

**UFMS**

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

---

OTIMIZAÇÃO E VALIDAÇÃO DE MÉTODO PARA  
DETERMINAÇÃO DE PESTICIDAS ORGANOCLORADOS EM  
ÁGUA DE POÇOS EMPREGANDO MEFS-CG-DCE

*Jorge Luiz Raposo Júnior*

CAMPO GRANDE - MS  
2006

## 1 – INTRODUÇÃO

### 1.1 – Histórico sobre os pesticidas

Pesticidas, agrotóxicos, praguicidas ou defensivos agrícolas são compostos orgânicos de origem antrópica intensamente empregados em atividades agrícolas, possuem alta toxicidade e geralmente são apontados como causadores de muitos danos à saúde humana, à fauna e à flora (YOUNES *et al.*, 2000; LARINE, 1999; BIZIUK *et al.*, 1996).

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 a atingir dois milhões de toneladas de agrotóxicos por ano.

A partir de 1940 o grande emprego de pesticidas orgânicos na agricultura promoveu, além de colheitas com mais qualidade, um aumento na produtividade possibilitando o atendimento da demanda alimentícia na maioria dos países (BRANCO, 1989).

O consumo mundial de pesticidas cresceu entre os anos de 1950 – 1980, e o emprego, 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 haja uma tendência de se reduzir o seu uso ou pelo menos uma motivação para usar moléculas menos prejudiciais (GONÇALVES *et al.*, 2004).

No Brasil a introdução dos pesticidas teve início em 1943, quando chegaram as primeiras doses de DDT (SPADOTTO *et al.*, 2004). Foram primeiramente utilizados em programas de saúde pública, no controle de parasitas, passando a ser utilizados mais intensivamente na agricultura a partir da década de 1960.

A evolução no consumo de pesticidas no Brasil mostra um aumento de 276% de 1964 a 1991, enquanto que a área plantada cresceu comparativamente no mesmo período em 76% (CAMPANHOLA & BETTIOL, 2003). No entanto, mesmo com este grande aumento no consumo de pesticidas, não houve uma redução drástica nas perdas causadas por pragas e doenças e os ganhos em produtividade foram relativamente restritos. 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 (CAMPANHOLA & BETTIOL, 2003; FAIRBANKS, 2001; SINDAG, 2000).

## 1.2 – Uso dos pesticidas

Os pesticidas são compostos químicos empregados pelo homem com a finalidade de destruir, repelir ou combater a população de pragas (insetos, ácaros, nematóides, roedores e outras formas de vida animal como fungos e plantas daninhas), bem como ação preventiva contra pragas, reguladores do crescimento de vegetais ou ainda como dessecante (YOKOMIZO *et al*, 1985). Esses são formulados com uma variedade de substâncias tóxicas, sendo que muitos deles (compostos organoclorados) permanecem ativos por mais de 30 anos (TREVINO, 1999).

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.

No entanto, calcula-se que em média 1 a 80% de um pesticida pulverizado em uma colheita seja perdido em processos de dispersão (TREVINO, 1999), contaminando ambientes aquáticos (superficiais e subterrâneos), solo e o ar. Estima-se que partículas desses defensivos podem ser aerotransportadas por correntes eólicas chegando a percorrer de 4,0 m a 24,0 km de distância, e que a ação das enxurradas provocadas pelas chuvas pode contribuir para o arraste dos pesticidas para longas distâncias.

#### 1.2.1 – Impactos ambientais e danos causados à saúde humana

A contaminação pelos pesticidas, seja nos solos, nas águas ou até mesmo no ar, é um problema altamente discutido e totalmente globalizado. Mesmo quando os pesticidas são aplicados de forma correta, podem causar problemas no ecossistema envolvido e também de saúde pública, favorecendo um desequilíbrio na cadeia alimentar, ou seja, aumentando ou diminuindo a população de um ou outro inseto. Apesar destes micropoluentes se acumularem

ao longo da cadeia alimentar, grande parte ainda permanece nos corpos da água, tornando-a imprópria para consumo (WERCINSKI, 1999).

Assim, a avaliação desses efeitos cumulativos de pesticidas em ecossistemas, principalmente aquáticos, tem sido realizada através de testes de laboratório, utilizando-se de testes agudos ( $LC_{50}$ ) e crônicos (BCF) (BRUZZONITI *et al.*, 2000; BALINOVA, 1996; TEKEL *et al.*, 1996; CLIVE, 1994). Pesquisas demonstram que o fator de bioconcentração (BCF) para organismos lipofílicos, como os organoclorados, apresenta valores mais elevados em organismos que ocuparam níveis tróficos maiores (HOFF *et al.*, 1999).

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 (UE) preconiza que a concentração de pesticidas individuais em água potável não deve exceder  $0,1 \mu\text{g L}^{-1}$  (PAWLISZYN, 1997). Os níveis máximos de contaminantes (*Maximum Contaminant Level*, MCL) têm sido estabelecidos pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (*Environmental Protection Agency*, EPA-USA) para muitos pesticidas, incluindo os organoclorados (DUGAY *et al.*, 1998).

No contexto geral todos os pesticidas são tóxicos, variando de toxicidade I (extremamente tóxico) à toxicidade IV (pouco tóxico), podendo sua utilização ser perigosa ou não. Porém, não é só a toxicidade do composto que está diretamente ligada à segurança e bem estar do homem, mas também fatores como o tempo de exposição e o grau de contaminação. A Organização Mundial da Saúde (OMS, 1990) estima que ocorram anualmente em todo o mundo cerca de 3.000.000 de intoxicações agudas provocadas pela exposição aos agrotóxicos, provocando cerca de 220.000 mortes a cada ano.

Uma pesquisa realizada pelo Centro Integrado de Vigilância Toxicológica da Secretaria de Saúde do Estado de Mato Grosso do Sul (CIVITOX/MS) registrou entre os anos de 1992 e 2002, 1.355 notificações de intoxicação provocadas pelo manuseio e pelo uso de agrotóxicos utilizados na agricultura, sendo que 501 destas notificações foram provenientes da ingestão voluntária desses produtos destinados à aplicação na agricultura (tentativa de suicídio, TS), resultando em 139 óbitos (TABELA 2). Essa mesma pesquisa mostrou que a microrregião de Dourados, a maior produtora agrícola do Estado (IBGE, 2004c), apresentou a segunda maior incidência de intoxicações no Estado, atrás apenas da microrregião de Campo Grande, e a maior incidência de tentativas de suicídios por 100.000 habitantes (considerando a população rural).

TABELA 2: Notificações das tentativas de suicídio e óbitos provocadas pela ingestão voluntária de agrotóxicos no Mato Grosso do Sul, período de 1992 a 2002.

| Microrregião    | Tentativas de Suicídio/Óbitos | Prevalência* (média de tentativas de suicídio) | Prevalência* (média de óbitos) |
|-----------------|-------------------------------|------------------------------------------------|--------------------------------|
| Alto Taquari    | 14/6                          | 6,2                                            | 2,9                            |
| Aquidauana      | 10/2                          | 3,0                                            | 0,3                            |
| Baixo Pantanal  | 3/1                           | 1,5                                            | 0,5                            |
| Bodoquena       | 25/11                         | 9,2                                            | 4,5                            |
| Campo Grande    | 135/9                         | 40,1                                           | 2,7                            |
| Cassilândia     | 1/0                           | 7,6                                            | 0,0                            |
| Dourados        | 203/63                        | 25,6                                           | 8,5                            |
| Iguatemi        | 61/31                         | 8,5                                            | 4,4                            |
| Nova Andradina  | 17/7                          | 8,0                                            | 3,6                            |
| Paranaíba       | 10/4                          | 6,3                                            | 2,9                            |
| Três Lagoas     | 22/5                          | 8,0                                            | 1,7                            |
| Total no Estado | 501/139                       | 11,3                                           | 2,9                            |

\* Por 100 mil habitantes, considerados da área rural.

FONTE: Pires *et al.*, 2005.

As elevadíssimas taxas de mortalidade e também de tentativas de suicídio na microrregião de Dourados, ocasionados pelo intensivo uso de pesticidas na região, tem requerido um rigoroso controle de possíveis contaminações ambientais, especialmente de águas subterrâneas e outras fontes de água potável. A cultura de milho e soja representa cerca de 30% do mercado comercial das vendas de herbicidas (SATTIN *et al.*, 1995) e tem sido intensificada nos últimos 40 anos, principalmente na microrregião de Dourados (PARAÍBA *et al.*, 2003). Herbicidas representam 56% do valor total em dólares do comércio de pesticidas no Brasil (OLIVEIRA *et al.*, 2001).

Porém, o grande problema observado nessa região é que a alta permeabilidade do solo e o uso geral dos defensivos agrícolas com alta mobilidade nas culturas desses grãos acarretam um risco indesejável de contaminação de corpos aquáticos subterrâneos.

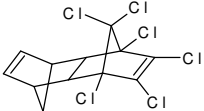
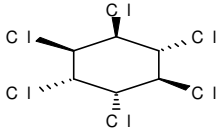
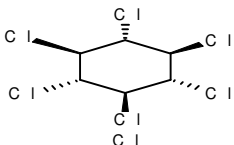
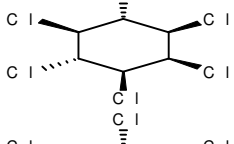
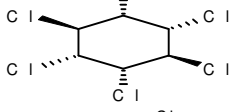
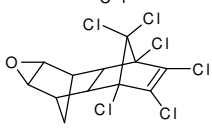
Resíduos de pesticidas são encontrados em grande parte do ecossistema, especialmente os pesticidas organoclorados que, apesar de sua proibição na atividade agrícola na década de 70, ainda são objetos de freqüentes estudos devido sua alta persistência no ambiente (CAMPANHOLA & BETTIOL, 2003).

### 1.3 – Pesticidas organoclorados

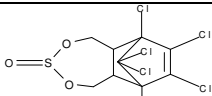
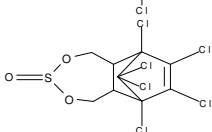
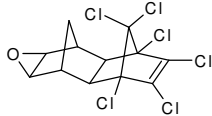
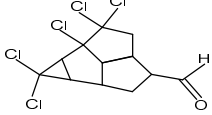
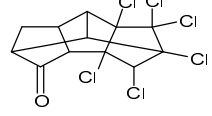
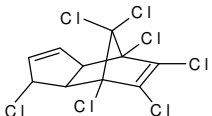
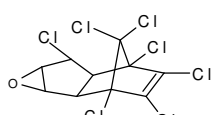
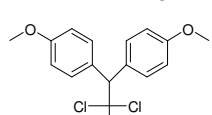
Os organoclorados são compostos sintéticos de cadeia cíclica, de uso geral em agricultura, com baixo peso molecular e geralmente pouco solúveis em água e solúveis em solventes orgânicos, o que os torna mais tóxicos e de apreciável absorção cutânea (HERMES *et al.*, 2004). Além da via dérmica, são também absorvidos por via digestiva e respiratória. Devido à grande lipossolubilidade e à lenta metabolização, esses compostos acumulam-se na cadeia alimentar e no tecido adiposo humano. A eliminação se faz pela urina, cabendo destacar também a eliminação pelo leite materno (OPAS/OMS,1996).

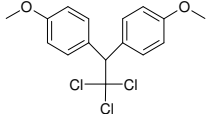
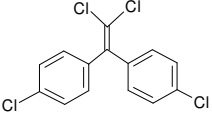
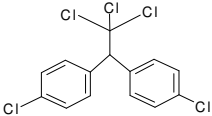
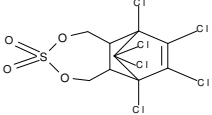
Aldrin, endrin, heptacloro, BHC, DDT são nomes de alguns organoclorados que foram ou ainda são comercializados. A TABELA 3 traz alguns pesticidas organoclorados e suas propriedades físico-químicas.

TABELA 3: Algumas propriedades físico-químicas dos pesticidas organoclorados.

| Pesticida     | Estrutura molecular                                                                 | Fórmula molecular | Peso molecular | 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 |
| $\alpha$ -BHC |    | $C_6H_6Cl_6$      | 291            | 159,5               | 288                    | $2,0 \cdot 10^{-4}$ g/100 mL |
| $\beta$ -BHC  |    | $C_6H_6Cl_6$      | 291            | 314,5               | 60 a 0,5 mmHg          | $5,0 \cdot 10^{-4}$ g/100 mL |
| $\delta$ -BHC |   | $C_6H_6Cl_6$      | 291            | 141,5               | 60 a 0,36 mmHg         | $2,1 \cdot 10^{-3}$ g/100 mL |
| $\gamma$ -BHC |  | $C_6H_6Cl_6$      | 291            | 112,5               | 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 | 108,5 | 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.

Os pesticidas organoclorados foram muito utilizados na agricultura, porém seu emprego tem sido progressivamente restringido ou mesmo proibido por serem de lenta degradação, possuindo capacidade de acumulação no meio ambiente (persistindo por até 30 anos no solo) e em seres vivos, contaminando o homem diretamente ou por intermédio da cadeia alimentar. No Brasil, seu uso foi limitado pela Portaria n° 329, de 2/9/85, que permitiu sua utilização somente no controle de formigas (aldrin) e em campanhas de saúde pública (DDT e BHC).

Os produtos comerciais mais utilizados na década de 60 eram: aldrin, endrin, BHC, DDT, endossulfan, heptacloro, lindano, dicofol, etc.

A princípio, as primeiras restrições feitas ao seu uso foram ainda na década de 60, visto que acarretava problemas e até mortes em muitas formas de vida selvagem. Porém, só na década de 70 é que os compostos organoclorados foram proibidos de serem comercializados por terem sido encontrados no leite materno.

Mesmo assim, esses produtos ainda são vendidos sem autorização em países tropicais e subdesenvolvidos. No Brasil, o HCB, cuja comercialização foi proibida desde 1983, ainda permanecia sendo vendido clandestinamente, e por várias vezes produtos agropecuários brasileiros foram rejeitados por países importadores em razão do excesso de organoclorados em sua formulação.

#### 1.3.1 – Toxicidade dos organoclorados e os efeitos sobre a saúde humana

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.

Segundo LARINE (1999) a toxicidade dos agrotóxicos é avaliada através de normas e critérios rígidos e definidos por órgãos oficiais especializados, sendo eles:

- *Toxicidade aguda:* os sintomas surgem rapidamente, algumas horas após a exposição excessiva a produtos extremamente ou altamente tóxicos. A intoxicação pode

ocorrer de forma leve, moderada ou grave, dependendo da quantidade de veneno absorvido, sendo expressada pela quantidade necessária, em  $\text{mg kg}^{-1}$  de peso corpóreo, para provocar a morte de 50% de uma quantidade de animais submetidos ao processo experimental, sendo expressa pela sigla  $\text{DL}_{50}$ .

- *Toxicidade subaguda*: ocorre por exposição moderada ou pequena a produtos altamente tóxicos ou medianamente tóxicos e tem aparecimento mais lento. Os sintomas mais frequentes são: dor de cabeça, fraqueza, mal-estar, dor de estômago e sonolência.

- *Toxicidade crônica*: caracteriza-se por surgimento tardio, após meses ou anos, por exposição pequena ou moderada a produtos tóxicos ou a múltiplos produtos, acarretando danos irreversíveis, do tipo paralisias e neoplasias. Essa exposição pode levar a uma intoxicação provocada a curto, médio e longo prazo.

- *Neurotoxicidade*: é a capacidade de um organoclorado 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 4 a seguir apresenta a classe toxicológica e a respectiva cor da faixa constante nos produtos.

TABELA 4: 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: OPAS, 1997.

Vários fatores participam de sua determinação, dentre eles os fatores relativos às características químicas e toxicológicas do produto, fatores relativos ao indivíduo exposto, às condições de exposição ou condições gerais do trabalho.

- *Características do produto:* características toxicológicas, forma de apresentação, estabilidade, solubilidade, presença de contaminantes, presença de solventes, etc.
- *Características do indivíduo exposto:* idade, sexo, peso, estado nutricional, escolaridade, conhecimento sobre os efeitos e medidas de segurança, etc.
- *Condições de exposição:* condições gerais do trabalho, frequência, dose, formas de exposição, etc.

As características clínicas das intoxicações por agrotóxicos dependem, além dos aspectos acima citados, do fato de ter ocorrido contato/exposição a um único tipo de produto ou a vários deles. Nas intoxicações agudas decorrentes do contato/exposição a apenas um produto, os sinais e sintomas clínico-laboratoriais são bem conhecidos, o diagnóstico é claro e o tratamento definido. Em relação às intoxicações crônicas, o mesmo não pode ser dito. A TABELA 5 mostra alguns sintomas de intoxicação por agrotóxicos.

TABELA 5: 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, neurites periféricas, dermatites de contato, formação de catarata, atrofia do nervo óptico, lesões hepáticas, etc |

FONTE: OPAS, 1997.

A preocupação com o perigo potencial dos agrotóxicos para a saúde humana e a qualidade do ambiente é crescente e ainda deve ser motivo de muitos estudos.

#### 1.4 – 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 6 a seguir:

TABELA 6: Padrão microbiológico de potabilidade da água voltado ao consumo humano.

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

continuação da TABELA 6: 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 <sup>(3)</sup> | Ausência em 100 mL                                                                                                                                                                                                                                            |
| Coliformes totais                                                    | 1. Sistemas que analisam 40 ou mais amostras por mês:<br>Ausência em 100 mL em 95% das amostras examinadas no mês;<br>2. Sistemas que analisam menos de 40 amostras por mês:<br>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 7 e 8.

TABELA 7: Padrão de potabilidade para substâncias químicas que representam risco à saúde.

| PARÂMETRO   | UNIDADE            | VMP <sup>(1)</sup> |
|-------------|--------------------|--------------------|
| INORGÂNICAS |                    |                    |
| Antimônio   | mg L <sup>-1</sup> | 0,005              |
| Arsênio     | mg L <sup>-1</sup> | 0,01               |
| Bário       | mg L <sup>-1</sup> | 0,07               |
| Cádmio      | mg L <sup>-1</sup> | 0,005              |
| Cianeto     | mg L <sup>-1</sup> | 0,07               |
| Chumbo      | mg L <sup>-1</sup> | 0,01               |
| Cobre       | mg L <sup>-1</sup> | 2                  |

continuação da TABELA 7: Padrão de potabilidade para substâncias químicas que representam risco à saúde.

|                                 |                    |       |
|---------------------------------|--------------------|-------|
| Crômio                          | mg L <sup>-1</sup> | 0,05  |
| Fluoreto <sup>(2)</sup>         | mg L <sup>-1</sup> | 1,5   |
| Mercúrio                        | mg L <sup>-1</sup> | 0,001 |
| Nitrato (N)                     | mg L <sup>-1</sup> | 10    |
| Nitrito (N)                     | mg L <sup>-1</sup> | 1     |
| Selênio                         | mg L <sup>-1</sup> | 0,001 |
| AGROTÓXICOS                     |                    |       |
| Alaclor                         | µg L <sup>-1</sup> | 20    |
| Aldrin e Dieldrin               | µg L <sup>-1</sup> | 0,03  |
| Atrazina                        | µg L <sup>-1</sup> | 2     |
| Bentazona                       | µg L <sup>-1</sup> | 300   |
| Clordano (isômeros)             | µg L <sup>-1</sup> | 0,2   |
| 2,4-D                           | µg L <sup>-1</sup> | 30    |
| DDT (isômeros)                  | µg L <sup>-1</sup> | 2     |
| Endossulfan                     | µg L <sup>-1</sup> | 20    |
| Endrin                          | µg L <sup>-1</sup> | 0,6   |
| Glifosato                       | µg L <sup>-1</sup> | 500   |
| Heptacloro e Heptacloro Epóxido | µg L <sup>-1</sup> | 0,03  |
| Hexaclorobenzeno                | µg L <sup>-1</sup> | 1     |
| Lindano (γ-HCB)                 | µg L <sup>-1</sup> | 2     |
| Metalocloro                     | µg L <sup>-1</sup> | 10    |
| Metoxicloro                     | µg L <sup>-1</sup> | 20    |
| Molinato                        | µg L <sup>-1</sup> | 6     |



continuação da TABELA 7: Padrão de potabilidade para substâncias químicas que representam risco à saúde.

|                 |                      |    |
|-----------------|----------------------|----|
| Pendimetalina   | $\mu\text{g L}^{-1}$ | 20 |
| Pentaclorofenol | $\mu\text{g L}^{-1}$ | 9  |
| Permetrina      | $\mu\text{g L}^{-1}$ | 20 |
| Propanil        | $\mu\text{g L}^{-1}$ | 20 |
| Simazina        | $\mu\text{g L}^{-1}$ | 2  |
| Trifluralina    | $\mu\text{g L}^{-1}$ | 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 8: Padrão de aceitação para consumo humano

| PARÂMETRO                | UNIDADE            | VMP <sup>(1)</sup>           |
|--------------------------|--------------------|------------------------------|
| Alumínio                 | $\text{mg L}^{-1}$ | 0,2                          |
| Amônia ( $\text{NH}_3$ ) | $\text{mg L}^{-1}$ | 1,5                          |
| Cloreto                  | $\text{mg L}^{-1}$ | 250                          |
| Cor Aparente             | $\text{uH}^{(2)}$  | 15                           |
| Dureza                   | $\text{mg L}^{-1}$ | 500                          |
| Etilbenzeno              | $\text{mg L}^{-1}$ | 0,2                          |
| Ferro                    | $\text{mg L}^{-1}$ | 0,3                          |
| Manganês                 | $\text{mg L}^{-1}$ | 0,1                          |
| Monoclorobenzeno         | $\text{mg L}^{-1}$ | 0,12                         |
| Odor                     | -                  | Não objetável <sup>(3)</sup> |
| Gosto                    | -                  | Não objetável <sup>(3)</sup> |
| Sódio                    | $\text{mg L}^{-1}$ | 200                          |

Continuação da TABELA 8: Padrão de aceitação para consumo humano

|                            |                    |      |
|----------------------------|--------------------|------|
| Sólidos Dissolvidos Totais | mg L <sup>-1</sup> | 1000 |
| Sulfato                    | mg L <sup>-1</sup> | 250  |
| Sulfeto de Hidrogênio      | mg L <sup>-1</sup> | 0,05 |
| Surfactantes               | mg L <sup>-1</sup> | 0,5  |
| Tolueno                    | mg L <sup>-1</sup> | 0,17 |
| Turbidez                   | UT <sup>(4)</sup>  | 5    |
| Zinco                      | mg L <sup>-1</sup> | 5    |
| Xileno                     | mg L <sup>-1</sup> | 0,3  |

(1) Valor máximo permitido.

(2) Unidade Hazen (mg Pt–Co/L).

(3) critério de referência

(4) Unidade de turbidez.

FONTE: Portaria MS n° 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.

### 1.5 – Métodos de análise de pesticidas organoclorados

O intensivo uso da Cromatografia a Gás (CG) e os subseqüentes desenvolvimentos tecnológicos fizeram da cromatografia uma poderosa técnica de separação (Mc. NAIR *et al.*, 1997). Como técnica analítica, ela depende da qualidade da etapa de preparo de

amostra, pois quase nenhuma matriz pode ser diretamente injetada em um cromatógrafo a gás. Este é um caso típico de análise em matrizes de origem ambiental, que contém além de particulados não voláteis, termodegradáveis, etc., água em quantidades incompatíveis com as colunas cromatográficas e detectores de CG (PÉRES-TRUJILLO *et al.*, 2002).

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 (BRUZZONITI *et al.*, 2000; LARINE, 1999; BALINOVA, 1996). Para a quantificação normalmente é empregada técnicas de separação e dentre as mais comuns para amostras ambientais podem ser destacadas a Cromatografia a Gás e a Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (HOFF *et al.*, 1999; TEKEL *et al.*, 1996, BALINOVA, 1996).

Além dos procedimentos de extração citados acima, outra técnica em grande ascensão é a microextração em fase sólida (MEFS) (GONÇALVES *et al.*, 2002; WERCINSKI, 1999; DUGAY *et al.*, 1998; PAWLISZYN, 1997; BALINOVA, 1996). 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 (VALENTE *et al.*, 1998), por não utilizar solvente, ter alto poder de concentração (quando adequado à sensibilidade do detector do CG) e aplicável a muitos tipos de analitos (PAWLISZYN, 1997; SHIREY *et al.*, 1997).

#### 1.6 – Definição, descrição e manuseio da técnica de MEFS

A MEFS é uma microtécnica, em que os processos de extração e pré-concentração de analitos ocorrem de uma forma que não é das mais usuais (VALENTE & AUGUSTO, 1999). Nesta técnica, 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.

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 concentradora, 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-las, 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.

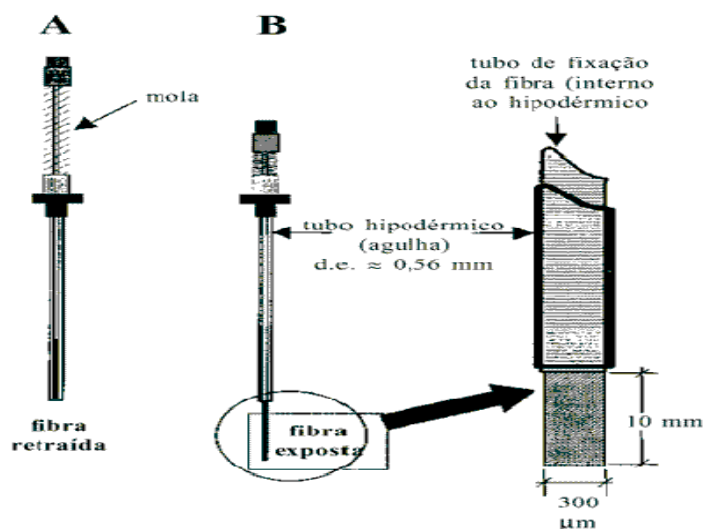


FIGURA 1: Disposição da fibra de MEFS.

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.

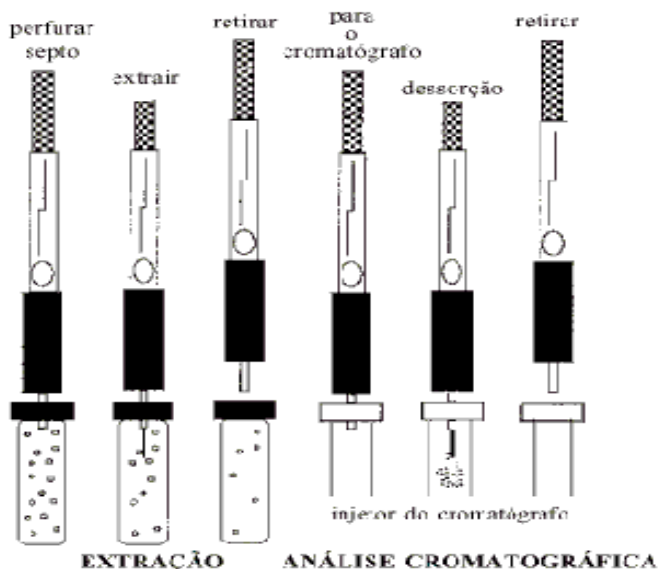


FIGURA 2: Uso do amostrador de MEFS para processo de extração e de dessorção do material extraído para análise por CG.

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 septo 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).

A TABELA 9 mostra algumas fibras de MEFS disponíveis comercialmente para a Cromatografia a Gás.

TABELA 9: Fibras de MEFS disponíveis comercialmente.

| Tipo        | Composição Química | $L_f/\mu\text{m}$ | $\Delta T^*$ | Aplicação          |
|-------------|--------------------|-------------------|--------------|--------------------|
| Não-polares | PDMS               | 100; 30;          | 200-270 °C   | Compostos apolares |
|             |                    | 7                 | 220-320 °C   |                    |

continuação da TABELA 9: Fibras de MEFS disponíveis comercialmente.

|            |               |    |            |                                                    |
|------------|---------------|----|------------|----------------------------------------------------|
| 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 | -          |                                                    |

\*: faixa de temperatura indicada para dessorção.

### 1.7 – Estudos atuais de pesticidas organoclorados em diferentes matrizes

Os estudos na área de poluentes ambientais estão cada vez mais intensos no Brasil e também no mundo. Nos últimos anos os trabalhos abrangendo a área de pesticidas têm aumentado significativamente, visto que a preocupação com a saúde e bem estar da população mundial está cada vez mais em foco.

HERNÁNDEZ-ROMERO *et al.* (2004) avaliou, durante três períodos entre março e outubro de 2002, a qualidade da água do sistema da lagoa de Pozuelos-Murillo no México meridional, dando ênfase em particular à detecção de resíduos de pesticidas organoclorados e organofosforados na água e no sedimento da região. A técnica de MEFS-CG foi usada para realizar as análises dos pesticidas. Neste estudo, resíduos de DDD ( $2,0 \mu\text{g L}^{-1}$ ) em água e DDE ( $247 \text{ ng g}^{-1}$ ) e endosulfan I ( $814 \text{ ng g}^{-1}$ ) no sedimento foram detectados. Com estes dados, os autores concluíram que a distribuição espacial da contaminação implica em um grande risco em potencial porque os locais mais poluídos eram aqueles com a mais alta atividade de pesca. Segundo os autores, em geral o Índice de Qualidade da Água (IQW) está em níveis aceitáveis (65-80%), entretanto alguns problemas de contaminação são evidentes.

Um estudo desenvolvido por LÓPEZ *et al.* (2001) explorou a viabilidade da análise dos pesticidas organoclorados e organofosforados usando a microextração por fase sólida em plasma sanguíneo e urina humana. Dois processos baseados na imersão direta da MEFS e análise por CG/DCE ou CG/DFC na determinação da concentração dos pesticidas. Processos de otimização foram aplicados em amostras fortificadas para se determinar as características analíticas. Segundo os autores, em mais de 70% dos casos a recuperação foi satisfatória, com desvio padrão relativo entre 1-20% em todos os níveis de concentração testados. Limites de detecção, calculados através da relação sinal:ruído (S/R) 3:1 usando

cromatogramas de amostras fortificadas para o nível mais baixo, apresentaram valores de  $1-10 \text{ ng mL}^{-1}$  para amostras de plasma e  $0,1-0,4 \text{ ng mL}^{-1}$  para pesticidas organofosforados em amostras de urina. Por fim, a técnica foi aplicada em amostras reais coletadas de pessoas que sofreram a exposição e também das que não sofreram exposição, sendo que a maioria dos pesticidas organoclorados foram encontrados em algumas amostras.

QUAN et al. (2004) determinou a concentração de resíduos de pesticidas organoclorados em raiz de ginseng e plantas medicinais. As amostras de raízes e plantas medicinais, coletadas na China, sofreram um processo de extração por *Soxhlet* com solvente orgânico (ex. hexano, acetona, diclorometano ou metanol) e o extrato foi analisado por CG/DCE. Nestas amostras foram detectados o HCB e seus isômeros ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  e  $\delta$ -HCB) em concentração de  $0,11-0,24 \text{ mg kg}^{-1}$  para  $\alpha$ -HCB;  $0,10-0,40 \text{ mg kg}^{-1}$  para  $\beta$ -HCB;  $0,10-0,33 \text{ mg kg}^{-1}$  para  $\gamma$ -HCB e  $0,25-3,27 \text{ mg kg}^{-1}$  para  $\delta$ -HCB.

## 1.8 – Validação de métodos analíticos de separação

A validação de um método deve atender, através de estudos experimentais, às exigências das aplicações analíticas, assegurando a confiabilidade dos resultados (ANVISA, 2003). Os parâmetros analíticos normalmente encontrados para avaliação de métodos de separação são: seletividade; linearidade e faixa de aplicação; precisão; exatidão; limite de detecção (LOD); limite de quantificação (LOQ) e robustez (RIBANI et al., 2004).

Estes termos são conhecidos como parâmetros de desempenho analítico (SWARTZ et al., 1998), características de desempenho (THOMPSON et al., 2002) e, algumas vezes, como figuras analíticas de mérito (SWARTZ et al., 1998). A seguir serão discutidos esses parâmetros de validação.

### 1.8.1 – Seletividade

A seletividade de um método instrumental de separação é a capacidade de avaliar, de forma inequívoca, as substâncias em exame na presença de componentes que podem interferir com a sua determinação em uma amostra complexa, garantindo que o pico seja exclusivamente do composto de interesse (VESSMAN et al., 2001).

A seletividade pode ser obtida de várias maneiras. Uma delas é comparar a matriz isenta da substância de interesse e a matriz adicionada com o padrão, sendo que, nesse caso, nenhum interferente deve eluir no tempo de retenção da substância de interesse, que deve estar bem separada dos demais compostos presentes na amostra (SHABIR, 2003). Uma outra maneira é através da avaliação com detectores modernos (arranjo de diodos, espectrômetro de massas), que comparam o espectro do pico obtido na separação com o de um padrão e utiliza-se isto como uma indicação da presença do composto puro (JENKE, 1998). Estas duas maneiras são as mais utilizadas. O método de adição padrão também pode ser aplicado para os estudos de seletividade (RIBANI *et al.*, 2004), porém este método é utilizado quando não é possível obter a matriz isenta da substância de interesse.

#### 1.8.2 – Linearidade e faixa de aplicação

A linearidade corresponde à capacidade do método em fornecer resultados diretamente proporcionais à concentração da substância em exame, dentro de uma determinada faixa de aplicação (SWARTZ *et al.*, 1998). A linearidade pode ser demonstrada através de uma equação de reta chamada de curva analítica (BARROS *et al.*, 2002).

A partir de um conjunto de medições experimentais, os coeficientes de uma curva analítica podem ser definidos usando o método matemático conhecido como regressão linear (CUSTÓDIO *et al.*, 1997). Além dos coeficientes de regressão **a** e **b**, também é possível calcular, a partir dos pontos experimentais, o coeficiente de correlação **r** (CHUI *et al.*, 2001). Este parâmetro permite uma estimativa da qualidade da curva obtida, pois quanto mais próximo de 1,0, menor a dispersão do conjunto de pontos experimentais e menor a incerteza dos coeficientes de regressão estimados (RIBANI *et al.*, 2004). Um coeficiente de correlação maior que 0,999 é considerado como evidência de um ajuste ideal dos dados para a linha de regressão (SHABIR, 2003; JENKE, 1998). A ANVISA recomenda um coeficiente de correlação superior a 0,99 e o INMETRO um valor acima de 0,90.

A faixa de aplicação corresponde ao intervalo entre o valor superior e inferior da substância em exame, que atenda aos requisitos de precisão e exatidão (SWARTZ *et al.*, 1998). A faixa de aplicação é normalmente expressa nas mesmas unidades dos resultados obtidos pelo método, e depende do uso em questão.



A faixa de resposta linear para a técnica aplicada usando CG/DCE para análise de pesticidas organoclorados, conforme dados em literatura (PÉREZ-TRUJILLO *et al.*, 2002), é bastante ampla, variando de 0,5 - 1000 ng L<sup>-1</sup>. Para resíduos, a Associação Grupo de Analistas de Resíduos de Pesticidas (GARP, 1999) recomenda uma faixa de concentração com valores variando entre a metade e o quádruplo da concentração do limite de quantificação.

### 1.8.3 – LD e LQ

O limite de detecção de um método é definido como o menor valor de concentração ou massa do analito que produz um sinal analítico igual a três vezes a razão sinal/ruído (S/R), e o de quantificação igual a dez vezes a razão S/R (INMETRO, 2003). Ambos, LD e LQ podem ser calculados de várias maneiras diferentes. A seguir estão descritos três opções: método visual, método relação sinal/ruído e método baseado em parâmetros da curva analítica.

- método visual: é utilizado para determinar o limite de detecção utilizando a matriz com adição de concentrações conhecidas da substância de interesse, de tal modo que se possa distinguir entre ruído e sinal analítico pela visualização da menor concentração visível (detectável);

- método da relação sinal/ruído: este método pode ser aplicado somente em procedimentos analíticos que mostram o ruído da linha de base. Segundo o GARP, para se determinar a relação sinal/ruído, é necessária comparação entre as medidas dos sinais de amostras em baixas concentrações conhecidas do composto de interesse na matriz e um branco (matriz isenta do composto de interesse) destas amostras. Assim, é estabelecida uma concentração mínima na qual a substância pode ser facilmente detectada. A relação sinal/ruído pode ser de 3:1 ou 2:1 para o LOD e 10:1 para o LOQ, proporções geralmente aceitas como estimativas do limite de detecção (RIBANI *et al.*, 2004);

- métodos baseados em parâmetros da curva analítica: os limites podem ser expressos como  $LOD = 3,3 (DP/b)$  e  $LOQ = 10 (DP/b)$ , onde  $b$  é a inclinação ou coeficiente angular da curva analítica e o DP é o desvio padrão da resposta, que podem ser expressos a partir da estimativa do desvio padrão do branco, da equação da linha de regressão ou do coeficiente linear da equação (SWARTZ *et al.*, 1998). Softwares como *Microsoft Excel*<sup>®</sup>

ou *Microcal Origin*<sup>®</sup> podem calcular os parâmetros da curva e a estimativa do desvio padrão relativo a estes parâmetros.

#### 1.8.4 – Precisão

Representa a dispersão de resultados entre ensaios independentes, repetidos de uma mesma amostra, amostras semelhantes ou padrões, sob condições definidas (INMETRO, 2003). A precisão pode ser avaliada de diversas maneiras. Uma delas é através da estimativa do desvio padrão relativo (DPR), também conhecido como coeficiente de variação (CV).

