	72076 ± 4047	5,6
endosulfan sulfato	332,3 ± 29,5	8,9	723,3333 ± 54,7	7,6	2190 ± 161,7	7,3
4,4'- DDT	19280,3 ± 1733	8,9	27231 ± 1079	3,9	359754 ± 14697	4,1
endrin cetona	3952 ± 301,1	7,6	8903,667 ± 495,3	5,6	43171 ± 2783	6,4
metoxicloro	7518 ± 241,0	3,2	3555 ± 240,8	6,8	26739 ± 1159	4,3

*Valores médios das áreas obtidos para as triplicatas.

4.4.3.2 – RECUPERAÇÃO RELATIVA E PRECISÃO DO MÉTODO

Este parâmetro foi avaliado analisando-se amostra de água de rio enriquecida com padrões. Para a quantificação utilizaram-se curvas de calibração padrão interno obtida das análises de padrões por MEFS-CG-EM/EM. Os resultados obtidos de recuperação relativa e de precisão estão mostrados na TABELA 16. Os valores obtidos para a recuperação relativa situaram-se entre 87,9 e 109,7%. O método apresentou precisão com valores para os coeficientes de variação menores que 7,6%, valores compatíveis com os calculados em relação as variações de área.

TABELA 16: Recuperação relativa e precisão do método MEFS-CG-EM/EM

Pesticida	5 ng L ⁻¹		10 ng L ⁻¹		50 ng L ⁻¹	
	% Recup* ± DP	%CV	% Recup* ± DP	%CV	% Recup* ± DP	%CV
Aldrin	102,9 ± 5,2	5,0	98,1 ± 2,6	2,6	101,9 ± 4,5	4,4
heptacloro epóxido	93,8 ± 1,9	2,0	95,1 ± 0,7	0,7	96,7 ± 2,0	2,0
endosulfan I	101,6 ± 4,5	4,5	99,2 ± 2,5	2,5	98,3 ± 2,9	3,0
4,4'- DDE	98,2 ± 6,0	6,1	100,9 ± 4,4	4,4	97,6 ± 1,9	2,0
Dieldrin	98,6 ± 2,5	2,6	103,1 ± 6,2	6,0	99,4 ± 3,9	3,9
4,4'- DDD	96,8 ± 5,5	5,7	99,8 ± 5,7	5,7	99,8 ± 3,0	3,0
endrin aldeído	105,4 ± 4,8	4,6	109,7 ± 1,7	1,6	103,4 ± 1,8	1,8
4,4'- DDT	95,2 ± 1,1	1,2	98,3 ± 0,9	0,9	100,8 ± 1,6	1,6
Pesticida	0,05 µg L ⁻¹		0,1 µg L ⁻¹		0,5 µg L ⁻¹	
	% Recup* ± DP	%CV	% Recup* ± DP	%CV	% Recup* ± DP	%CV
alfa – BHC	101,9 ± 6,5	6,4	100,1 ± 3,8	3,8	100,2 ± 3,1	3,1
gama – BHC	100,2 ± 4,4	4,4	106,3 ± 6,4	6,1	106,2 ± 6,5	6,2
beta – BHC	97,2 ± 6,5	6,7	98,8 ± 5,7	5,7	99,0 ± 3,0	3,0
Heptacloro	106,3 ± 6,2	5,9	96,6 ± 1,8	1,9	101,1 ± 5,7	5,7
Pesticida	0,5 µg L ⁻¹		1,7 µg L ⁻¹		2,5 µg L ⁻¹	
	% Recup* ± DP	%CV	% Recup* ± DP	%CV	% Recup* ± DP	%CV
delta – BHC	100,3 ± 2,7	2,7	100 ± 3,7	3,7	102,2 ± 3,4	3,3
Endrin	93,8 ± 4,9	5,3	93,1 ± 6,4	6,9	95,4 ± 7,3	7,6
endrin cetona	102,5 ± 6,3	6,1	99,4 ± 3,5	3,6	99,0 ± 2,7	2,6
Pesticida	2,5 µg L ⁻¹		5,0 µg L ⁻¹		8,5 µg L ⁻¹	
	% Recup* ± DP	%CV	% Recup* ± DP	%CV	% Recup* ± DP	%CV
endosulfan II	104,9 ± 3,4	3,2	101,9 ± 1,5	1,5	101,2 ± 2,7	2,6

Continuação da TABELA 16: Recuperação relativa e precisão do método MEFS-CG-EM/EM

Metoxicloro	91,6 ± 2,4	2,6	103,9 ± 5,1	4,9	97,6 ± 2,6	2,6
Pesticida	5,0 µg L ⁻¹		8,5 µg L ⁻¹		16 µg L ⁻¹	
	% Recup* ± DP	%CV	% Recup* ± DP	%CV	% Recup* ± DP	%CV
endosulfan sulfato	90,8 ± 4,7	5,2	95,8 ± 2,8	2,9	87,9 ± 3,4	3,8

* Valores médios de recuperação obtidos para as triplicatas.

4.4.4 – LIMITES DE DETECÇÃO E QUANTIFICAÇÃO

Os valores de LD e LQ obtidos são mostrados na TABELA 17. Observaram-se valores de LQ variando entre 1,5 a 3333 ng L⁻¹. Os valores de LD dos organoclorados do método MEFS-CG-EM/EM foram superiores aos do método MEFS-CG-DCE (Raposo Jr & Ré-Poppi, 2007), exceto para o 4,4' – DDE. Os pesticidas endosulfan II e endosulfan sulfato foram os que apresentaram uma maior diferença de LQ comparando os métodos, no método MEFS-CG-EM/EM este valor foi de aproximadamente 10mil vezes maior.

TABELA 17: LD e LQ para os pesticidas organoclorados no método MEFS-CG-EM/EM e da literatura

Substância	LD (ng L ⁻¹)	LQ (ng L ⁻¹)	Portaria MS nº	LQ (ng L ⁻¹)
			518, 2004 (ng L ⁻¹)	(RAPOSO Jr & Ré-Poppi 2007)
alfa – BHC	10	33	1000	3,3.10 ⁻²
gama - BHC	10	33	2000	1,2.10 ⁻²
beta - BHC	10	33	1000	4,5.10 ⁻³
delta - BHC	50	166	1000	5,0.10 ⁻²
heptacloro	5,0	16	30	7,3.10 ⁻¹
aldrin	0,5	1,5	30	1,0.10 ⁻¹
heptacloro epóxido	0,5	1,5	30	3,3.10 ⁻¹

Continuação da TABELA 17: LD e LQ para os pesticidas organoclorados no método MEFS-CG-EM/EM e da literatura

endosulfan I	1,0	3,0	20000	$8,3 \cdot 10^{-2}$
4,4' – DDE	0,5	1,5	2000	1,5
dieldrin	1,0	3,0	30	$1,0 \cdot 10^{-1}$
endrin	50	166	600	$5,0 \cdot 10^{-1}$
endosulfan II	500	1666	20000	$1,0 \cdot 10^{-1}$
4,4' – DDD	1,0	3,0	2000	1,0
endrin aldeído	50	166	600	1,5
endosulfan sulfato	1000	3333	20000	$3,3 \cdot 10^{-1}$
4,4' – DDT	1,0	3,0	2000	1,5
endrin cetona	50	166	600	$1,0 \cdot 10^{-1}$
metoxicloro	500	1666	20000	$5,0 \cdot 10^{-1}$

Os limites de quantificação obtidos mostraram-se inferiores aos estabelecidos na legislação vigente no país (Portaria MS nº 518, 2004), o que justifica a utilização do mesmo para o monitoramento de água.

4.5 – ÁCIDO HÚMICO

No estudo com a finalidade de avaliar se o ácido húmico interferia na quantificação dos analitos, observou-se que o mesmo não apresenta interferências significativas a ponto de comprometer os resultados. A TABELA 18 mostra os valores de recuperação para as várias concentrações estudadas de ácido húmico.

