

UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

Maria Andréa da Silva

**OTIMIZAÇÃO DE AMOSTRADORES PASSIVOS
PARA A DETERMINAÇÃO DE PESTICIDAS EM
ÁGUA UTILIZANDO SPE E GC-MS**

TESE DE DOUTORADO

Salvador
Junho, 2012

Maria Andréa da Silva

**OTIMIZAÇÃO DE AMOSTRADORES PASSIVOS
PARA A DETERMINAÇÃO DE PESTICIDAS EM
ÁGUA UTILIZANDO SPE E GC-MS**

Tese apresentada ao Instituto de Química da Universidade Federal da Bahia, como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutora em Química Analítica, na área de Química Analítica Ambiental

Orientadora:

Prof^a. Dr^a. Vânia Palmeira Campos

Sistema de Bibliotecas – IQ/UFBA

Silva, Maria Andréa da.
Otimização de amostradores passivos para a determinação de pesticidas em águas utilizando SPE e GC-MS / Maria Andréa da Silva. - 2012.
121 f. : il.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Vânia Palmeira Campos.
Tese (doutorado) - Universidade Federal da Bahia, Instituto de Química, Salvador, 2012.

1. Água-Poluição. 2. Água- Pesticidas. 3. Extração em fase sólida. 4. Análise cromatográfica. I. Campos, Vânia Palmeira. II. Universidade Federal da Bahia. Instituto de Química. III. Título.

CDD – 363.7394
CDU - 504.4.054:543.393

Salvador
2012

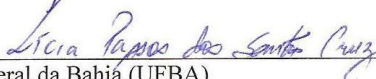
TERMO DE APROVAÇÃO

MARIA ANDRÉA DA SILVA

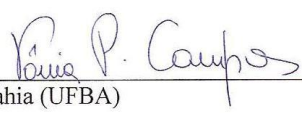
OTIMIZAÇÃO DE AMOSTRADORES PASSIVOS PARA A DETERMINAÇÃO DE
PESTICIDAS EM ÁGUA UTILIZANDO SPE E GC-MS


Tese aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor em Química,
Universidade Federal da Bahia, pela seguinte banca examinadora:

Prof. Dr. José Carlos Curvelo Santana 
Doutorado em Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP)
Universidade Estadual de Campinas

Profa. Dra. Lícia Passos dos Santos Cruz 
Doutorado em Química, Universidade Federal da Bahia (UFBA)
Universidade Federal da Bahia

Profa. Dra. Maria das Graças Andrade Korn 
Doutorado em Química, Universidade de São Paulo (USP)
Universidade Federal da Bahia

Profa. Dra. Vânia Palmeira Campos – Orientadora 
Doutorado em Química, Universidade Federal da Bahia (UFBA)
Universidade Federal da Bahia

Prof. Dr. Prof. Dr. Walter Nei Lopes dos Santos 
Doutorado em Química, Universidade Federal da Bahia (UFBA)
Universidade do Estado da Bahia

Salvador, 06 de junho de 2012.

DEDICATÓRIA

Ao meu pai José da Silva (*in memoriam*).

AGRADECIMENTOS

A Deus, a força maior que rege o universo.

À minha família, em especial aos meus pais José da Silva (*in memorian*) e Fátima Maria da Silva, aos meus irmãos Wolney, Adriana, Andreza (*in memorian*), Alessandra e Amanda e aos meus sobrinhos Ígor, Benno, Wictória, Melissa e Andreza pela paciência, compreensão e dedicação. Muito obrigada por tudo família querida!

Á Prof^ª. Dr.^a. Vânia Palmeira Campos, pela orientação acadêmica, sugestão e apoio proporcionados ao longo do presente trabalho.

A todos da Escola Técnica SENAI - Petrolina pela disponibilização dos dados, materiais e equipamentos fornecidos para a pesquisa.

Aos amigos e colegas do Laboratório de Química Analítica Ambiental – LAQUAM, da UFBA em especial aos amigos Joilma e Tadeu pela convivência harmoniosa e produtiva.

Enfim, a todos que de certa maneira vibraram para a realização deste trabalho.