Normalmente, métodos que quantificam compostos em macro quantidades requerem um RSD de 1 a 2%. Em métodos de análise de traços ou impurezas, são aceitos DPR de até 20%, dependendo da complexidade da amostra (RIBANI *et al.*, 2004). A precisão do método pode ser avaliada considerando três diferentes níveis:

- repetitividade: representa a concordância entre os resultados de medições sucessivas de um mesmo método, efetuadas sob as mesmas condições de medição, chamadas condições de repetitividade: mesmo procedimento; mesmo analista; mesmo instrumento usado sob as mesmas condições; mesmo local; repetições em um curto intervalo de tempo. Para a repetitividade, o INMETRO recomenda sete ou mais repetições para o cálculo da estimativa do desvio padrão. A ANVISA sugere que a repetitividade seja verificada a partir de um mínimo de nove determinações cobrindo o limite especificado do procedimento (ex: três níveis, três repetições cada um), ou a partir de um mínimo de seis determinações a uma concentração similar ao valor esperado.

- precisão intermediária: indica o efeito das variações dentro do laboratório devido a eventos como diferentes dias, analistas, equipamentos ou uma combinação destes fatores (ICH, 1995). A precisão intermediária é reconhecida como a mais representativa da variabilidade dos resultados em um único laboratório e, como tal, mais aconselhável de ser adotada (RIBANI *et al.*, 2004). O objetivo da validação da precisão intermediária é verificar que no mesmo laboratório o método fornecerá os mesmos resultados.

- reprodutibilidade: segundo o INMETRO (2000), reprodutibilidade é o grau de concordância entre os resultados das medições de uma mesma amostra, efetuadas sob condições variadas (mudança de operador, local, equipamentos, etc.). A reprodutibilidade

refere-se aos resultados dos estudos de colaboração entre laboratórios. A IUPAC não aconselha tirar conclusões com menos de cinco laboratórios e recomenda oito laboratórios.

#### 1.8.5 – Exatidão

Exatidão é o grau de concordância entre o valor real médio dos resultados e o valor de referência aceito com verdadeiro (INMETRO, 2003). Este pode ser avaliado por meio de materiais de referência, cuja concentração do analito presente foi estabelecida por laboratórios credenciados, recuperação de quantidades conhecidas do analito adicionadas a matrizes em branco e recuperação de quantidades de analito adicionadas a matrizes com o analito.

O número de ensaios varia segundo a legislação ou diretriz adotada e também com as características da pesquisa. A ICH (1995) estabelece que um mínimo de nove determinações envolvendo um mínimo de três diferentes níveis de concentração deve ser obedecido. Por exemplo, ensaios em triplicata para três níveis de concentração. Esta recomendação é também adotada pela ANVISA (2003).

#### 1.8.6 – Robustez

De acordo com o INMETRO (2003), a robustez de um método mede a sensibilidade que este apresenta em face de pequenas variações. Os parâmetros que podem resultar em variações na resposta do método em Cromatografia a Gás são: programação da temperatura, pH e força iônica, natureza e velocidade do gás de arraste, diferentes colunas, etc.

Em trabalhos nos quais há mudanças de fornecedores, marcas ou equipamentos ao longo do desenvolvimento e validação das metodologias, sem alteração significativa nos resultados, pode-se dizer que o método é robusto, pois manteve sua resposta em meio a mudanças de ambiente de análise.

**JORGE LUIZ RAPOSO JÚNIOR**

**OTIMIZAÇÃO E VALIDAÇÃO DE MÉTODO PARA DETERMINAÇÃO  
DE PESTICIDAS ORGANOCLORADOS EM ÁGUA DE POÇOS  
EMPREGANDO MEFS-CG-DCE**

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:** Profa. Dra. Nilva Ré Poppi

**CAMPO GRANDE - MS  
2006**

## DEDICATÓRIA

Aos meus filhos, *João Victor* e  
*Maria Clara*, que sempre serão a razão do  
meu existir.

## AGRADECIMENTOS

À **DEUS**.

À minha esposa **Carolina**, que sempre esteve ao meu lado me apoiando e me incentivando a nunca desistir.

Aos meus pais **Jorge Luiz** e **Vera Lúcia**, sempre maravilhosos, compreensivos, pacientes e encorajadores.

Aos meus **familiares** pelo constante incentivo e carinho, em especial a minha irmã **Maria Alice** pela ajuda nos momentos em que precisei.

À Profa. Dra. **Nilva Ré Poppi** pela orientação, paciência, aprendizado e amizade que contribuíram para o meu desenvolvimento científico e pessoal.

Aos professores do Departamento de Química da UFMS, em especial a: Profa. Dra. **Neli Kika Honda**, Profa. Dra. **Neusa Maria M. Somera**, Prof. Dr. **Francisco Somera**, Prof. Dr. **Onofre Salgado Siqueira**, Prof. Dr. **Gilberto Maia**, Prof. Dr. **Silvio César de Oliveira**, Profa. Dra. **Maria Celina Piazza Recena**, Profa. Dra. **Marcia Helena de Rizzo da Matta**, Prof. Dr. **Valdir Souza Ferreira**, Profa. Dra. **Célia Maria da Silva Oliveira** e Prof. Dr. **Dario Xavier Pires**.

À todos os meus companheiros de laboratório, em especial a: **João Batista e Josiana** pela convivência diária e momentos de descontração.

À todos **colegas** do Departamento de Química que conquistei ao longo desta jornada acadêmica.

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.

À **CAPES/PROPP – UFMS** e a **FUNDECT** pelo apoio financeiro.

“Talento é quando um atirador atinge um alvo que os outros não conseguem. Gênio é quando um atirador atinge um alvo que os outros não vêem”.

*Arthur Schopenhauer*

## RESUMO

Pesticidas organoclorados foram usados intensamente entre as décadas de 40 e 70, principalmente na agricultura. Substâncias como DDT, BHC, aldrin, além de outros organoclorados, são facilmente transportados pelo ar ou pela água. O presente trabalho teve como objetivo a determinação de resíduos de pesticidas organoclorados, íons metálicos e nitrato em 31 amostras de água subterrânea do distrito de Culturama, Fátima do Sul (MS). As amostras de água de poços foram coletadas em épocas distintas. Para análise de íons metálicos e nitrato as amostras de água foram coletadas em fevereiro de 2005, enquanto que para determinação dos 18 pesticidas organoclorados a amostragem foi efetuada entre abril e maio de 2006.

O método analítico para a determinação de pesticidas organoclorados em água por microextração em fase sólida (MEFS) com a fibra DVB/Carboxen/PDMS usando Cromatografia a Gás (CG) com detecção por captura de elétrons (DCE) foi otimizado e validado. Foram investigadas as variáveis que podem influenciar no processo como: tempo de adsorção e dessorção, força iônica, pH e velocidade de agitação. As espécies inorgânicas (Ca, Cu, Co, Cr, Cd, Ni, Mn, Mg, Na, K, Ni e Zn) foram determinadas por Espectrometria de Absorção Atômica com Chama.

O método MEFS-CG-DCE mostrou boa resposta linear abaixo de  $10 \text{ ng L}^{-1}$ . A repetitividade das medidas foram inferiores a 10%. Valores de recuperação relativa situaram-se dentro da faixa aceitável (80 – 120%). Limites de quantificação (LQ) entre  $4,5 \cdot 10^{-3}$  –  $1,5 \text{ ng L}^{-1}$  foram alcançados. Foram encontrados em média oito organoclorados por amostra, porém todos os 18 foram quantificados. Substâncias como endrin cetona,  $\gamma$  e  $\beta$ -BHC foram os pesticidas determinados em maior concentração, enquanto que metoxicloro e aldrin em menor quantidade.

Foram obtidos valores de recuperação entre 84,6 – 118,2% para os íons metálicos em três níveis de concentração com precisão inferior a 2,2%. Limites de quantificação entre  $1,361 \cdot 10^{-3} \text{ mg L}^{-1}$  (Mn) e  $7,105 \cdot 10^{-1} \text{ mg L}^{-1}$  (Ca) foram alcançados. Concentração acima do valor máximo permitido (VMP), estabelecido pela Portaria MS n° 518/04, foi determinada para Cr, Mn, Cd e Fe em algumas amostras.

Verificaram-se em três amostras de água teores de nitrogênio na forma de nitrato acima do VMP de  $10 \text{ mg L}^{-1}$ .



## ABSTRACT

Organochlorine pesticides were used intensely between 40 and 70 decades, mainly in the agriculture. Substances such as DDT, BHC, aldrin, among others organochlorines are transported easily by the air or water. The present work had as objective the determination of organochlorine pesticides residues, metal ions and nitrate in 31 samples of underground water of the Culturama's district. The water samples of well were collected in different times. For analysis of metal ions and nitrate the water samples were collected in February 2005, while for the 18 organochlorine pesticides determination the sampling was made between April and May, 2006.

The analytical method for the organochlorine pesticides determination in water by solid phase micro extraction (SPME) with DVB/Carboxen/PDMS fiber using gas chromatography (GC) with electron capture detection (ECD) was optimized and validated. Variables that can influence in the process as: time of adsorption and desorption, ionic strength, pH and agitation speed were investigated. The inorganic species (Ca, Cu, Co, Cr, Cd, Ni, Mn, Mg, Na, K, Ni and Zn) were determined using flame atomic absorption spectrometry.

The SPME-GC/ECD method showed good linear response below  $10 \text{ ng L}^{-1}$ . The repetitibility of the measures were lower than 10%. Values of relative recoveries located in the acceptable range (80 – 120%). Limits of quantification (LOQ) among  $4.5 \cdot 10^{-3} - 1.5 \text{ ng L}^{-1}$  were obtained. On average were found eight organochlorines by sample, even so all the eighteen organochlorines were quantified among them. Substances such as endrin ketone,  $\gamma$  e  $\beta$  – BHC were the pesticides determined in larger concentration, while methoxychlor and aldrin in smaller amount.

Recoveries values between 84,6 – 118,2% for metal ions in three concentration levels were obtained with accurately below 2,2%. Limits of quantification between  $1.361 \cdot 10^{-3} \text{ mg L}^{-1}$  (Mn) and  $7.105 \cdot 10^{-1} \text{ mg L}^{-1}$  (Ca) were determined. Concentrations above the maximum allowed value (MAV), set by Portaria MS n° 518/04, were determined for Cr, Mn, Cd and Fe in some samples.

In three water samples were verified levels of nitrogen in the nitrate form above the MAV of  $10 \text{ mg L}^{-1}$ .

## SUMÁRIO

|                                                                               |            |
|-------------------------------------------------------------------------------|------------|
| <b>RESUMO.....</b>                                                            | <b>v</b>   |
| <b>ABSTRACT.....</b>                                                          | <b>vi</b>  |
| <b>ÍNDICE DE FIGURAS.....</b>                                                 | <b>vii</b> |
| <b>ÍNDICE DE TABELAS .....</b>                                                | <b>x</b>   |
| <b>SÍMBOLOS E ABREVIATURAS.....</b>                                           | <b>xii</b> |
| <b>1 – INTRODUÇÃO .....</b>                                                   | <b>17</b>  |
| 1.1 – Histórico sobre os pesticidas.....                                      | 17         |
| 1.2 – Uso dos pesticidas .....                                                | 18         |
| 1.2.1 – Impactos ambientais e danos causados a saúde humana .....             | 19         |
| 1.3 – Pesticidas organoclorados.....                                          | 22         |
| 1.3.1 – Toxicidade dos organoclorados e os efeitos sobre a saúde humana.....  | 26         |
| 1.4 – Padrões de qualidade, normas e legislação ambiental.....                | 29         |
| 1.5 – Métodos de análise de pesticidas organoclorados.....                    | 33         |
| 1.6 – Definição, descrição e manuseio da técnica de MEFS.....                 | 34         |
| 1.7 – Estudos atuais de pesticidas organoclorados em diferentes matrizes..... | 37         |
| 1.8 – Validação de métodos analíticos usando MEFS-CG/DCE.....                 | 38         |
| 1.8.1 – Seletividade .....                                                    | 38         |
| 1.8.2 – Linearidade e faixa de aplicação .....                                | 39         |
| 1.8.3 – LD e LQ .....                                                         | 40         |
| 1.8.4 – Precisão .....                                                        | 41         |
| 1.8.5 – Exatidão .....                                                        | 42         |
| 1.8.6 – Robustez.....                                                         | 42         |
| <b>2 – OBJETIVOS.....</b>                                                     | <b>43</b>  |
| <b>3 – PARTE EXPERIMENTAL .....</b>                                           | <b>44</b>  |
| 3.1 – Material e equipamentos.....                                            | 44         |
| 3.1.1 – Solventes e reagentes utilizados .....                                | 44         |
| 3.1.2 – Padrões utilizados .....                                              | 44         |
| 3.1.2.1 – Cromatográficos .....                                               | 44         |
| 3.1.2.2 – Para análise de íons metálicos .....                                | 45         |
| 3.1.3 – Preparo das soluções.....                                             | 45         |
| 3.1.3.1 – Pesticidas organoclorados .....                                     | 45         |

|                                                                                            |    |
|--------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 3.1.3.1.1 – Solução padrão estoque.....                                                    | 45 |
| 3.1.3.1.2 – Solução padrão intermediária.....                                              | 46 |
| 3.1.3.1.3 – Soluções trabalho.....                                                         | 46 |
| 3.1.3.2 – Íons metálicos.....                                                              | 46 |
| 3.1.3.2.1 – Solução estoque de KCl e CsCl, usados como agentes supressores de ionização..  | 46 |
| 3.1.3.2.2 – Soluções trabalho.....                                                         | 47 |
| 3.1.3.2.3 – Branco de padrões.....                                                         | 47 |
| 3.1.3.3 – Nitrato .....                                                                    | 47 |
| 3.1.3.3.1 – Solução padrão estoque e intermediária.....                                    | 47 |
| 3.1.3.3.2 – Curva de calibração para análise de nitrogênio .....                           | 48 |
| 3.1.4 – Limpeza da vidraria .....                                                          | 48 |
| 3.1.5 – Equipamentos utilizados .....                                                      | 48 |
| 3.1.5.1 – Extração e pré-concentração de pesticidas.....                                   | 48 |
| 3.1.5.2 – Cromatógrafo a gás equipado com detector de captura de elétrons (CG/DCE).....    | 49 |
| 3.1.5.3 – Cromatógrafo a gás acoplado ao espectrômetro de massas (CG/EM) .....             | 49 |
| 3.1.5.4 – Espectrômetro de absorção atômica (E. A. A.) .....                               | 49 |
| 3.1.5.5 – Outros equipamentos utilizados .....                                             | 49 |
| 3.2 – Condições cromatográficas para análise dos pesticidas organoclorados.....            | 50 |
| 3.3 – Otimização da metodologia analítica na determinação de pesticidas organoclorados.... | 50 |
| 3.3.1 – Condicionamento da fibra.....                                                      | 51 |
| 3.3.2 – Tempo de extração e dessorção.....                                                 | 51 |
| 3.3.3 – pH .....                                                                           | 51 |
| 3.3.4 – Solução salina.....                                                                | 52 |
| 3.3.5 – Velocidade de agitação .....                                                       | 52 |
| 3.4 – Validação do método .....                                                            | 52 |
| 3.4.1 – Seletividade .....                                                                 | 53 |
| 3.4.2 – Estudos da linearidade do método .....                                             | 53 |
| 3.4.3 – Precisão e exatidão do método .....                                                | 53 |
| 3.4.3.1 – Precisão .....                                                                   | 53 |
| 3.4.3.2 – Exatidão .....                                                                   | 54 |
| 3.4.4 – Limite observado de detecção (LOD) e quantificação (LOQ) do método .....           | 55 |
| 3.5 – Localização e caracterização do sítio de amostragem.....                             | 55 |
| 3.6 – Amostragem .....                                                                     | 56 |
| 3.6.1 – Coleta das amostras de água para análise de espécies inorgânicas e de nitrato..... | 56 |
| 3.6.2 – Coleta de amostras de água para análise de organoclorados .....                    | 57 |

|                                                                                 |            |
|---------------------------------------------------------------------------------|------------|
| 3.7 – Análise das amostras .....                                                | 57         |
| 3.7.1 – Pesticidas organoclorados .....                                         | 57         |
| 3.7.2 – Íons metálicos.....                                                     | 57         |
| 3.7.2.1 – Mineralização da amostra .....                                        | 57         |
| 3.7.2.2 – Análise de Ca, Cu, Co, Cr, Cd, Ni, Mn, Mg, Na, K, Ni e Zn .....       | 58         |
| 3.7.3 – Nitrogênio na forma de nitrato .....                                    | 58         |
| 3.8 – Análise estatística multivariada.....                                     | 59         |
| 3.8.1 – Pearson.....                                                            | 59         |
| 3.8.2 – Análise de Cluster.....                                                 | 59         |
| <b>4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>                                         | <b>61</b>  |
| 4.1 – Condições cromatográficas.....                                            | 61         |
| 4.2 – Otimização da eficiência de extração e pré-concentração da fibra .....    | 62         |
| 4.2.1 – Condicionamento da fibra.....                                           | 62         |
| 4.2.2 – Tempo de extração.....                                                  | 63         |
| 4.2.3 – Tempo de dessorção .....                                                | 64         |
| 4.2.4 – pH .....                                                                | 66         |
| 4.2.5 – Força iônica .....                                                      | 67         |
| 4.2.6 – Velocidade de agitação .....                                            | 68         |
| 4.3 – Validação da metodologia analítica.....                                   | 70         |
| 4.3.1 – Seletividade .....                                                      | 70         |
| 4.3.2 – Estudo da linearidade do método .....                                   | 72         |
| 4.3.3 – Precisão e exatidão do método .....                                     | 73         |
| 4.3.3.1 – Repetitividade dos tempos de retenção e área dos analito .....        | 73         |
| 4.3.3.2 – Recuperação relativa e precisão do método .....                       | 75         |
| 4.3.3.3 – Recuperação dos pesticidas por análises MEFS-CG/DCE .....             | 77         |
| 4.3.4 – Limites de detecção e quantificação .....                               | 78         |
| 4.4 – Análise dos pesticidas organoclorados em água de poço semi-artesiano..... | 79         |
| 4.4.1 – Análise estatística .....                                               | 87         |
| 4.5 – Análise de nitrato em amostras de água .....                              | 89         |
| 4.6 – Análise dos íons metálicos em amostras de água.....                       | 92         |
| 4.6.1 – Análise estatística .....                                               | 99         |
| <b>5 – CONCLUSÕES .....</b>                                                     | <b>103</b> |
| <b>6 – REFERÊNCIAS .....</b>                                                    | <b>105</b> |
| <b>7 – PERSPECTIVAS FUTURAS .....</b>                                           | <b>115</b> |
| <b>8 – ANEXOS.....</b>                                                          | <b>116</b> |

## ÍNDICE DE FIGURAS

|                                                                                                                                                 |    |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| FIGURA 1: Disposição da fibra de MEFS.....                                                                                                      | 35 |
| FIGURA 2: Uso do amostrador de MEFS para processo de extração e de dessorção do material extraído para análise por CG.....                      | 36 |
| FIGURA 3: Mapa político da microrregião de Dourados .....                                                                                       | 56 |
| FIGURA 4: Cromatograma CG/DCE obtido na análise da solução padrão de organoclorados a 70 ng mL <sup>-1</sup> .....                              | 61 |
| FIGURA 5: Cromatograma obtido na análise da solução padrão de organoclorados a 100 ng mL <sup>-1</sup> usando MEFS-CG/DCE.....                  | 62 |
| FIGURA 6: Cromatograma CG/DCE obtido após condicionamento da fibra .....                                                                        | 62 |
| FIGURA 7: Gráficos do tempo de adsorção (min) vs área do analito .....                                                                          | 63 |
| FIGURA 8: Gráficos do tempo de dessorção vs área do analito .....                                                                               | 64 |
| FIGURA 9: Cromatograma CG/DCE obtido após dessorção dos pesticidas organoclorados .                                                             | 65 |
| FIGURA 10: Gráficos de pH do meio vs área do analito.....                                                                                       | 66 |
| FIGURA 11: Gráficos da força iônica do meio com adição de Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> vs área do analito .....                              | 67 |
| FIGURA 12: Gráficos da força iônica do meio com adição de NaCl vs área do analito.....                                                          | 68 |
| FIGURA 13: Gráficos da velocidade de agitação da solução vs área do analito .....                                                               | 69 |
| FIGURA 14: Cromatograma MEFS-CG/DCE obtido na análise da água ultrapura do sistema Milli-Q .....                                                | 70 |
| FIGURA 15: Cromatograma obtido na análise da solução padrão de organoclorados a 30 ng mL <sup>-1</sup> usando MEFS-CG/DCE.....                  | 71 |
| FIGURA 16: Cromatograma obtido na análise da amostra 28 com adição do padrão de organoclorados a 30 ng mL <sup>-1</sup> usando MEFS-CG/DCE..... | 71 |
| FIGURA 17: Cromatograma obtido da análise por MEFS – CG/DCE da amostra nº 1.....                                                                | 80 |

|                                                                                          |     |
|------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| FIGURA 18: Cromatograma obtido da análise por MEFS – CG/DCE da amostra nº 7.....         | 80  |
| FIGURA 19: Valores de concentração total dos 18 pesticidas em 30 amostras .....          | 86  |
| FIGURA 20: Valores de concentração total dos 18 pesticidas nas 31 amostras .....         | 86  |
| FIGURA 21: Dendrograma da análise de Cluster entre as amostras de pesticidas .....       | 87  |
| FIGURA 22: Dendrograma da análise de Cluster entre os pesticidas organoclorados .....    | 88  |
| FIGURA 23: Curva analítica típica obtida na determinação de nitrogênio .....             | 91  |
| FIGURA 24: Gráfico das concentrações médias de nitrogênio nas 31 amostras analisadas ... | 92  |
| FIGURA 25: Curva de calibração típica obtida na determinação de magnésio por EAA .....   | 93  |
| FIGURA 26: Dendrograma da análise Cluster entre as amostras dos íons metálicos .....     | 100 |
| FIGURA 27: Dendrograma da análise de Cluster entre os íons metais .....                  | 100 |
| FIGURA 28: Curva analítica típica obtida para o 4,4' – DDD .....                         | 116 |
| FIGURA 29: Curva analítica típica obtida para o 4,4' – DDE.....                          | 116 |
| FIGURA 30: Curva analítica típica obtida para o 4,4' – DDT.....                          | 117 |
| FIGURA 31: Curva analítica típica obtida para o aldrin.....                              | 117 |
| FIGURA 32: Curva analítica típica obtida para o alfa-BHC.....                            | 118 |
| FIGURA 33: Curva analítica típica obtida para o beta-BHC.....                            | 118 |
| FIGURA 34: Curva analítica típica obtida para o delta-BHC.....                           | 119 |
| FIGURA 35: Curva analítica típica obtida para o gama-BHC.....                            | 119 |
| FIGURA 36: Curva analítica típica obtida para o dieldrin.....                            | 120 |
| FIGURA 37: Curva analítica típica obtida para o endosulfan I .....                       | 120 |
| FIGURA 38: Curva analítica típica obtida para o endosulfan II .....                      | 121 |
| FIGURA 39: Curva analítica típica obtida para o endosulfan sulfato .....                 | 121 |
| FIGURA 40: Curva analítica típica obtida para o endrin aldeído .....                     | 122 |
| FIGURA 41: Curva analítica típica obtida para o endrin cetona.....                       | 122 |
| FIGURA 42: Curva analítica típica obtida para o endrin.....                              | 123 |

FIGURA 43: Curva analítica típica obtida para o heptacloro epóxido..... 123

FIGURA 44: Curva analítica típica obtida para o heptacloro ..... 124

FIGURA 45: Curva analítica típica obtida para o metoxicloro ..... 124

## ÍNDICE DE TABELAS

|                                                                                                                                                                  |    |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| TABELA 1: Consumo total de pesticidas nas lavouras predominantes do Brasil em quantidade de ingrediente ativo .....                                              | 19 |
| TABELA 2: Notificações das tentativas de suicídio e óbitos provocadas pela ingestão voluntária de agrotóxicos no Mato Grosso do Sul, período de 1992 a 2002..... | 21 |
| TABELA 3: Algumas propriedades físico-químicas dos pesticidas organoclorados .....                                                                               | 23 |
| TABELA 4: Classe toxicológica dos produtos.....                                                                                                                  | 27 |
| TABELA 5: Sinais e sintomas de intoxicação por agrotóxico quanto ao tipo de exposição ...                                                                        | 28 |
| TABELA 6: Padrão microbiológico de potabilidade da água voltado ao consumo humano...                                                                             | 29 |
| TABELA 7: Padrão de potabilidade para substancias químicas que representam risco à saúde.....                                                                    | 30 |
| TABELA 8: Padrão de aceitação para consumo humano .....                                                                                                          | 32 |
| TABELA 9: Fibras de MEFS disponíveis comercialmente .....                                                                                                        | 36 |
| TABELA 10: Faixa linear de aplicação para os pesticidas organoclorados .....                                                                                     | 72 |
| TABELA 11: Valores de precisão dos tempos de retenção de cada substância em análise MEFS-CG/DCE .....                                                            | 73 |
| TABELA 12: Precisão do método avaliada em relação a área do pico .....                                                                                           | 74 |
| TABELA 13: Recuperação relativa e precisão do método MEFS-CG/ECD .....                                                                                           | 76 |
| TABELA 14: Valores médios obtidos para o estudo de recuperação para adições de 10, 30 e 70 ng L <sup>-1</sup> .....                                              | 77 |
| TABELA 15: LOD e LOQ para os pesticidas organoclorados .....                                                                                                     | 78 |
| TABELA 16: Valores médios de concentração obtidos para os pesticidas organoclorados nas amostras de água analisadas .....                                        | 82 |
| TABELA 17: Absorbâncias medidas nas amostras e valores de concentração de nitrogênio .                                                                           | 89 |



|                                                                                                        |     |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| TABELA 18: Valores médios de recuperação para os íons metálicos .....                                  | 94  |
| TABELA 19: Valores médios de concentração obtidos para os íons metálicos nas 31 amostras de água ..... | 95  |
| TABELA 20: Valores de coeficiente de correlação linear de pearson e seus p-valores.....                | 101 |

## SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

|                  |                                                                                                    |
|------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------|
| $\alpha$         | alfa                                                                                               |
| $\beta$          | beta                                                                                               |
| $\gamma$         | gama                                                                                               |
| $\delta$         | delta                                                                                              |
| %                | percentagem                                                                                        |
| °C               | graus celsius                                                                                      |
| $\Delta T$       | variação de temperatura                                                                            |
| 2,4 – D          | ácido 2,4 – diclorofenolacético                                                                    |
| APHA             | American Public Health Association                                                                 |
| Art.             | artigo                                                                                             |
| AWWA             | American Water Works Association                                                                   |
| BCF              |                                                                                                    |
| 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              | deteccção por captura de elétrons                                                                  |
| DDD              | 1,1’-(2,2-dicloroetilideno)-bis(4-clorobenzeno)                                                    |
| DDE              | 1,1’-(2,2-dicloroetenilideno)-bis(4-clorobenzeno)                                                  |
| DDT              | diclorofeniltricloroetano                                                                          |
| DFC              | deteccção por fotômetria de chama                                                                  |
| DL <sub>50</sub> | dose letal referente à morte de 50% da população em estudo                                         |
| DVB              | divinilbenzeno                                                                                     |
| ECD              | electron capture detection                                                                         |
| EM               | espectrômetro de massas                                                                            |
| ex               | exemplo                                                                                            |
| FPD              | flame photometric detector                                                                         |
| GC               | gas chromatography                                                                                 |

|                 |                                                           |
|-----------------|-----------------------------------------------------------|
| GC-MS           | gas chromatography-mass spectrometry                      |
| 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 <sup>2</sup> | quilometro quadrado                                       |
| L <sub>f</sub>  | espessura do recobrimento                                 |
| LLE             | liquid-liquid extraction                                  |
| LOD             | limite de detecção                                        |
| LOQ             | limite de quantificação                                   |
| MCL             | Maximum Contaminant Level                                 |
| MEFS            | Microextração em Fase Sólida                              |
| min             | minutos                                                   |
| MS              | Mato Grosso do Sul                                        |
| n°              | número                                                    |
| OMS             | Organização Mundial da Saúde                              |
| OPAS            | Organização Pan-Americana da Saúde                        |
| PDMS            | polidimetilsiloxano                                       |
| SINDAG          | Sindicato Nacional das Indústrias de Defensivos Agrícolas |
| ton             | tonelada                                                  |
| TS              | tentativa de suicídio                                     |
| UE              | União Européia                                            |
| VMP             | Valor Máximo Permitido                                    |
| WEF             | Water Environment Federation                              |

### 3 – PARTE EXPERIMENTAL

#### 3.1 – Material e equipamentos

##### 3.1.1 – Solventes e reagentes utilizados

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

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

Cloreto de sódio e sulfato de sódio (p.a., *Merck*, 99%) foram utilizados nos estudos do efeito da força iônica na otimização da extração.

Para a realização da análise dos íons metálicos foram utilizados os reagentes abaixo:

- Ácido nítrico (p.a., *Merck*);
- Cloreto de cézio (p.a., *Merck*, 99,5%);
- Cloreto de potássio (p.a., *Merck*, 99,5%).

Para análise de nitrato os seguintes reagentes foram utilizados:

- Solução aquosa de ácido clorídrico (p.a., *Merck*) 1,00 mol L<sup>-1</sup>
- Nitrato de sódio anidro (p.a., *Merck*, 99%).

Água ultrapura obtida a partir de um sistema de purificação *Milli-Q* foi utilizada no preparo de todas as soluções envolvidas no processo de otimização e validação do método, bem como na análise dos pesticidas organoclorados, íons metálicos e nitrato.

##### 3.1.2 – Padrões utilizados

###### 3.1.2.1 – Cromatográficos

Ampola de 1,00 mL (4-8913 - *Supelco*, *USA*), *TLC Pesticides Mix*, lote LB 15521, contendo pesticidas organoclorados em solução de tolueno:hexano (50:50), com concentração de 2000 µg mL<sup>-1</sup> dos seguintes pesticidas organoclorados: 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, com 99% de pureza da *Aldrich Chemical Company, Inc.*, (USA) Lote UO8011.

### 3.1.2.2 – Para análise de espécies inorgânicas

Foram adquiridas da *Aldrich* soluções padrão estoque nas concentrações descritas a seguir:

- Solução de Fe: 985 mg L<sup>-1</sup> em solução aquosa contendo 1% (m/v) de HCl;
- Solução de Cu: 1007 mg L<sup>-1</sup> em solução aquosa contendo 1% (m/v) de HNO<sub>3</sub>;
- Solução de Mn: 1020 mg L<sup>-1</sup> em solução aquosa contendo 1% (m/v) de HNO<sub>3</sub>;
- Solução de Cr: 995 mg L<sup>-1</sup> em solução aquosa contendo 1% (m/v) de HCl;
- Solução de Zn: 985 mg L<sup>-1</sup> em solução aquosa contendo 1% (m/v) de HCl;
- Solução de Co: 1000 mg L<sup>-1</sup> em solução aquosa contendo 1% (m/v) de HCl;
- Solução de Cd: 1003 mg L<sup>-1</sup> em solução aquosa contendo 1% (m/v) de HCl;
- Solução de Ni: 979 mg L<sup>-1</sup> em solução aquosa contendo 1% (m/v) de HNO<sub>3</sub>;
- Solução de Ca: 907 mg L<sup>-1</sup> em solução aquosa contendo 1% (m/v) de HCl;
- Solução de K: 1015 mg L<sup>-1</sup> em solução aquosa contendo 1% (m/v) de HCl;
- Solução de Mg: 999 mg L<sup>-1</sup> em solução aquosa contendo 1% (m/v) de HNO<sub>3</sub>;
- Solução de Na: 987 mg L<sup>-1</sup> em solução aquosa contendo 1% (m/v) de HCl;

### 3.1.3 – Preparo das soluções

#### 3.1.3.1 – Pesticidas organoclorados

##### 3.1.3.1.1 – Solução padrão estoque

A solução estoque contendo a mistura dos 18 pesticidas organoclorados, utilizada neste trabalho, foi preparada em metanol pela diluição de 1,0 mL da solução padrão de 2000 µg mL<sup>-1</sup> (ampola *SUPELCO* descrita no item 3.1.2.1) e o volume elevado para 25,0 mL em balão volumétrico aferido. A concentração resultante foi de 80,00 µg mL<sup>-1</sup>.

Uma solução estoque do padrão pentacloronitrobenzeno foi preparada em metanol pela diluição de 0,01122 g e o volume elevado para 100,00 mL. A concentração do Padrão Interno (PI) foi de 111,08  $\mu\text{g mL}^{-1}$ .

Todas as soluções estoque preparadas foram armazenadas em frascos e vedadas com teflon, conservadas em *freezer* a -20 °C e protegidas da luz com papel alumínio.

#### 3.1.3.1.2 – Solução padrão intermediária

Soluções intermediárias com a mistura dos pesticidas organoclorados de concentração 1000, 100, 10  $\text{ng L}^{-1}$  e do pentacloronitrobenzeno de 1000  $\text{ng L}^{-1}$  foram preparadas em metanol, a partir da solução padrão estoque, a cada três semanas. Estas foram armazenadas em *freezer* e ao abrigo da luz.

#### 3.1.3.1.3 – Solução trabalho

As soluções de trabalho contendo os 18 pesticidas organoclorados e o pentacloronitrobenzeno foram preparadas diariamente em *vial* âmbar de 4,0 mL com água ultrapura obtida do sistema *Milli-Q* e variaram de 0,050 a 100,0  $\text{ng L}^{-1}$ . No preparo destas soluções foram tomados volumes conhecidos da solução intermediária e do padrão interno com auxílio de uma micropipeta de 10 – 100  $\mu\text{l}$ , modelo LM100, e 100 – 1000  $\mu\text{l}$ , modelo LM1000, da *LABMATE*.

#### 3.1.3.2 – Íons metálicos

##### 3.1.3.2.1 – Solução estoque de KCl e CsCl, usados como agentes supressores de ionização

A solução padrão de CsCl foi preparada em balão volumétrico de 50,0 mL tomando-se uma massa de aproximadamente 9,5000 g (precisão analítica de  $\pm 0,01$  mg) do padrão (99,5%). Após a dissolução, adicionou-se 1,5 mL de  $\text{HNO}_3$  concentrado e o volume foi elevado a 50,0 mL com água ultrapura do sistema *Milli-Q*. A concentração final obtida da solução foi de 150.000  $\text{mg L}^{-1}$ , sendo esta conservada em geladeira.

A solução padrão de KCl de 40.000  $\text{mg L}^{-1}$  foi preparada pesando uma massa de aproximadamente 4,0 g (precisão analítica de  $\pm 0,01$  mg) do padrão (99,5%), 3,0 mL de  $\text{HNO}_3$

concentrado e completando seu volume com água ultrapura do sistema *Milli-Q* em balão volumétrico de 100,0 mL.

#### 3.1.3.2.2 – Soluções trabalho

Foram preparadas soluções padrão misto dos íons metálicos com as concentrações mais elevadas destes que se desejava obter nas curvas analíticas (Mn: 0,49; Co: 0,49; Cd: 0,49; Zn: 0,49; Cr: 0,80; Cu: 0,49; Fe: 1,00; Ni: 0,80; K: 2,00; Na: 1,51; Mg: 10,00 e Ca: 15,00 mg L<sup>-1</sup>). Esta solução foi então diluída utilizando o sistema de diluição do equipamento (*The single pump SIPS 10*) para obter as demais concentrações do gráfico de calibração. As soluções padrão de Ca, Mg, Na e K foram preparadas separadamente das outras soluções, pois a estas se adicionou o supressor de ionização KCl (para Mg, Ca e Na) e CsCl (para K).

#### 3.1.3.2.3 – Branco de padrões

O Branco foi preparado com o mesmo ácido utilizado na preparação das amostras e padrões, no intuito de conter as mesmas características. Na análise de Cu, Co, Fe, Zn, Mn, Cd, Ni, Cr foi preparado um Branco que continha 3% (v/v) de HNO<sub>3</sub>. Para Na, Ca e Mg, o Branco e a solução para diluição dos padrões nas análises continham 3% (v/v) HNO<sub>3</sub> e 3200 mg L<sup>-1</sup> de KCl. Já o Branco e a solução de diluição de padrões na análise de K continha 3% (v/v) de HNO<sub>3</sub> e 2000 mg L<sup>-1</sup> de CsCl.

#### 3.1.3.3 – Nitrato

##### 3.1.3.3.1 – Solução padrão estoque e intermediária

Pesou-se uma massa de 0,25210 g de NaNO<sub>3</sub> previamente seca em estufa por 24 h a uma temperatura de 105 °C para obtenção de uma solução estoque de 207,62 mg L<sup>-1</sup> de nitrogênio em balão volumétrico de 200,0 mL. Desta solução estoque tomou-se uma alíquota de 25,00 mL e transferiu-se para um balão volumétrico de 500,0 mL tendo seu volume completado com água ultrapura do sistema *Milli-Q*, obtendo então uma solução intermediária de 10,38 mg L<sup>-1</sup>.

### 3.1.3.3.2 – Curva analítica para análise de nitrogênio

Para a construção da curva analítica de nitrogênio, padrões de 0,20 – 7,00 mg L<sup>-1</sup> foram preparados a partir da solução padrão intermediária de 10,38 mg L<sup>-1</sup>, adicionando a cada um destes 1,0 mL de HCl 1,00 N, tendo um volume final de 51,0 mL. Para o Branco foi utilizada água ultrapura do sistema *Milli-Q*.