TABELA 18: Recuperação para as várias concentrações estudadas de ácido húmico usando o método MEFS-CG-EM/EM

Pesticida	Concentração dos pesticidas – 0,05 µg L ⁻¹									
	Concentração de ácido húmico (mg/L)									
	5		10		20		40		80	
	% Recup*	%CV	% Recup*	%CV	% Recup*	%CV	% Recup*	%CV	% Recup*	%CV
	± DP		± DP		± DP		± DP		± DP	
Aldrin	103 ± 5,3	5,1	99 ± 2,0	2,1	102 ± 4,4	4,3	105 ± 5,2	4,9	102 ± 4,7	2,3
heptaclo- epóxido	94 ± 0,8	0,9	95 ± 0,7	0,7	98 ± 1,8	1,9	96 ± 1,7	1,8	96 ± 1,9	2,0
endosulfan I	101 ± 4,9	4,8	100 ± 1,7	1,7	99 ± 2,4	2,5	99 ± 2,2	2,2	102 ± 5,5	5,3
4,4'- DDE	98 ± 5,2	5,3	100 ± 5,5	5,5	100 ± 3,0	3,0	92 ± 7,2	7,0	97 ± 1,9	2,0
Dieldrin	101 ± 2,9	2,8	103 ± 6,0	5,8	99 ± 3,7	3,7	102 ± 3,3	3,3	102 ± 3,5	3,4
4,4'- DDD	97 ± 4,8	5,0	100 ± 5,8	5,8	99 ± 3,0	3,0	100 ± 3,6	3,6	100 ± 3,2	3,2
endrin aldeído	105 ± 5,0	4,8	109 ± 1,7	1,6	103 ± 1,8	1,7	103 ± 1,9	1,8	106 ± 3,2	3,0
4,4'- DDT	93 ± 2,4	2,6	98 ± 0,9	0,9	100 ± 1,6	1,6	102 ± 3,9	3,8	101 ± 1,9	1,9
alfa – BHC	101 ± 6,6	6,5	100 ± 3,7	3,7	102 ± 0,7	0,6	100 ± 3,0	3,0	100 ± 3,3	3,0
gama – BHC	100 ± 4,8	4,7	102 ± 2,5	2,4	102 ± 6,3	6,3	101 ± 3,8	3,8	100 ± 8,3	8,3
beta – BHC	97 ± 6,8	7,0	99 ± 5,4	5,5	99 ± 2,9	2,9	99 ± 2,8	2,8	99 ± 2,7	2,8
Heptaclo- oro	106 ± 6,7	6,3	102 ± 3,9	3,8	103 ± 3,4	3,3	104 ± 2,8	2,7	104 ± 3,2	3,1

Pesticida	Concentração dos pesticidas – 2,5 µg L ⁻¹									
	Concentração de ácido húmico (mg/L)									
	5		10		20		40		80	
	% Recup*	%CV	% Recup*	%CV	% Recup*	%CV	% Recup*	%CV	% Recup*	%CV
	± DP		± DP		± DP		± DP		± DP	
delta – BHC	102 ± 2,3	2,3	100 ± 3,7	3,7	102 ± 3,4	3,3	101 ± 3,0	3,0	102 ± 2,8	2,7
Endrin	94 ± 5,0	5,4	93 ± 6,4	6,9	95 ± 7,3	7,6	95 ± 7,2	7,6	95 ± 7,2	7,3
endrin cetona	103 ± 5,8	5,6	99 ± 3,4	3,4	99 ± 2,4	2,5	97 ± 4,9	5,1	100 ± 2,3	2,3
endosulfan II	101 ± 4,9	4,8	100 ± 1,7	1,7	99 ± 2,4	2,5	99 ± 2,2	2,2	102 ± 5,5	5,3
Metoxicloro	103 ± 3,5	3,8	99 ± 3,4	3,4	99 ± 2,4	2,5	97 ± 4,9	5,1	100 ± 2,3	2,3

Continuação da TABELA 18: Recuperação para as várias concentrações estudadas de ácido húmico usando o método MEFS-CG-EM/EM

Pesticida	Concentração do pesticida – 8,5 µg L ⁻¹									
	Concentração de ácido húmico (mg/L)									
	5		10		20		40		80	
	% Recup*	%CV	% Recup*	%CV	% Recup*	%CV	% Recup*	%CV	% Recup*	%CV
	± DP		± DP		± DP		± DP		± DP	
endosulfan sulfato	89 ± 7,7	8,6	96 ± 2,8	2,9	88 ± 3,4	3,9	88 ± 4,0	4,6	89 ± 2,8	3,1

* Valores médios de recuperação obtidos para as triplicatas.

4.6 – ANÁLISE DAS AMOSTRAS REAIS

Não foram detectados pesticidas organoclorados nas amostras de água do sistema de abastecimento de Campo Grande, do Córrego Lagoa e dos Lagos do Amor e Itatiaia. Em 16 amostras de água, de 31 coletadas do distrito de Culturama foram encontrados de 1 a 5 pesticidas organoclorado.

As FIGURAS 24 e 25 mostram os cromatogramas obtidos na análise de amostras de água coletadas nos poços dos sítios do distrito de Culturama.

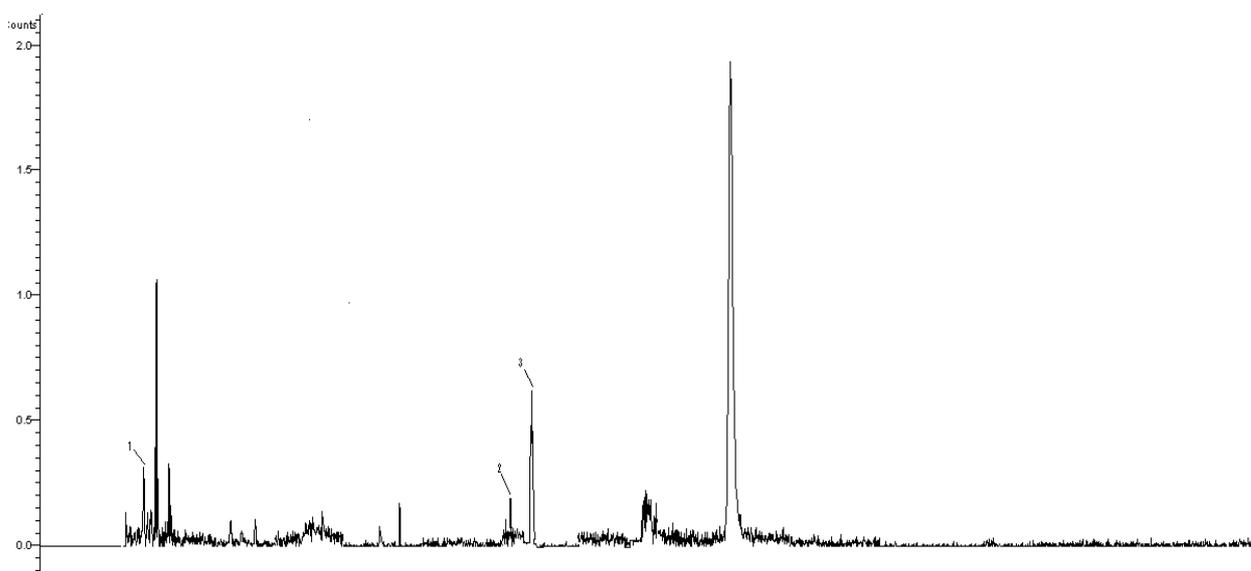


FIGURA 24: Cromatograma obtido da análise por HS-MEFS – CG-EM/EM da amostra nº 1. Picos: 1 = PI = padrão interno, 2 = endosulfan I, 3 = 4,4'-DDE.

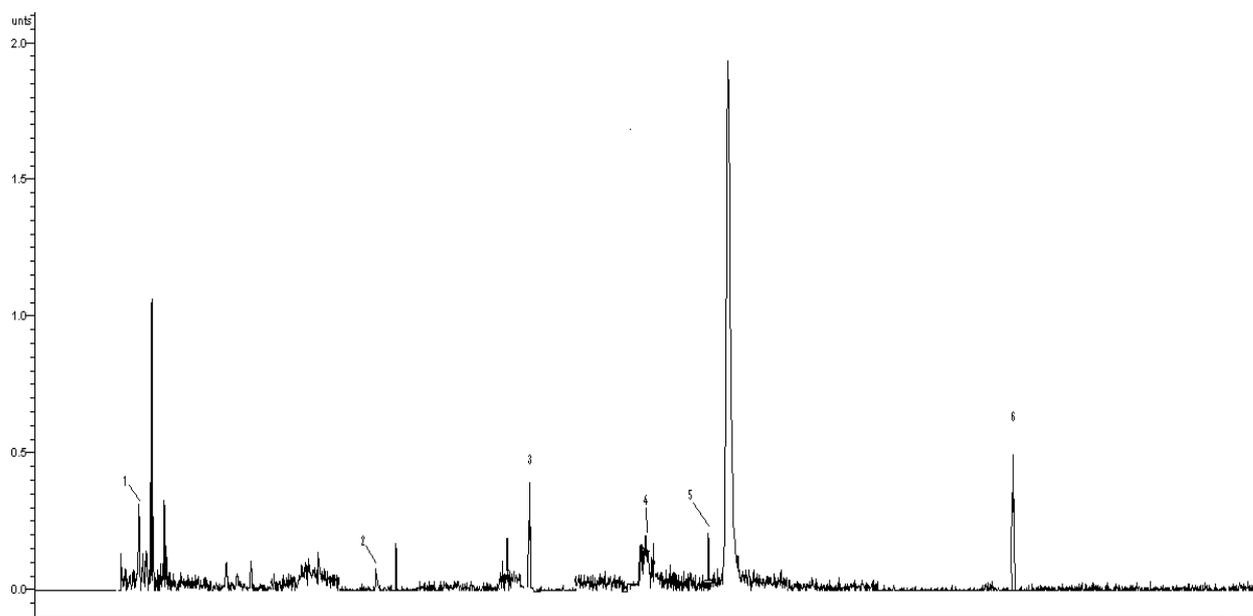


FIGURA 25: Cromatograma obtido da análise por HS-MEFS – CG-EM/EM da amostra nº 25. Picos: 1 = PI = padrão interno, 2 = aldrin, 3 = 4,4'-DDE , 4 = dieldrin, 5 = 4,4'-DDD, 6 = endrin cetona.