RESUMO

Neste trabalho foram usados amostradores passivos POCIS e Chemcatcher com a técnica de Extração em Fase Sólida SPE e a Cromatografia Gasosa acoplada à Espectrometria de Massas, GC/MS. O objetivo geral do trabalho foi desenvolver uma metodologia para os amostradores passivos POCIS e Chemcatcher para a análise de agrotóxicos em água superficial e os objetivos específicos: estudar o desempenho dos amostradores passivos através de desenvolvimento de metodologia SPE e GC/MS, calibrar em laboratório, determinando as taxas de amostragem e implantar os amostradores na região do Vale do São Francisco, em Petrolina, Pernambuco. O sorvente usado na SPE foi à base de sílica modificada (C₁₈) e os solventes foram metanol e diclorometano. A validação do método foi feita para disco e cartucho, onde, o LD para disco variou de 0,0080 a 0,096 µg L⁻¹ e para cartucho 0,0070 a 0,43 µg L⁻¹, o LQ de 0,026 a 0,32 µg L⁻¹ e 0,024 a 1,4 µg L⁻¹, respectivamente. Os percentuais de recuperação para o disco variaram de 70,0 a 119,9 para disco e 70,2 a 119,7 para cartucho. Os desvios-padrões para o disco variaram de 2,86 a 19,9 e para cartucho 1,89 a 19,8. A repetitividade com 95% de confiança para disco variou de 0,0070 a 0,089 e 0,0070 a 0,41 para cartucho. As taxas de amostragem para os dispositivos POCIS e Chemcatcher variaram, respectivamente: para 1 dia: sem membrana, 0,105 a 0,693 L dia⁻¹ e 0,100 a 0,757 L dia⁻¹; com membrana PES < 0,0080 a 0,069 L dia⁻¹ e < 0,0080 a 0,050 L dia⁻¹; com malha de nylon 0,103 a 0,333 L dia⁻¹ e 0,093 a 0,33 L dia⁻¹. Para 3 dias com renovação de água: com membrana PES < 0,011 a 0,083 L dia⁻¹ e < 0,011 a 0,042 L dia⁻¹; com malha de nylon 0,077 a 0,80 L dia⁻¹ e 0,074 a 0,95 L dia⁻¹. Durante três dias sem renovação de água: com malha de nylon 0,067 a 0,28 L dia⁻¹ e 0,064 a 0,31 L dia⁻¹. Taxas de amostragem teóricas foram calculadas em função dos coeficientes de difusão dos pesticidas em água e do desenho e configuração dos dois modelos de amostradores passivos. As taxas de amostragem para o POCIS e Chemcatcher variaram respectivamente de 0,11 a 0,23 L dia⁻¹ e 0,077 a 0,16 L dia⁻¹. Considerando-se um ambiente aquático com baixa contaminação (ao nível do LQ do método) o tempo de exposição dos amostradores para captar os pesticidas pode variar, a depender do composto, de 3 a 9 dias para o POCIS e de 4 a 10 dias para o Chemcatcher. O desempenho dos dois modelos pode ser considerado semelhante e seu uso com a técnica SPE e GC/MS é uma alternativa para a metodologia de determinação de pesticidas em água, uma vez que o procedimento é simples, rápido e econômico.

Palavras-chave: pesticidas, SPE, GC/MS, amostragem passiva, POCIS, Chemcatcher.

ABSTRACT

In this study we used passive samplers POCIS and Chemcatcher with the technique of Solid Phase Extraction SPE and Gas Chromatography coupled to Mass Spectrometry GC/MS. The objective was to develop a methodology for passive samplers POCIS and Chemcatcher for the analysis of pesticides in surface water. And as specific objectives: to study the performance of passive samplers through the development of methodology SPE and GC/MS, to calibrate in the laboratory, determining the sampling rate and to deploy the samplers in the Vale do Sao Francisco, Petrolina, Pernambuco. The sorbent used was based on modified silica (C₁₈) and the solvents, methanol and dichloromethane. The method validation was carried out to disk and cartridge, where the LD to disk ranged from 0,0080 to 0,096 $\mu\text{g L}^{-1}$ and 0,0070 to 0,43 $\mu\text{g L}^{-1}$ for cartridge, the LQ from 0,026 to 0,32 $\mu\text{g L}^{-1}$ and 0,024 to 1,4 $\mu\text{g L}^{-1}$, respectively. The percentage of recovery for the disk ranged from 70,0 to 119,9 for disk and 70,2 to 119,7 for cartridge. The standard deviations for the disk ranged from 2,86 to 19,9 and 1,89 to 19,8 cartridge. The repeatability with 95% confidence disk ranged from 0,0070 to 0,089 and from 0,0070 to 0,41 for cartridge. The sampling rates for the device and POCIS Chemcatcher ranged, respectively, for one day, without membrane 0,105 to 0,693 L day^{-1} and 0,100 to 0,757 L day^{-1} , PES membrane <0,0080 to 0,069- L day^{-1} and <0,0080 to 0,050 L day^{-1} , with nylon mesh from 0,103 to 0,333 L day^{-1} and 0,093 to 0,33 L day^{-1} . For 3 days with water renewal PES membrane <0,011 to 0,083- L day^{-1} and <0,011 to 0,042 L day^{-1} , nylon mesh 0,077 to 0,80 L day^{-1} and 0,074 to 0,95 L day^{-1} , for three days without replacement of water with nylon mesh 0,067 to 0,28 L day^{-1} and from 0,064 to 0,31 L day^{-1} . Sampling rates were calculated based on theoretical diffusion coefficients of the water and drawing and setting two types of passive samplers. The sampling rates for POCIS and Chemcatcher ranged from 0,11 to 0,23 L day^{-1} and 0,077 to 0,16 L day^{-1} , respectively. Considering a low contamination aquatic environment (at LQ method) the exposure time of sampling to capture the pesticides may vary, depending on the compound, 3 to 9 days for POCIS and 4 to 10 days the Chemcatcher. The performance of the two models can be considered similar and use the technique with SPE and GC/MS is an alternative methodology for the determination of pesticides in water, since the procedure is simple, fast and economical.