### 3.1.4 – Limpeza da vidraria

A limpeza do material utilizado nas análises foi feita mantendo as vidrarias em solução de água e *Extran* 3-5% (Ma 02 neutro, *Merck*) por aproximadamente 24 horas. Após esse período, enxágües sucessivos e repetitivos foram feitos com água, água destilada e água ultrapura do sistema *Milli-Q* em banho ultra-sônico por 30 minutos. Em seguida estes materiais, exceto os volumétricos, foram secos em estufa e posteriormente aquecidos a 400 °C em mufla por 12 horas.

A câmara de nebulização do espectrômetro de absorção atômica recebeu o mesmo tratamento das vidrarias. Aspirou-se por 10 minutos uma solução aquosa de *Extran* diluído (3-5%) v/v e, em seguida, água ultrapura do *Milli-Q* a uma taxa de 5,0 mL min<sup>-1</sup> por 30 minutos. Este procedimento era realizado diariamente após o término das análises.

### 3.1.5 – Equipamentos utilizados

#### 3.1.5.1 – Extração e pré-concentração de pesticidas

A técnica de microextração em fase sólida (MEFS) foi utilizada para extração e pré-concentração dos pesticidas organoclorados nas amostras de água. Para tal, foi usado um *Holder* manual, parte do conjunto de SPME (do inglês “*Solid Phase Micro Extration*”) no qual a fibra fica protegida em seu interior e fibra (*StableFlex fiber*) ambos da *SUPELCO* (USA) com espessura 50/30 µm de recobrimento de DVB/Carboxen/PDMS de 1 cm de comprimento.

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



### 3.1.5.2 – Cromatógrafo a gás equipado com detecção por captura de elétrons (CG/DCE)

As análises cromatográficas foram efetuadas em um cromatógrafo a gás, marca *Varian*, modelo CP 3800, equipado com detector de Captura de Elétrons (DCE). Os dados foram processados utilizando-se o programa do equipamento *Workstation* versão 6.0.

### 3.1.5.3 – Cromatógrafo a gás acoplado ao espectrômetro de massas (CG/EM)

Para a identificação dos 18 pesticidas organoclorados e do padrão interno utilizou-se um cromatógrafo a gás, GC-17A, acoplado ao espectrômetro de massas QP 5000 da *Shimadzu* (Japão). As análises foram efetuadas em modo *SCAN* com varredura de massa de 60 a 430 u, e o cromatograma processado no banco de dados do equipamento (*CLASS 5000*). A identificação da ordem de eluição dos pesticidas organoclorados no cromatograma da mistura de padrões foi efetuada por comparação dos espectros de massas dos analitos com os espectros de massas do banco de dados *NIST62*. A distinção de isômeros foi efetuada por comparação dos tempos de retenção pela injeção de padrões individuais.

### 3.1.5.4 – Espectrômetro de Absorção Atômica (E. A. A.)

As determinações dos íons metálicos foram realizadas por um Espectrômetro de Absorção Atômica com Chama, marca *Varian* e modelo 220FS, equipado com lâmpadas de cátodo oco com janelas de quartzo, da *Varian Techtron*. O equipamento possui ainda um sistema de diluição *The single pump SIPS 10*, que auxilia na diluição das soluções necessárias para a obtenção da curva analítica.

### 3.1.5.5 – Outros equipamentos utilizados

Utilizou-se uma estufa a vácuo da *Tecnal*, modelo TE-395, com temperatura máxima de 100 °C, 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. Titulador automático *Titroline alpha* operando no modo pH metro. Espectrofotômetro UV-Visível, da marca *HITACHI*, U-1100 *Spectrophotometer* (Japão).

### 3.2 – Condições cromatográficas para análise dos pesticidas organoclorados

As condições cromatográficas empregadas nas análises dos pesticidas organoclorados por CG/DCE foram estabelecidas com base nos parâmetros descritos na literatura (PÉRES-TRUJILLO *et al.*, 2002), conforme dados a seguir:

**Coluna:** coluna capilar de sílica fundida, VF-5ms, com 30 m de comprimento, diâmetro interno de 0,25 mm, espessura do filme de 0,25  $\mu\text{m}$  e fase estacionária com 5% fenil 95% dimetil polisiloxano de baixo sangramento,

**Liner:** liner para MEFS *single goseneck* para injetor 1177 de 0,75mm,

**Gás de arraste:** Hélio 5.0,

**Vazão do gás de arraste na coluna:** 1,0  $\text{mL min}^{-1}$ ,

**Gás de Makeup (gás de compensação):** Nitrogênio 5.0 ECD,

**Vazão do makeup:** 30,0  $\text{mL min}^{-1}$ ,

**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,

**Temperatura do injetor:** 260 °C,

**Temperatura do detector:** 300 °C,

**Programação de temperatura do forno da coluna:**

80 °C (isotérmica de 4,0 min),

80 – 215 °C, com aquecimento de 15 °C  $\text{min}^{-1}$  (isotérmica de 0,5 min),

215 – 230 °C, com aquecimento de 2 °C  $\text{min}^{-1}$  (isotérmica de 3,0 min),

230 – 260 °C, com aquecimento de 5 °C  $\text{min}^{-1}$  (isotérmica de 2,0 min).

### 3.3 – Otimização da metodologia analítica para a determinação de pesticidas organoclorados

Para a otimização da microextração em fase sólida os seguintes parâmetros foram estudados: tempo de extração, tempo de amostragem, tempo de dessorção, pH e força iônica da solução, além da velocidade de extração. Os estudos para determinar estes parâmetros foram realizados em solução contendo os 18 pesticidas organoclorados a uma concentração de 100  $\text{ng L}^{-1}$ .

### 3.3.1 – Condicionamento da fibra

Seguindo as recomendações do fabricante, a fibra foi condicionada utilizando o injetor do CG aquecido a 260 °C por 4 horas. No método de condicionamento, as temperaturas do forno da coluna e do detector foram de 200 e 300 °C, respectivamente. Após o condicionamento da fibra, a temperatura do forno foi elevada para 260 °C (temperatura máxima utilizada no método) para seu condicionamento e limpeza a uma taxa de 5 °C min<sup>-1</sup>. Em seguida, foi realizado um Branco da fibra utilizando-se o método de análise.

### 3.3.2 – Tempo de extração e dessorção

Foram estudados os tempos de extração por imersão em solução de 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 55 e 60 minutos.

Durante a análise cromatográfica, os analitos foram dessorvidos termicamente do recobrimento da fibra no injetor do CG. Estas análises foram realizadas mantendo o tempo de amostragem de 2,0 min e demais condições cromatográficas descritas no item 3.2. Para o presente estudo, efetuaram-se três extrações para cada um dos tempos de exposição da fibra acima citados. Para avaliação dos resultados, as áreas dos picos foram obtidas dos cromatogramas e gráficos de tempo de extração vs área do analito foram construídos.

Para otimização do tempo de dessorção dos analitos (tempo de válvula de *split* fechada), adotou-se para o injetor a temperatura de 260 °C, como recomendado por (PÉREZ-TRUJILLO *et al.*, 2002), sendo investigados os tempos de 30, 60, 120 e 180 s.

A limpeza da fibra foi efetuada mantendo-a no injetor aquecido por 15 minutos durante a análise com a válvula de *split* aberta, a uma razão de 50:1, para purgar as substâncias que não tenham sido dessorvidas completamente durante a etapa de *splitless*. Após a análise, um Branco da fibra foi realizado para comprovação da eficiência do tempo de limpeza.

### 3.3.3 – pH

A eficiência da extração em pH 3, 6 e 9 foi avaliada. Foram preparadas soluções de concentração 0,1 mol L<sup>-1</sup> de ácido acético e de hidróxido de sódio para o ajuste dos pH das soluções contendo 100 ng L<sup>-1</sup> de cada um dos pesticidas estudados. O pH metro utilizado para as medidas de pH das soluções foi calibrado com tampão de calibração na faixa de trabalho. O

teste seguiu com a adição de 4,0 mL da solução dos pesticidas aos *vials*. Analisaram-se triplicatas de amostra para cada um dos pHs estudados, utilizando-se as condições cromatográficas descritas no item 3.2.

### 3.3.4 – Solução salina

O efeito da força iônica do meio tem influenciado o processo de extração de alguns pesticidas por MEFS (PÉREZ-TRUJILLO *et al.*, 2002). Este foi avaliado preparando soluções contendo 0, 10, 20 e 30% (m/v) de cloreto de sódio e sulfato de sódio contendo 100 ng L<sup>-1</sup> de cada um dos pesticidas estudados em *vials* de 4,0 mL. Analisaram-se triplicatas de amostra para cada um dos pHs estudados, utilizando-se as condições cromatográficas descritas no item 3.2.

### 3.3.5 – Velocidade de agitação

A eficiência da extração foi estudada aplicando à soluções de iguais concentrações diferentes velocidades de agitação. Neste estudo, foi utilizado um agitador magnético cuja velocidade máxima não era conhecida. Por esse motivo, adotou-se como parâmetros, para otimizar a velocidade de agitação, valores que correspondiam a 20, 40, 60, 80% da velocidade máxima alcançada pelo agitador.

Após definição dos parâmetros que propiciaram maior eficiência de extração como o tempo de extração, dessorção e limpeza, velocidade de agitação, força iônica e pH, estes foram adotados no método de análise e no processo de validação da metodologia analítica.

## 3.4 – Validação do método de MEFS – CG/DCE

O método utilizado para quantificação das substâncias de interesse nas amostras ambientais e, portanto, na validação do método foi o da padronização interna.

As soluções foram preparadas em *vials* de 4,0 mL como descrito a seguir:

- adição da alíquota calculada da solução padrão de concentração intermediária (1000, 100 ou 10 ng L<sup>-1</sup>).
- adição de 40 µL da solução de pentacloronitrobenzeno de 1000 ng L<sup>-1</sup>.
- adição de uma alíquota de água para elevar o volume final da solução a 4,0 mL

Preparou-se para cada parâmetro validado de três a dez soluções, e estas foram analisadas por MEFS-CG/DCE.

Neste trabalho foram avaliados os seguintes parâmetros: seletividade, linearidade, precisão e exatidão, limite de detecção e limite de quantificação.

#### 3.4.1 – Seletividade

Para avaliar a seletividade do método usando MEFS-CG/DCE, foram analisadas soluções isentas das substâncias de interesse (água ultrapura do sistema *Milli-Q*), soluções padrão dos pesticidas organoclorados de concentração 30 ng L<sup>-1</sup> e uma das amostras enriquecida com os pesticidas.

#### 3.4.2 – 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 exame, dentro da faixa linear de aplicação.

O estudo do comportamento linear do presente método limitou-se à faixa de 0,05 – 70 ng L<sup>-1</sup>, valores que são normalmente encontrados em amostras ambientais.

O gráfico de calibração foi 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).

#### 3.4.3 – Precisão e exatidão do método

A precisão foi avaliada em nível de repetitividade para os tempos de retenção, resposta do detector e precisão do método de análise através da estimativa do desvio padrão relativo (DPR), também conhecido como coeficiente de variação (CV).

A exatidão do método foi avaliada por ensaios de recuperação realizados em três níveis de concentração.

##### 3.4.3.1 – Precisão

Para avaliar a repetitividade dos tempos de retenção dos analitos, foram analisadas dez soluções padrão contendo os 18 pesticidas a 100 ng L<sup>-1</sup>.

No estudo da repetitividade das áreas dos analitos, cinco soluções padrão contendo os 18 pesticidas organoclorados foram analisadas em três níveis de concentração (5, 30 e 100 ng L<sup>-1</sup>).

A precisão do método de análise foi avaliada nos ensaios de recuperação relativa e de eficiência de extração das triplicadas.

Os valores médios de tempo de retenção e de área dos analitos nas análises foram obtidos, e a partir destes estimativas do desvio padrão (DP) e o coeficiente de variação percentual (CV) foram calculados.

Os cálculos envolvidos no estudo da precisão do método, como estimativa do desvio padrão (DP) e coeficiente de variação percentual (CV), foram realizados conforme equações descritas a seguir:

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

Onde: CV = coeficiente de variação

SD = estimativa do desvio padrão

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

#### 3.4.3.2 – Exatidão

Neste trabalho, a exatidão do método foi avaliada por ensaios de recuperação e ensaios de recuperação relativa.

Os testes de recuperação dos pesticidas foram efetuados pela adição de padrão à água ultrapura obtida do sistema *Milli-Q* nas concentrações de 10, 30 e 70 ng L<sup>-1</sup>. Os resultados encontrados foram comparados com os resultados obtidos em injeções direta das soluções padrão em metanol. Injetou-se neste caso a massa correspondente em 4,0 mL de solução, a qual era submetida a extração com a fibra. Este processo foi realizado em triplicata.

Os ensaios de recuperação relativos foram efetuados, 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 sendo estes de 1,5, 3,0 e 6,0 ng L<sup>-1</sup>.

Os resultados encontrados em ambos os métodos foram expressos em porcentagem de recuperação das quantidades conhecidas do analito adicionado (*spiked*) e posteriormente encontrado.

#### 3.4.4 – 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.

#### 3.5 – Localização e caracterização do sítio de amostragem

O distrito de Culturama, a 260 Km da capital Campo Grande, está confinado na bacia hidrográfica do Rio Paraná, sub-bacia do rio Ivinhema. Com uma população de aproximadamente 3.400 habitantes, o distrito está localizado a 22°18'16"S e 54°20'39"W e inserido na unidade territorial de Fátima do Sul (MS) a 352 m de altitude, que pertence a microrregião de Dourados (IBGE, 2000). A temperatura média anual é de 28 °C, com máximas de 36 °C e mínimas de 10 °C. A precipitação pluviométrica anual varia entre 1400 a 1600 mm.

A agricultura é a principal atividade econômica da região, destacada principalmente pela produção de lavouras temporárias de algodão, arroz, milho, soja e feijão. A FIGURA 3 mostra a microrregião de Dourados, local onde está situado o município de Fátima do Sul.

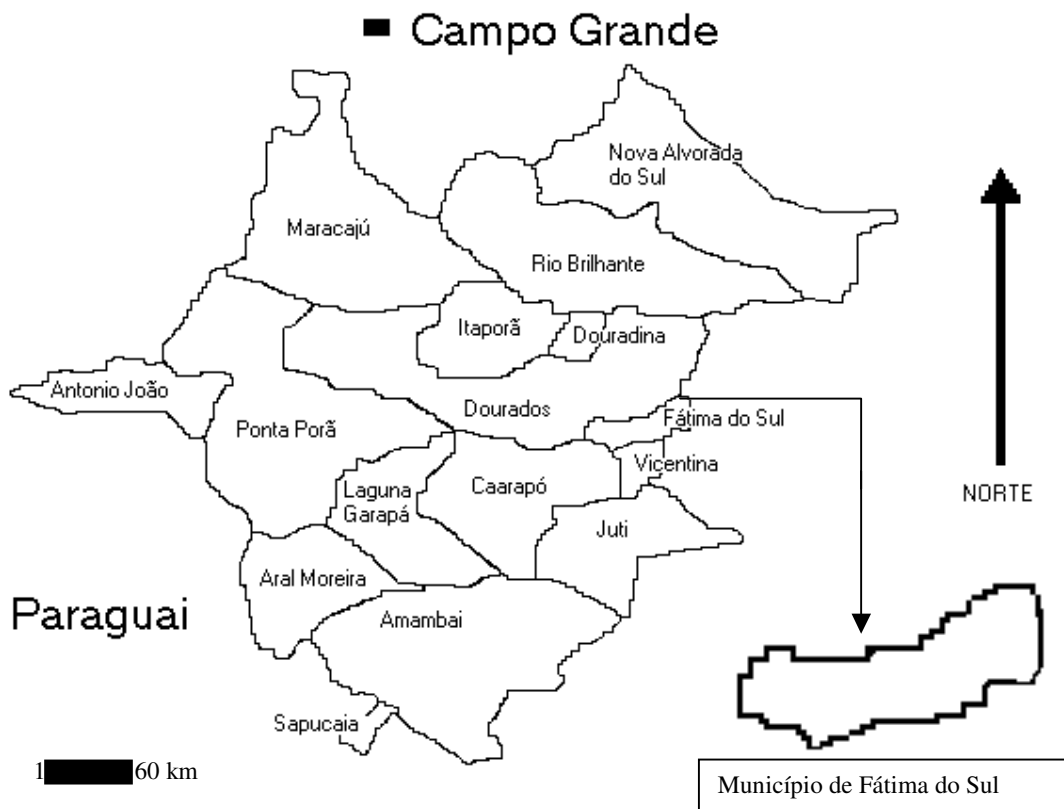


FIGURA 3: Mapa político da microrregião de Dourados.

### 3.6 – Amostragem

Foram realizadas duas coletas de água dos poços do distrito de Culturama. A primeira foi destinada à análise de alguns íons metálicos e de nitrato, e a segunda para avaliação da concentração dos pesticidas organoclorados.

#### 3.6.1 – Coleta das amostras de água para análise de espécies inorgânicas e de nitrato

Foram coletadas 31 amostras de água dos poços semi-artesianos na região de Culturama entre os dias 22/02/2005 e 23/02/2005. Usando frascos de polietileno de 1000 e 250,0 mL, a água foi coletada diretamente da torneira. No local de coleta efetuou-se a adição de ácido nítrico à amostra até atingir  $\text{pH} < 2$ . Os frascos de polietileno foram vedados e transportados até o laboratório onde permaneceram à temperatura ambiente até o momento da análise. O tempo máximo de estocagem foi de 3 dias para análise de nitrato e 180 dias para análise das espécies inorgânicas.



### 3.6.2 – 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). Foram coletadas amostras de água em 31 poços semi-artesianos da região do distrito de Culturama entre 07 abril e 09 de maio de 2006. 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 filtradas em filtros de fibra de vidro de 0,25  $\mu\text{m}$  (GS – 25) de 47 mm de diâmetro da *Poretics Corporation* (USA). Após a filtração, as amostras foram conservadas em geladeira, onde permaneceram a 4 °C por um período máximo de 7 dias.

### 3.7 – Análise das amostras

#### 3.7.1 – Pesticidas organoclorados

As análises dos 18 pesticidas organoclorados nas amostras foram efetuadas por CG/DCE submetendo a fibra ao processo de extração a um volume de 4,0 mL de amostra. Foram efetuadas no mínimo três extrações da solução da amostra para cálculo de área média de cada pico. Os dados cromatográficos obtidos nas análises foram registrados pelo *software* do cromatógrafo a gás.

#### 3.7.2 – Íons metálicos

##### 3.7.2.1 – Mineralização da amostra

Foram transferidos 200,0 mL de água para um béquer. Adicionou-se à amostra 10,0 mL de  $\text{HNO}_3$  concentrado e, em seguida, levou-a para chapa de aquecimento a 90 °C para efetuar a pré-concentração. O volume foi reduzido até aproximadamente 30,0 mL, e ajustado a 50,0 mL em balão volumétrico com água ultrapura do sistema *Milli-Q*.

Para análise dos íons Na, Ca, K e Mg fez-se necessário uma diluição da amostra, pois os mesmos encontravam-se em altas concentrações. Tomaram-se alíquotas de 10,0 mL de cada amostra, levou para balão volumétrico de 25,0 mL, adicionou o agente supressor de ionização (KCl para Na, Mg, Ca e CsCl para K) e completou o volume com água deionizada. A adição do agente supressor foi de tal forma que a concentração final do mesmo na amostra

era de 3.200 mg L<sup>-1</sup> de KCl (Na, Ca e Mg) e 2000 mg L<sup>-1</sup> de CsCl (K) conforme indicação do fabricante.

### 3.7.2.2 – Análise de Ca, Cu, Co, Cr, Cd, Ni, Mn, Mg, Na, K, Ni e Zn

As análises dos íons metálicos nas amostras foram realizadas pela Espectroscopia de Absorção Atômica com chama pelo método do padrão externo. Os comprimentos de onda, as correntes das lâmpadas, as larguras de fenda e os tipos de chamas que foram utilizados nas análises estavam de acordo com as recomendações do catálogo do fabricante. O fluxo de entrada da amostra no nebulizador do EAA utilizando-se o sistema de diluição (*SIPS*) compreendia valores que estavam entre 6,0 - 8,0 mL min<sup>-1</sup>.

O tempo gasto para três leituras de absorbância de cada amostra foi de 15 segundos, sendo expresso o valor médio das absorbâncias.

Os LDs e LQs para as determinações por EAA foram calculados pelo método da IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*) utilizando-se a equação abaixo:

$$LD = k \times DP/b$$

Onde: k = 3,3 (LD) e 10 (LQ),

DP = estimativa do desvio padrão das leituras de absorbância de 10 Brancos,

b = coeficiente angular da reta.

O estudo das recuperações multielementares foi efetuado em triplicata pela adição dos padrões à água ultrapura do sistema *Milli-Q* para três níveis de concentração para cada íon metálico (75%, 100% e 125% do valor médio encontrado para o íon).

### 3.7.3 – Nitrogênio na forma de nitrato

A análise de nitrato foi feita utilizando-se metodologia *STANDARD METHODS* (4500-NO<sup>3-</sup> B). Um volume de 50,00 mL de cada amostra foi filtrado em papel quantitativo de 9 cm de diâmetro com 8 µm de poro para um *erlenmeyer* de 125,0 mL e em seguida adicionado 1,0 mL de HCl 1,00 mol L<sup>-1</sup>. As absorbâncias em 220 e 275 nm das soluções homogeneizadas foram determinadas, a primeira por apresentar a absorbância do nitrogênio somada a da matéria orgânica, e a segunda por apresentar apenas a absorbância do nitrogênio.

### 3.8 - Análise estatística multivariada

A aplicação de métodos de análise estatística multivariada, como uma ferramenta auxiliar, está cada vez mais sendo recomendada quando se quer alcançar melhores resultados ambientais e deduzir fontes características de contaminação (CARRERAS *et al.*, 2005; YENISOY-KARAKAS *et al.*, 2004).

Neste sentido, para investigar as possíveis correlações entre elementos e entre as amostras foi aplicada análise multivariada ao conjunto de dados normalizados, ficando cada descritor com média nula e variância unitária, incluindo análise de *Pearson* e análise de *Cluster* (CA). Todos os cálculos estatísticos foram efetuados utilizando o *software MINITAB* para *Windows* versão 14.

#### 3.8.1 – *Pearson*

É um teste paramétrico de correlação linear, no qual os valores das variáveis X e Y são mensurados a nível intervalar ou de razões. O coeficiente de *Pearson* -r- pode variar de -1 a +1, e quanto mais próximos desses valores, mais forte a associação das variáveis em estudo. O escore zero desse coeficiente indica ausência de correlação. A probabilidade de significância do teste (p-valor) corresponde ao menor nível de significância que pode ser assumido para rejeitar a hipótese nula. Diz-se, que há significância estatística quando p-valor é menor que o nível de significância adotado. Normalmente o nível de significância adotado para o p-valor é  $p \leq 0,05$ .

#### 3.8.2 - Análise de *Cluster*

Com procedimentos multivariados de cluster, objetos ou indivíduos descritos por um conjunto de medidas podem ser classificados com base na semelhança ou dessemelhança de suas características. Similaridade e dissimilaridades dos indivíduos são descritas pelas distâncias Euclidianas dos valores das características do indivíduo. O objetivo da análise de cluster é aperfeiçoar a heterogeneidade das classes (grupos, clusters) assim como a homogeneidade dentro deles (PESCH *et al.*, 2006). A partir da Análise de *Cluster* podemos identificar indivíduos com características semelhantes e daí então criar grupos com estes

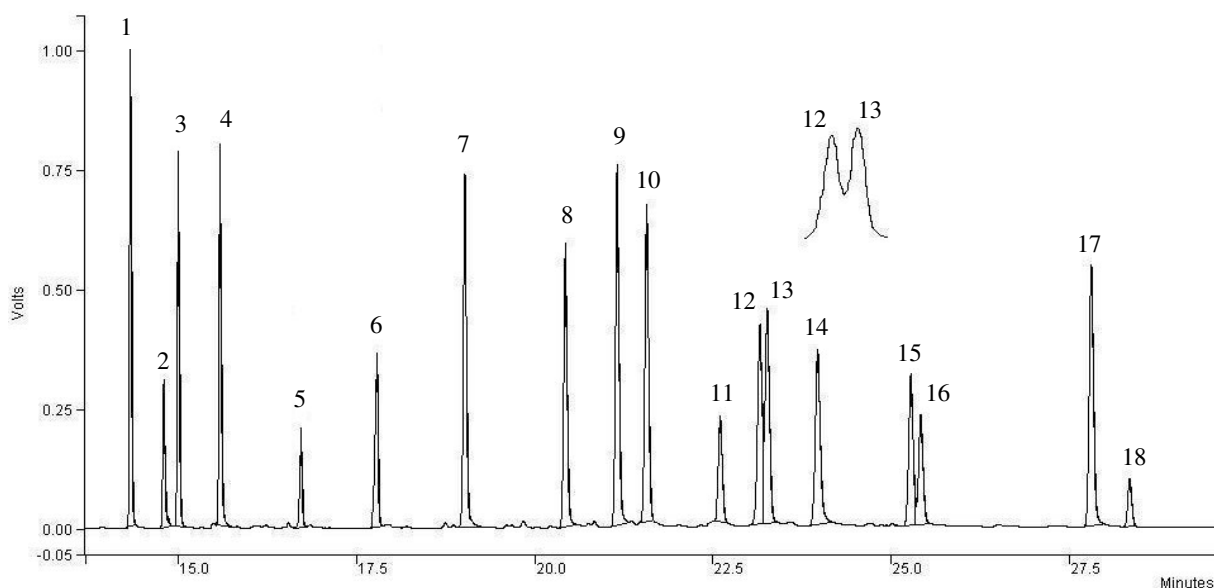
indivíduos. Diferentes algoritmos de cluster cumprem este objetivo. Neste estudo foi utilizado o método aglomerativo (*linkage*) da Média. Este método está baseado inicialmente no cálculo das distâncias Euclidianas médias entre todos os pares de objetos e posteriormente no acoplamento de dois clusters que possuem a mínima separação entre si em um novo cluster (DANIELSSON *et al.*, 1999). A medida de distância utilizada foi a Distância do Coeficiente de Correlação. Para mostrar os resultados em cluster, dendrogramas são usados como uma forma de apresentação visual dos passos da técnica hierárquica de cluster.

## 4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

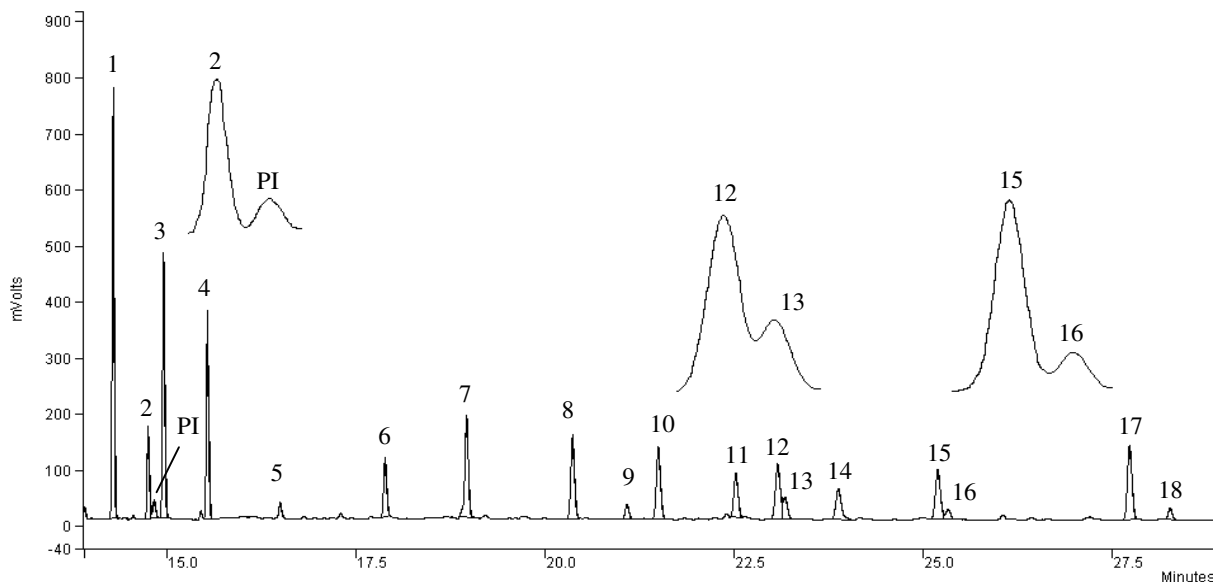
Este capítulo apresenta e discute os resultados obtidos na otimização da extração e pré-concentração dos pesticidas organoclorados utilizando MEFS – CG/DCE, na validação do método de análise, as concentrações dos pesticidas organoclorados, dos íons metálicos e de nitrato em amostras de água de poços.

### 4.1 – Condições cromatográficas

A FIGURA 4 mostra o cromatograma obtido na separação dos 18 organoclorados utilizando-se a injeção automática convencional de 1 $\mu$ L de solução padrão de 70 ng L<sup>-1</sup>. Para a maioria das substâncias observou-se uma boa separação com tempo de análise de 32 minutos, exceto entre endosulfan II (pico12) e 4,4'-DDD (pico 13), e entre endosulfan sulfato (pico15) e 4,4'-DDT (pico16). Na FIGURA 5 é apresentado o cromatograma obtido com a microextração em fase sólida de uma solução de padrão a 100 ng L<sup>-1</sup>. Nas condições estabelecidas para o método de análise observou-se sensibilidade para os 18 pesticidas organoclorados de interesse.



**FIGURA 4:** Cromatograma CG/DCE obtido na análise da solução padrão de organoclorados a 70 ng L<sup>-1</sup>. Picos: 1 =  $\alpha$ -BHC, 2 =  $\gamma$ -BHC, 3 =  $\beta$ -BHC, 4 =  $\delta$ -BHC, 5 = heptacloro, 6 = aldrin, 7 = heptacloro epóxido isômero B, 8 = endosulfan I, 9 = 4,4'-DDE, 10 = dieldrin, 11 = endrin, 12 = endosulfan II, 13 = 4,4'-DDD, 14 = endrin aldeído, 15 = endosulfan sulfato, 16 = 4,4'-DDT, 17 = endrin cetona, 18 = metoxicloro.

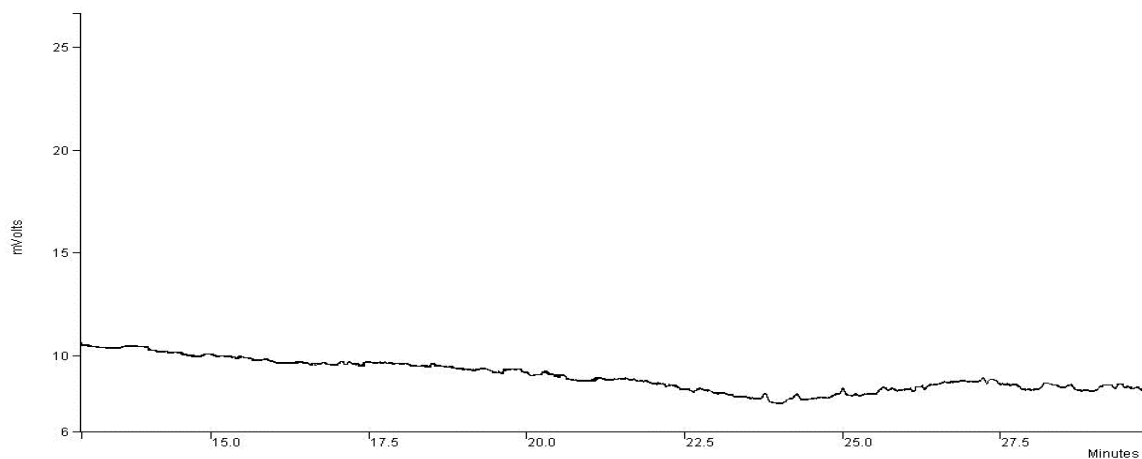


**FIGURA 5:** Cromatograma obtido na análise da solução padrão de organoclorados a  $100 \text{ ng L}^{-1}$  usando MEFS-CG/DCE. Picos: 1 =  $\alpha$ -BHC, 2 =  $\gamma$ -BHC, PI = padrão interno pentacloronitrobenzeno, 3 =  $\beta$ -BHC, 4 =  $\delta$ -BHC, 5 = heptacloro, 6 = aldrin, 7 = heptacloro epóxido isômero B, 8 = endosulfan I, 9 = 4,4'-DDE, 10 = dieldrin, 11 = endrin, 12 = endosulfan II, 13 = 4,4'-DDD, 14 = endrin aldeído, 15 = endosulfan sulfato, 16 = 4,4'-DDT, 17 = endrin cetona, 18 = metoxicloro.

## 4.2 – Otimização da eficiência de extração e pré-concentração da fibra

### 4.2.1 – Condicionamento da fibra

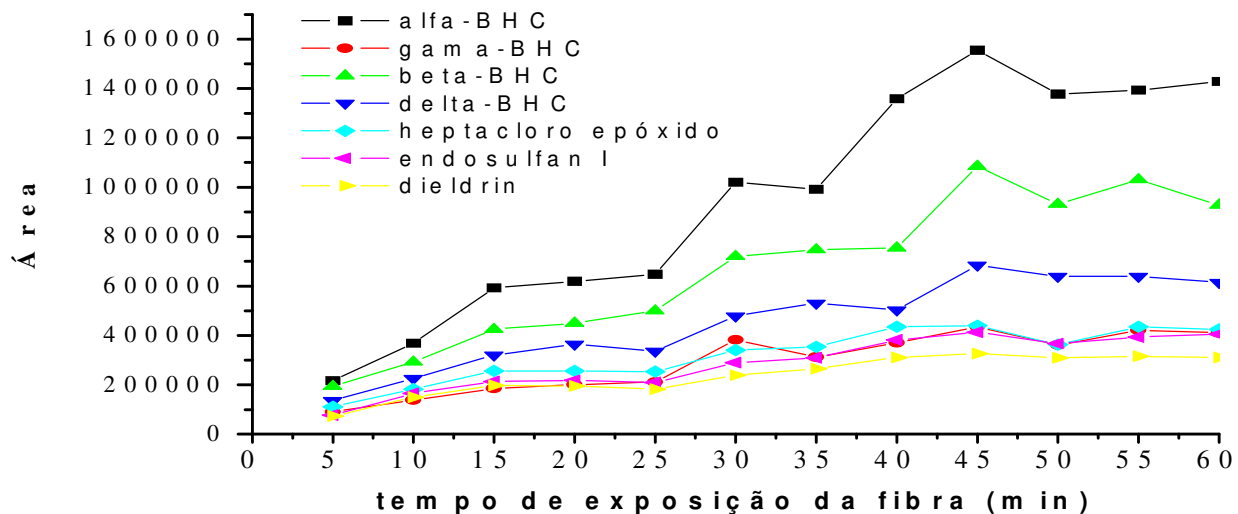
Antes do uso da fibra no estudo da otimização, a mesma passou pelo processo de condicionamento e a FIGURA 6 mostra o cromatograma obtido para o branco da fibra.

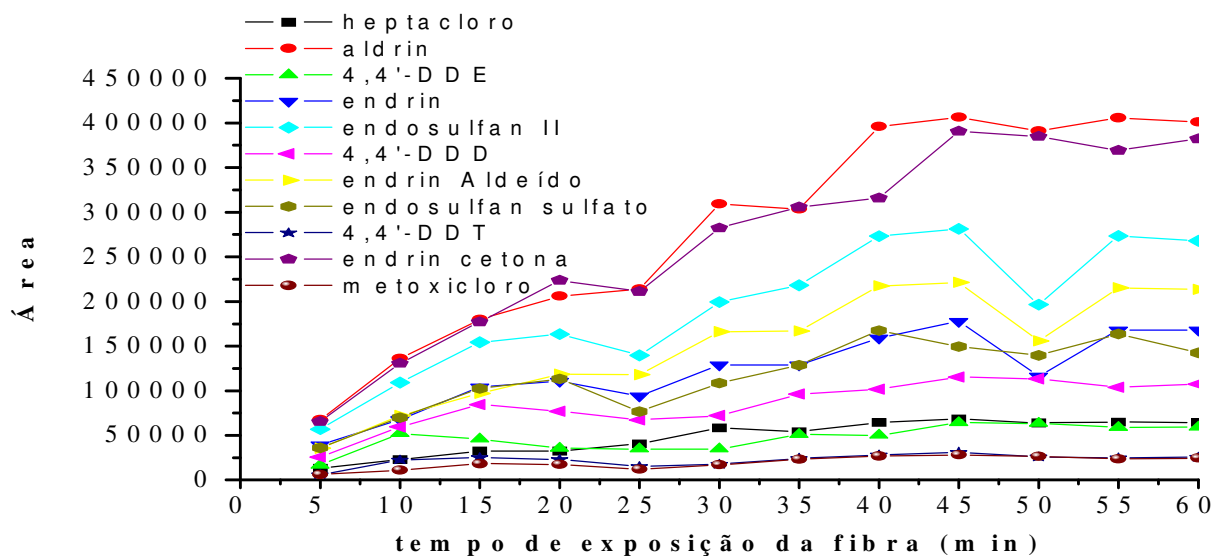


**FIGURA 6:** Cromatograma CG/DCE obtido após condicionamento da fibra.

#### 4.2.2 – Tempo de extração

Como foi dito no item 3.3.2 o intervalo de tempo para esse estudo foi de 5 - 60 minutos e a temperatura ambiente ( $\pm 24\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). A FIGURA 7 mostra os gráficos obtidos com a fibra imersa na solução para os diferentes tempos de extração. Pelos gráficos obtidos, nota-se que as áreas para a maioria dos analitos aumentam gradativamente até 45 minutos, quando o equilíbrio entre a massa presente na solução e na fibra é atingido. Portanto, este foi adotado para as análises seguintes. O estudo do tempo de extração foi conduzido sem avaliar o tempo de dessorção, o ajuste de pH, a força iônica e a velocidade de agitação do sistema.