A amostra 25 foi a que apresentou o maior número de substâncias, 5 no total. Esta amostra apresentou as mais elevadas concentrações dos pesticidas organoclorados estudados (TABELA 19).

TABELA 19: Valores médios de concentração obtidos para os pesticidas organoclorados nas amostras de água analisadas do distrito de Culturama

Amostras	Concentração dos pesticidas organoclorados em ng L ⁻¹						
	Aldrin	Heptacloro epóxido	Endosulfan I	4,4' DDE	Dieldrin	4,4' DDD	Endrin cetona
AM. 1	ND	ND	< LQ	3,0	ND	ND	ND
AM. 2	ND	2,9	ND	< LQ	ND	ND	ND
AM. 4	ND	< LQ	ND	< LQ	ND	ND	ND
AM. 8	ND	ND	ND	ND	< LQ	ND	ND
AM. 9	ND	ND	ND	2,7	ND	ND	ND
AM. 10	ND	< LQ	ND	ND	ND	ND	ND

Continuação da TABELA 19: Valores médios de concentração obtidos para os pesticidas organoclorados nas amostras de água analisadas do distrito de Culturama

AM. 12	ND	ND	ND	< LQ	ND	ND	ND
AM. 13	ND	< LQ	ND	ND	ND	< LQ	ND
AM. 16	ND	ND	ND	2,5	ND	ND	ND
AM. 17	ND	ND	ND	< LQ	ND	ND	ND
AM. 18	ND	< LQ	ND	ND	ND	ND	ND
AM. 22	ND	ND	ND	2,1	ND	ND	ND
AM. 24	ND	ND	ND	< LQ	ND	ND	ND
AM. 25	< LQ	ND	ND	9,0	< LQ	3,8	153
AM. 26	ND	ND	ND	2,1	ND	ND	ND
AM. 27	ND	ND	ND	1,9	ND	ND	ND

AM = amostra, ND = não detectado, LQ = limite de quantificação.

Dos 18 pesticidas organoclorados estudados apenas 6 foram detectados nas amostras do distrito de Culturama, destes somente 4 foram quantificados. Os valores encontrados para os pesticidas foram: aldrin: < LQ (LQ=1,5 ng L⁻¹); heptacloro epóxido: < LQ – 2,9ng L⁻¹ (LQ=1,5 ng L⁻¹); endosulfan I: < LQ (LQ=3,0 ng L⁻¹); 4,4'- DDE: < LQ – 9,0 ng L⁻¹ (LQ=1,5 ng L⁻¹); dieldrin: < LQ (LQ=3,0 ng L⁻¹); 4,4'- DDD: < LQ – 3,8 ng L⁻¹(LQ=3,0 ng L⁻¹); endrin cetona: 153 ng L⁻¹.

Devido ao baixo limite de quantificação alcançado para o 4,4'- DDE, ver TABELA 17, este foi detectado em um maior número de amostras, 12 no total, e quantificado em 7 amostras.

O 4,4'- DDT não foi detectado nas amostras, já seus metabólitos encontravam-se em um número maior de amostras, o 4,4' – DDD encontrado nas amostras 13 e 25 e o 4,4'- DDE encontrado em 12 amostras, comprovando que o metabólito 4,4' – DDE é o mais estável dos três (D'AMATO et al., 2002). Segundo a portaria, o valor máximo permitido para DDT e isômeros é de 2,0 µg L⁻¹, porém ela não estabelece valores para os metabólitos, o DDD e o DDE.

Os analitos heptacloro e heptacloro epóxido, inseticidas organoclorados, da classe toxicológica II, altamente tóxicos, apresentam também uma longa persistência no ambiente. O heptacloro sofre epoxidação tornando-se o heptacloro epóxido, este mais persistente e tóxico do que o produto de origem

(heptacloro) (CALHEIROS, 1993). O heptacloro epóxido, a exemplo de seu precursor, apresenta valores inferiores ao valor máximo permitido estipulado pela atual portaria que é de 30 ng L⁻¹. Neste trabalho o valor encontrado foi de 2,87 ng L⁻¹ para o heptacloro epóxido.

O endrin é um inseticida pertencente à classe toxicológica I, usado principalmente em culturas de cana-de-açúcar, soja, algodão e milho. Este possui efeitos tóxicos similares ao aldrin e dieldrin, mas é menos estável (RODRÍGUEZ, 2001). A amostra 25 apresentou o valor de 153 ng L⁻¹ para endrin cetona, maior valor encontrado de pesticida organoclorado nas amostras, este não está entre os pesticidas estabelecidos pela Portaria nº 518/04, esta estabelece valor máximo de 600 ng L⁻¹ apenas para o endrin.

RAPOSO Jr & Ré-Poppi 2007, analisaram os 18 pesticidas organoclorados em amostras de água coletadas no distrito de Culturama, mesmo local do presente trabalho, no referido estudo, foram encontrados os 18 pesticidas organoclorados e em todas as amostras foi quantificado no mínimo três pesticida. Estes resultados foram alcançados devido aos baixos limites de detecção e quantificação do método aplicado (MEFS-CG/DCE), principalmente devido a grande sensibilidade do detector de captura de elétrons. As concentrações dos organoclorados quantificados no presente trabalho foram ligeiramente inferiores aos encontrados na coleta de abril de 2006 por RAPOSO Jr & Ré-Poppi.

5 – CONCLUSÕES

O método de extração e pré-concentração usando a fibra 50/30 μm DVB/Carboxen/PDMS mostrou-se rápido, simples e de baixo custo. O pH e a força iônica do meio não influenciaram no processo de extração dos pesticidas, contudo parâmetros como modo e temperatura de extração, tempos de extração e dessorção influenciaram no processo de extração e pré-concentração dos analitos.

A matéria orgânica do meio, concentração de ácido húmico entre 5 e 80 mg L^{-1} , não interferiu nos resultados de concentração dos organoclorados obtidos pelo método MEFS-CG-EM/EM no modo *headspace*.

O método de análise usando a HS-MEFS-CG-EM/EM apresentou seletividade, sensibilidade, linearidade, precisão e exatidão adequada à análise de pesticidas organoclorados em água. Os valores dos coeficientes de variação para o estudo da repetitividade dos tempos de retenção foram inferiores a 0,02%, e os valores dos coeficientes de variação da repetitividade das áreas dos analitos ficaram entre 2,1% – 9,9%. Os coeficientes de correlação linear $r \geq 0,9951$ foram obtidos na faixa linear aplicada. Com relação às recuperações relativas dos 18 pesticidas organoclorados, foram obtidos valores entre 87,9 – 109,7%, com precisões inferiores a 7,6 %. Valores de LQ variaram entre $1,5 \times 10^{-3}$ – 3,3 $\mu\text{g L}^{-1}$. Demonstrando ser possível detectar essas substâncias a um nível inferior ao estabelecido pela legislação nacional.

Nas amostras de água do sistema de abastecimento, Córrego lagoa, água dos Lagos do Amor e Itatiaia não foram detectados os pesticidas organoclorados estudados. Em 16 das 31 amostras de água de poço do distrito de Culturama foram detectados entre 1 e 5 pesticidas por amostra. A amostra 25 foi a que apresentou o maior número de substâncias. Foram encontrados em concentração superiores ao limite de quantificação os pesticidas heptacloro epóxido, 4,4' DDE, 4,4' DDD e Endrin cetona. O 4,4' DDE foi quantificado em 9 amostras em concentração variando entre 1,89 e 9,03 ng L^{-1} . A concentração mais elevada foi de 153 ng L^{-1} para o endrin cetona na amostra 25. A concentração média para os pesticidas organoclorados foi de 18,31 ng L^{-1} .

6- REFERÊNCIAS

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). Preservação e técnicas de amostragem de efluentes e corpos receptores – NBR 9898. 1987. 22p.

BARBOSA, L. C. A., Os Pesticidas, o Homem e o Meio Ambiente. 2004.

BAIRD, C. Química Ambiental. 2ª edição. Editora Bookman, 2005.

BECEIRO-GONZÁLEZ, E.; CONCHA-GRAÑA, E.; GUIMARÃES, A.; GONÇALVES, C.; MUNIATEGUI-LORENZO, S. ; ALPENDURADA, M.F. Optimisation and validation of a solid-phase microextraction method for simultaneous determination of different types of pesticides in water by gas chromatography–mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*. 2007, 1141:165–173,

BIZIUK, M.; PRZYJAZNY, A.; CZERWINSKI, J.; WIERGOWSKI, M. Occurrence and determination of pesticides in natural and treated waters. *Journal of Chromatography A*, 754: 103-123, 1996.

BRANCO, S. M. O Meio Ambiente em Debate. Ed. Moderna: São Paulo, 1988.

CALHEIROS, D. F. Ecotoxicologia de compostos organoclorados persistentes em um ecossistema eutrófico: Represa de Barra Bonita (Médio Tietê-SP). 1993. 198p. Dissertação de Mestrado. Escola de Engenharia de São Carlos. Universidade de São Paulo. São Carlos-SP.

CHANG, S.; DOONG, R. Concentration and fate of persistent organochlorine pesticides in estuarine sediments using headspace solid-phase microextraction. *Chemosphere*. 2006, 62: 1869–1878.

COMPÊNDIO DE DEFENSIVOS AGRÍCOLAS. Organização Andrei Editora Limitada, 6ª Edição, São Paulo, 483p, 1999.

COSTABEBER, I.; SANTOS, J. S.; EMANUELLI, T. Relação entre a frequência de consumo de carne e pescado e os níveis de hexaclorobenzeno lindano, aldrin, 4,4´ diclorodifenil-1,1´dicloroetileno, em tecido adiposo de glândulas mamárias de mulheres espanholas. *Ciência Rural. Cienc. Rural.* 2003, vol.33 n°.1 Santa Maria Jan./Feb.

CRC HANDBOOK OF CHEMISTRY AND PHYSICS, David R. Lide (Editor in Chief) 73RD Edition, 1992 – 1993, USA.

D'AMATO, C.; TORRES, J. P. M.; MALM, O. DDT (dichlorodiphenyltrichloroethane): toxicity and environmental contamination - a review. *Química Nova*, 25(6): 995-1002, 2002.

DEROUICHE, A.; DRISS, M. R.; MORIZUR, J. P.; TAPHANEL, M.H. Simultaneous analysis of polychlorinated biphenyls and organochlorine pesticides in water by headspace solid-phase microextraction with gas chromatography–tandem mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 2007. 1138: 231–243.

DONG, C.; ZENG, Z.; Li, X. Determination of organochlorine pesticides and their metabolites in radish after headspace solid-phase microextraction using calix[4]arene fiber. *Talanta*. 2005. 66: 721–727.

EPA (Environmental Protection Agency).

Disponível em <http://www.epa.gov/pesticides/about/> . Acesso em maio de 2008.

FAIRBANKS, M. Defensivos agrícolas ampliam o mercado. *Revista de Química e Derivados*. 2001. 398-403.

FOSTER, S.; VENTURA, M.; HIRATA, R. Poluição das águas subterrâneas. São Paulo: Instituto Geológico, 1993. 55 p.

GONÇALVES, C., ALPENDURADA, M.F. Solid-phase micro-extraction-gas chromatography-(tandem) mass spectrometry as a tool for pesticide residue analysis in water samples at high sensitivity and selectivity with confirmation capabilities. *Journal of Chromatography A*, 2004. 1026: 239-250.

HARRIS, D., Quantitative Chemical Analysis, 6 th End., W.H. Freeman, 2003

HERNÁNDEZ-ROMERO, A. H.; TOVILLA-HERNÁNDEZ, C.; MALO, E. A.; BELLO-MENDOZA R. Water quality and presence of pesticides in a tropical coastal wetland in southern Mexico. *Marine Pollution Bulletin*. 2004. 48: 1130-1141.

IBGE (Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística), 2004c. *Produção Agrícola Municipal 1992-2002*. Abril 2004.

< <http://www.sidra.ibge.gov.br/bda> >

LARINI, L. Toxicologia dos praguicidas, 1º edição. Editora Manole, 1999.

LI, H.; LI, G.; JEN, G. Determination of organochlorine pesticides in water using microwave assisted headspace solid-phase microextraction and gas chromatography. *Journal of Chromatography A*, 2003. 1012: 129–137.

LÓPEZ, F. J.; PITHARCH, S.; BELTRAN, J.; HERNÁNDEZ, F. Gas chromatographic determination of organochlorine and organophosphorus pesticides in human fluids using solid phase microextraction. *Analytica Chimica Acta*, 2001. 433: 217-226.

LUCHINI, L. C. Comportamento de herbicidas no ambiente aquático. 2003.

MACEDO, J.A.B. Introdução a Química Ambiental: Química, Meio ambiente e Sociedade, 1ª edição. 2002.

OLIVARES, I. R. B. Desenvolvimento, otimização e validação da técnica HS-SPME-GC/MS para análise de amostras obtidas do Rio Atibaia através da aplicação de uma sistemática "ISO" para diagnóstico ambiental de áreas contaminadas. 2006.

<http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/75/75132/tde-16042007-171617/>

PIRES, D.X.; CALDAS, E.D.; RECENA, M. C. P. Uso de agrotóxicos e suicídios no Estado do Mato Grosso do Sul, Brasil. Cad. Saúde Pública vol.21 no.2 Rio de Janeiro Mar./Apr. 2005.

RAPOSO, J. L. JR.; RÉ-POPPI, N. Determination of organochlorine pesticides in ground water samples using solid-phase microextraction by gas chromatography-electron capture detection. Talanta. 2007. 72: 1833–1841.

RATOLA, N.; SANTOS, L.; HERBERT, P.; ALVES, A. Uncertainty associated to the analysis of organochlorine pesticides in water by solid-phase microextraction/gas chromatography–electron capture detection—Evaluation using two different approaches. Analytica Chimica Acta, 2006. Volumes 573-574, 28 July, Pages 202-208.

RISSATO, S. R.; LIBÂNIO, M.; GIAFFERIS, G. P.; GERENUTTI, M. Determinação de pesticidas orgânicos em água de manancial, água potável e solo na região de Bauru (SP). Química Nova. 2004. vol.27 n°5 São Paulo Sept./Oct. .

RODRÍGUEZ, M. P. Avaliação da qualidade da água da bacia do alto jacaré-guaçu/SP (ribeirão do feijão e rio do monjolinho) através das variáveis físicas,

químicas e biológicas. 2001. 175p. Dissertação de doutorado. Escola de engenharia de São Carlos. Universidade de São Paulo. São Carlos/SP.

SCHACHTERLE, S.; FEIGEL, C., Pesticide residue analysis in fresh produce by gás chromatography-tandem mass spectrometry, *Jornal of chromatography A*, 754 411-422, 1996.

SHIREY, R. E.; MANI, V. Pittcon Conference. Atlanta, GA, 1997.

SHUKLA, G.; KUMAR, A.; BHANTI, M.; JOSEPH, P. E.; TANEJA, A. Organochlorine pesticide contamination of ground water in the city of Hyderabad. *Environment International*. 2006 32: 244 – 247.

SINDAG (Sindicato Nacional de Indústria de Produtos para Defesa Agrícola). Defensivos agrícolas em linha de comercialização por ingredientes ativos. Abril 2004.

< <http://www.sindag.com.br/new/setor/interna.php?cod=7> >

SPADOTTO, C. A.; GOMES, M. A. F.; LUCHINI, L. C.; ANDÉA, M. M. Monitoramento de risco ambiental de agrotóxicos: princípios e recomendações. Embrapa Meio Ambiente. 2004. 29p. Documento 42.

SUPELCO INC. Chromatographic Products (catálogo). Supelco, Bellefonte, PA. 1996. 373p

TAHBOUB, Y. R.; ZAATER, M. F.; BARRI, T. A. Simultaneous identification and quantitation of selected organochlorine pesticide residues in honey by full-scan gas chromatography–mass spectrometry. *Analytica Chimica Acta*. 2006. 558: 62–68.

VALENTE, A. L. P.; AUGUSTO, F.; MONTERO, L., ROCHA DA, E. C. Aplicação de SPME (Solid Phase Micro-Extraction) na Análise de Águas

Potáveis de Três Localidades do Estado de São Paulo. *Química Nova*, 1998.
21(6): 804-806.

7 – ANEXOS

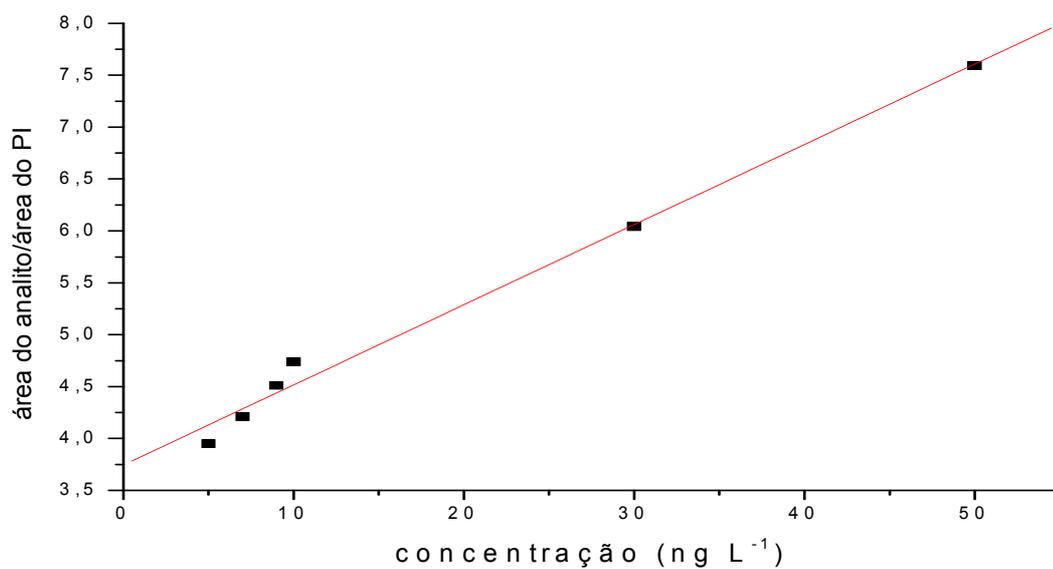


FIGURA 26: Curva de calibração típica obtida para o 4,4' – DDD.