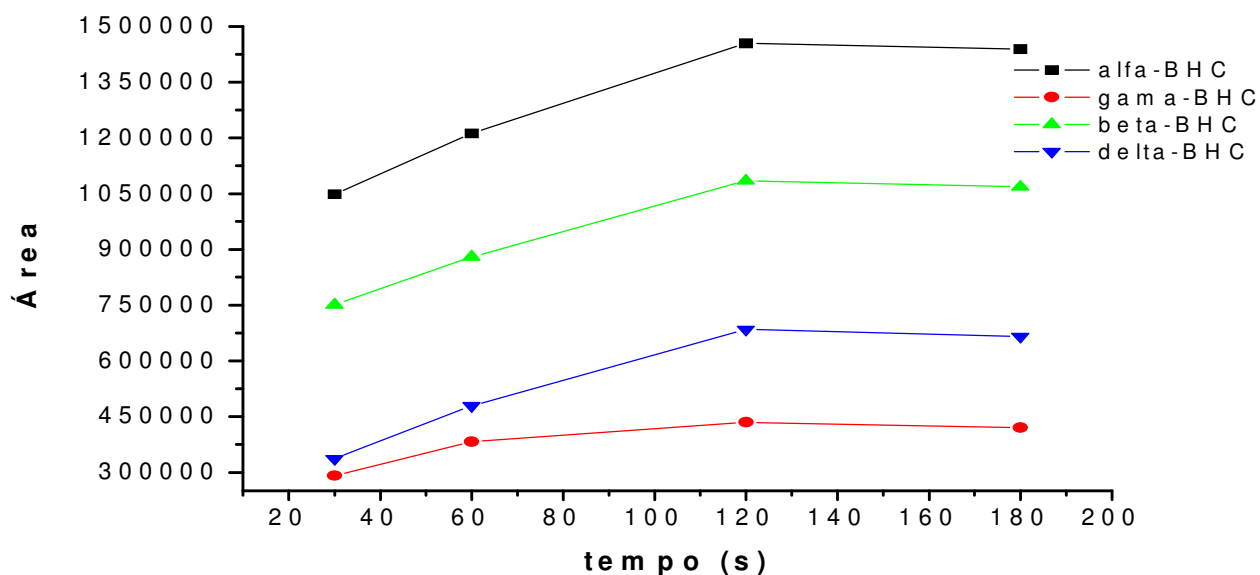




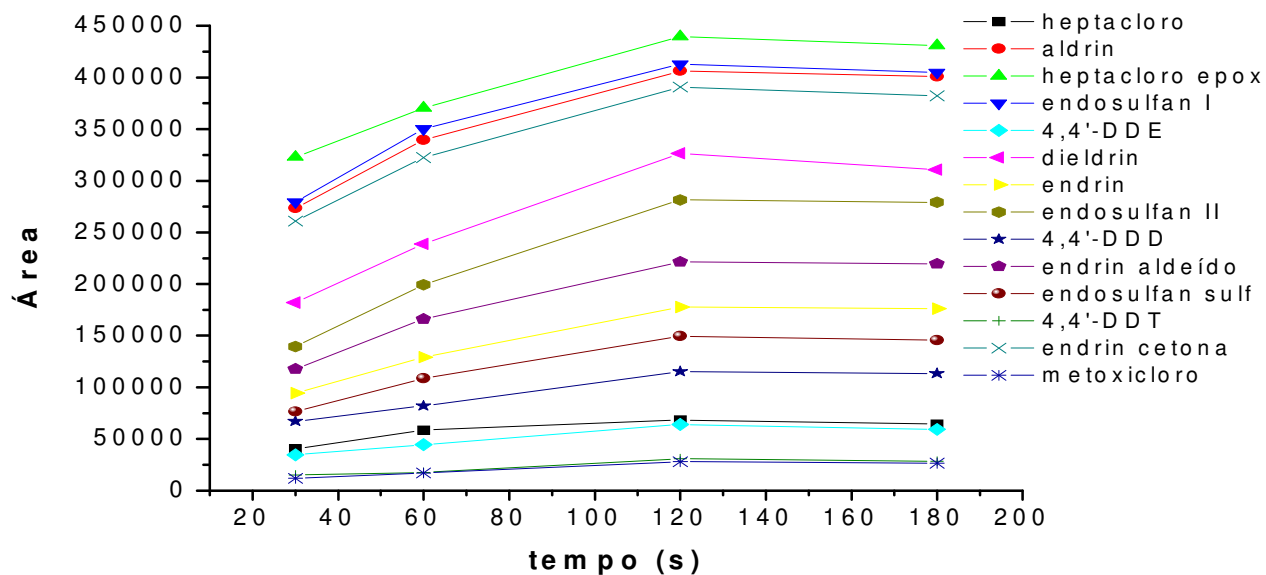
**FIGURA 7:** Gráficos do tempo de adsorção (min) vs área do analito

#### 4.2.3 – Tempo de dessorção

Os resultados obtidos para o tempo de dessorção (tempo de válvula de *split* fechada) estão apresentados abaixo, FIGURA 8. Após o tempo de 120 segundos a dessorção já é constante. Este foi mantido junto ao tempo de 45 minutos de extração para as análises seguintes, porém ainda sem que pH, força iônica, e velocidade de agitação estivessem otimizados.

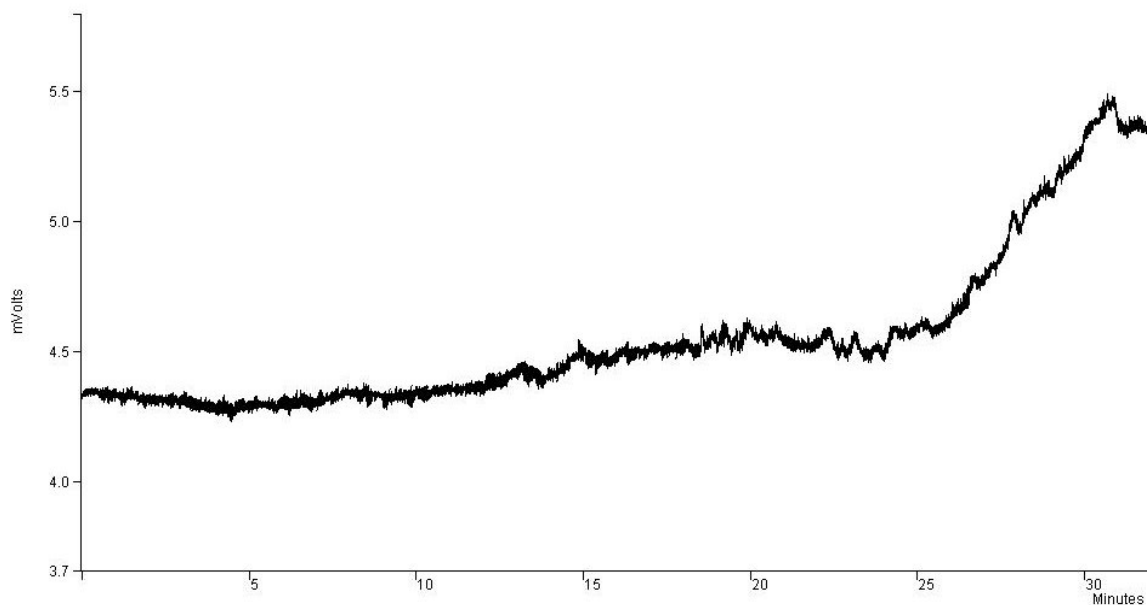






**FIGURA 8:** Gráficos do tempo de dessorção vs área do analito.

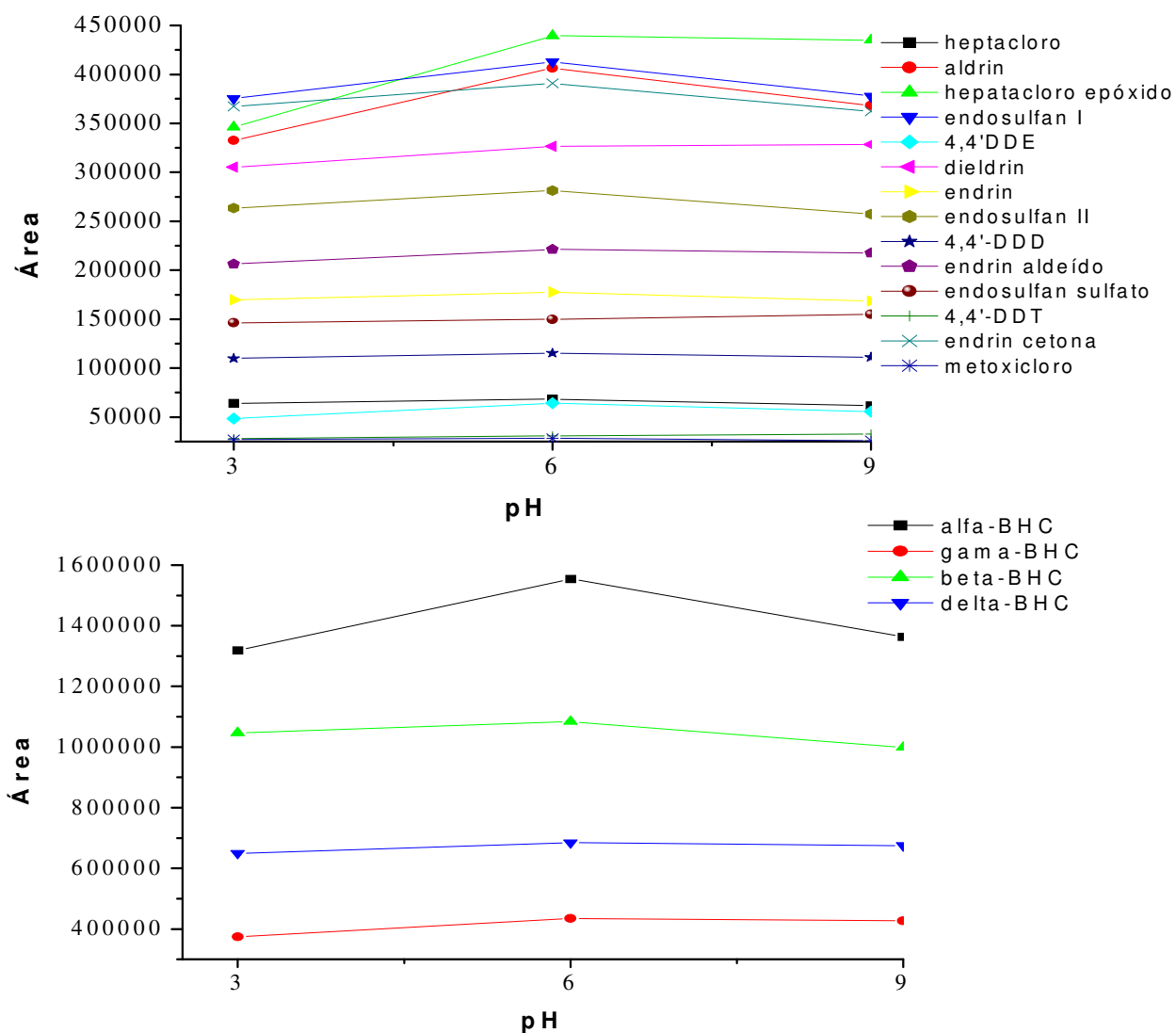
Após o processo de dessorção, o processo de limpeza da fibra foi efetuado mantendo-a por 15 minutos no injetor aquecido a uma razão de *split* de 50:1. A FIGURA 9 abaixo, mostra o cromatograma obtido para a fibra após passar pelo processo de dessorção e limpeza.



**FIGURA 9:** Cromatograma CG/DCE obtido após dessorção dos pesticidas organoclorados.

#### 4.2.4 – pH

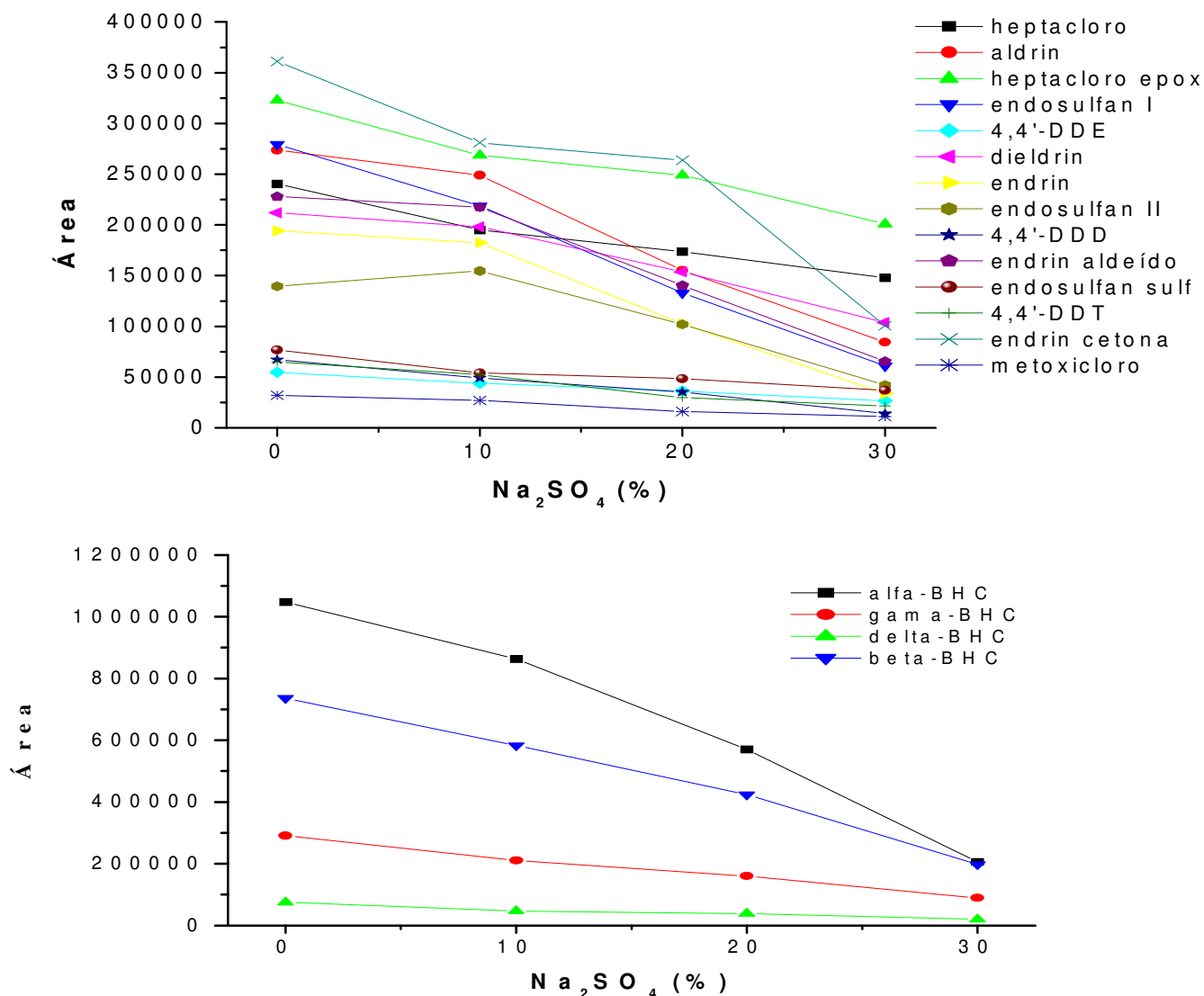
As mudanças de pH nas soluções que continham os analitos em estudos não apresentaram resultados significativos quanto a melhora na eficiência de extração. Tanto para a solução ácida quanto para a básica de 0,1 mol L<sup>-1</sup>, os resultados obtidos foram inferiores ou iguais aos obtidos quando se efetuou a extração a pH 6 (pH da água ultrapura do sistema Milli-Q). A FIGURA 10 mostra os gráficos obtidos na extração dos pesticidas a diferentes pHs, tendo: 45 minutos para extração, 2 minutos para dessorção e 15 minutos para limpeza.



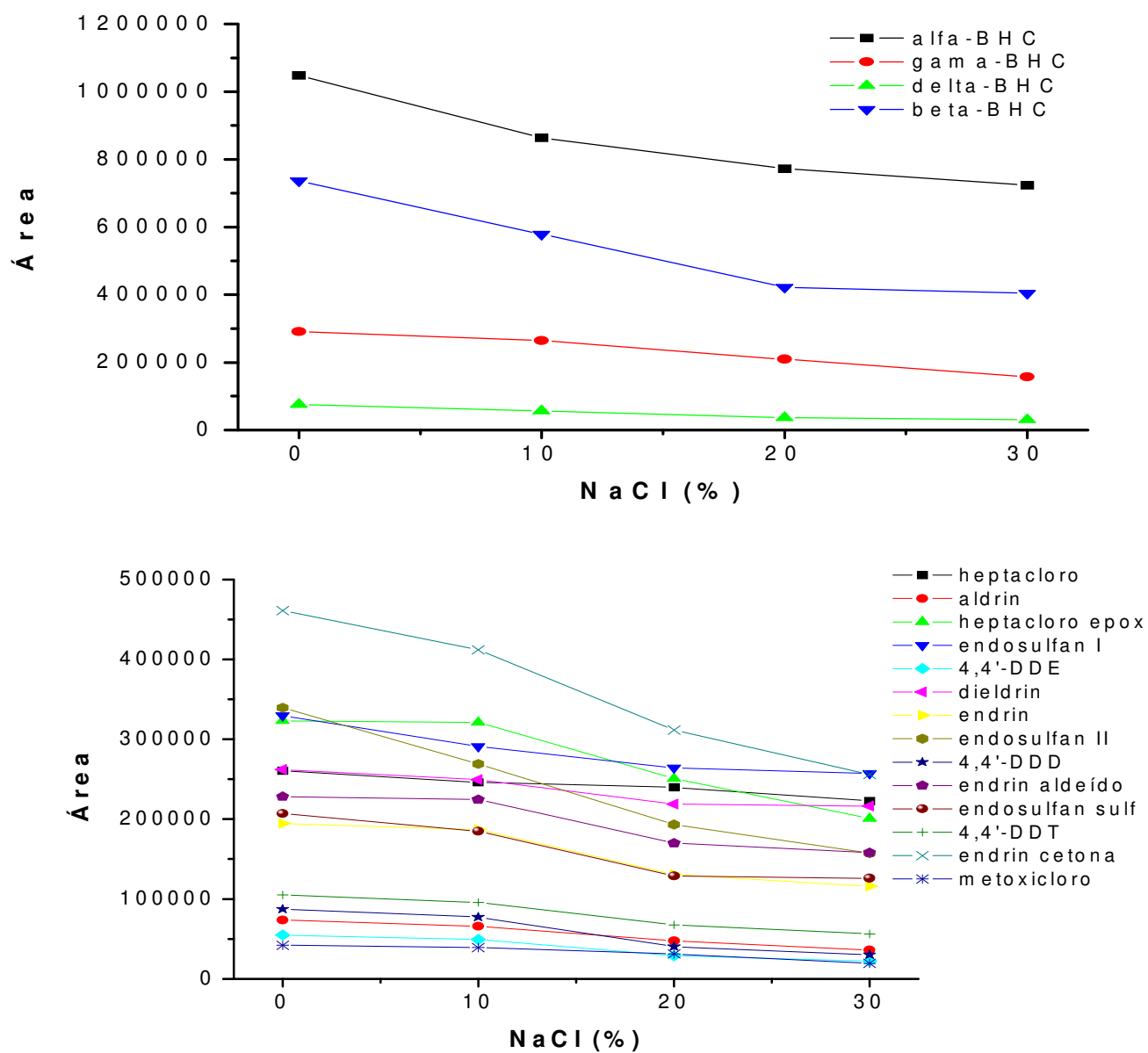
**FIGURA 10:** Influência da variação do pH do meio na área dos analitos.

#### 4.2.5 – Força iônica

Os resultados obtidos na extração dos pesticidas para as soluções de 10, 20 e 30% de NaCl e Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, com 45 minutos para extração, 120 segundos de dessorção, 15 minutos para limpeza e pH 6, são mostrados na FIGURAS 11 e 12 a seguir. Notou-se que a extração dos analitos em solução com 10% de eletrólito (NaCl e de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) mostrou maior eficiência se comparada com as de 20 e 30%. 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.



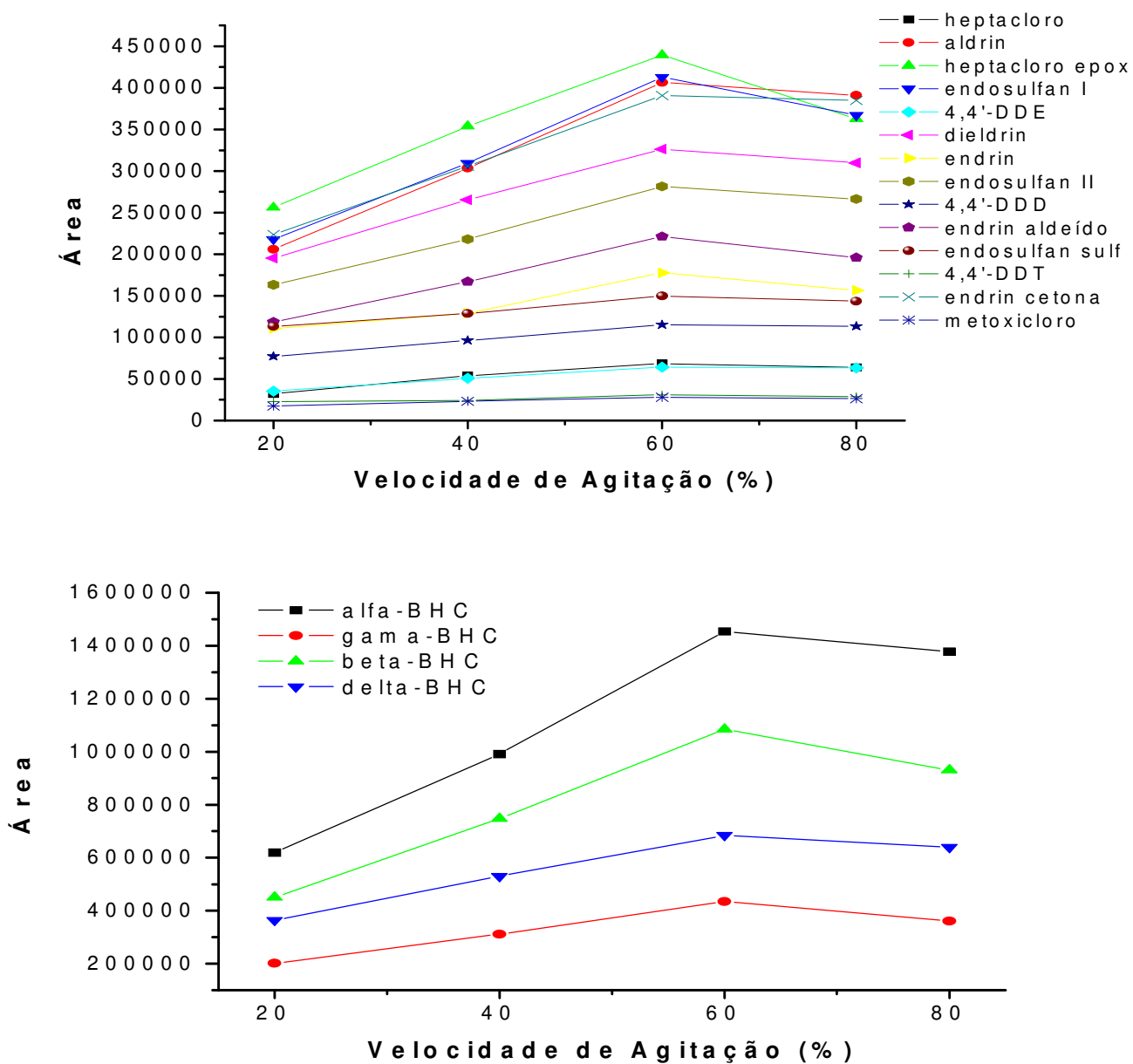
**FIGURA 11:** Influência da força iônica do meio pela adição de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> na área dos analitos.



**FIGURA 12:** Influência da força iônica do meio pela adição de NaCl na área dos analitos.

#### 4.2.6 – Velocidade de agitação

Os resultados obtidos aplicando diferentes velocidades de agitação são mostrados na FIGURA 13. As maiores áreas foram obtidas com 60% da velocidade máxima de agitação.



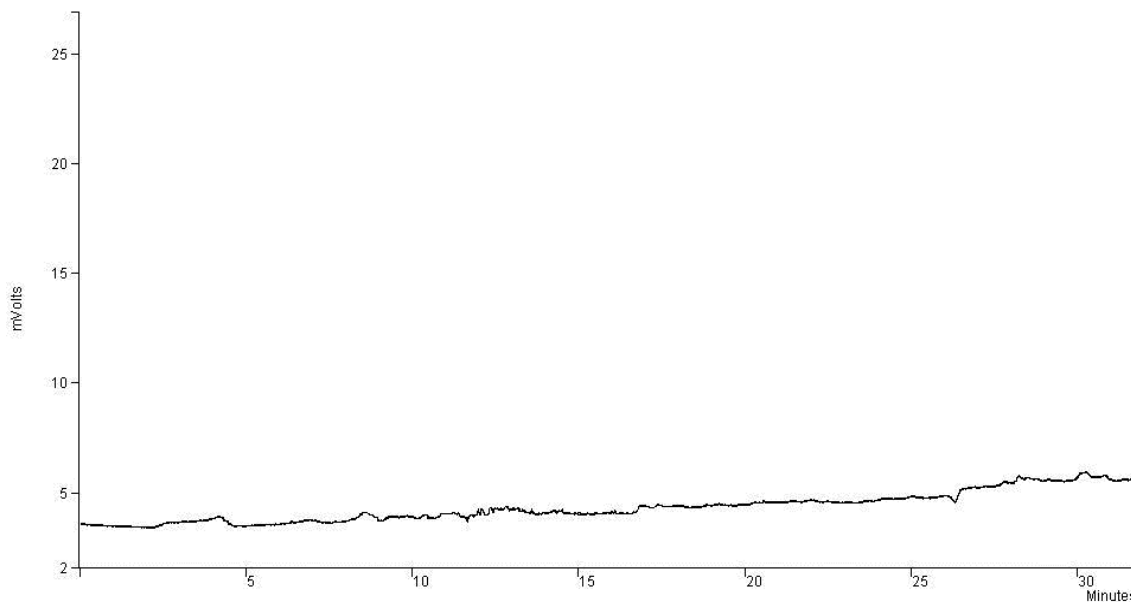
**FIGURA 13:** Influência da velocidade de agitação da solução na área dos analitos.

Com os parâmetros acima avaliados a eficiência da fibra foi otimizada e os seguintes parâmetros foram adotados para as análises seguintes: tempo de extração (45 minutos), de dessorção (120 segundos), de limpeza (15 minutos), pH (6,0), força iônica (0% de sal) e velocidade de agitação (60 % da velocidade máxima).

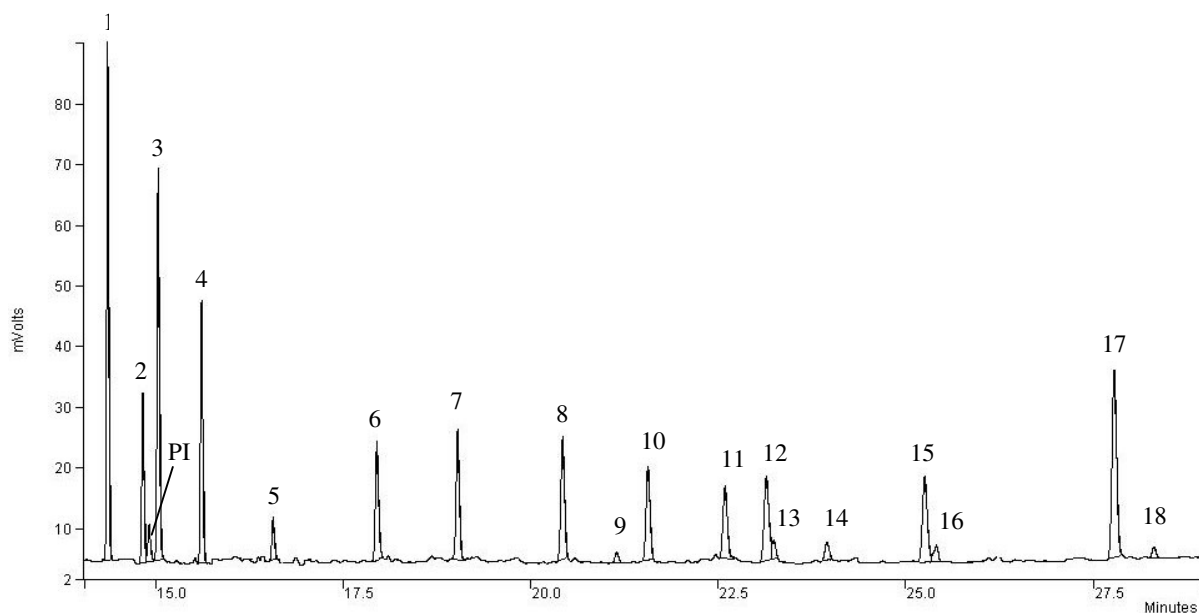
### 4.3 – Validação do método analítico

#### 4.3.1 – Seletividade

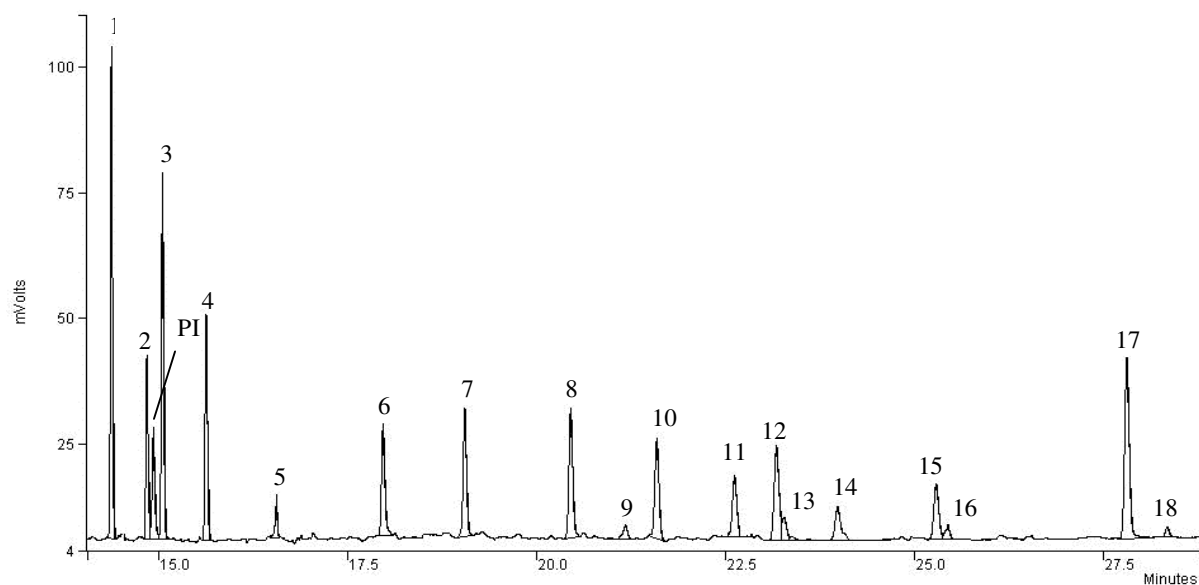
As análises das soluções padrão de organoclorados não apresentaram interferentes com tempos de retenção próximos aos dos pesticidas que prejudicassem sua quantificação. As FIGURAS 14, 15, 16 abaixo apresentadas, mostram os cromatogramas da água ultrapura do sistema Milli-Q, da solução padrão e da amostra com adição de padrão utilizando a MEFS-CG/DCE.



**FIGURA 14:** Cromatograma MEFS-CG/DCE obtido na análise da água ultrapura do sistema Milli-Q.



**FIGURA 15:** Cromatograma obtido na análise da solução padrão de organoclorados a  $30 \text{ ng L}^{-1}$  usando MEFS-CG/DCE. Picos: 1 =  $\alpha$ -BHC, 2 =  $\gamma$ -BHC, PI = padrão interno pentacloronitrobenzeno, 3 =  $\beta$ -BHC, 4 =  $\delta$ -BHC, 5 = heptacloro, 6 = aldrin, 7 = heptacloro epóxido isômero B, 8 = endosulfan I, 9 = 4,4'-DDE, 10 = dieldrin, 11 = endrin, 12 = endosulfan II, 13 = 4,4'-DDD, 14 = endrin aldeído, 15 = endosulfan sulfato, 16 = 4,4'-DDT, 17 = endrin cetona, 18 = metoxicloro.



**FIGURA 16:** Cromatograma obtido na análise da amostra 28 com adição do padrão de organoclorados a  $30 \text{ ng L}^{-1}$  usando MEFS-CG/DCE. Picos: 1 =  $\alpha$ -BHC, 2 =  $\gamma$ -BHC, PI = padrão interno pentacloronitrobenzeno, 3 =  $\beta$ -BHC, 4 =  $\delta$ -BHC, 5 = heptacloro, 6 = aldrin, 7 = heptacloro epóxido isômero B, 8 = endosulfan I, 9 = 4,4'-DDE, 10 = dieldrin, 11 = endrin, 12 = endosulfan II, 13 = 4,4'-DDD, 14 = endrin aldeído, 15 = endosulfan sulfato, 16 = 4,4'-DDT, 17 = endrin cetona, 18 = metoxicloro.

#### 4.3.2 – 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 ( $r$ )  $> 0,9950$  no intervalo estabelecido para cada analito estudado, levando-se em conta a presença dos mesmos nas amostras. Gráficos referentes à determinação da linearidade do método para os pesticidas estudados são apresentados no ANEXO 1 e os dados relacionados a este estudo são mostrados na TABELA 10.

**TABELA 10:** Faixa linear de aplicação para os pesticidas organoclorados.

| <b>Pesticidas</b>  | <b>Faixa Linear<br/>(ng L<sup>-1</sup>)</b> | <b>r</b> | <b>Coeficiente<br/>angular (a)</b> | <b>Coeficiente<br/>linear (b)</b> | <b>DP</b> | <b>N</b> |
|--------------------|---------------------------------------------|----------|------------------------------------|-----------------------------------|-----------|----------|
| alfa-BHC           | 0,050 – 6,0                                 | 0,9996   | $1,664 \times 10^{-2}$             | $3,814 \times 10^{-1}$            | 0,022     | 11       |
| gama-BHC           | 0,050 – 2,0                                 | 0,9950   | $2,462 \times 10^{-2}$             | $2,062 \times 10^{-1}$            | 0,015     | 8        |
| beta-BHC           | 0,050 – 1,5                                 | 0,9995   | $2,139 \times 10^{-1}$             | $5,520 \times 10^{-1}$            | 0,010     | 7        |
| delta-BHC          | 0,050 – 3,0                                 | 0,9987   | $9,750 \times 10^{-3}$             | $3,160 \times 10^{-1}$            | 0,017     | 9        |
| heptacloro         | 0,70 – 3,0                                  | 0,9972   | $-3,954 \times 10^{-2}$            | $1,029 \times 10^{-1}$            | 0,008     | 5        |
| aldrin             | 0,10 – 1,5                                  | 0,9971   | $3,397 \times 10^{-2}$             | $1,909 \times 10^{-1}$            | 0,008     | 6        |
| heptacloro epóxido | 0,30 – 1,5                                  | 0,9994   | $-2,657 \times 10^{-2}$            | $1,971 \times 10^{-1}$            | 0,004     | 5        |
| endosulfan I       | 0,50 – 2,0                                  | 0,9980   | $-1,474 \times 10^{-2}$            | $5,624 \times 10^{-1}$            | 0,025     | 5        |
| 4,4' - DDE         | 1,5 – 6,0                                   | 0,9993   | $-9,440 \times 10^{-2}$            | $2,802 \times 10^{-2}$            | 0,002     | 5        |
| dieldrin           | 0,30 – 2,0                                  | 0,9950   | $6,280 \times 10^{-2}$             | $2,419 \times 10^{-1}$            | 0,017     | 6        |
| endrin             | 0,70 – 3,0                                  | 0,9976   | $-8,525 \times 10^{-2}$            | $1,792 \times 10^{-1}$            | 0,013     | 5        |
| endosulfan II      | 0,10 – 1,0                                  | 0,9953   | $1,921 \times 10^{-2}$             | $3,386 \times 10^{-1}$            | 0,013     | 5        |
| 4,4' - DDD         | 1,5 – 6,0                                   | 0,9982   | $-3,684 \times 10^{-2}$            | $7,221 \times 10^{-2}$            | 0,010     | 5        |
| endrin aldeído     | 1,5 – 6,0                                   | 0,9987   | $-2,783 \times 10^{-2}$            | $4,324 \times 10^{-2}$            | 0,005     | 5        |
| endosulfan sulfato | 0,50 – 3,0                                  | 0,9980   | $-3,628 \times 10^{-2}$            | $1,890 \times 10^{-1}$            | 0,012     | 6        |
| 4,4' - DDT         | 1,5 – 6,0                                   | 0,9997   | $-3,095 \times 10^{-2}$            | $4,637 \times 10^{-2}$            | 0,003     | 5        |



Continuação TABELA 10: Faixa linear de aplicação para os pesticidas organoclorados.

|                                                                                                 |            |        |                        |                        |       |   |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|--------|------------------------|------------------------|-------|---|
| endrin cetona                                                                                   | 0,10 – 5,0 | 0,9991 | $3,020 \times 10^{-2}$ | $4,572 \times 10^{-2}$ | 0,034 | 9 |
| metoxicloro                                                                                     | 0,50 – 2,0 | 0,9976 | $7,020 \times 10^{-2}$ | $6,693 \times 10^{-2}$ | 0,003 | 5 |
| R = coeficiente de correlação linear; DP = desvio padrão da reta; N = números de pontos da reta |            |        |                        |                        |       |   |

#### 4.3.3 – Precisão e exatidão do método

##### 4.3.3.1 – Repetitividade dos tempos de retenção e área dos analitos

A TABELA 11 mostra o valor de tempo de retenção médio, o desvio padrão (DP) e o coeficiente de variação percentual (CV) para os pesticidas estudados. As soluções de concentração  $100 \text{ ng L}^{-1}$ , mostraram coeficiente de variação inferior a 0,07%, evidenciando que o método utilizado oferece boa repetitividade em relação ao tempo de retenção dos analitos em questão.