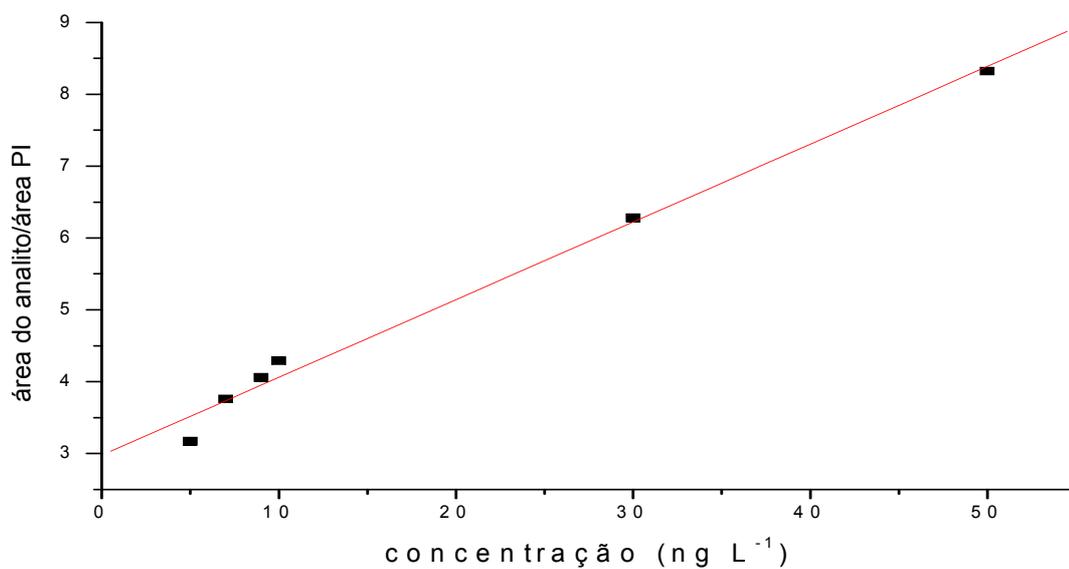


FIGURA 27: Curva de calibração típica obtida para o 4,4' – DDE.

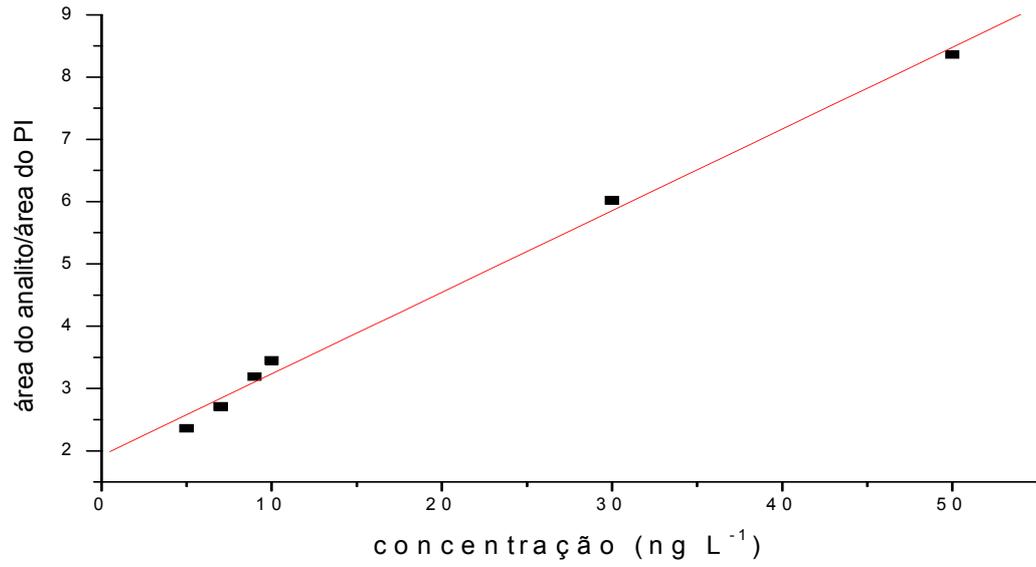


FIGURA 28: Curva de calibração típica obtida para o 4,4' – DDT.

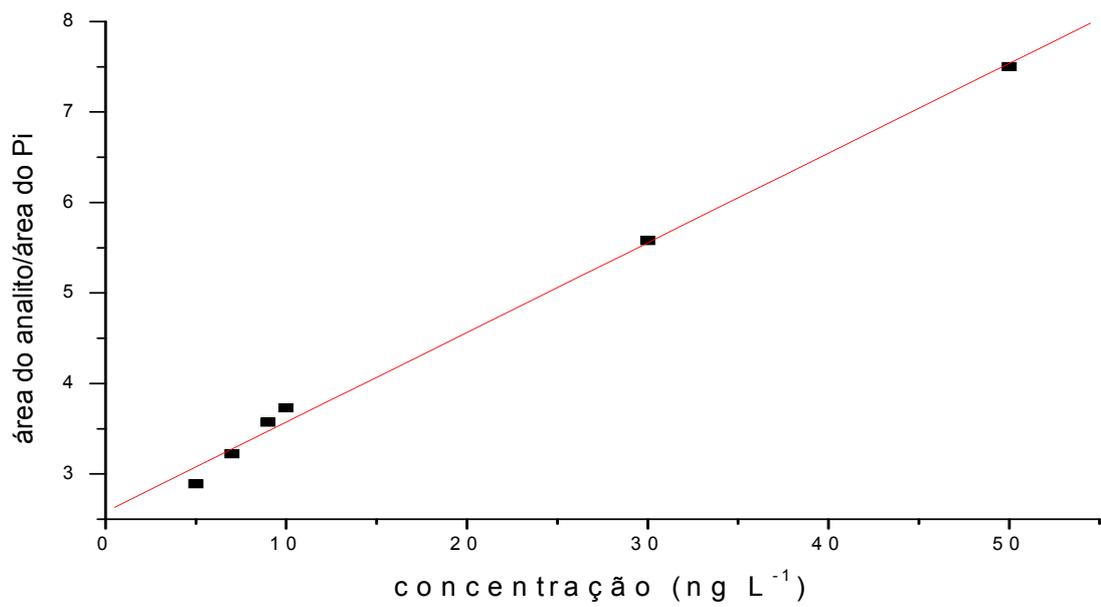


FIGURA 29: Curva de calibração típica obtida para o aldrin.

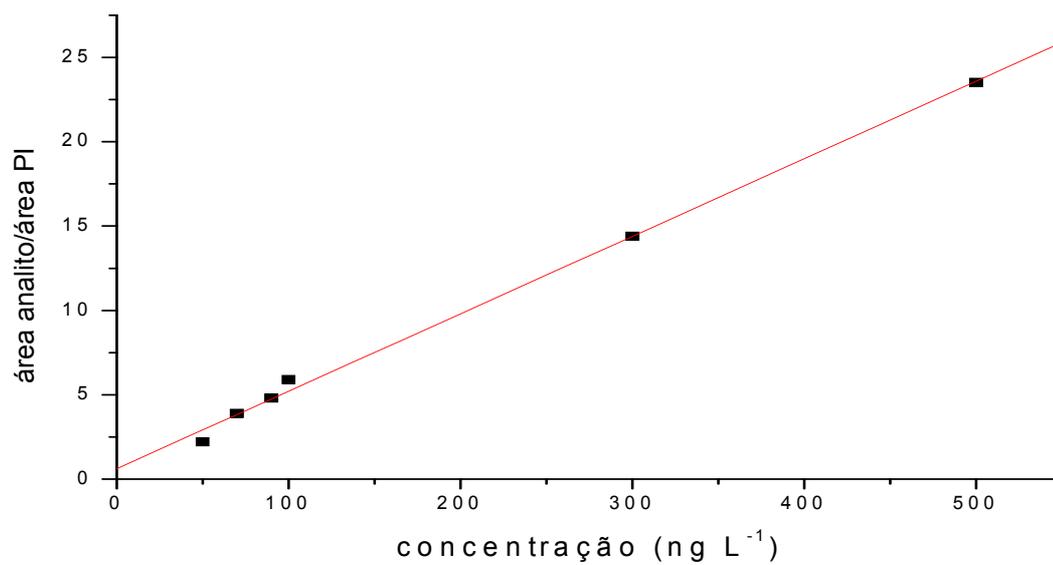


FIGURA 30: Curva de calibração típica obtida para o alfa-BHC.

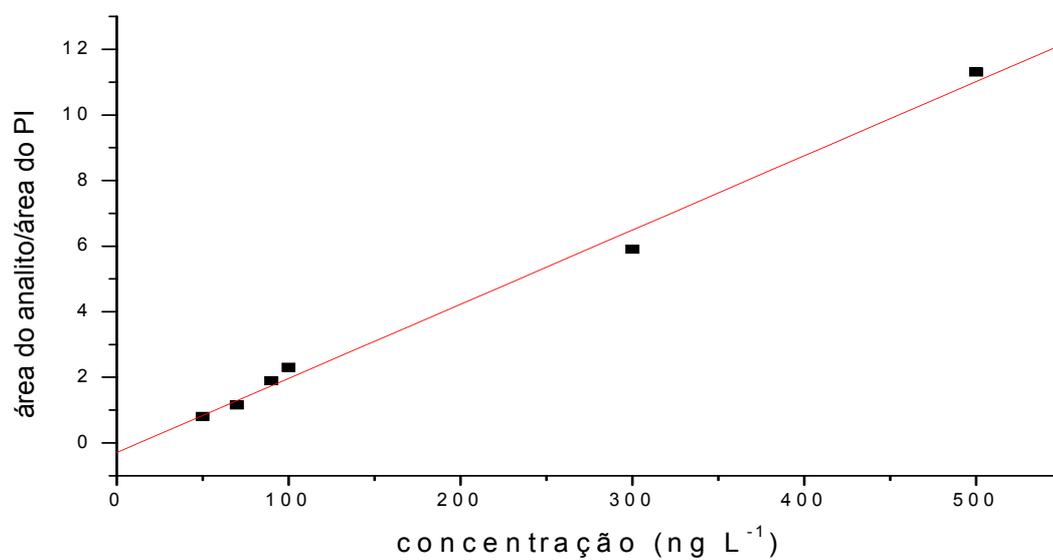


FIGURA 31: Curva de calibração típica obtida para o beta-BHC.

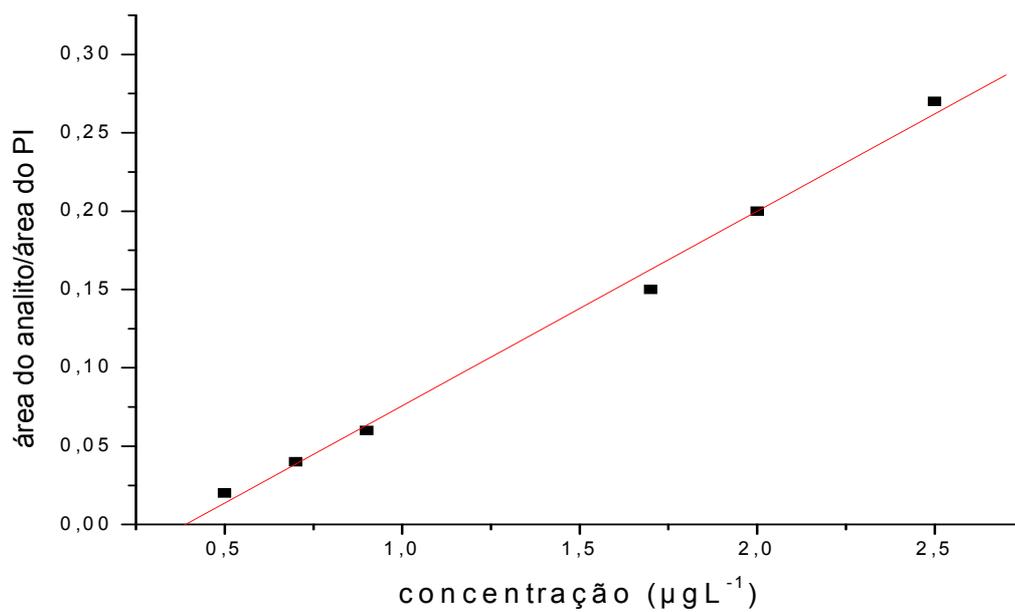


FIGURA 32: Curva de calibração típica obtida para o delta-BHC.

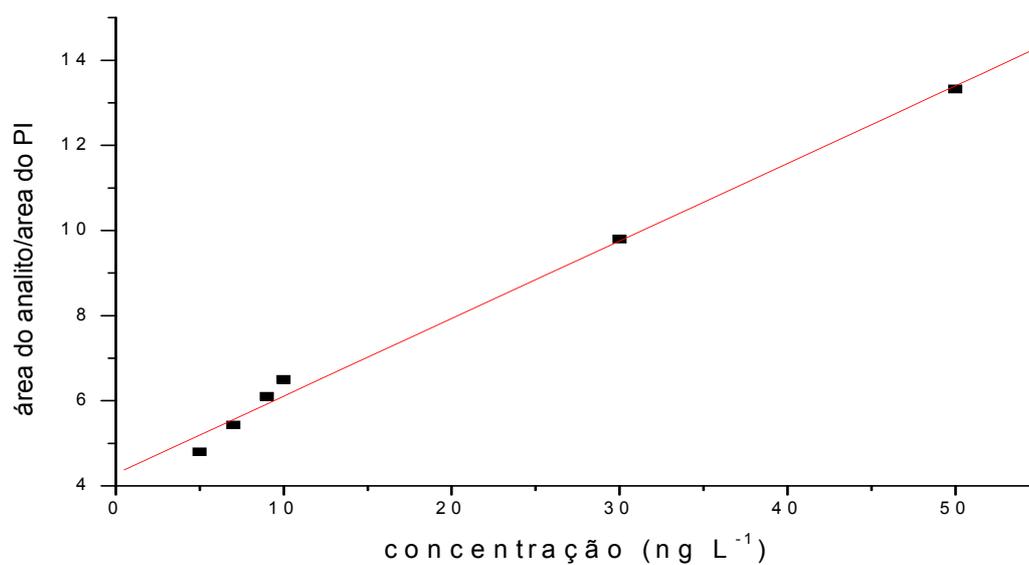


FIGURA 33: Curva de calibração típica obtida para o gama-BHC.

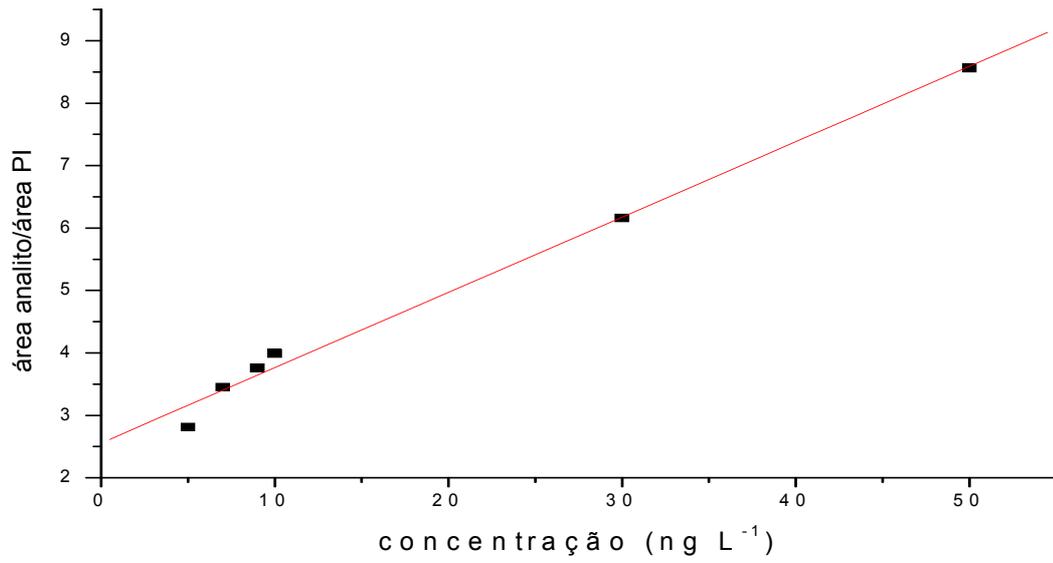


FIGURA 34: Curva de calibração típica obtida para o dieldrin.