**TABELA 11:** Valores de precisão dos tempos de retenção de cada substância em análise MEFS-CG/DCE

| Substância         | $t_R^*$ (min) | DP    | %CV   |
|--------------------|---------------|-------|-------|
| alfa - BHC         | 14,299        | 0,009 | 0,065 |
| gama - BHC         | 14,791        | 0,007 | 0,050 |
| beta - BHC         | 14,994        | 0,007 | 0,052 |
| delta - BHC        | 15,570        | 0,007 | 0,050 |
| heptacloro         | 16,696        | 0,006 | 0,034 |
| aldrin             | 17,758        | 0,004 | 0,021 |
| heptacloro epóxido | 19,011        | 0,004 | 0,022 |
| endosulfan I       | 20,419        | 0,003 | 0,012 |
| 4,4'- DDE          | 21,149        | 0,005 | 0,023 |
| dieldrin           | 21,565        | 0,007 | 0,034 |

Continuação TABELA 11: Valores de precisão dos tempos de retenção de cada substância em análise MEFS-CG/DCE.

|                    |        |       |       |
|--------------------|--------|-------|-------|
| endrin             | 22,580 | 0,012 | 0,057 |
| endosulfan II      | 23,148 | 0,006 | 0,027 |
| 4,4'- DDD          | 23,253 | 0,004 | 0,018 |
| endrin aldeído     | 23,964 | 0,008 | 0,034 |
| endosulfan sulfato | 25,264 | 0,007 | 0,026 |
| 4,4'- DDT          | 25,403 | 0,005 | 0,019 |
| endrin cetona      | 27,793 | 0,007 | 0,025 |
| metoxicloro        | 28,327 | 0,011 | 0,041 |

\*Valores médios obtidos a partir de 10 determinações

A precisão do método foi avaliada em relação à área do pico obtido em análise MEFS-CG/DCE de soluções padrão nas concentrações 5, 30 e 100 ng L<sup>-1</sup>. A TABELA 12 mostra os valores médios, desvio padrão e coeficiente de variação (CV).

Valores de CV inferiores a 8,30% foram obtidos, mostrando que o método da microextração em fase sólida apresenta uma boa repetitividade.

**TABELA 12:** Precisão do método avaliada em relação à área do pico.

| Pesticida   | 5 ng L <sup>-1</sup> |        | 30 ng L <sup>-1</sup> |       | 100 ng L <sup>-1</sup> |        |
|-------------|----------------------|--------|-----------------------|-------|------------------------|--------|
|             | Área* ± DP           | %CV    | Área* ± DP            | %CV   | Área* ± DP             | %CV    |
| alfa - BHC  | 33637 ± 356,02       | 1,058  | 189915 ± 10454        | 5,505 | 1454599 ± 25017        | 1,719  |
| gama - BHC  | 15015 ± 300,06       | 1,998  | 81125 ± 1421          | 1,752 | 434718 ± 29863         | 6,869  |
| beta - BHC  | 48863 ± 281,66       | 0,5764 | 255677 ± 4624         | 1,809 | 1084487 ± 27410        | 2,527  |
| delta - BHC | 22040 ± 904,54       | 4,104  | 115821 ± 5903         | 5,097 | 684624 ± 23441         | 3,424  |
| Heptacloro  | 6046,3 ± 106,9       | 1,768  | 28926 ± 1069          | 3,697 | 684839 ± 19862         | 2,900  |
| Aldrin      | 19328 ± 355,30       | 1,838  | 82485 ± 4237          | 5,137 | 406404 ± 3943          | 0,9700 |

continuação TABELA 12: Precisão do método avaliada em relação à área do pico.

|                    |                |        |                |       |               |        |
|--------------------|----------------|--------|----------------|-------|---------------|--------|
| heptacloro epóxido | 17949 ± 207,42 | 1,156  | 101199 ± 4741  | 4,685 | 439420 ± 3286 | 0,7480 |
| Endosulfan I       | 33780 ± 258,95 | 0,7666 | 104787 ± 8058  | 7,691 | 412848 ± 2401 | 0,5820 |
| 4,4'- DDE          | 2259,7 ± 61,45 | 2,720  | 15271 ± 601,7  | 3,940 | 64162 ± 2182  | 3,402  |
| Dieldrin           | 20163 ± 247,86 | 1,229  | 82544 ± 5909   | 7,159 | 326381 ± 5501 | 1,686  |
| Endrin             | 11910 ± 144,86 | 1,219  | 59284 ± 2161   | 3,646 | 177663 ± 2005 | 1,129  |
| Endosulfan II      | 19001 ± 310,53 | 1,634  | 91882 ± 7231,4 | 7,870 | 281481 ± 2441 | 0,8672 |
| 4,4'- DDD          | 5587,7 ± 144,2 | 2,581  | 28728 ± 1073,4 | 3,766 | 115305 ± 3441 | 2,985  |
| endrin aldeído     | 2705,7 ± 222,8 | 8,235  | 38229 ± 1456,2 | 3,809 | 221344 ± 4178 | 1,887  |
| endosulfan sulfato | 14587 ± 357,2  | 2,449  | 56400 ± 2484,5 | 4,405 | 149687 ± 2980 | 1,991  |
| 4,4'- DDT          | 3432,3 ± 76,63 | 2,232  | 10000 ± 374,9  | 3,749 | 30943 ± 1913  | 6,183  |
| endrin cetona      | 37604 ± 308,0  | 0,8190 | 177119 ± 4773  | 2,695 | 390717 ± 2310 | 0,5910 |
| metoxicloro        | 3982,7 ± 155,1 | 3,893  | 18539 ± 1028   | 5,546 | 58163 ± 1363  | 2,345  |

\*Valores médios obtidos a partir de 5 determinações

#### 4.3.3.2 – Recuperação relativa e precisão do método

Este parâmetro foi avaliado analisando-se amostra de água de poço fortificada com padrões. Para a quantificação utilizaram-se curvas de calibração obtida das análises de padrões por MEFS-CG/DCE. Os resultados obtidos de recuperação relativa e de precisão estão mostrados na TABELA 13. Os valores obtidos para a recuperação relativa situaram-se entre 92,03 e 104,6%. O método apresentou precisão com valores para o coeficiente de variação entre 0,50 e 4,60%.

**TABELA 13:** Recuperação relativa e precisão do método MEFS-CG/ECD.

| Substância         | 1,5 ng L <sup>-1</sup> |     | 3,0 ng L <sup>-1</sup> |     | 6,0 ng L <sup>-1</sup> |     |
|--------------------|------------------------|-----|------------------------|-----|------------------------|-----|
|                    | % Recup* ± DP          | %CV | % Recup* ± DP          | %CV | % Recup* ± DP          | %CV |
| alfa - BHC         | 95,3 ± 0,6             | 0,6 | 99,5 ± 3,1             | 3,1 | 100,7 ± 1,3            | 1,3 |
| gama - BHC         | 97,6 ± 2,2             | 2,2 | 99,4 ± 1,5             | 1,5 | 96,3 ± 2,7             | 2,8 |
| beta - BHC         | 97,50 ± 1,5            | 1,6 | 98,2 ± 1,7             | 1,7 | 99,7 ± 1,1             | 1,1 |
| delta - BHC        | 101,1 ± 0,5            | 0,5 | 99,1 ± 2,9             | 2,9 | 103,1 ± 2,0            | 2,0 |
| heptacloro         | 96,3 ± 4,3             | 4,5 | 95,5 ± 2,8             | 2,9 | 99,8 ± 1,1             | 1,1 |
| aldrin             | 98,6 ± 0,7             | 0,7 | 99,6 ± 2,4             | 2,5 | 97,9 ± 2,8             | 2,8 |
| heptacloro epóxido | 102,3 ± 1,9            | 1,9 | 98,6 ± 3,6             | 3,6 | 103,3 ± 1,9            | 1,9 |
| endosulfan I       | 98,9 ± 2,1             | 2,2 | 101,1 ± 2,6            | 2,6 | 101,9 ± 1,6            | 1,5 |
| 4,4'- DDE          | 98,3 ± 3,7             | 3,8 | 94,5 ± 2,3             | 2,4 | 94,4 ± 3,3             | 3,5 |
| dieldrin           | 101,9 ± 1,4            | 1,4 | 98,2 ± 3,6             | 3,7 | 99,2 ± 3,4             | 3,3 |
| endrin             | 104,1 ± 3,0            | 4,6 | 96,9 ± 2,0             | 2,0 | 99,3 ± 4,6             | 4,6 |
| endosulfan II      | 103,9 ± 1,4            | 1,4 | 96,8 ± 1,8             | 1,9 | 102,1 ± 2,0            | 2,0 |
| 4,4'- DDD          | 99,9 ± 3,3             | 3,3 | 94,2 ± 2,4             | 2,5 | 98,1 ± 1,1             | 1,1 |
| endrin aldeído     | 96,7 ± 2,8             | 2,9 | 92,7 ± 2,5             | 2,6 | 97,0 ± 2,9             | 3,0 |
| endosulfan sulfato | 104,6 ± 2,3            | 2,2 | 99,3 ± 0,5             | 0,5 | 103,5 ± 2,8            | 2,7 |
| 4,4'- DDT          | 96,6 ± 2,1             | 2,2 | 93,0 ± 2,0             | 2,1 | 98,1 ± 1,4             | 1,5 |
| endrin cetona      | 100,9 ± 1,7            | 1,7 | 100,6 ± 1,9            | 1,8 | 100,2 ± 1,9            | 1,9 |
| metoxicloro        | 92,0 ± 1,3             | 1,4 | 95,4 ± 1,6             | 1,6 | 95,2 ± 1,6             | 1,7 |

n = 3

#### 4.3.3.3 – Recuperação dos pesticidas por análises MEFS-CG/DCE

Os resultados obtidos no estudo de recuperação para adições de padrão à água ultrapura estão apresentados na TABELA 14. Estes resultados foram obtidos em quantificação utilizando-se curvas de calibração por injeção direta de padrões. Os menores índices de recuperação obtidos foram para o 4,4' – DDT, 4,4' – DDD e 4,4' – DDE, em contrapartida os melhores foram para o BHC e isômeros. Os coeficientes de variação obtidos neste ensaio ficaram entre 1,142 - 8,915%.

**TABELA 14:** Valores médios obtidos para o estudo de recuperação para adições de 10, 30 e 70 ng L<sup>-1</sup>.

| Substância         | 10 ng L <sup>-1</sup> |       | 30 ng L <sup>-1</sup> |       | 70 ng L <sup>-1</sup> |       |
|--------------------|-----------------------|-------|-----------------------|-------|-----------------------|-------|
|                    | % Recup* ± DP         | %CV   | % Recup* ± DP         | %CV   | % Recup* ± DP         | %CV   |
| alfa - BHC         | 102,2 ± 1,168         | 1,142 | 103,6 ± 2,155         | 2,081 | 71,00 ± 1,896         | 2,671 |
| gama - BHC         | 169,6 ± 3,702         | 2,183 | 158,1 ± 3,044         | 1,925 | 100,2 ± 1,811         | 1,807 |
| beta - BHC         | 167,7 ± 4,735         | 2,823 | 155,2 ± 2,554         | 1,646 | 105,5 ± 4,073         | 3,861 |
| delta - BHC        | 75,66 ± 4,446         | 5,876 | 87,11 ± 3,027         | 3,475 | 62,92 ± 2,420         | 3,846 |
| heptacloro         | 47,58 ± 2,978         | 6,259 | 66,56 ± 2,090         | 3,140 | 35,41 ± 1,582         | 4,466 |
| aldrin             | 36,27 ± 2,506         | 6,908 | 68,73 ± 2,155         | 3,135 | 41,13 ± 2,296         | 5,583 |
| heptacloro epóxido | 51,72 ± 2,519         | 4,870 | 66,82 ± 2,935         | 4,393 | 44,42 ± 2,294         | 5,165 |
| endosulfan I       | 88,90 ± 4,652         | 5,233 | 69,13 ± 3,630         | 5,251 | 43,79 ± 1,817         | 4,149 |
| 4,4'- DDE          | 8,850 ± 0,4170        | 4,709 | 40,28 ± 1,821         | 4,521 | 19,07 ± 1,021         | 5,352 |
| dieldrin           | 51,21 ± 2,074         | 4,050 | 60,46 ± 2,729         | 4,514 | 38,01 ± 1,320         | 3,474 |
| endrin             | 54,61 ± 2,508         | 4,592 | 50,76 ± 2,650         | 5,221 | 50,13 ± 1,946         | 3,882 |
| endosulfan II      | 62,47 ± 1,953         | 3,689 | 64,38 ± 1,660         | 2,578 | 42,37 ± 2,503         | 5,909 |
| 4,4'- DDD          | 40,52 ± 2,179         | 5,377 | 19,93 ± 1,365         | 6,849 | 14,64 ± 1,088         | 7,432 |
| endrin aldeído     | 20,47 ± 1,825         | 8,915 | 42,73 ± 3,020         | 7,068 | 25,60 ± 1,466         | 5,725 |

Continuação TABELA 14: Valores médios obtidos para o estudo de recuperação para adições de 10, 30 e 70 ng L<sup>-1</sup>.

|                    |               |       |               |       |               |       |
|--------------------|---------------|-------|---------------|-------|---------------|-------|
| endosulfan sulfato | 64,86 ± 1,670 | 2,575 | 53,44 ± 2,445 | 4,574 | 44,31 ± 2,445 | 5,519 |
| 4,4'- DDT          | -             | -     | 22,51 ± 1,656 | 6,950 | 11,96 ± 0,900 | 7,525 |
| endrin cetona      | 59,31 ± 2,154 | 3,631 | 57,81 ± 1,348 | 2,333 | 59,95 ± 1,727 | 2,880 |
| metoxicloro        | 96,21 ± 2,868 | 2,981 | 84,12 ± 1,454 | 1,728 | 44,22 ± 1,186 | 2,682 |

\*: n = 3

#### 4.3.4 – Limites de detecção e quantificação

Os valores de LD e LQ obtidos são mostrados na TABELA 15. Observaram-se valores de LOQ entre 0,1 - 1,5 ng L<sup>-1</sup>, exceto para BHC e isômeros cujos valores foram inferiores a 0,1 ng L<sup>-1</sup>.

**TABELA 15:** LOD e LOQ para os pesticidas organoclorados.

| Substância         | LD (ng L <sup>-1</sup> ) | LQ (ng L <sup>-1</sup> ) |
|--------------------|--------------------------|--------------------------|
| alfa - BHC         | 1,0.10 <sup>-2</sup>     | 3,3.10 <sup>-2</sup>     |
| gama - BHC         | 3,5.10 <sup>-3</sup>     | 1,2.10 <sup>-2</sup>     |
| beta - BHC         | 1,3.10 <sup>-3</sup>     | 4,5.10 <sup>-3</sup>     |
| delta - BHC        | 1,5.10 <sup>-2</sup>     | 5,0.10 <sup>-2</sup>     |
| heptacloro         | 2,2.10 <sup>-1</sup>     | 7,3.10 <sup>-1</sup>     |
| aldrin             | 3,0.10 <sup>-2</sup>     | 1,0.10 <sup>-1</sup>     |
| heptacloro epóxido | 1,0.10 <sup>-1</sup>     | 3,3.10 <sup>-1</sup>     |
| endosulfan I       | 2,5.10 <sup>-2</sup>     | 8,3.10 <sup>-2</sup>     |
| 4,4' – DDE         | 4,5.10 <sup>-1</sup>     | 1,5                      |
| dieldrin           | 3,0.10 <sup>-2</sup>     | 1,0.10 <sup>-1</sup>     |
| endrin             | 1,5.10 <sup>-1</sup>     | 5,0.10 <sup>-1</sup>     |

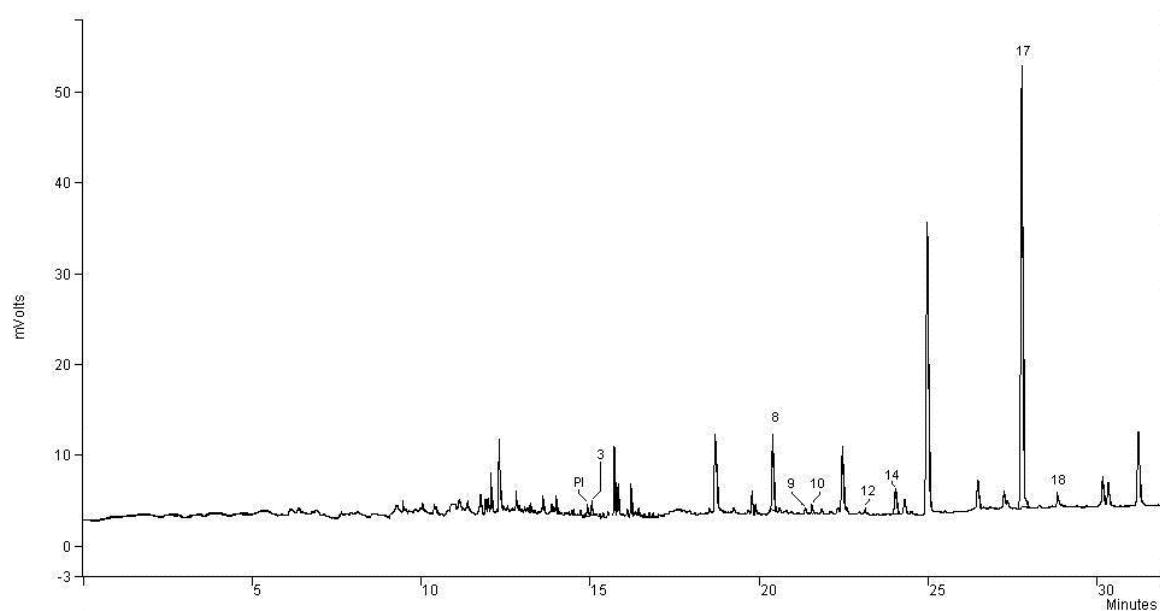
Continuação TABELA 15: LD e LQ para os pesticidas organoclorados.

|                    |               |               |
|--------------------|---------------|---------------|
| endosulfan II      | $3,0.10^{-2}$ | $1,0.10^{-1}$ |
| 4,4' – DDD         | $3,0.10^{-1}$ | 1,0           |
| endrin aldeído     | $4,5.10^{-1}$ | 1,5           |
| endosulfan sulfato | $1,0.10^{-1}$ | $3,3.10^{-1}$ |
| 4,4' – DDT         | $4,5.10^{-1}$ | 1,5           |
| endrin cetona      | $3,0.10^{-2}$ | $1,0.10^{-1}$ |
| metoxicloro        | $1,5.10^{-1}$ | $5,0.10^{-1}$ |

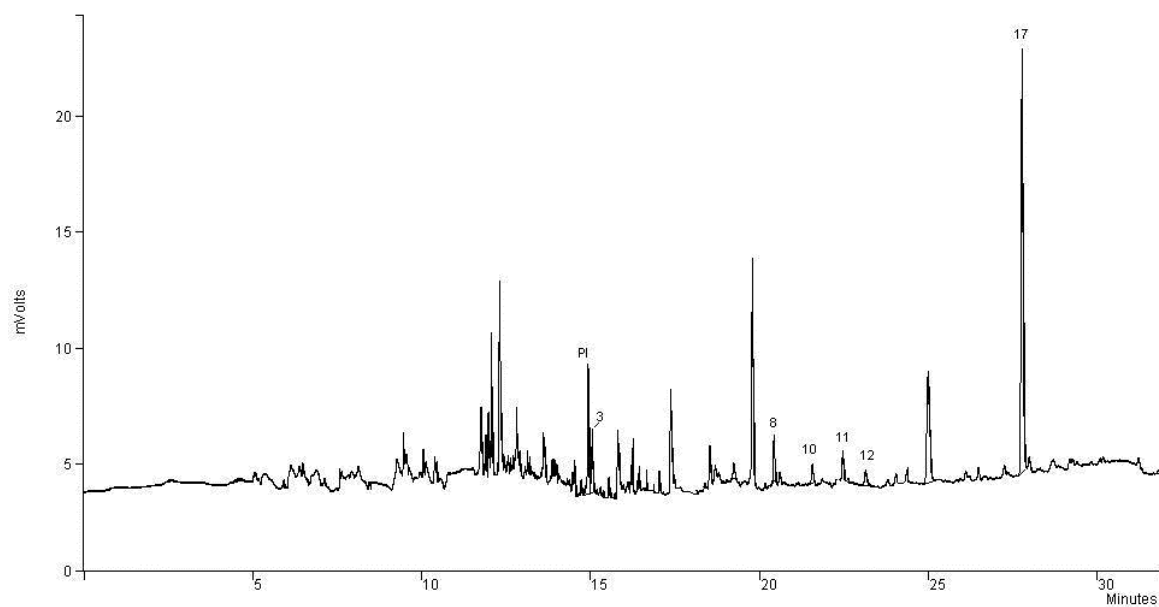
Os limites de quantificação encontrados neste estudo para alguns organoclorados contemplam a legislação vigente no país, o que justifica a utilização do mesmo para o monitoramento de água potável.

#### 4.4 – Análise dos pesticidas organoclorados em água de poço semi-artesiano

As FIGURAS 17 e 18 mostram os cromatogramas obtidos na análise de amostras de água coletadas nos poços dos sítios do distrito de Culturama. Observou-se em média a presença de oito pesticidas por amostra.



**FIGURA 17:** Cromatograma obtido da análise por MEFS – CG/DCE da amostra nº 1. Picos: PI = padrão interno, 3 = β-BHC, 8 = endosulfan I, 9 = 4,4'-DDE, 10 = dieldrin, 12 = endosulfan II, 14 = endrin aldeído, 17 = endrin cetona, 18 = metoxicloro.



**FIGURA 18:** Cromatograma obtido da análise por MEFS – CG/DCE da amostra nº 7. Picos: PI = padrão interno, 3 = β-BHC, 8 = endosulfan I, 10 = dieldrin, 11 = endrin, 12 = endosulfan II, 17 = endrin cetona.



A amostra 20 foi a que apresentou o menor número de substâncias, 3 no total, enquanto que na amostra 25 foram detectadas 13 pesticidas organoclorados, sendo que a amostra 25 apresentou as mais elevadas concentrações dos pesticidas organoclorados estudados.

**TABELA 16:** Valores médios de concentração obtidos para os pesticidas organoclorados nas amostras de água analisadas.

| Amostras      | Concentração dos pesticidas organoclorados em ng L <sup>-1</sup> |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |
|---------------|------------------------------------------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
|               | Número do pesticida organoclorado                                |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |
|               | 1                                                                | 2     | 3     | 4     | 5     | 6     | 7     | 8     | 9     | 10    | 11    | 12    | 13    | 14    | 15    | 16    | 17    | 18    |
| <b>Am. 1</b>  | ND                                                               | ND    | 0,059 | ND    | < LOQ | < LOQ | ND    | 3,00  | 3,57  | 0,638 | 0,822 | 0,148 | ND    | 17,3  | < LOQ | ND    | 26,4  | 0,876 |
| <b>Am. 2</b>  | 1,67                                                             | 0,905 | 0,806 | 0,365 | 0,969 | ND    | 3,68  | 0,696 | < LOQ | ND    | < LOQ | 0,406 | ND    | < LOQ | 1,43  | ND    | 0,254 | < LOQ |
| <b>Am. 3</b>  | 0,174                                                            | ND    | 0,677 | 0,358 | ND    | 0,151 | < LOQ | 0,532 | ND    | 0,348 | 1,17  | 0,379 | < LOQ | ND    | 0,744 | < LOQ | 1,21  | ND    |
| <b>Am. 4</b>  | 1,41                                                             | 0,511 | 1,14  | ND    | ND    | ND    | 0,556 | 0,772 | 2,52  | 0,258 | < LOQ | 0,399 | < LOQ | 2,13  | 1,83  | 2,33  | ND    | < LOQ |
| <b>Am. 5</b>  | 0,180                                                            | ND    | 0,719 | 0,506 | < LOQ | ND    | ND    | 0,569 | < LOQ | ND    | ND    | < LOQ | ND    | < LOQ | ND    | ND    | < LOQ | ND    |
| <b>Am. 6</b>  | ND                                                               | ND    | 0,581 | 2,12  | ND    | < LOQ | ND    | 0,715 | ND    | < LOQ | ND    | 0,230 | ND    | ND    | 0,989 | < LOQ | 0,163 | < LOQ |
| <b>Am. 7</b>  | ND                                                               | ND    | 0,514 | ND    | ND    | ND    | < LOQ | 0,811 | ND    | 0,852 | 1,04  | 0,480 | < LOQ | ND    | < LOQ | ND    | 10,2  | < LOQ |
| <b>Am. 8</b>  | 0,919                                                            | ND    | 0,644 | ND    | < LOQ | ND    | ND    | 0,631 | < LOQ | 1,13  | < LOQ | 0,239 | ND    | ND    | ND    | < LOQ | 0,249 | ND    |
| <b>Am. 9</b>  | 0,426                                                            | 0,885 | 1,18  | 0,728 | ND    | < LOQ | ND    | 0,639 | 2,92  | < LOQ | ND    | 0,208 | ND    | < LOQ | 0,826 | < LOQ | 0,184 | ND    |
| <b>Am. 10</b> | 0,092                                                            | ND    | 0,449 | < LOQ | ND    | ND    | 0,743 | 0,436 | ND    | 0,432 | 0,755 | 0,248 | < LOQ | ND    | 0,780 | ND    | < LOQ | < LOQ |
| <b>Am. 11</b> | 0,091                                                            | ND    | 0,303 | ND    | ND    | < LOQ | < LOQ | 0,449 | < LOQ | 0,246 | 0,727 | 0,265 | ND    | < LOQ | 0,997 | ND    | 0,156 | < LOQ |
| <b>Am. 12</b> | 0,376                                                            | ND    | 0,694 | < LOQ | ND    | ND    | ND    | 0,297 | 1,85  | ND    | 1,00  | 0,377 | ND    | ND    | 1,02  | ND    | 3,14  | ND    |
| <b>Am. 13</b> | 5,60                                                             | 0,149 | 0,223 | < LOQ | ND    | < LOQ | 1,15  | 0,742 | < LOQ | 0,578 | 0,701 | 0,571 | 1,27  | ND    | 0,908 | ND    | < LOQ | < LOQ |
| <b>Am. 14</b> | 1,13                                                             | 0,254 | 0,459 | 0,296 | ND    | < LOQ | ND    | 0,416 | ND    | ND    | ND    | < LOQ | ND    | ND    | ND    | ND    | < LOQ | ND    |

|               |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |      |       |       |       |       |
|---------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|------|-------|-------|-------|-------|
| <b>Am. 15</b> | 0,096 | ND    | 0,770 | 0,359 | 2,38  | ND    | ND    | 0,355 | < LOQ | < LOQ | 0,801 | 0,271 | ND    | ND   | 0,386 | ND    | 0,276 | ND    |
| <b>Am. 16</b> | 0,397 | ND    | 1,272 | 0,243 | 1,78  | < LOQ | ND    | 0,524 | 2,82  | < LOQ | ND    | ND    | ND    | ND   | ND    | ND    | < LOQ | ND    |
| <b>Am. 17</b> | 5,88  | 1,121 | 2,08  | 1,34  | 4,60  | < LOQ | 0,478 | 0,428 | 1,61  | 0,180 | < LOQ | 0,562 | ND    | ND   | ND    | ND    | 0,115 | ND    |
| <b>Am. 18</b> | 2,23  | 0,985 | 0,139 | < LOQ | < LOQ | 0,471 | 0,932 | 0,310 | ND    | 0,194 | < LOQ | < LOQ | < LOQ | ND   | ND    | ND    | < LOQ | ND    |
| <b>Am. 19</b> | 0,117 | ND    | 0,332 | < LOQ | 0,869 | ND    | 0,396 | 0,436 | ND    | 0,677 | 0,807 | 0,180 | ND    | ND   | ND    | ND    | 0,201 | ND    |
| <b>Am. 20</b> | < LOQ | ND    | 0,147 | < LOQ | < LOQ | ND    | ND    | 0,296 | ND    | 0,318 | ND    | ND    | ND    | ND   | ND    | ND    | < LOQ | ND    |
| <b>Am. 21</b> | 0,101 | 0,882 | 0,491 | < LOQ | ND    | ND    | ND    | 0,223 | < LOQ | 0,177 | < LOQ | ND    | ND    | ND   | ND    | ND    | < LOQ | ND    |
| <b>Am. 22</b> | 0,127 | ND    | 0,362 | ND    | ND    | ND    | ND    | 0,304 | 1,92  | 0,441 | 0,806 | 0,156 | ND    | ND   | ND    | ND    | 0,136 | ND    |
| <b>Am. 23</b> | 0,098 | 0,648 | 0,711 | ND    | ND    | ND    | < LOQ | 0,388 | < LOQ | 0,220 | 0,976 | 0,151 | < LOQ | ND   | < LOQ | ND    | 0,958 | < LOQ |
| <b>Am. 24</b> | 0,117 | 0,502 | 0,623 | < LOQ | < LOQ | ND    | 0,336 | 0,320 | 1,51  | 0,319 | 0,841 | < LOQ | < LOQ | ND   | < LOQ | ND    | 1,44  | ND    |
| <b>Am. 25</b> | 32,5  | 198   | 6,80  | 12,8  | 4,04  | 1,55  | < LOQ | < LOQ | 14,9  | 1,57  | 3,73  | 0,939 | 4,89  | 28,5 | < LOQ | < LOQ | 305   | < LOQ |
| <b>Am. 26</b> | 0,235 | ND    | 0,465 | 0,080 | < LOQ | < LOQ | ND    | 0,347 | 2,77  | 0,201 | < LOQ | ND    | ND    | ND   | ND    | ND    | < LOQ | ND    |
| <b>Am. 27</b> | 0,131 | ND    | 1,21  | 0,122 | < LOQ | ND    | < LOQ | 0,214 | 2,11  | < LOQ | ND    | ND    | ND    | 3,94 | ND    | ND    | < LOQ | ND    |
| <b>Am. 28</b> | 0,311 | ND    | 1,11  | ND    | ND    | < LOQ | ND    | 0,303 | < LOQ | < LOQ | 1,03  | < LOQ | ND    | ND   | ND    | ND    | < LOQ | < LOQ |
| <b>Am. 29</b> | 0,299 | < LOQ | 1,22  | 0,907 | 3,01  | ND    | ND    | 0,384 | ND    | 0,254 | < LOQ | 0,141 | ND    | ND   | 0,501 | ND    | < LOQ | ND    |
| <b>Am. 30</b> | 0,181 | 1,54  | 0,222 | < LOQ | ND    | ND    | ND    | 0,231 | < LOQ | < LOQ | ND    | ND    | ND    | ND   | ND    | ND    | 0,486 | < LOQ |
| <b>Am. 31</b> | 0,169 | 0,331 | 1,59  | < LOQ | < LOQ | ND    | ND    | 0,514 | < LOQ | < LOQ | 0,717 | 0,182 | ND    | ND   | 0,340 | ND    | < LOQ | ND    |

ND = não detectado, LOQ = limite de quantificação, 1 = alfa-BHC, 2 = gama-BHC, 3 = beta-BHC, 4 = delta-BHC, 5 = heptacloro, 6 = aldrin, 7 = heptacloro epoxido, 8 = endosulfan I, 9 = 4,4'- DDE, 10 = dieldrin, 11 = endrin, 12 = endosulfan II, 13 = 4,4' - DDD, 14 = endrin aldeído, 15 = endosulfan sulfato, 16 = 4,4'- DDT, 17 = endrin cetona, 18 = metoxicloro.

Todos os 18 pesticidas organoclorados foram determinados entre as 31 amostras de água analisadas. Os valores mínimos e máximos em  $\text{ng L}^{-1}$  encontrados para cada analito foram: alfa-BHC: ND – 32,5; gama-BHC: ND – 198; beta-BHC: 0,059 – 6,80; delta-BHC: ND – 12,8; heptacloro: ND – 4,60; aldrin: ND – 1,55; heptacloro epóxido: ND – 3,68; endosulfan I: <LOQ – 3,00; 4,4'- DDE: ND – 14,9; dieldrin: ND – 1,57; endrin: ND – 3,73; endosulfan II: ND – 0,939; 4,4'- DDD: ND – 4,89; endrin aldeído: ND – 28,5; endosulfan sulfato: ND – 1,43; 4,4'- DDT: ND – 2,33; endrin cetona: ND – 305 e metoxicloro: ND – 0,876.

Devido ao baixo limite de quantificação alcançado para o beta-BHC, ver TABELA 15, este foi detectado nas 31 amostras de água analisadas, seguidos do endosulfan I, quantificado em 30 amostras e do alfa-BHC, detectado em 27 amostras.

Os isômeros gama-BHC e delta-BHC encontrados em 13 amostras de água são classificados, assim como o alfa e beta-BHC, como inseticida organoclorado persistente de classe toxicológica I, ou seja, extremamente tóxico e de difícil degradação e elevada persistência no ambiente (BHATTACHARYA *et al.*, 2003). Os níveis permitidos para o gama-BHC, segundo a Portaria MS nº 518/04 é de  $2,0 \mu\text{g L}^{-1}$  e para os outros BHC é de  $1,0 \mu\text{g L}^{-1}$ . Assim os níveis encontrados para estas substâncias estão abaixo do valor máximo permitido pela atual portaria. Estas substâncias tiveram seu uso permitido em grande escala na parte aérea e/ou sementes de culturas de algodão, cacau, café, cana-de-açúcar, mandioca, leguminosas e outras (RODRÍGUEZ, 2001).

O endosulfan I foi o predominante entre os outros endosulfan, resultado semelhante ao estudo realizado por OSUNA-FLORES & RIVA (2002). A Portaria MS nº 518/04 não traz especificamente qual dos endosulfans ela contempla, porém seu valor máximo permitido é de  $20 \mu\text{g L}^{-1}$ , valor este que está acima dos valores encontrados neste estudo.

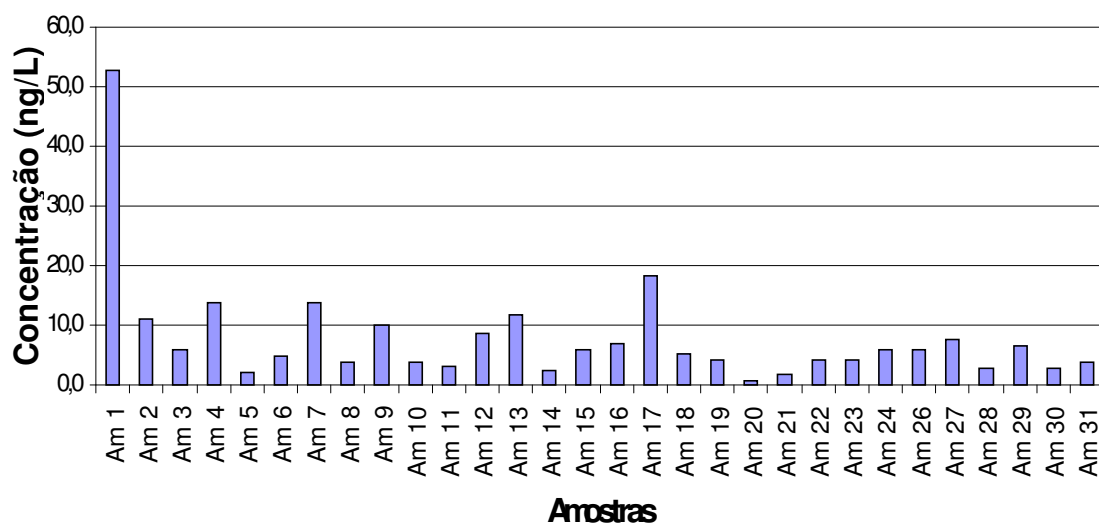
O 4,4'- DDT e metoxicloro foram os analitos de menor predominância nas águas analisadas, estes foram quantificados nas amostras de número 4 e 1, respectivamente, enquanto que os metabólitos 4,4' – DDD e 4,4'- DDE encontravam-se em um número maior de amostras. O 4,4' – DDD foi determinado em 2 das amostras analisadas e o 4,4'- DDE em 11 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  $2,0 \mu\text{g L}^{-1}$ , 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<sup>-1</sup>. Neste trabalho os valores encontrados foram 4,60 ng L<sup>-1</sup> (heptacloro) e 3,68 ng L<sup>-1</sup> (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). Nas amostras onde foi detectada a presença deste e de seus metabólitos (endrin cetona e endrin aldeído) o valor máximo encontrado para as três substâncias foi observado na amostra 25. A amostra 25 apresentou o valor de 305 ng L<sup>-1</sup> 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<sup>-1</sup> apenas para o endrin. O aldrin e o dieldrin são pesticidas organoclorados que estão quase sempre fortemente relacionados. Eles estiveram envolvidos em numerosos incidentes que ocasionaram mortalidade de diversas espécies de vida selvagem, isso porque quando aldrin era aplicado no campo, ele rapidamente era metabolizado a dieldrin (TURGUT, 2003). Neste trabalho o dieldrin foi encontrado em 19 amostras, um número muito superior ao de amostra com aldrin (3 amostras). A portaria traz os dois pesticidas juntos, tendo seu valor máximo fixado em 30 ng L<sup>-1</sup>. Os valores encontrados nas amostras para os dois pesticidas estavam abaixo do estipulado pela Portaria.