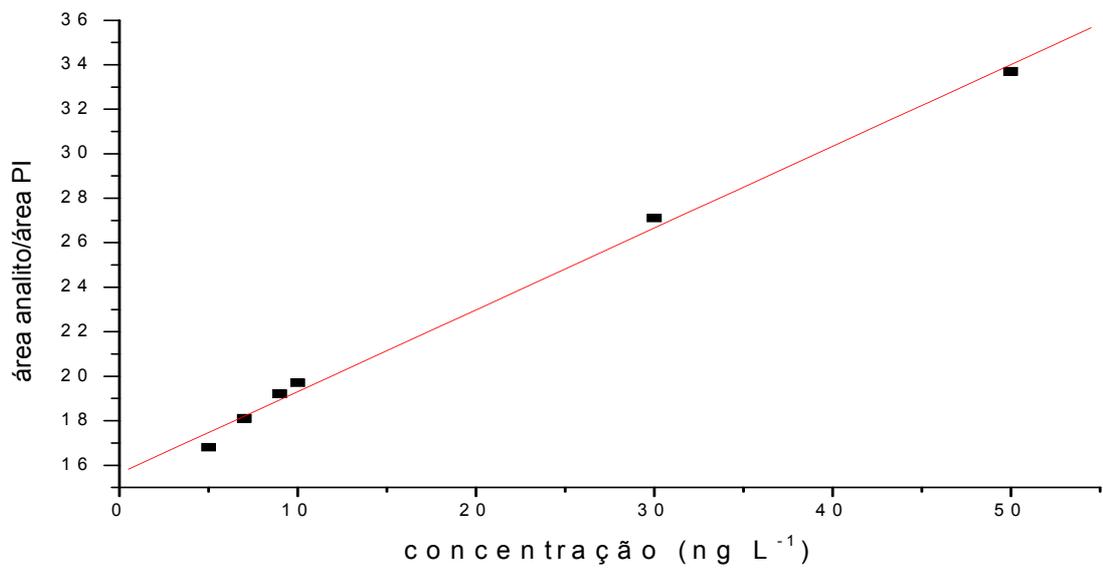


FIGURA 35: Curva de calibração típica obtida para o endosulfan I.

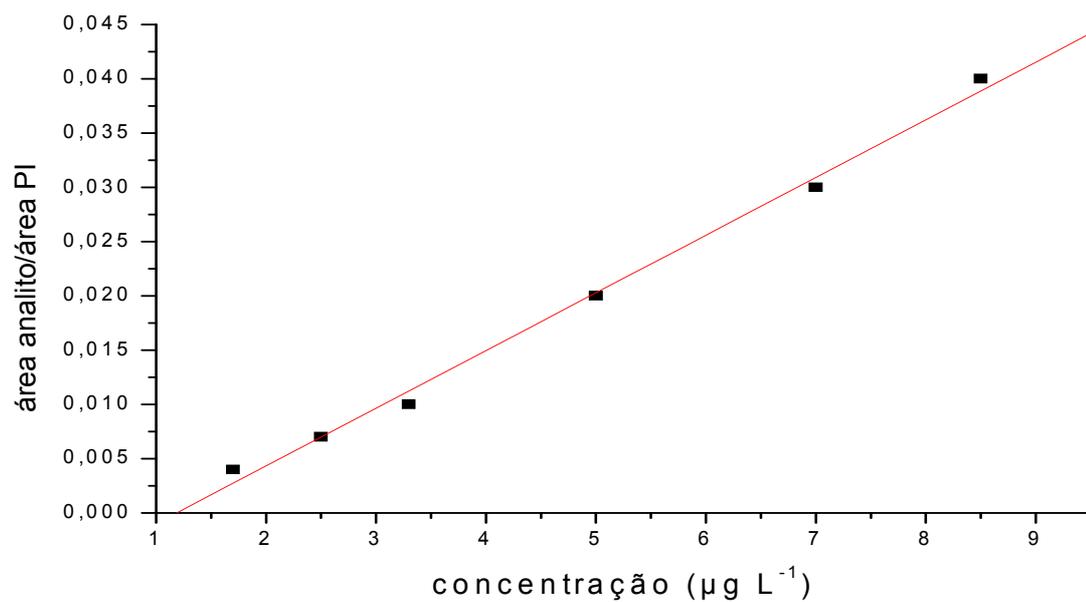


FIGURA 36: Curva de calibração típica obtida para o endossulfan II.

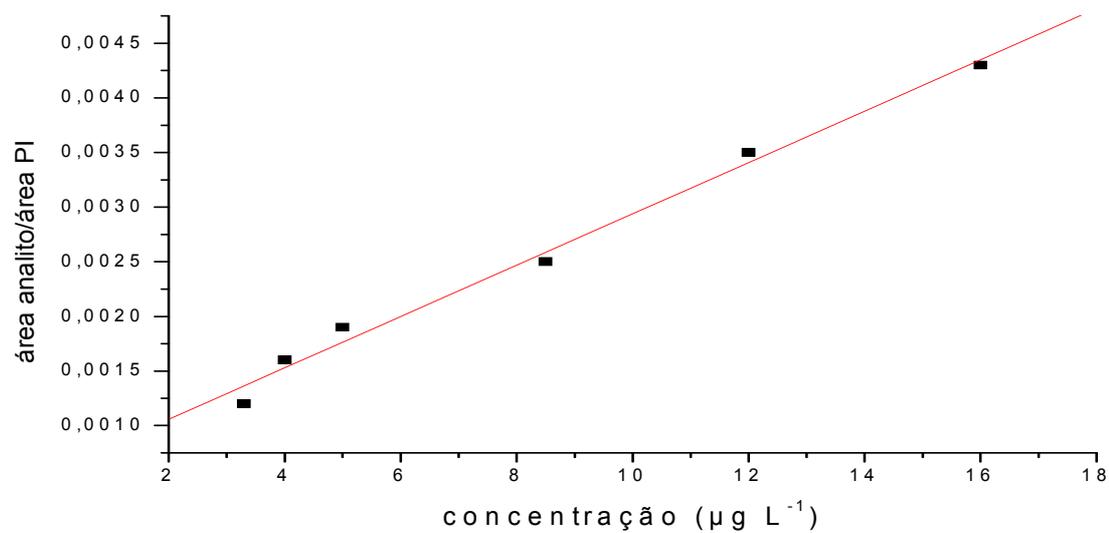


FIGURA 37: Curva de calibração típica obtida para o endossulfan sulfato.

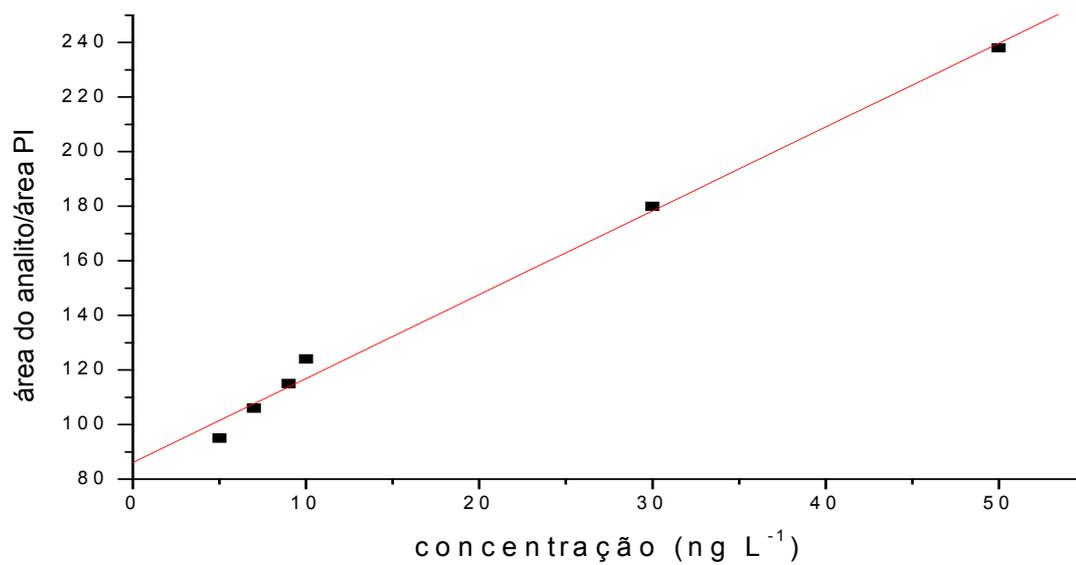


FIGURA 38: Curva de calibração típica obtida para o endrin aldeído.

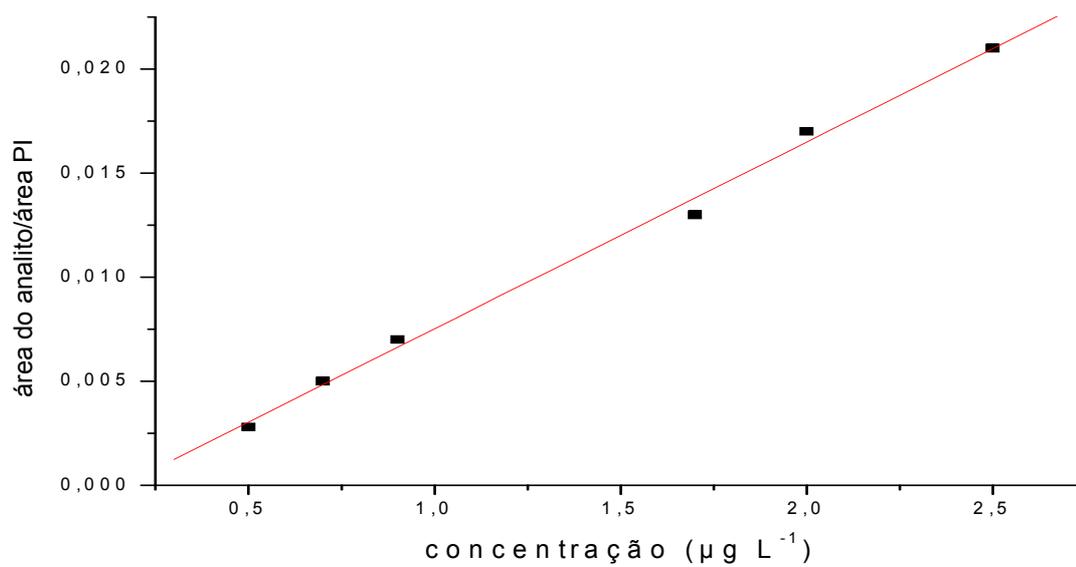


FIGURA 39: Curva de calibração típica obtida para o endrin cetona.