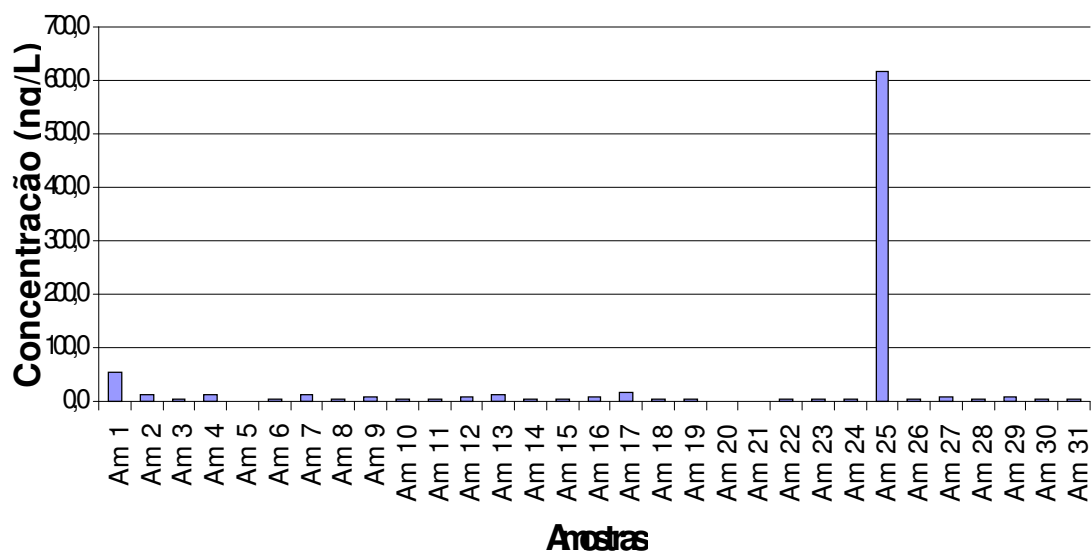
Em relação ao metoxicloro, este está presente na vigente portaria que traz o valor máximo permitido de 20 µg L<sup>-1</sup>. A substância, assim como o 4,4'- DDT, foi encontrada na amostra 1 em concentração inferior ao valor estipulado pela portaria.

Os valores de concentração total dos 18 pesticidas organoclorados nas amostras situaram-se entre 0,761 (amostra 20) e 615 ng L<sup>-1</sup> (amostra 25). As amostras de número 25, 1, 17, 7, 4, 13, 2, 9 apresentaram concentração total superior a 10,0 ng.L<sup>-1</sup> (FIGURA 19 e 20). Na amostra 25 foram quantificados 13 dos 18 pesticidas organoclorados, sendo que a concentração total destes foi 22 vezes superior ao valor médio das amostras (27,44 ng L<sup>-1</sup>).



**FIGURA 19:** Valores de concentração total dos 18 pesticidas em 30 amostras.

**FIGURA 20:** Valores de concentração total dos 18 pesticidas nas 31 amostras.



No contexto geral dos resultados, todos os pesticidas estudados foram encontrados ao longo das amostras e seus valores aparecem abaixo dos estipulados pela Portaria nº 518/04, vigente no país deste março de 2004.

A presença destes nas amostras, mesmo que em níveis muito baixos, deve-se ao uso descontrolado dos pesticidas organoclorados utilizados nas décadas anteriores,

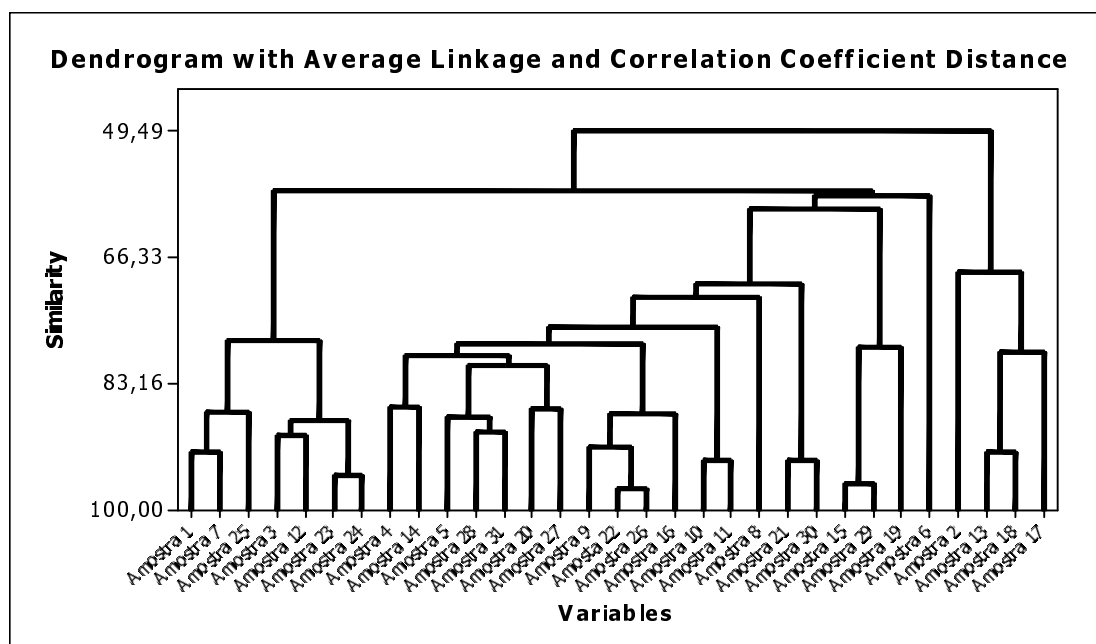
principalmente na agricultura, e que se acumularam ao longo das décadas e são detectados até os dias atuais.

#### 4.4.1 – Análise estatística

Testes estatísticos (coeficiente de correlação de Pearson e análise de Cluster) foram aplicados às concentrações normalizadas dos pesticidas para investigar possíveis correlações e similaridade entre amostras (n=31) e entre os pesticidas.

Foram observadas correlações positivas de moderadas a fortes entre as amostras em 31,5 % das associações ( $0,446 \leq r \leq 0,931$  e  $p \leq 0,05$ ) e correlações positivas de fracas a moderadas em 6 % das associações ( $p: 0,055$  a  $0,094$ ).

O dendrograma obtido na análise de Cluster é mostrado na FIGURA 21. Valores de similaridade altos (eixo y) no acoplamento dos dados mostram fortes associações.



**FIGURA 21:** Dendrograma da análise de Cluster entre as amostras de pesticidas.

O dendrograma formado pelas amostras apresenta três clusters distintos.

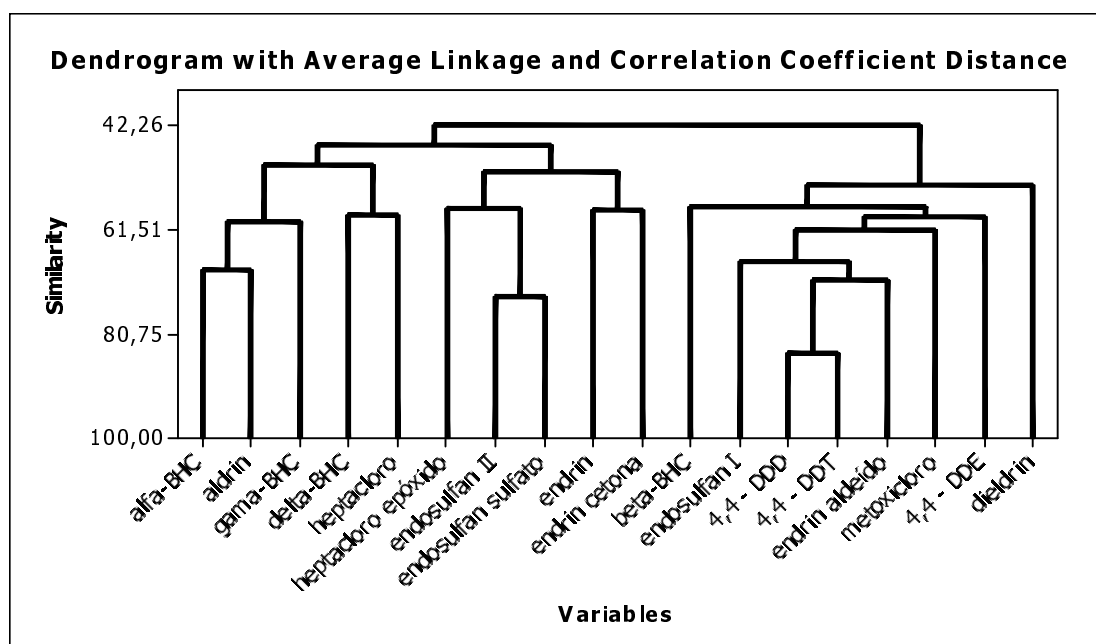
O cluster 1 é formado por dois subclusters: (1a) amostras 1, 7 e 25; (1b) amostras 3, 12, 23 e 24.

O cluster 2 subdividiu-se em 8 subclusters: (2a) formado pelas amostras 14 e 14; (2b) amostras 5, 28, 31, 20 e 27; (2c) amostras 9, 22, 26 e 16; (2d) amostras 10 e 11; (2e) amostra 8; (2f) amostras 21 e 30; (2g) amostras 15, 29 e 19; (2h) amostra 6.

O cluster 3 é formado por dois subclusters: (3a) amostra 2; (3b) amostras 13, 18 e 17.

Quanto aos pesticidas, foram observadas correlações positivas moderadas a fortes em 5% das associações e negativas em 8,5% ( $p \leq 0,05$ ). As correlações sem significância ocorreram em 77,3% das associações.

A FIGURA 22 mostra o dendrograma formado pelos pesticidas organoclorados.



**FIGURA 22:** Dendrograma da análise de Cluster entre os pesticidas organoclorados.

Este revelou 2 grandes clusters distintos. Os isômeros alfa, gama e delta BHC, endosulfan II e endosulfan sulfato, endrin e endrin cetona, heptacloro e heptacloro epóxido e o organoclorado aldrin formaram o cluster 1. O cluster 2 foi formado pelos pesticidas beta-BHC, endosulfan I, endrin aldeído, metoxicloro, dialdrin, 4,4'-DDT e seus metabolitos 4,4'-DDD e 4,4'-DDE.



#### 4.5 – Análise de nitrato em amostras de água

As análises foram realizadas nas 31 amostras de água, coletadas em “poços semi-artesianos” do distrito de Culturama. A TABELA 17 mostra os valores de absorvância em 220 e 275 nm e as concentrações de nitrato e a FIGURA 23 mostra a curva de calibração obtida para a determinação da concentração de nitrogênio na forma de nitrato nas amostras.

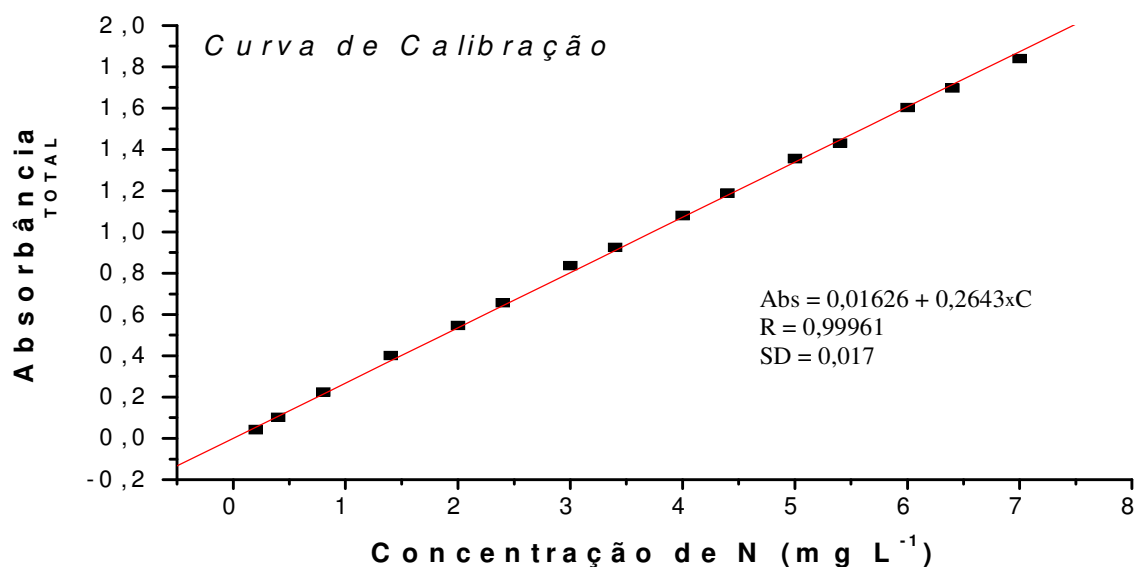
**TABELA 17:** Absorvâncias medidas nas amostras e valores de concentração de nitrogênio

| Amostras        | Absorvância |        |              | [N]                |
|-----------------|-------------|--------|--------------|--------------------|
|                 | 220 nm      | 275 nm | 220 – 275 nm | mg L <sup>-1</sup> |
| A <sub>1</sub>  | 1,481       | 0,004  | 1,477        | 14,06              |
| A <sub>2</sub>  | 0,526       | 0,006  | 0,520        | 1,98               |
| A <sub>3</sub>  | 0,226       | 0,004  | 0,222        | 0,85               |
| A <sub>4</sub>  | 0,199       | 0,007  | 0,192        | 0,73               |
| A <sub>5</sub>  | 0,855       | 0,006  | 0,849        | 8,08               |
| A <sub>6</sub>  | 1,184       | 0,004  | 1,180        | 4,49               |
| A <sub>7</sub>  | 0,746       | 0,001  | 0,745        | 2,84               |
| A <sub>8</sub>  | 0,888       | 0,005  | 0,883        | 8,41               |
| A <sub>9</sub>  | 0,354       | 0,009  | 0,345        | 1,31               |
| A <sub>10</sub> | 0,799       | 0,006  | 0,793        | 3,02               |
| A <sub>11</sub> | 0,673       | 0,009  | 0,664        | 2,53               |
| A <sub>12</sub> | 1,043       | 0,003  | 1,040        | 3,96               |
| A <sub>13</sub> | 1,901       | 0,008  | 1,893        | 7,21               |
| A <sub>14</sub> | 0,851       | 0,011  | 0,840        | 3,20               |
| A <sub>15</sub> | 1,348       | 0,005  | 1,343        | 5,02               |
| A <sub>16</sub> | 1,287       | -0,001 | 1,288        | 4,91               |

---

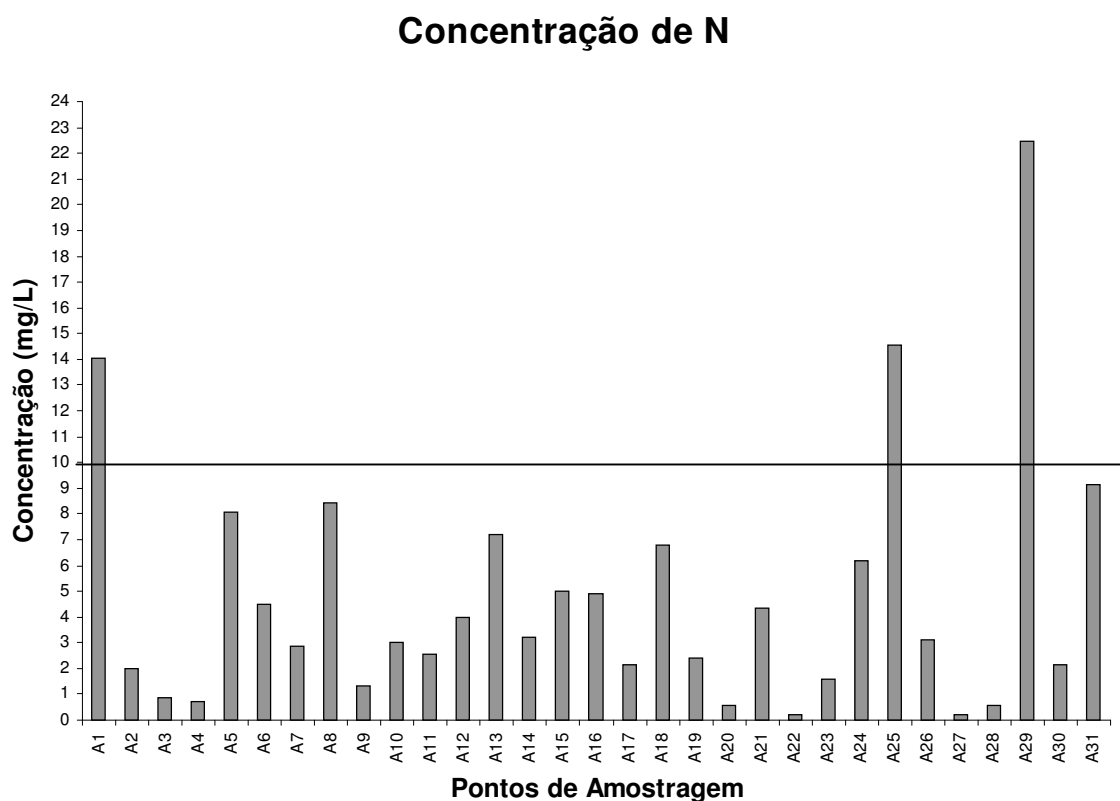
|                 |       |        |       |       |
|-----------------|-------|--------|-------|-------|
| A <sub>17</sub> | 0,560 | 0,004  | 0,556 | 2,12  |
| A <sub>18</sub> | 1,800 | 0,014  | 1,786 | 6,81  |
| A <sub>19</sub> | 0,638 | 0,009  | 0,629 | 2,40  |
| A <sub>20</sub> | 0,153 | 0,010  | 0,143 | 0,54  |
| A <sub>21</sub> | 1,316 | 0,001  | 1,315 | 4,32  |
| A <sub>22</sub> | 0,054 | 0,005  | 0,049 | 0,19  |
| A <sub>23</sub> | 0,435 | 0,014  | 0,421 | 1,60  |
| A <sub>24</sub> | 1,626 | 0,006  | 1,620 | 6,17  |
| A <sub>25</sub> | 1,538 | 0,008  | 1,530 | 14,57 |
| A <sub>26</sub> | 0,821 | 0,008  | 0,813 | 3,10  |
| A <sub>27</sub> | 0,062 | 0,004  | 0,058 | 0,22  |
| A <sub>28</sub> | 0,144 | 0,002  | 0,142 | 0,54  |
| A <sub>29</sub> | 1,175 | -0,004 | 1,179 | 22,46 |
| A <sub>30</sub> | 0,562 | 0,002  | 0,560 | 2,13  |
| A <sub>31</sub> | 0,964 | 0,004  | 0,960 | 9,14  |

---



**FIGURA 23:** Curva analítica típica obtida na determinação de nitrogênio.

Segundo a Portaria n° 518/04 o valor máximo permitido (VMP), de N na forma de  $\text{NO}_3^-$ , para que o mesmo não ofereça risco à saúde de um indivíduo é de  $10,00 \text{ mg L}^{-1}$ . Nas 31 amostras, aproximadamente 19% destas apresentaram concentração de nitrogênio abaixo de  $1,00 \text{ mg L}^{-1}$ , 50% entre  $\geq 1,00 \text{ mg L}^{-1}$  e  $< 5,00 \text{ mg L}^{-1}$  e 22% entre  $\geq 5,00 \text{ mg L}^{-1}$  e  $< 10,00 \text{ mg L}^{-1}$ . No total apenas 9% das amostras apresentaram concentração de nitrogênio na forma de nitrato acima de  $10,00 \text{ mg L}^{-1}$ . ALABURDA & NISHIHARA (1998), consideram que concentrações superiores a  $3,0 \text{ mg L}^{-1}$  de nitrogênio em amostras de água são indicativos de contaminação por atividades antropogênicas. Nas águas analisadas do distrito de Culturama, 54,84% das amostras apresentaram valores de concentração de nitrogênio superior a  $3,0 \text{ mg L}^{-1}$ . O uso intensivo de fertilizantes na agricultura, a criação de animais (avicultura e suinocultura) e utilização de fossa séptica pela população rural poderiam ser as prováveis fontes de contaminação das águas subterrâneas. A concentração média e a mediana de nitrogênio para as amostras acima são de  $4,80$  e  $3,10 \text{ mg L}^{-1}$  respectivamente. A concentração máxima de N na forma de  $\text{NO}_3^-$  nas amostras foi de  $22,46 \text{ mg L}^{-1}$ . A FIGURA 23 a seguir mostra esses valores encontrados na forma de nitrogênio, como estabelecido pela portaria.



**FIGURA 24:** Gráfico das concentrações médias de nitrogênio nas 31 amostras analisadas.

Os dados obtidos para o nitrogênio em algumas amostras podem representar riscos para a saúde, como: doenças de veiculação hídricas com relação à qualidade bacteriológica; possibilidade de casos de metemoglobinemia em crianças; formação de nitrosaminas e nitrosamidas cancerígenas, pelo consumo de água de poço com elevadas concentrações de nitrato (MOREIRA & MOREIRA, 2004).

A elevada concentração de N é um indicativo de contaminação por coliformes fecais e/ou totais, que pode ser comprovado mediante análises bacteriológicas.

#### 4.6 – Análise dos íons metálicos em amostras de água

A TABELA T mostra os valores obtidos para os limites de detecção e quantificação, em  $\text{mg L}^{-1}$ , determinados a partir da curva de calibração utilizada para cada íon metálico, e a FIGURA 24 mostra uma curva analítica típica obtida para o Mg com padrão externo.

TABELA T:

| Íons Metálicos | LD (mg L <sup>-1</sup> ) | LQ (mg L <sup>-1</sup> ) | Equação da reta         | r      |
|----------------|--------------------------|--------------------------|-------------------------|--------|
| Cálcio         | $2,133.10^{-1}$          | $7,105.10^{-1}$          | $y = 0,0053 + 0,0015xC$ | 0,9991 |
| Cádmio         | $6,084.10^{-4}$          | $2,026.10^{-3}$          | $y = 0,0008 + 0,2432xC$ | 0,9999 |
| Cobalto        | $5,810.10^{-3}$          | $1,935.10^{-2}$          | $y = 0,0005 + 0,0441xC$ | 0,9997 |
| Crômio         | $2,206.10^{-2}$          | $7,347.10^{-2}$          | $y = 0,0011 + 0,0123xC$ | 0,9995 |
| Cobre          | $1,715.10^{-2}$          | $5,710.10^{-2}$          | $y = 0,0001 + 0,0094xC$ | 0,9999 |
| Ferro          | $2,714.10^{-2}$          | $9,037.10^{-2}$          | $y = 0,0001 + 0,0075xC$ | 0,9941 |
| Potássio       | $2,877.10^{-3}$          | $9,581.10^{-3}$          | $y = 0,0343 + 0,2501xC$ | 0,9985 |
| Magnésio       | $5,457.10^{-2}$          | $1,817.10^{-1}$          | $y = 0,0063 + 0,0053xC$ | 0,9999 |
| Manganês       | $4,088.10^{-4}$          | $1,361.10^{-3}$          | $y = 0,0007 + 0,1014xC$ | 0,9997 |
| Sódio          | $1,626.10^{-3}$          | $5,414.10^{-3}$          | $y = 0,0148 + 0,4820xC$ | 0,9997 |
| Níquel         | $9,510.10^{-2}$          | $3,138.10^{-1}$          | $y = 0,0055 + 0,0030xC$ | 0,9944 |
| Zinco          | $1,190.10^{-3}$          | $3,964.10^{-3}$          | $y = 0,0015 + 0,2749xC$ | 0,9998 |

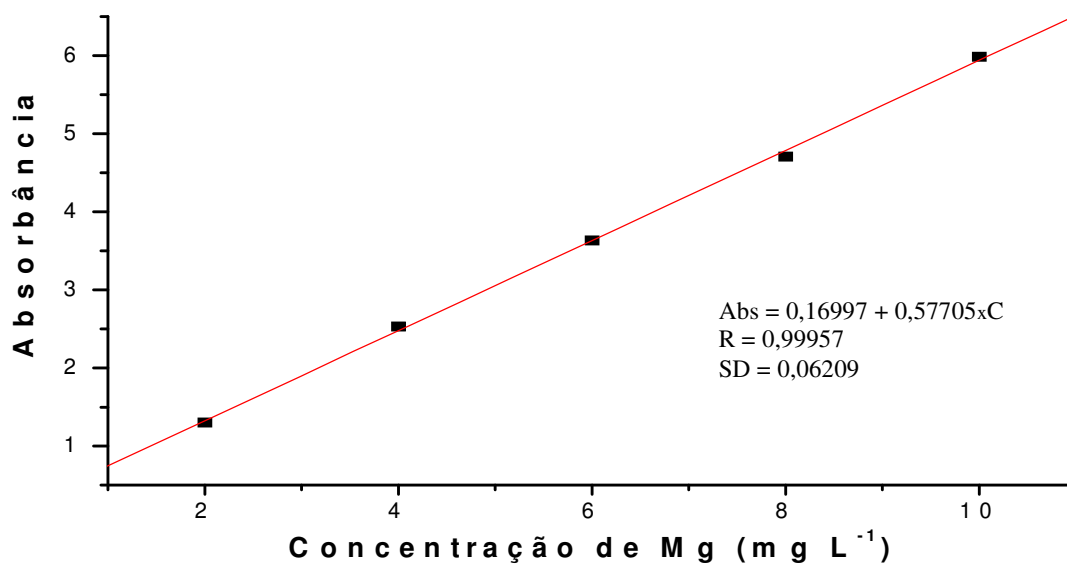


FIGURA 25: Curva analítica típica obtida na determinação de magnésio por EAA.

Dentre os íons metálicos analisados a Portaria MS nº 518/04 estabelece os valores máximos permitidos em água destinada ao consumo humano para Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Zn e Na. Os limites de quantificação alcançados pelo método de análise foram inferiores aos VMP, exceto para o íon cromo que apresentou valor de mesma ordem de grande do VMP, mas ligeiramente superior (VMP: 0,07 mg L<sup>-1</sup>).

Os ensaios de recuperação foram realizados para todos os metais, exceto Ni, que apresentou valores de concentração nas amostras inferiores ao limite de quantificação estabelecido para o método.

O método utilizado apresentou valores de recuperação entre 84,65 – 118,2% e precisão em nível de repetitividade inferior a 2,20%, TABELA 18.

Os valores médios de concentrações dos íons metálicos analisados nas 31 amostras são mostrados na TABELA 19.

**TABELA 18:** Valores médios de recuperação para os íons metálicos.

| Íons<br>Metálicos | Conc.                                |               |        | Conc.                                |               |        | Conc.                                |               |        |
|-------------------|--------------------------------------|---------------|--------|--------------------------------------|---------------|--------|--------------------------------------|---------------|--------|
|                   | Adicionada<br>(mg L <sup>-1</sup> )* | % Recup. ± DP | CV (%) | Adicionada<br>(mg L <sup>-1</sup> )* | % Recup. ± DP | CV (%) | Adicionada<br>(mg L <sup>-1</sup> )* | % Recup. ± DP | CV (%) |
| <b>Ca</b>         | 5,44                                 | 115 ± 1,37    | 1,18   | 6,80                                 | 113 ± 1,86    | 1,64   | 8,16                                 | 116 ± 1,81    | 1,56   |
| <b>Cd</b>         | 3,75.10 <sup>-3</sup>                | 115 ± 2,06    | 1,78   | 5,00.10 <sup>-3</sup>                | 118 ± 0,702   | 0,594  | 6,25.10 <sup>-3</sup>                | 116 ± 1,45    | 1,26   |
| <b>Co</b>         | 3,75.10 <sup>-2</sup>                | 105 ± 1,88    | 1,78   | 5,00.10 <sup>-2</sup>                | 106 ± 1,58    | 1,37   | 6,25.10 <sup>-2</sup>                | 107 ± 1,87    | 1,74   |
| <b>Cr</b>         | 7,50.10 <sup>-2</sup>                | 102 ± 2,23    | 2,18   | 1,00.10 <sup>-1</sup>                | 98,4 ± 1,98   | 2,01   | 1,25.10 <sup>-1</sup>                | 99,2 ± 0,635  | 0,640  |
| <b>Cu</b>         | 6,00.10 <sup>-2</sup>                | 95,9 ± 0,632  | 0,659  | 8,00.10 <sup>-2</sup>                | 97,9 ± 0,953  | 0,973  | 1,00                                 | 94,9 ± 1,79   | 1,89   |
| <b>Fe</b>         | 1,13.10 <sup>-1</sup>                | 87,8 ± 1,34   | 1,53   | 1,50.10 <sup>-1</sup>                | 87,9 ± 1,36   | 1,55   | 2,25.10 <sup>-1</sup>                | 88,0 ± 1,33   | 1,52   |
| <b>K</b>          | 9,64.10 <sup>-1</sup>                | 88,4 ± 1,62   | 1,82   | 1,27                                 | 86,7 ± 1,89   | 2,18   | 1,52                                 | 84,7 ± 1,41   | 1,66   |
| <b>Mg</b>         | 2,60                                 | 98,5 ± 1,10   | 1,12   | 3,50                                 | 94,0 ± 1,26   | 1,34   | 4,40                                 | 92,5 ± 1,37   | 1,48   |
| <b>Mn</b>         | 3,75.10 <sup>-2</sup>                | 97,43 ± 1,97  | 2,02   | 5,00.10 <sup>-2</sup>                | 97,9 ± 1,35   | 1,38   | 6,25.10 <sup>-2</sup>                | 103 ± 1,10    | 1,07   |
| <b>Na</b>         | 1,09                                 | 87,9 ± 1,37   | 1,55   | 1,48                                 | 85,7 ± 1,38   | 1,61   | 1,88                                 | 93,0 ± 1,30   | 1,40   |
| <b>Zn</b>         | 1,88.10 <sup>-2</sup>                | 110 ± 1,95    | 1,77   | 2,50.10 <sup>-2</sup>                | 110 ± 1,65    | 1,50   | 3,13.10 <sup>-2</sup>                | 108 ± 1,82    | 1,69   |

\*: n =3

**TABELA 19:** Valores médios de concentração obtidos para os íons metálicos nas 31 amostras de água.

| Amostras | Concentração dos íons metálicos em mg L <sup>-1</sup> |        |       |       |        |        |       |        |        |        |        |        |
|----------|-------------------------------------------------------|--------|-------|-------|--------|--------|-------|--------|--------|--------|--------|--------|
|          | Cd                                                    | Co     | Cr    | Cu    | Fe     | Mn     | Ni    | Zn     | Ca     | K      | Mg     | Na     |
| Am. 1    | ND                                                    | 0,0277 | ND    | < LOQ | 0,0932 | 0,1229 | < LOQ | 0,0321 | 5,2347 | 1,0812 | 3,6766 | 2,4505 |
| Am. 2    | ND                                                    | < LOQ  | ND    | ND    | 0,2309 | 0,0203 | ND    | 0,0056 | 2,8277 | 0,5363 | 0,8462 | 0,9293 |
| Am. 3    | < LOQ                                                 | < LOQ  | ND    | ND    | 0,1247 | 0,0018 | < LOQ | 0,0184 | < LOQ  | ND     | 0,9301 | 1,4259 |
| Am. 4    | ND                                                    | 0,0312 | < LOQ | < LOQ | < LOQ  | 0,0517 | ND    | 0,0399 | < LOQ  | 0,2303 | 0,8501 | 1,0569 |
| Am. 5    | < LOQ                                                 | 0,0201 | ND    | < LOQ | 0,1292 | 0,2795 | < LOQ | 0,0195 | 1,2585 | 1,2496 | 2,3489 | 2,3925 |
| Am. 6    | ND                                                    | < LOQ  | ND    | ND    | < LOQ  | 0,0176 | ND    | 0,0166 | 7,1609 | 0,3801 | 1,7879 | 0,7751 |
| Am. 7    | ND                                                    | < LOQ  | ND    | ND    | < LOQ  | 0,0201 | ND    | < LOQ  | 4,7854 | 0,4510 | 4,5562 | 0,4433 |
| Am. 8    | 0,0022                                                | < LOQ  | < LOQ | ND    | 0,1094 | 0,0375 | < LOQ | 0,0340 | < LOQ  | 1,5853 | 2,7899 | 2,3444 |
| Am. 9    | ND                                                    | < LOQ  | < LOQ | ND    | < LOQ  | 0,0287 | ND    | 0,0091 | ND     | 1,2773 | 3,6364 | 1,5345 |
| Am. 10   | < LOQ                                                 | 0,0435 | < LOQ | < LOQ | < LOQ  | 0,0182 | < LOQ | 0,0288 | 6,3836 | 1,5087 | 4,8739 | 1,3867 |
| Am. 11   | ND                                                    | 0,0450 | ND    | ND    | 0,3807 | 0,0171 | ND    | 0,0090 | 8,5278 | 0,8829 | 5,5129 | 2,4225 |
| Am. 12   | < LOQ                                                 | 0,0527 | < LOQ | < LOQ | < LOQ  | 0,0394 | < LOQ | 0,0340 | 1,7216 | 0,7823 | 0,6775 | 1,4153 |
| Am. 13   | 0,0020                                                | < LOQ  | < LOQ | ND    | 0,1330 | < LOQ  | < LOQ | 0,0325 | 1,8529 | 0,5054 | 3,3679 | 2,3794 |
| Am. 14   | ND                                                    | 0,0576 | ND    | < LOQ | ND     | 0,0726 | ND    | 0,0051 | 3,1785 | 2,2667 | 5,7769 | 1,9727 |



|               |        |        |        |        |        |        |       |        |         |        |         |        |
|---------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|-------|--------|---------|--------|---------|--------|
| <b>Am. 15</b> | 0,0041 | 0,0587 | < LOQ  | < LOQ  | < LOQ  | 0,0240 | < LOQ | 0,0402 | 40,9476 | 2,6473 | 28,8278 | 1,4383 |
| <b>Am. 16</b> | ND     | 0,0425 | ND     | < LOQ  | ND     | 0,0289 | ND    | 0,0127 | 10,9774 | 1,7333 | 2,1102  | 1,1096 |
| <b>Am. 17</b> | < LOQ  | < LOQ  | < LOQ  | ND     | 0,1115 | 0,0017 | < LOQ | 0,0239 | 3,0510  | 0,4984 | 1,8365  | 2,0211 |
| <b>Am. 18</b> | 0,0026 | 0,0279 | < LOQ  | < LOQ  | 0,1726 | 0,0619 | < LOQ | 0,0153 | 1,8459  | 1,2559 | 0,9723  | 1,5543 |
| <b>Am. 19</b> | 0,0031 | 0,0584 | < LOQ  | < LOQ  | < LOQ  | 0,0655 | < LOQ | 0,0279 | 0,7437  | 1,6902 | ND      | 1,0450 |
| <b>Am. 20</b> | 0,0066 | 0,0647 | 0,0819 | < LOQ  | 0,1376 | 0,0877 | < LOQ | 0,0462 | ND      | 0,7293 | ND      | 0,2099 |
| <b>Am. 21</b> | ND     | 0,0493 | ND     | < LOQ  | < LOQ  | 0,0262 | ND    | 0,0147 | 7,8804  | 0,7292 | 6,9294  | 0,8934 |
| <b>Am. 22</b> | 0,0041 | 0,0671 | 0,1008 | < LOQ  | 0,1389 | 0,0301 | < LOQ | 0,0351 | ND      | 2,3035 | 0,2327  | 0,6085 |
| <b>Am. 23</b> | 0,0029 | < LOQ  | < LOQ  | < LOQ  | 0,1305 | 0,0026 | < LOQ | 0,0076 | 8,7433  | ND     | 2,7393  | 2,3726 |
| <b>Am. 24</b> | 0,0045 | 0,0873 | 0,1037 | 0,0818 | 0,1352 | 0,1024 | < LOQ | 0,0473 | < LOQ   | ND     | 1,0341  | 1,3862 |
| <b>Am. 25</b> | < LOQ  | < LOQ  | < LOQ  | < LOQ  | 0,1349 | 0,0489 | < LOQ | 0,0075 | 6,7853  | 2,3168 | 6,2264  | 2,3686 |
| <b>Am. 26</b> | 0,0033 | 0,0214 | < LOQ  | < LOQ  | 0,1684 | 0,0452 | < LOQ | 0,0138 | ND      | ND     | 0,5805  | 2,0123 |
| <b>Am. 27</b> | ND     | 0,0541 | ND     | < LOQ  | < LOQ  | 0,0369 | ND    | 0,0158 | 1,1467  | 0,2769 | 2,6958  | 0,6186 |
| <b>Am. 28</b> | ND     | 0,0594 | ND     | < LOQ  | < LOQ  | 0,0304 | ND    | 0,0211 | 4,3496  | 1,0695 | 4,1084  | 0,7559 |
| <b>Am. 29</b> | 0,0052 | 0,0840 | 0,1299 | < LOQ  | 0,1304 | 0,0515 | < LOQ | 0,0402 | 15,3463 | 1,4416 | 12,6972 | 1,4175 |
| <b>Am. 30</b> | 0,0067 | 0,0786 | 0,1299 | < LOQ  | 0,1375 | 0,0336 | < LOQ | 0,0281 | 13,4863 | 0,9176 | 8,3956  | 1,4391 |
| <b>Am. 31</b> | 0,0043 | < LOQ  | 0,0838 | < LOQ  | 0,1253 | 0,0048 | < LOQ | 0,0194 | 9,1776  | ND     | 2,5434  | 2,4141 |

ND = não detectado, LOQ = limite de quantificação.

A ocorrência de íons metálicos em águas pode ter origem natural ou antrópica (provenientes de lançamentos de efluentes industriais e domésticos e por lixiviação de produtos agrícolas e de resíduos sólidos).

Segundo FORSTNER (1983), é difícil estabelecer valores médios globais de metais em corpos d'água. Isso se deve, em primeiro lugar, à variedade das formações de rochas que conformam os leitos dos corpos de água e, em segundo lugar, as flutuações no transporte destes elementos na água.

Os íons metálicos mais comumente encontrados nos ecossistemas aquáticos provenientes da ação antrópica são: ferro, manganês, cobre, chumbo, zinco, cromo, níquel, cádmio, alumínio e, dependendo das atividades desenvolvidas na região, o mercúrio (BARRETO, 1999).

Os valores obtidos no estudo dos íons metálicos foram comparados com os valores máximos permitidos pela Portaria nº 518/04 e apresentaram os seguintes resultados:

- *Cádmio*: a concentração do íon metálico variou de ND – 0,0067 mg L<sup>-1</sup>. Das amostras analisadas o Cd foi detectado em 13. Destas 13, 10 amostras se encontravam abaixo do valor máximo estabelecido pela Portaria (0,005 mg L<sup>-1</sup>), as outras 3 amostras apresentaram concentrações levemente acima do aceitável, 0,0066 mg L<sup>-1</sup> (amostra 20), 0,0052 mg L<sup>-1</sup> (amostra 29) e 0,0067 mg L<sup>-1</sup> (amostra 30). O cádmio é conhecido como um poluente em potencial, devido a sua alta toxicidade e solubilidade em ambientes aquáticos (PINTO *et al.*, 2004).

- *Cobalto*: este íon metálico não é contemplado pela portaria vigente, contudo os resultados indicam concentrações que variaram de < LOQ – 0,0873 mg L<sup>-1</sup>. Cobalto é considerado um elemento essencial para organismos vivos no qual representa um papel importante em processo metabólico principalmente os que envolvem a vitamina B<sub>12</sub> (NASCENTES *et al.*, 2003), contudo a concentração de Co em águas naturais é muito baixa (MATOS *et al.*, 2005).

- *Crômio*: segundo a Portaria nº 518/04 o limite máximo permitido para esse íon é de 0,05 mg L<sup>-1</sup>. No presente estudo apenas 6 amostras (nº 20, 22, 24, 29, 30 e 31) apresentaram teor de Cr total (Cr<sup>3+</sup> + Cr<sup>6+</sup>) superior ao LOQ (0,07 mg L<sup>-1</sup>). O valor máximo encontrado para o íon Cr foi de 0,1299 mg L<sup>-1</sup>. O crômio é um elemento de considerável importância ambiental e geológica. As funções bioquímicas e os efeitos do cromo estão relacionados ao seu estado de oxidação, pois enquanto o crômio (VI) é tóxico

por ser um agente carcinogênico, o cromo (III) é considerado um nutriente essencial para os humanos (MANZOORI *et al.*, 1996).

- *Cobre*: apenas na amostra 24 o íon Cu foi detectado ( $0,0818 \text{ mg L}^{-1}$ ), e se encontrava abaixo do valor máximo permitido pela Portaria ( $2,0 \text{ mg L}^{-1}$ ). Embora o cobre seja essencial na síntese da clorofila, concentrações tóxicas ocorrem nos ambientes aquáticos através da mineração, fundição, precipitação ácida, e o uso desse elemento na forma de óxido ou sulfato presente nas formulações de agrotóxicos (RIETZLER *et al.*, 2001).

- *Ferro*: sua concentração variou de ND –  $0,3807 \text{ mg L}^{-1}$ , e este foi detectado em 18 amostras, mas apenas a amostra 11 apresentou valor acima do estabelecido pela Portaria. Tanto o ferro como o manganês são elementos frequentemente encontrados na composição geológica da terra. Assim, esses elementos são facilmente encontrados em corpos aquáticos, mesmo que em concentrações muito pequenas.

- *Manganês*: este íon foi detectado em 30 amostras variando de  $< \text{LOQ} - 0,2795 \text{ mg L}^{-1}$ , sendo que destas apenas 3 amostras se encontravam acima do valor máximo permitido. A região onde foram coletadas as amostras é uma grande produtora de soja, e segundo MANN (2002), a aplicação deste elemento, independentemente da forma, aumenta a produtividade de grãos, a germinação, a condutividade elétrica, o índice de velocidade de emergência e os teores de proteína no óleo da soja. Além de este estar presente naturalmente nos solos da região e ser assim como o ferro facilmente encontrado em corpos aquáticos.

- *Níquel*: este não foi determinado em nenhuma das 31 amostras. Isso não quer dizer que ele não estava presente nas amostras, mas que sua concentração estava abaixo do limite de quantificação do método que é de  $0,3138 \text{ mg L}^{-1}$ . A legislação não estabelece o valor máximo permitido para o níquel.

- *Zinco*: as concentrações encontradas para o zinco foram de  $< \text{LOQ} - 0,0473 \text{ mg L}^{-1}$ . A Portaria nº 518/04 estabelece  $5,0 \text{ mg L}^{-1}$  como valor máximo permitido. Todas as 31 amostras apresentaram concentrações de zinco inferior ao valor limite fixado pela portaria.

- *Cálcio + Magnésio*: a Portaria nº 518/04 não estabelece valor de concentração para esses elementos individualmente, mas sim juntos como Dureza. Os resultados encontrados para o cálcio variaram de ND –  $40,95 \text{ mg L}^{-1}$ , e para o magnésio variaram de ND –  $25,83 \text{ mg L}^{-1}$ . Mesmo que as concentrações dos dois íons metálicos sejam somadas e o valor

expresso em dureza total ( $\text{mg L}^{-1}$  de  $\text{CaCO}_3$ ), estes seriam inferiores a  $500 \text{ mg L}^{-1}$  (VMP) para as 31 amostras.

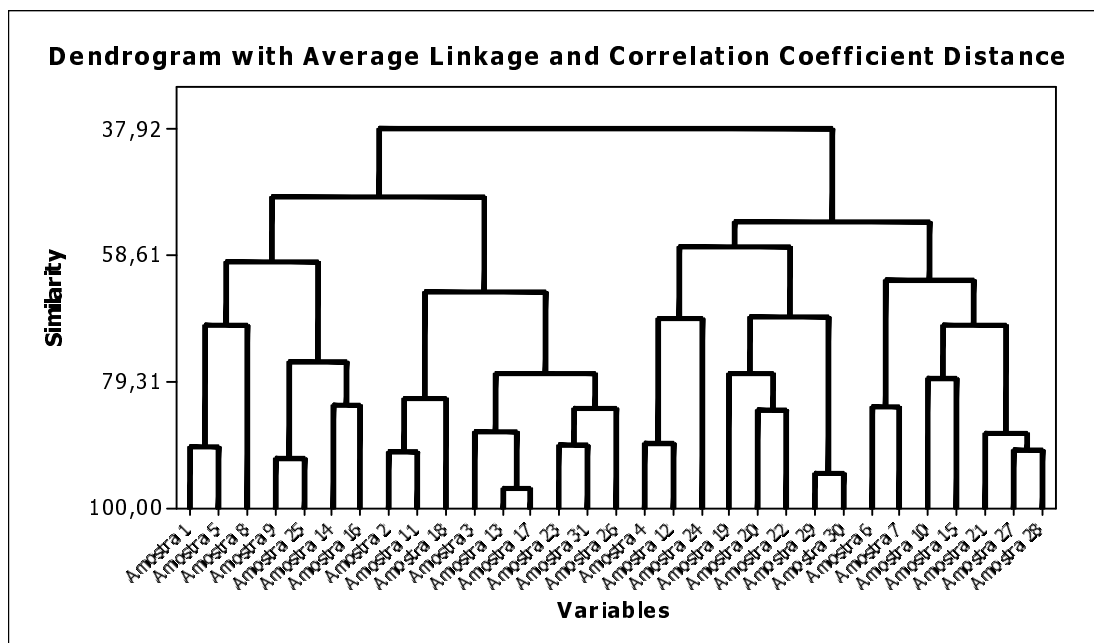
- *Potássio*: os valores de concentração obtidos para o íon potássio variaram de ND –  $2,65 \text{ mg L}^{-1}$ . A atual Portaria não regulamenta valor máximo permitido para este elemento.
- *Sódio*: o valor máximo permitido pela Portaria é de  $200 \text{ mg L}^{-1}$ . Os valores de concentração obtidos para este íon nas amostras foram de  $0,21 - 2,45 \text{ mg L}^{-1}$ . Notou-se que todas as amostras estão abaixo do valor máximo permitido.

#### 4.6.1 – Análise estatística

Neste estudo, o teste de correlação de Pearson e análise de Cluster foram realizados usando os valores normalizados de concentração dos metais para investigar possíveis correlações e similaridade entre amostras ( $n=31$ ) e entre os íons metálicos.

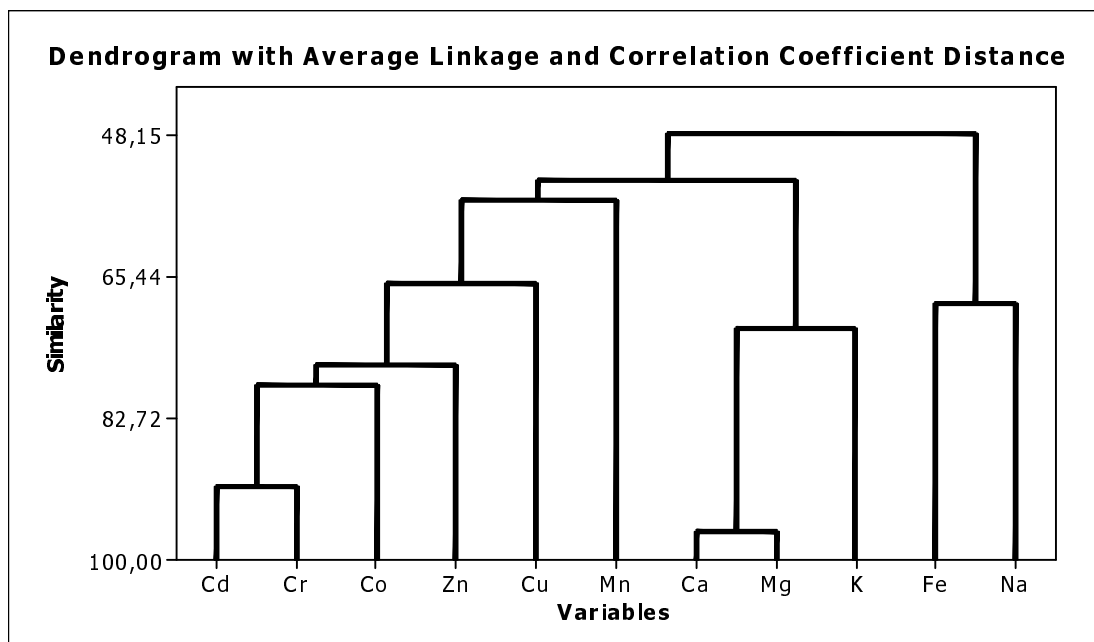
Foram observadas correlações de moderadas a fortes entre as amostras em 12 % das associações, sendo destas 6 % positivas ( $0,595 \leq r \leq 0,934$  e  $p \leq 0,05$ ) e 6 % negativas ( $r: -0,595 \leq r \leq -0,831$  e  $p \leq 0,05$ ). Correlações fracas a moderadas também foram observadas entre as amostras, sendo estas em apenas 7,5 % (positivas e negativas com p-valor entre 0,056 a 0,094) das associações. Correlações sem significância foram observadas em 80% das associações.

A FIGURA 25 mostra um dendrograma formado pelo agrupamento das características semelhantes entre as 31 amostras. Os resultados indicam a presença de dois clusters distintos formados pelas amostras, sendo que o cluster (1) subdivide-se em dois subcluster: (1a) Amostra 1, 5, 8, 9 25, 14 e 16; (1b) Amostra 2, 11, 18, 3, 13, 17, 23, 31 e 26. O cluster (2) também se subdividiu em dois subcluster: (2a) Amostra 4, 12, 24, 19, 20, 22, 29 e 30; (2b) Amostra 6, 7, 10, 15, 21, 27 e 28.



**FIGURA 26:** Dendrograma da análise de Cluster entre as amostras dos íons metálicos.

Em relação às correlações obtidas entre os íons metálicos, observou-se que 24 % das associações foram de moderadas a fortes ( $0,347 \leq r \leq 0,930$  e  $p \leq 0,05$ ) e o restante das correlações mostrou associações sem significância, TABELA 20. Aplicando-se a análise de Cluster se obteve o dendrograma mostrado na FIGURA 26.



**FIGURA 27:** Dendrograma da análise de Cluster entre os íons metais.

O dendrograma mostra 3 clusteres distintos:

O cluster 1 dividido em 5 subclusteres: (1a) Cd e Cr (91,1%); (1b) Co (78,8%); (1c) Zn (76,2%); (1d) Cu (66,3%); (1e) Mn (56,2%). Esses elementos provavelmente originam de fontes antropogênica em áreas rurais. Íons metálicos como Mn, Zn, Cu, Co são normalmente encontrados nos suplementos minerais para bovinos e fertilizantes químicos, assim como Cd, Cr, Zn, Cu e Mn podem estar presentes em formulações de agrotóxicos (FACCHINELLI *et al.*, 2001). O íon cromo é também utilizado em dietas de ruminantes (HAYIRLI *et al.*, 2001) principalmente em situações de estresse (doenças, gestação e transporte) e no curtimento mineral de couro (BERRY *et al.*, 2002).

O Cluster 2 subdivide-se em 2: (2a) Ca e Mg (96,5%); (2b) K (71,7%) e o cluster 3 contém os íons Fe e Na (68,7%). Essas associações podem originar-se de algumas atividades antropogênica (corretivo de solo, fertilizantes químicos) e/ou de materiais de origem natural do solo.

TABELA 20: Valores de coeficiente de correlação linear de pearson e seus p-valores.

| Íons<br>Metálicos | Cd             | Co              | Cr             | Cu              | Fe              | Mn              | Ni              | Zn             | Ca             | K     | Mg |
|-------------------|----------------|-----------------|----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|----------------|----------------|-------|----|
| Co                | 0,459<br>0,009 | 1,000           |                |                 |                 |                 |                 |                |                |       |    |
| Cr                | 0,888<br>0,000 | 0,594<br>0,000  | 1,000          |                 |                 |                 |                 |                |                |       |    |
| Cu                | 0,417<br>0,020 | 0,356<br>0,049  | 0,551<br>0,001 | 1,000           |                 |                 |                 |                |                |       |    |
| Fe                | 0,202<br>0,277 | -0,112<br>0,548 | 0,165<br>0,374 | 0,126<br>0,500  | 1,000           |                 |                 |                |                |       |    |
| Mn                | 0,012<br>0,951 | 0,177<br>0,341  | 0,032<br>0,865 | 0,031<br>0,870  | 0,025<br>0,894  | 1,000           |                 |                |                |       |    |
| Ni                | 0,611<br>0,000 | -0,076<br>0,686 | 0,634<br>0,000 | 0,403<br>0,025  | 0,317<br>0,083  | -0,023<br>0,903 | 1,000           |                |                |       |    |
| Zn                | 0,593<br>0,000 | 0,495<br>0,005  | 0,487<br>0,005 | 0,347<br>0,056  | -0,115<br>0,539 | 0,182<br>0,328  | 0,061<br>0,745  | 1,000          |                |       |    |
| Ca                | 0,247<br>0,180 | 0,224<br>0,226  | 0,230<br>0,214 | -0,137<br>0,462 | -0,132<br>0,480 | 0,187<br>0,315  | 0,071<br>0,705  | 0,123<br>0,509 | 1,000          |       |    |
| K                 | 0,019<br>0,918 | 0,310<br>0,090  | 0,095<br>0,611 | -0,281<br>0,126 | -0,187<br>0,313 | 0,159<br>0,394  | -0,093<br>0,620 | 0,070<br>0,707 | 0,389<br>0,030 | 1,000 |    |

continuação TABELA 20: Valores de coeficiente de correlação linear de pearson e seus p-valores.

|    |        |        |        |        |        |        |        |        |       |       |       |
|----|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|-------|-------|-------|
| Mg | 0,199  | 0,282  | 0,191  | -0,170 | -0,149 | -0,102 | -0,010 | 0,163  | 0,930 | 0,480 | 1,000 |
|    | 0,283  | 0,124  | 0,303  | 0,359  | 0,424  | 0,585  | 0,959  | 0,381  | 0,000 | 0,006 |       |
| Na | -0,055 | -0,436 | -0,116 | -0,004 | 0,358  | 0,165  | 0,379  | -0,146 | 0,059 | 0,029 | 0,074 |
|    | 0,768  | 0,014  | 0,535  | 0,983  | 0,032  | 0,374  | 0,035  | 0,433  | 0,753 | 0,878 | 0,694 |

## **7 – PERSPECTIVAS FUTURAS**

Efetuar um estudo comparativo entre os resultados obtidos neste trabalho, usando a fibra 50/30 µm DVB/Carboxen/PDMS, com outras fibras comercialmente já desenvolvidas.

Expandir a investigação da ocorrência de resíduos de pesticidas para outros organoclorados, bem como para os organofosforados e carbamatos, através de uma análise multirresíduo, empregando a técnica de MEFS.

Continuidade do estudo da contaminação das águas subterrâneas desta região, visando a análise dos pesticidas mais empregados pelos agricultores locais.

Integrar os estudos em outras matrizes ambientais, como ar e solo, devem ser propostas de trabalhos futuros, pois através de uma investigação mais detalhada decisões referentes à preservação do ambiente e da saúde humana podem ser melhor discutidas.



## 5 – CONCLUSÕES

O método de extração e pré-concentração usando a fibra 50/30  $\mu\text{m}$  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 velocidades de agitação, tempos de extração e dessorção influenciaram no processo de extração e pré-concentração dos analitos.

A técnica MEFS – CG/DCE apresentou seletividade, sensibilidade, linearidade, precisão e exatidão adequada à análise de pesticidas organoclorados em água. Obtiveram-se valores de coeficiente de variação inferiores a 0,065 e 8,30 % no estudo da repetitividade dos tempos de retenção e precisão da resposta do detector, respectivamente. Coeficientes de correlação linear  $r \geq 0,9950$  foram obtidos na faixa linear aplicada. Com relação às recuperações relativas dos 18 pesticidas organoclorados, foram obtidos valores entre 92,03 – 104,6%, com precisões inferiores a 4,6 %. Valores de LOQ situaram-se entre 0,1 – 1,5  $\text{ng L}^{-1}$  para a maioria dos pesticidas estudados, exceto para o alfa-BHC e isômeros cujos valores foram inferiores a 0,1  $\text{ng L}^{-1}$ , demonstrando ser possível detectar essas substâncias a um nível inferior ao estabelecido pela legislação nacional.

Os resultados obtidos nas análises das amostras de água fornecem um quadro parcial da qualidade da água consumida na região rural de Culturama com relação às concentrações de pesticidas organoclorados, alguns íons metálicos e nitrogênio.

As análises de organoclorados revelaram, em média, a presença de 8 pesticidas, sendo encontrados no mínimo 3 e no máximo 13, porém todos os 18 pesticidas organoclorados foram determinados. A concentração média para os pesticidas organoclorados foi de 47,17  $\text{ng L}^{-1}$ . Os cinco pesticidas mais abundantes, dentre os 18 pesticidas organoclorados, foram: endrin cetona, gama-BHC, beta-BHC, endrin aldeído e 4,4' – DDE.

Os resultados mostraram que as concentrações de nitrogênio na forma de nitrato em 9,68% das amostras encontravam-se em desacordo com os padrões de potabilidade da Portaria MS nº 518/04 do Ministério da Saúde (Brasil, 2004).

Os valores de concentração dos íons metálicos encontrados na maioria das amostras apresentaram conformidade com relação à Portaria MS nº 518/04. O maior percentual de não conformidade foi detectado para o íon Cr. Das 31 amostras, 6 encontravam-se acima

do valor máximo permitido, já para os íons Mn e Cd constatou-se 3 amostras e para o íon Fe 1 amostra.

Com base nos resultados apresentados e tendo em vista que a água da região estudada não está voltada apenas para preparação dos insumos agrícolas, mas também para consumo da população local, fazem-se necessários estudos de especiação de metais, determinações bacteriológicas, físico-químicas e de multirresíduo de pesticidas para melhor avaliar a qualidade da água.

## 6 – REFERÊNCIAS

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

**ASSOCIAÇÃO GRUPO DE ANALISTAS DE RESÍDUOS DE PESTICIDAS (GARP).** *Manual de Resíduos de Pesticidas em Alimentos.* 1999.

**ALABURDA, J.; NISHIHARA, L.** *Presença de compostos de nitrogênio em águas de poços.* Revista de Saúde Pública, 32: 160-165, 1998.

**BALINOVA, A.** *Strategies for chromatographic analysis of pesticide residues in water.* Journal of Chromatography A, 754: 125-135, 1996.

**BARRETO, A. S.; 1999.** *Estudo da distribuição de metais em ambiente lótico, com ênfase na assimilação pelas comunidades biológicas e na sua quantificação no sedimento e na água.* Tese de doutorado. Escola de Engenharia de São Carlos. Universidade de São Paulo. 276p. São Carlos/SP.

**BARROS NETO, B.; PIMENTEL, M. F.; ARAÚJO, M. C. U.** *Recomendações para calibração em química analítica: parte I. Fundamentos e calibração com um componente (calibração univariada).* Química Nova, 25: 856-865, 2002.

**BERRY, F. J.; CONSTANTINI, N.; SMART, L. E.** *Synthesis of chromium-containing pigments from chromium recovered from leather waste.* Waste Management, 22: 761, 2002.

**BHATTACHARYA, B.** *Organochlorine pesticide residues in sediments of a tropical mangrove estuary, India: implications for monitoring.* Environment International, 29: 587-592, 2003.

**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, 1989.

**BRASIL.** Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA); *Resolução RE nº 899*, de 29/05/2003.

**BRASIL.** PORTARIA MS Nº 518/04 do Ministério da Saúde, de 25 de março de 2004.

**BRUZZONITI, M. C.; SARZANINI, C.; MENTASTI, E.** *Preconcentration of contaminants in water analysis.* Journal of Chromatography A, 902: 289-309, 2000.

**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

**CAMPANHOLA, C.; BETTIOL, W.** *Panorama sobre o uso de agrotóxicos no Brasil. In: Métodos alternativos de controle fitossanitários.* Brasília: Embrapa. p.13-51, 2003.

**CARRERAS, H. A.; WANNAZ, E. D.; PEREZ, C. A.; PIGNATA, M. L.** *The role of urban air pollutants on the performance of heavy metal accumulation in Usnea amblyoclada.* Environmental Research, 97: 50-57, 2005.

**CHUI, Q. S. H.; ZUCCHINI, R. R.; LICHTIG, J.** *Qualidade de medições em química analítica. Estudo de caso: determinação de cádmio por espectrofotometria de absorção atômica com chama.* Química Nova, 24: 374-380, 2001.

**CLIVE, T.** *The Pesticide Manual – Incorporating the Agrochemical Handbook*, 10<sup>th</sup> Edition, Crop Protection Publication, United Kingdom, 1994.

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

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

**CUSTODIO, R.; DE ANDRADE, J. C.; AUGUSTO, F.** *Fitting of mathematical function curves to experimental data.* Quimica Nova, 20(2): 219-225, 1997.

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

**DANIELSSON, A.; CATO, I.; CARMAN, R.; RAHM, L.** *Spatial clustering of metals in the sediments of the Skagerrak/Kattegat.* Applied Geochemistry, 14: 689-706, 1999.

**DUGAY, J.; MIÈGE, C.; HENNION, M. C.** *Effect of the various parameters governing solid-phase microextraction for the trace-determination of pesticides in water.* Journal of Chromatography A, 795: 27-42, 1998.

**FACCHINELLI, A.; SACCHI, E.; MALLIN, L.** *Multivariate statistical and GIS-based approach to identify heavy metal sources in soil.* Environmental Pollution, 114: 313-324, 2001.

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

**FÖRSTNER, U.; WITTMANN, G. T. W.** *Metal pollution in the aquatic environment.* Second Revised Edition. 486p, 1983.

**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, 1026: 239-250, 2004.

**GONÇALVES, C.; ALPENDURADA, M. F.** *Comparison of three different poly(dimethylsiloxane)-divinylbenzene fibres for the analysis of pesticide multiresidues in water samples: structure and efficiency.* Journal of Chromatography A, 963: 19-26, 2002.

**HAYIRLI, A.; BREMMER, D. R.; BERTICS S. J.; SOCHA, M. T.; GRUMMER, R. R.** *Animal and dietary factors affecting feed intake during the prefresh transition period in Holsteins.* Journal Dairy Science, 84: 1218, 2001.

**HERMES, L. C.; SILVA, A. S.** *Avaliação da Qualidade das águas: Manual Prático.* Brasília/DF. Embrapa Informação Tecnológica. 2004. 55p.

**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 48: 1130-1141, 2004.

**HOFF, G. R.; ZOONEN, P.** *Trace analysis of pesticides by gas chromatography.* Journal of Chromatography A, 843: 301-322, 1999.

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

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

**INSTITUTO NACIONAL DE METROLOGIA, NORMALIZAÇÃO E QUALIDADE INDUSTRIAL (INMETRO).** *Vocabulário Internacional de Termos Fundamentais e Gerais de Metrologia*, 2ª Edição, 2000.

**INSTITUTO NACIONAL DE METROLOGIA, NORMALIZAÇÃO E QUALIDADE INDUSTRIAL (INMETRO).** *Orientações sobre Validação de Métodos de Ensaio Químicos*, DOQ-CGCRE-008, 2003.

**INTERNATIONAL CONFERENCE ON HARMONISATION (ICH).** *Validation of Analytical Procedures: Methodology*, Q2B (CPMP/ICH/281/95), 1995.

**JENKE, D. R.** *Development and validation of an ion-exclusion chromatographic method for the quantitation of organic acids in complex pharmaceutical products.* *Journal Chromatography Science*, 36(4): 179-186, 1998.

**LARINE, L.** *Toxicologia dos Praguicidas*, Manole, São Paulo, 1999.

**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*, 433: 217-226, 2001.

**MATOS, G. D.; TARLEY, C. R. T.; FERREIRA, S. L. C.** *Uso de planejamento experimental na otimização de um sistema de pré-concentração em fase sólida para a determinação de cobalto por GFAAS.* *Eclética Química*, 30(1): 65-74, 2005.

**MANN, E. N.; RESENDE, P. M.; MANN, R. S.** *Efeito da aplicação de manganês no rendimento e na qualidade de sementes de soja.* *Pesq. agropec. bras.*, 37(12): 1757-1764, 2002.

**MANZOORI, J. L.; SOROURADDIN, M. H.; SHEMIRAN, F.** *Chromium speciation by a surfactant-coated alumina microcolumn using electrothermal atomic absorption spectrometry.* *Talanta*, 42: 1151-1155, 1995.

**MC. NAIR, H.; MILLER, J. M.** *Basic Gas Chromatography.* Wiley-VCH, New York, NY, 1997, 11p.

**MOREIRA, F. R.; MOREIRA, J. C.** *Effects of lead exposure on the human body and health implications*. Revista Panamericana de Salud Publica 15: 119-129, 2004.

**NASCENTES, C. C.; ARRUDA, M. A. Z.** *Cloud point formation based on mixed micelles in the presence of electrolytes for cobalt extraction and preconcentration*. Talanta, 61: 759-768, 2003.

**OLIVEIRA JR, R. S.; KOSKINEN, W. C.; FERREIRA, F. A.** *Sorption and leaching potential of herbicides on Brazilian soils*. Weed Research. 41: 97-110, 2001.

**OMS** (Organização Mundial da Saúde). *Public health impact of pesticides used in agriculture*. Genebra: WHO, 1990.

**OPAS** (Organização Pan-Americana da Saúde). *Manual de Vigilância da Saúde de Populações Expostas a Agrotóxicos*. Brasília, 1997.

**OSUNA-FLORES, I; RIVA, M. C.** *Organochlorine pesticide residues concentrations in shrimps, sediments, and surface water from bay of Ohuira, Topolobampo, Sinaloa, Mexico*. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology 68: 532, 2002.

**PARAÍBA, L. C.; CERDEIRA, A. L.; SILVA DA, E. F.; MARTINS, J. S.; COUTINHO, H. L. C.** *Evaluation of soil temperature effect on herbicide leaching potential into groundwater in the Brazilian Cerrado*. Chemosphere 53: 1087-1095, 2003.

**PAWLISZYN, J.** *Solid Phase Microextraction: Theory and Practice*. Wiley-VHC, New York, NY, 1997, 3p.

**PÉRES-TRUJILLO, J. P., FRÍAS, S., CONDE, J. E., RODRÍGUEZ-DELGADO, M. A.** *Comparison of different coatings in solid-phase microextraction for the determination of organochlorine pesticides in ground water*. Journal of Chromatography A, 963: 95-105, 2002.



**PESCH, R.; SCHROEDER, W.** *Mosses as bioindicators for metal accumulation: Statistical aggregation of measurement data to exposure indices.* Ecological Indicators, 6(1): 137-152, 2006.

**PINTO, A. P.; MOTA, A. M.; DE VARENNES, A.; PINTO, F. C.** *Influence of organic matter on the uptake of cadmium, zinc, copper and iron by sorghum plants.* Science of the Total Environment, 326: 239-247, 2004.

**PIRES, D. X.; CALDAS, E. D.; RECENA, M. C. P.** *Uso de agrotóxicos e suicídios no Estado do Mato Grosso do Sul, Brasil.* Caderno de Saúde Pública, 21(2): 598-605, 2004.

**QUAN, L.; LI, S.; TIAN, S.; XU, H.; LIN, A.; GU, L.** *Determination of Organochlorine Pesticides Residue in ginseng root by Orthogonal Array Design Soxhlet and Gas Chromatography.* Chromatographia, 59: 89-93, 2004.

**RIBANI, M.; BOTTOLI, C. B. G.; COLLINS, C. H.** *Validação em métodos cromatográficos e eletroforéticos.* Química. Nova, 27(5): 771-780, 2004.

**RIETZLER, A. C.; FONSECA, A. L.; LOPES, G. P.** *Metais pesados em tributários da represa da Pampulha, Minas Gerais.* Brazilian Journal of Biology, 61(3): 363-370, 2001.

**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.

**RYAN JR, T. A.; RYAN, B. F.; JOINER, B. L.; MINITAB;** *Statistical Software;* Universidade do Estado da Pensilvânia, Estados Unidos, 1972.

**SATTIN, M.; BERTI, A.; ZANIN, G.** *Agronomic aspects of herbicides use.* In: Vigh, M.; Funari, E. (Eds), *Pesticide Risk in Groundwater*. CRC Press, Inc., Lewis Publishers, Boca Raton, FL, pp. 45-70, 1995.

**SHABIR, G. A.** *Validation of high-performance liquid chromatography methods for pharmaceutical analysis: Understanding the differences and similarities between validation requirements of the US Food and Drug Administration, the US Pharmacopeia and the International Conference on Harmonization.* Journal of Chromatography A, 987: 57-66, 2003.

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

**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.

**STANDARD METHODS.** *For the Examination of Water and Wastewater.* Greenberg, A.E., Clesceri, L. S., Eaton, A., 18 TH, 1992.

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

**SWARTZ, M. E.; KRULL, I. S.** *Validation of chromatographic methods.* Pharmaceutical Technology, 22(3): 104-120, 1998.

**TEKEL, J.; HATRÍK, S.** *Pesticide residue analyses in plant material by chromatographic methods: clean-up procedures and selective detectors.* Journal of Chromatography A, 754: 397-410, 1996.

**THOMPSON, M.; ELLISON, S. L.; FISHER, S. A.; FEARN, T.** *A decision theory approach to fitness for purpose in analytical measurement.* Analyst, 127(6): 818-24, 2002.

**TREVINO, R. J.** Food Pollution, Otolaryngology, Head and Neck Surgery. 1999.

**TURGUT, C.** *The contamination with organochlorine pesticides and heavy metals in surface water in Küçük Menderes River in Turkey, 2000 – 2002.* Environmental International 29: 29-32, 2003.

**VALENTE, A. L. P.; AUGUSTO, F.** *Microextração em Fase Sólida.* Química Nova 23(4): 523-530, 2000.

**VALENTE, A. L. P.; AUGUSTO, A.; 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, 21(6): 804-806, 1998.

**VESSMAN, J.; PEARSSON, B. A.** *The use of selectivity in analytical chemistry – some considerations.* TrAC Trends in Analytical Chemistry, 20: 526-532, 2001.

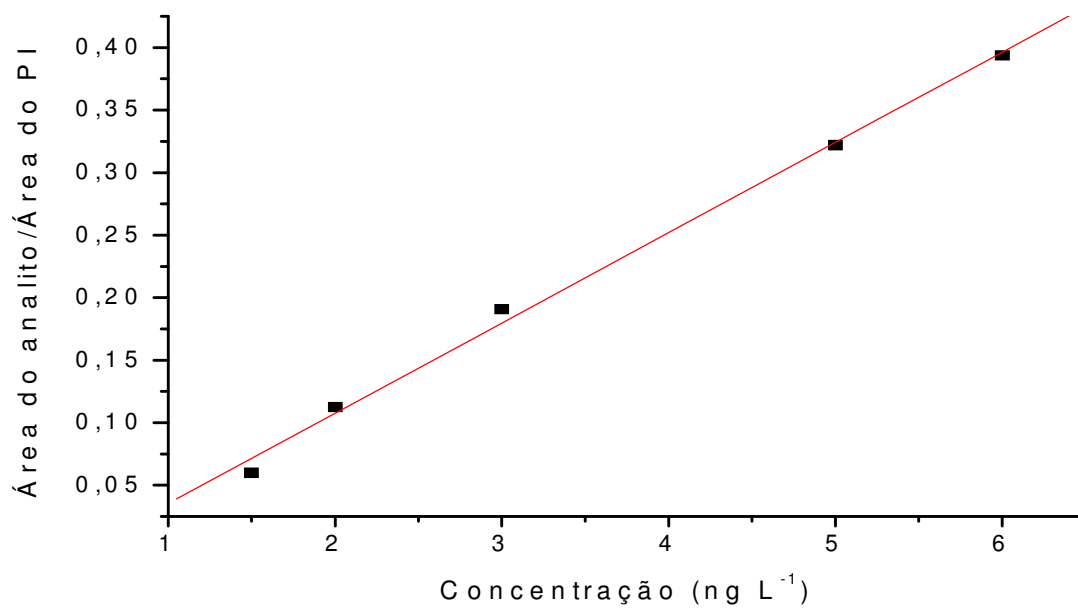
**WERCINSKI, S. A. S.** *Solid Phase Microextraction – A Practical Guide.* Marcel Dekker, USA, 1999.

**YENISOY-KARAKAS, S.; TUNCEL, S. G.** *Geographic patterns of elemental deposition in the Aegean region of Turkey indicated by the lichen, Xanthoria parietina (L.) Th. Fr.* Science of the Total Environment, 329: 43-60, 2004.

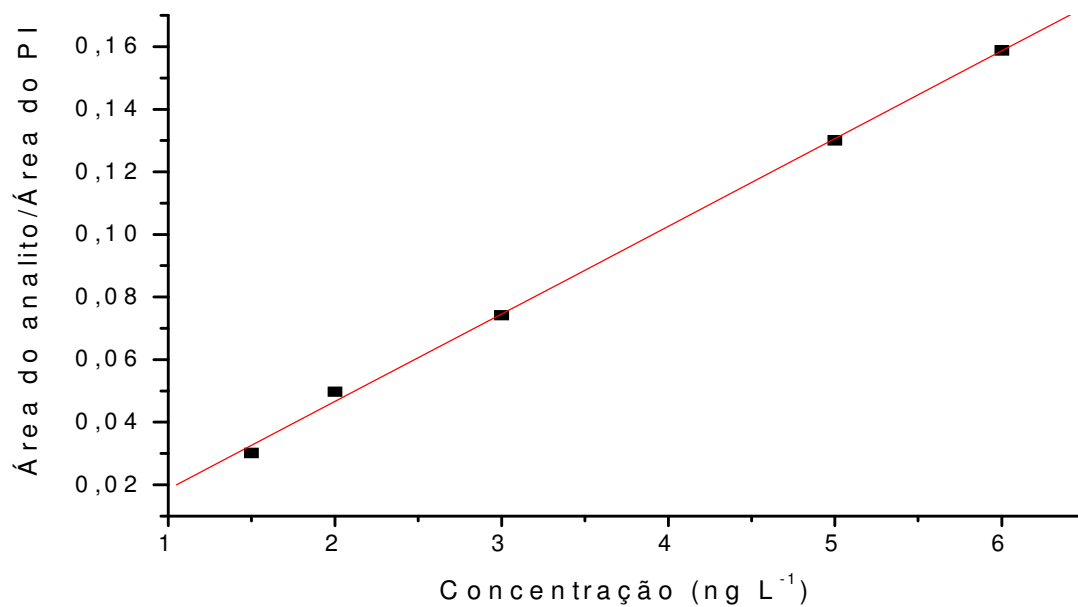
**YOKOMIZO, Y.; LARA, W.; PUGA, F.; BATISTA, G.; BARRETO, H.; MALTONE, C.; DOEGE, M.** *Resíduos de pesticidas em alimentos.* Instituto de tecnologia de alimentos. Campinas. 1985. 226p.