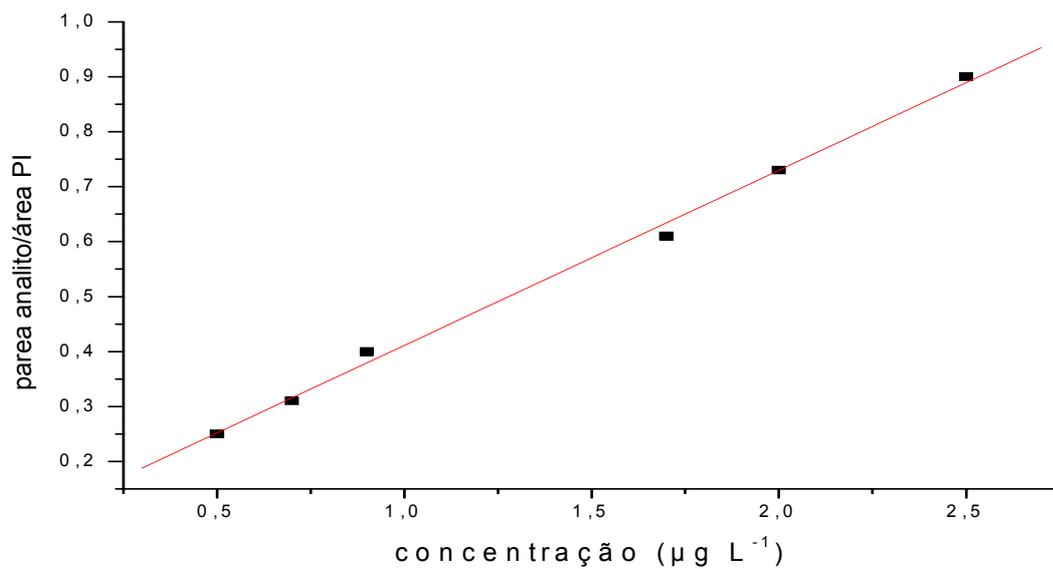


FIGURA 40: Curva de calibração típica obtida para o endrin.

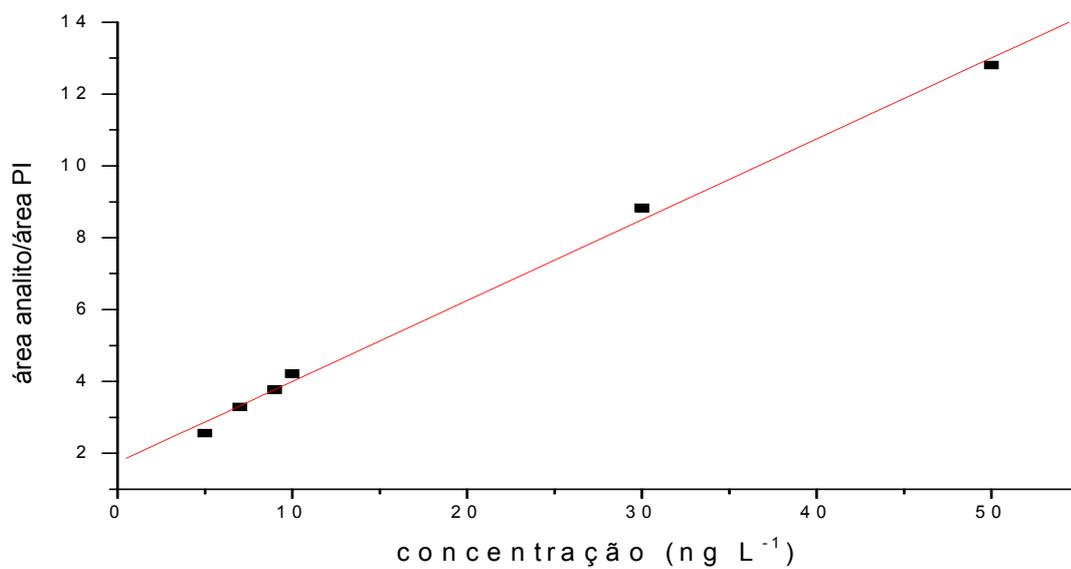


FIGURA 41: Curva de calibração típica obtida para o heptacloro epóxido.

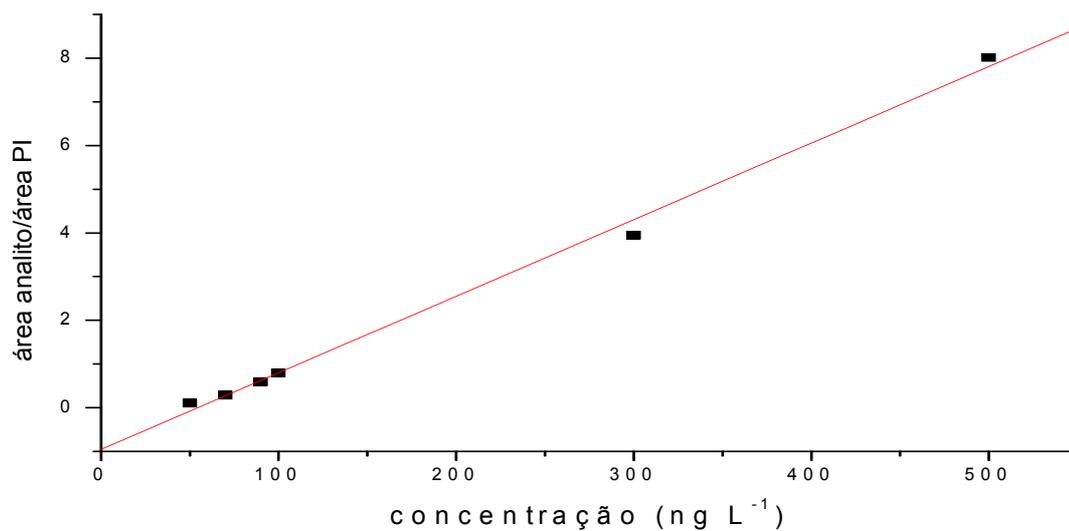


FIGURA 42: Curva de calibração típica obtida para o heptacloro.

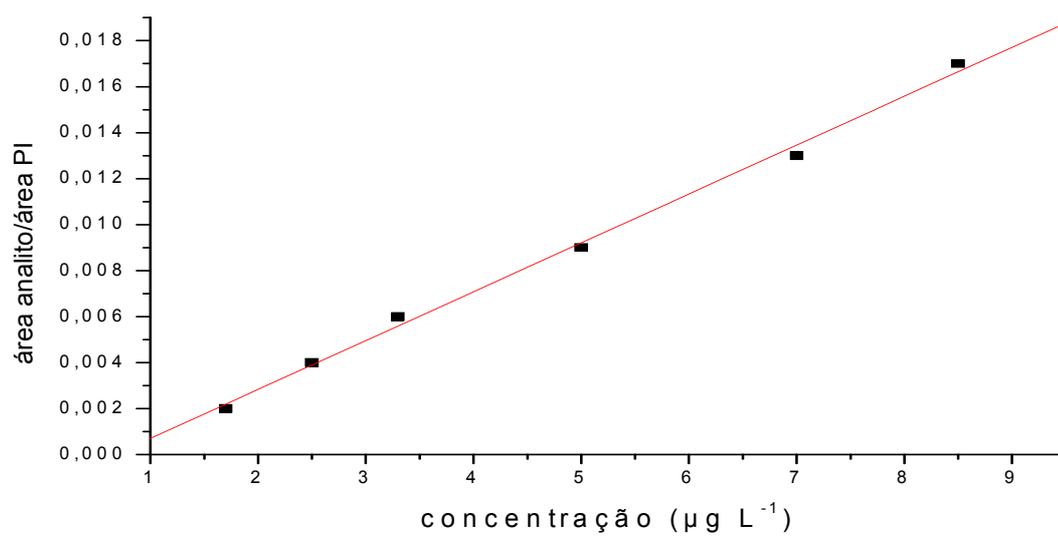


FIGURA 43: Curva de calibração típica obtida para o metoxicloro.



FIGURA 44: Cromatógrafo a Gás acoplado ao Espectômetro de Massa.



FIGURA 45: Cromatógrafo a Gás acoplado ao Espectômetro de Massa (com a fibra no injetor).



FIGURA 46: Extração dos analitos em banho-maria pela técnica MEFS.