**YOUNES, M.; GALAL-GORCHEV, H.** *Pesticides in Drinking Water - A case Study.* Food and Chemical Toxicology, 38: S87-S90, 2000.

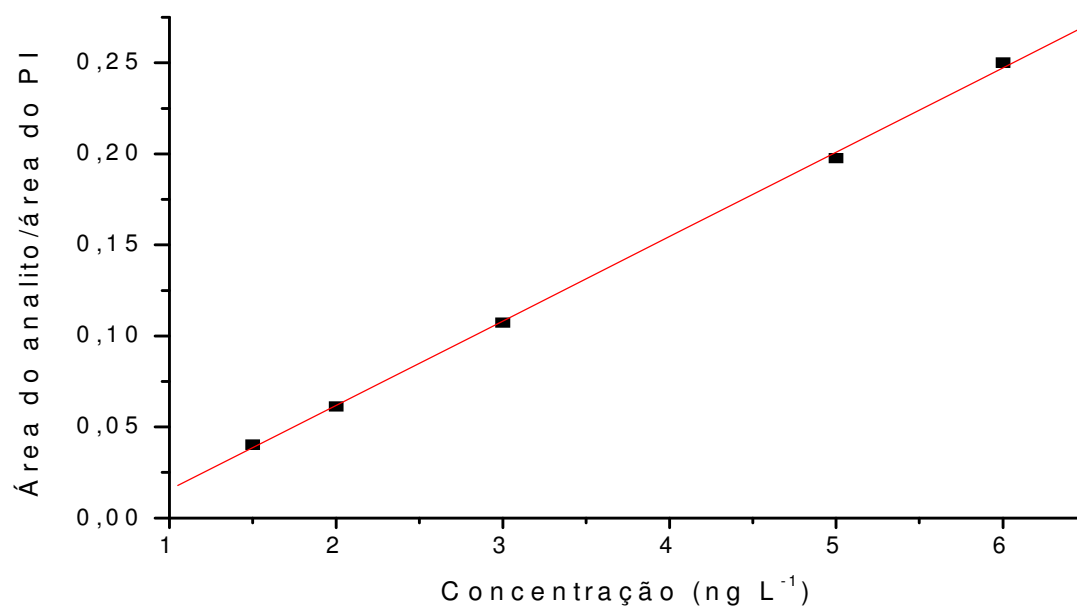
## 8 – ANEXOS



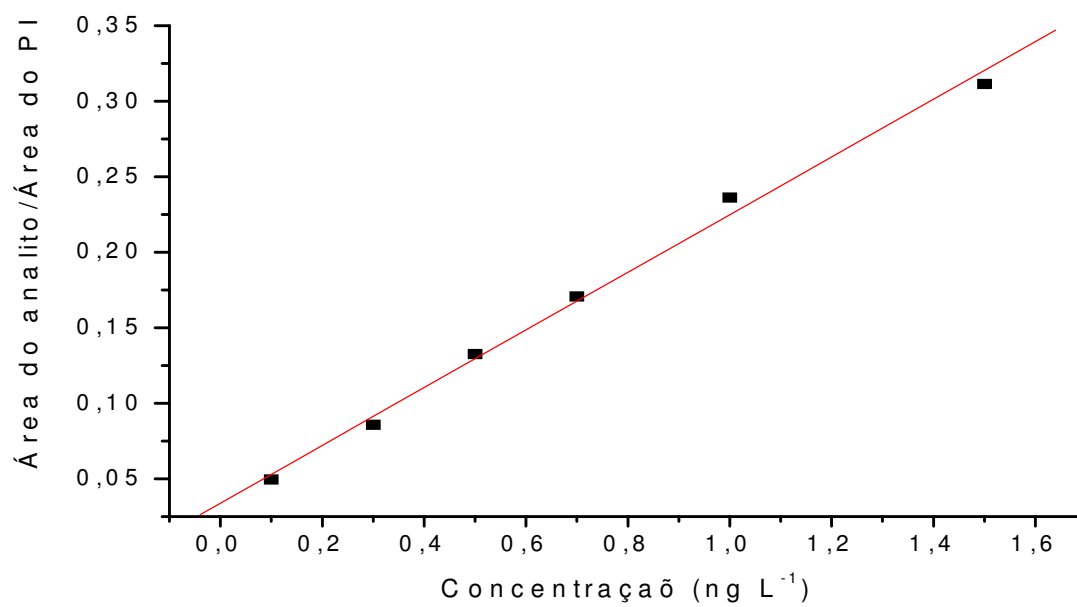
**FIGURA 28:** Curva de calibração típica obtida para o 4,4' – DDD.



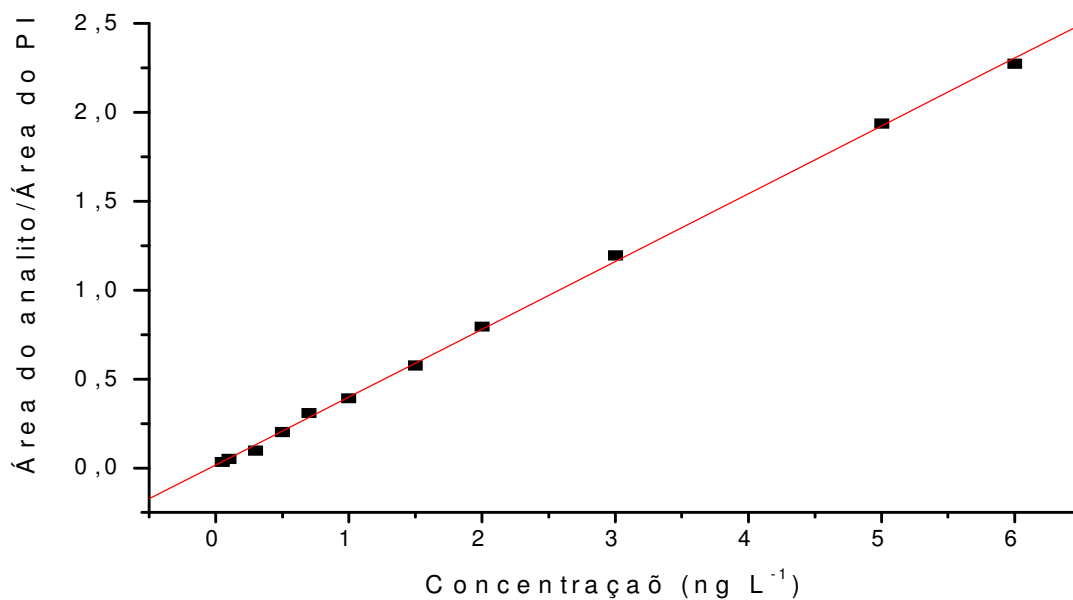
**FIGURA 29:** Curva de calibração típica obtida para o 4,4' – DDE.



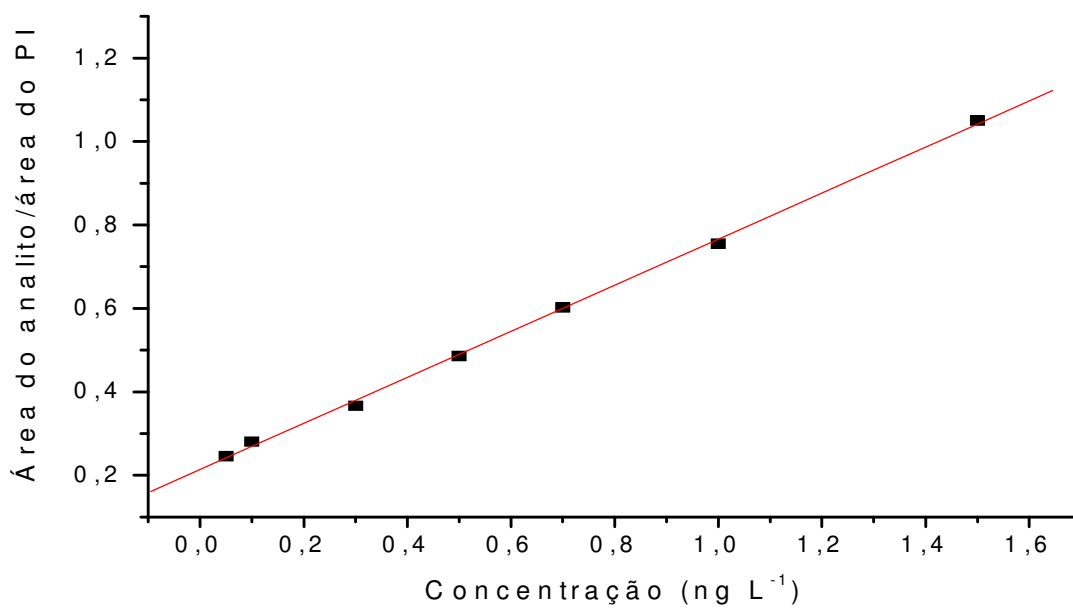
**FIGURA 30:** Curva de calibração típica obtida para o 4,4' – DDT.



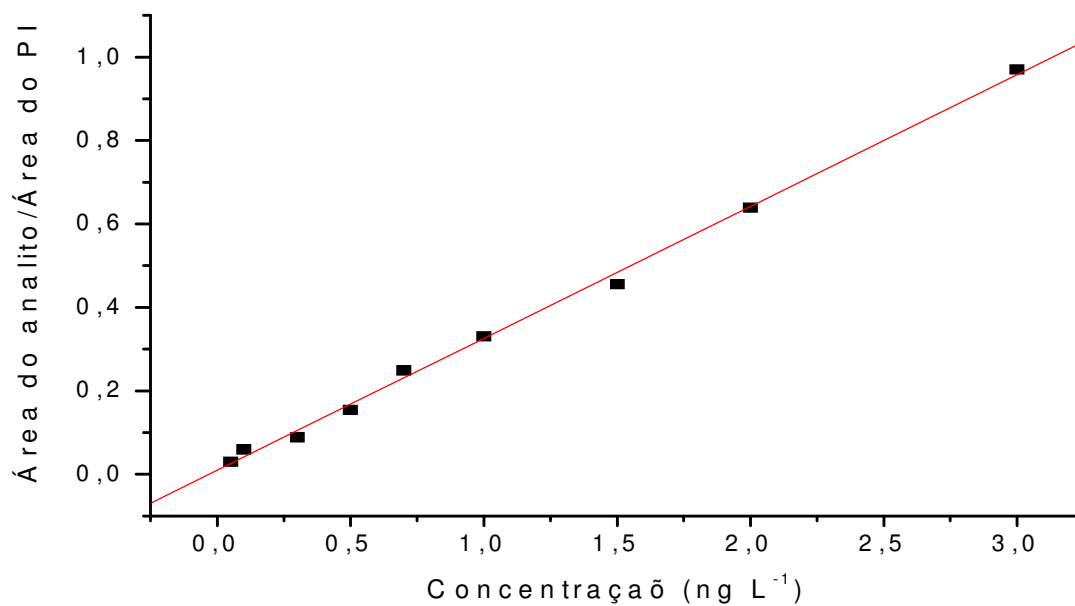
**FIGURA 31:** Curva de calibração típica obtida para o aldrin.



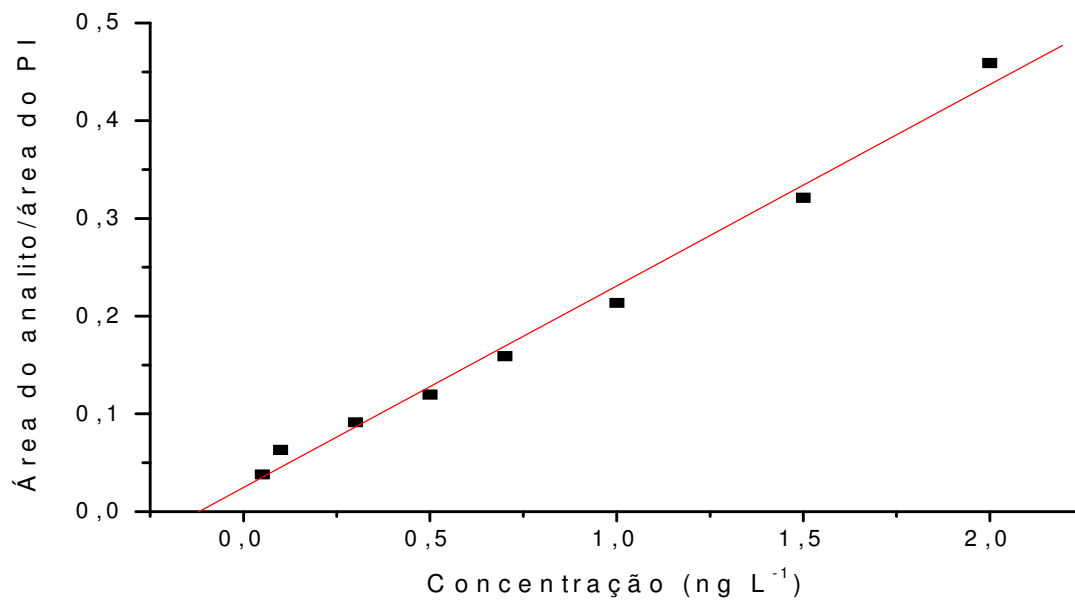
**FIGURA 32:** Curva de calibração típica obtida para o alfa-BHC.



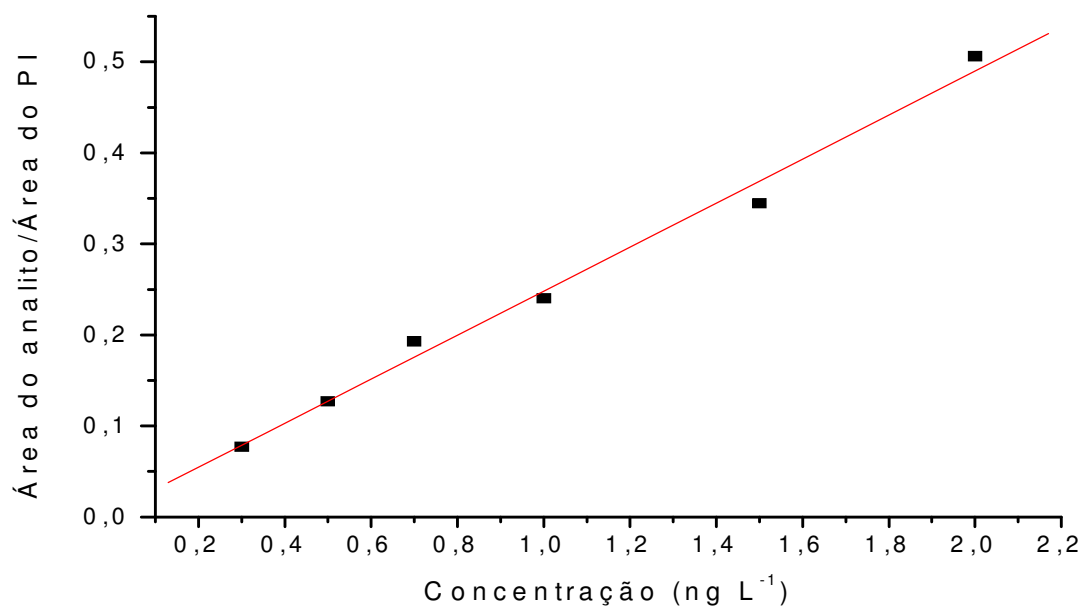
**FIGURA 33:** Curva de calibração típica obtida para o beta-BHC.



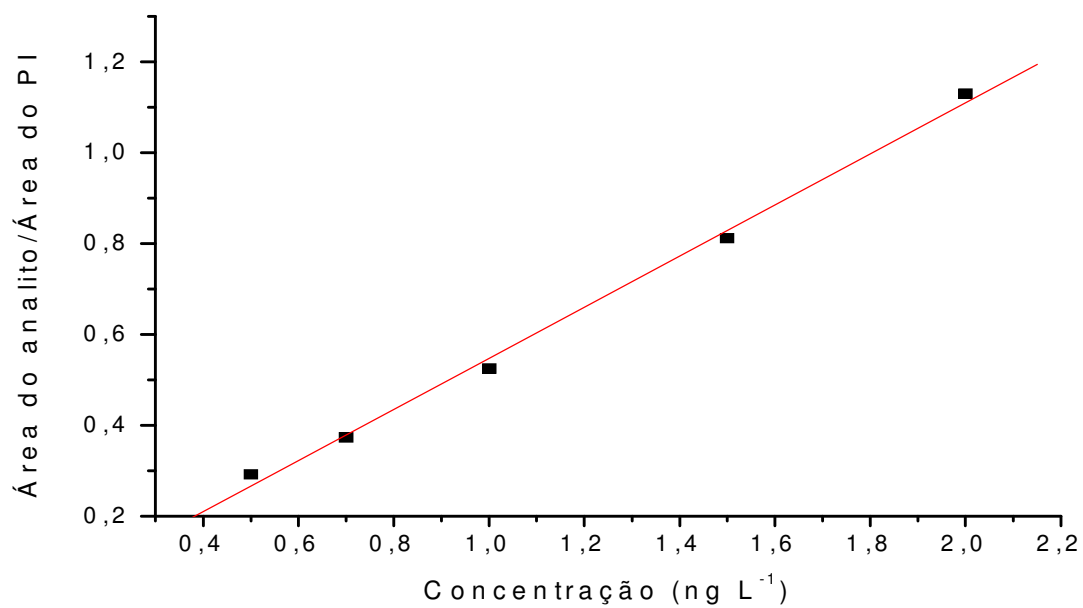
**FIGURA 34:** Curva de calibração típica obtida para o delta-BHC.



**FIGURA 35:** Curva de calibração típica obtida para o gama-BHC.

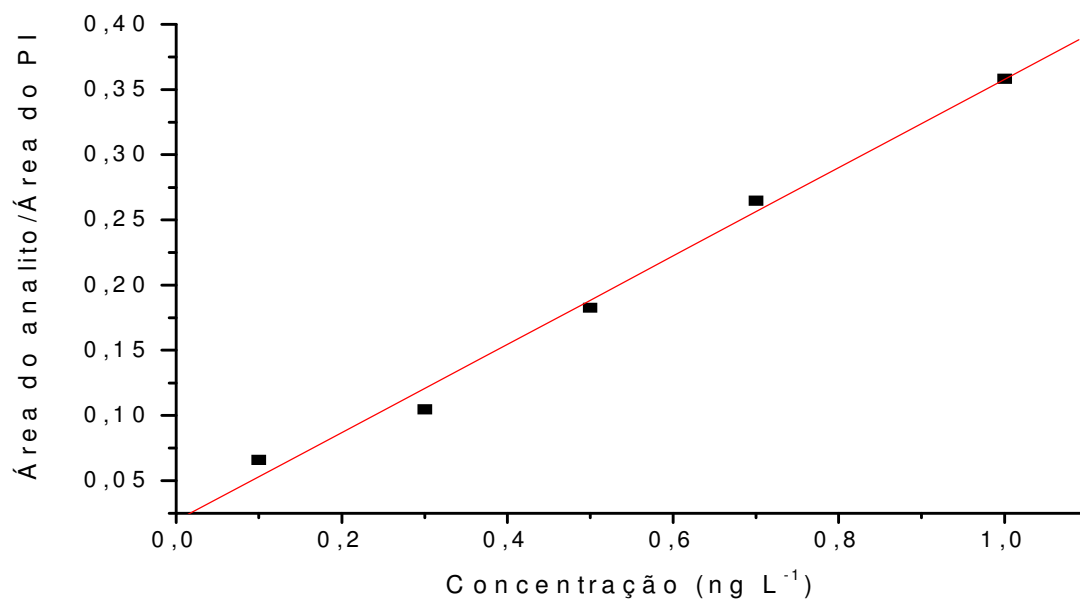


**FIGURA 36:** Curva de calibração típica obtida para o dieldrin.

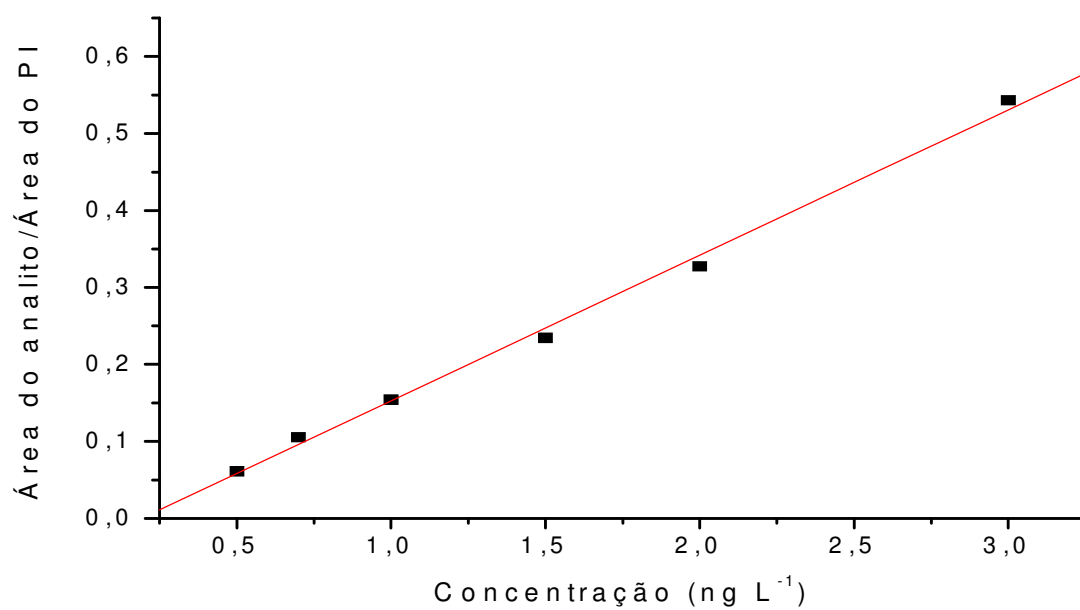


**FIGURA 37:** Curva de calibração típica obtida para o endosulfan I.

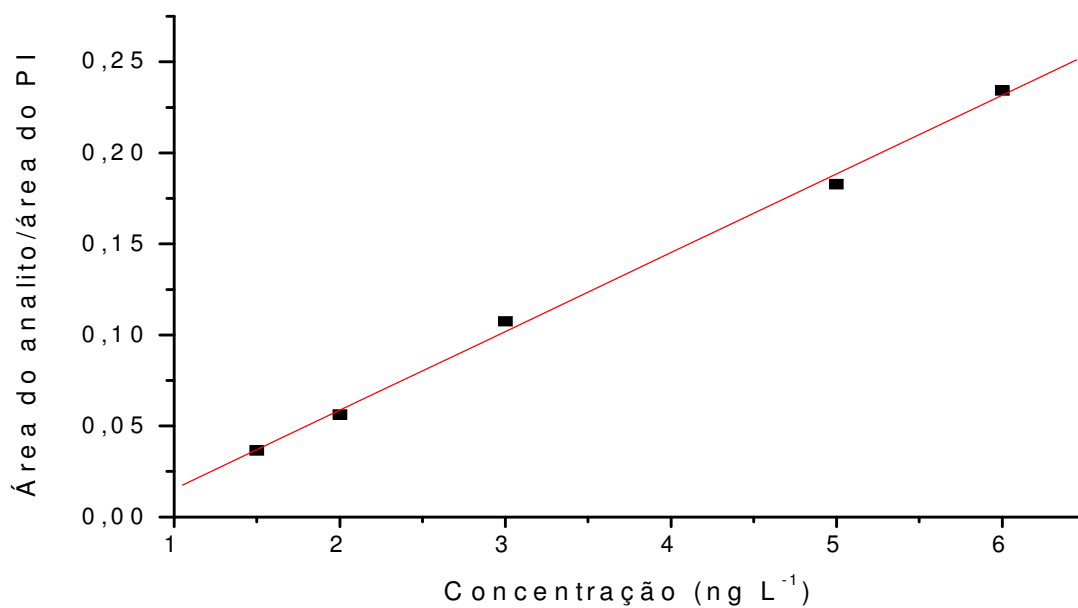




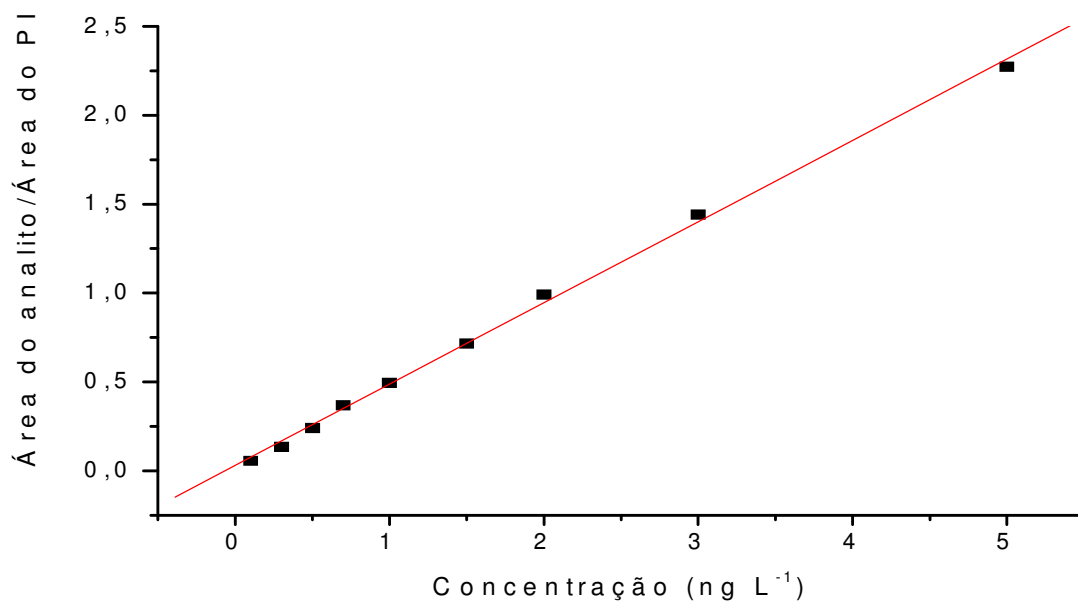
**FIGURA 38:** Curva de calibração típica obtida para o endossulfan II.



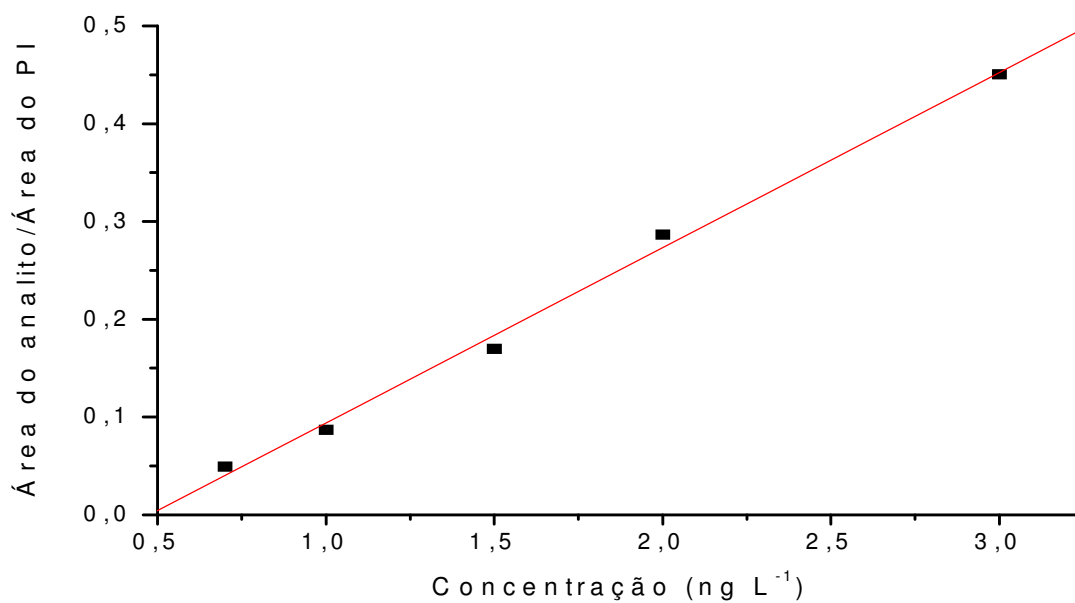
**FIGURA 39:** Curva de calibração típica obtida para o endossulfan sulfato.



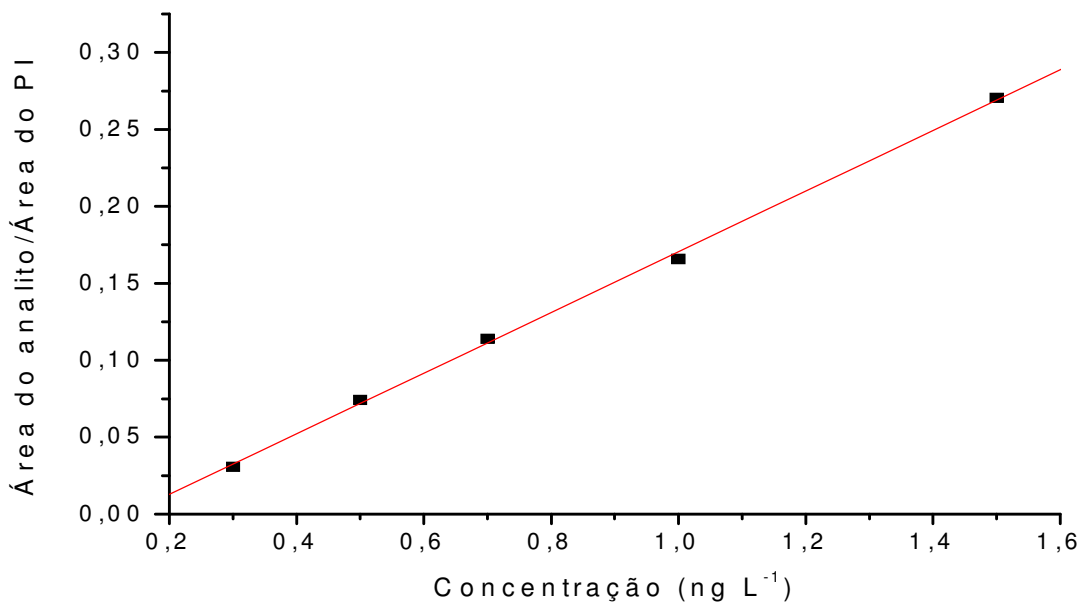
**FIGURA 40:** Curva de calibração típica obtida para o endrin aldeído.



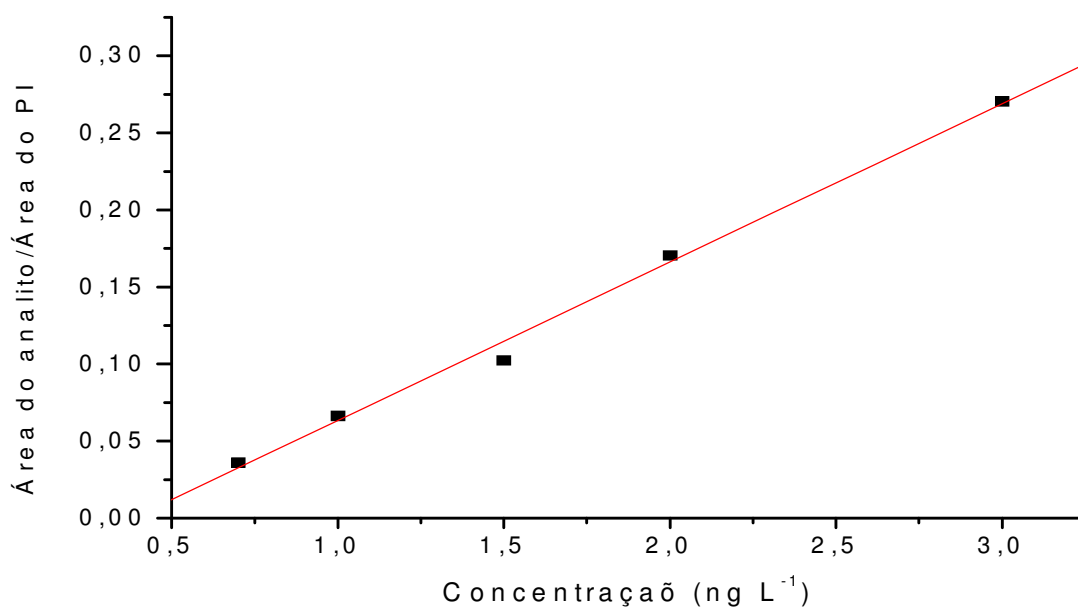
**FIGURA 41:** Curva de calibração típica obtida para o endrin cetona.



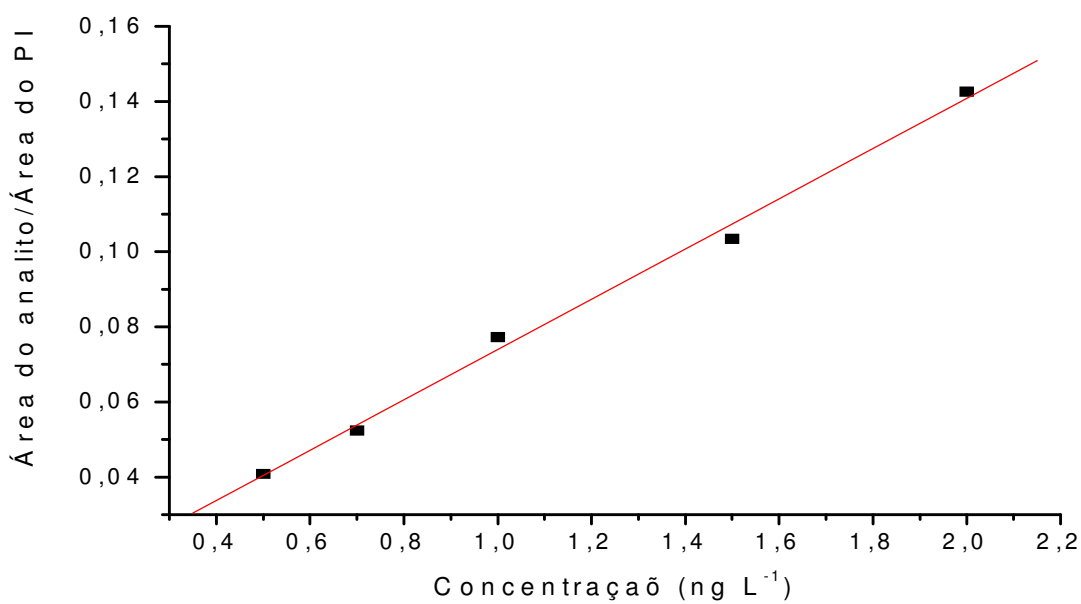
**FIGURA 42:** Curva de calibração típica obtida para o endrin.



**FIGURA 43:** Curva de calibração típica obtida para o heptacloro epóxido.



**FIGURA 44:** Curva de calibração típica obtida para o heptacloro.



**FIGURA 45:** Curva de calibração típica obtida para o metoxicloro.



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

---

**“Coleta de Amostras de Água para Análise de Pesticidas Organoclorados”**

Amostra n°: \_\_\_\_\_

Nome do proprietário: \_\_\_\_\_

Idade: \_\_\_\_\_

Setor/Linha: \_\_\_\_\_

Quantos anos no local: \_\_\_\_\_

Família (n° de pessoas): \_\_\_\_\_ ( ) Adultos ( ) Crianças

Tamanho da propriedade: \_\_\_\_\_

Tipo e profundidade do poço: \_\_\_\_\_

Principal cultura: \_\_\_\_\_

Meses de aplicação do produto: \_\_\_\_\_

Principais produtos: \_\_\_\_\_

Condições do tempo: \_\_\_\_\_

Data da coleta: \_\_\_\_\_

Hora da coleta: \_\_\_\_\_

Observações: \_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_



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

---

**“Coleta de Amostras de Água para Análise de Metais e Nitrato”**

Amostra n°: \_\_\_\_\_

Nome do proprietário: \_\_\_\_\_

Idade: \_\_\_\_\_

Setor/Linha: \_\_\_\_\_

Quantos anos no local: \_\_\_\_\_

Família (n° de pessoas): \_\_\_\_\_ ( ) Adultos ( ) Crianças

Principal cultura: \_\_\_\_\_

Tipo e profundidade do poço: \_\_\_\_\_

Tamanho da propriedade: \_\_\_\_\_

Condições do tempo: \_\_\_\_\_

Data da coleta: \_\_\_\_\_

Hora da coleta: \_\_\_\_\_

Observações: \_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_