Key Words: pesticides, SPE, GC/MS, passive samplers, POCIS, Chemcatcher.

LISTA DE FIGURAS

| | |
|---|----|
| Figura 1: Exemplos de pesticidas organoclorados: (a) endossulfan (acaricida, inseticida e formicida) e (b) DDT (acaricida) | 22 |
| Figura 2: Exemplos de pesticidas organofosforados: (a) metamidofós (inseticida e acaricida) e (b) parationa-metflica (inseticida e acaricida) | 22 |
| Figura 3: Exemplos de pesticidas piretróides: (a) permetrina (inseticida e formicida) e (b) deltametrina (inseticida e formicida) | 23 |
| Figura 4: Exemplos de pesticidas carbamatos: (a) aldicarb (inseticida, acaricida e nematicida) e (b) carbaril (inseticida) | 23 |
| Figura 5: Exemplos de pesticidas triazinas: (a) atrazina (herbicida) e (b) simazina (herbicida) | 24 |
| Figura 6: Dinâmica dos agrotóxicos em ecossistemas aquáticos | 33 |
| Figura 7: Etapas do procedimento de Extração em Fase Sólida (SPE) | 40 |
| Figura 8: Dispositivo com membrana semipermeável | 51 |
| Figura 9: Amostrador passivo tipo PISCES | 51 |
| Figura 10: Amostrador passivo preenchido com sorvente | 52 |
| Figura 11: Desenho do amostrador passivo POCIS | 53 |
| Figura 12: Amostrador passivo tipo Chemcatcher | 54 |
| Figura 13: Amostrador passivo tipo MESCO | 55 |
| Figura 14: Dosímetro cerâmico | 55 |
| Figura 15: Perfil de extração típica de dispositivo de amostragem passiva | 56 |
| Figura 16: Tanque de exposição e carrossel com os dispositivos passivos usado na calibração do Chemcatcher | 61 |
| Figura 17: Efeito hidrodinâmico das taxas de amostragem dos analitos em função de velocidades de rotação do carrossel (0,40 e 70 rpm) | 64 |
| Figura 18: Desenho esquemático do sistema de exposição de amostradores passivos em laboratório | 65 |
| Figura 19: Curvas de captação obtidas para os compostos em estudo | 67 |

| | |
|--|----|
| Figura 20: Média (n = 3) de acumulação dos analitos orgânicos no sistema de amostragem passiva em três diferentes níveis de agitação (70, 140 e 250 rpm) | 69 |
| Figura 21: Concentração média ao longo do tempo de analitos orgânicos em dois sítios marinhos | 70 |
| Figura 22: Desenho experimental de tanque de exposição para calibração do amostrador passivo POCIS | 75 |
| Figura 23: Fluxograma que relata as etapas para a realização da técnica SPE | 84 |
| Figura 24: Desenho detalhado do amostrador passivo Chemcatcher | 88 |
| Figura 25: Foto dos amostradores passivos POCIS e Chemcatcher preenchidos | 89 |
| Figura 26: Foto da exposição em laboratório dos amostradores passivos (a) Chemcatcher e (b) POCIS | 90 |
| Figura 27: Exposição dos amostradores passivos POCIS e Chemcatcher na lagoa de contenção – Vale das uvas, Petrolina – PE | 91 |
| Figura 28: Cromatograma típico para obtenção da curva de calibração | 95 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|---|----|
| Tabela 1: Classificação toxicológica da OMS | 21 |
| Tabela 2: Principais classes de agrotóxicos comercializadas no Brasil | 26 |
| Tabela 3: Limites máximos permitidos para pesticidas em água adotados no Brasil e outros locais do mundo | 36 |
| Tabela 4: Taxas de amostragens e concentrações médias ao longo do tempo dos pesticidas considerados no experimento em fluxo-contínuo | 62 |
| Tabela 5: Taxas de captação ($L \cdot dia^{-1}$) e concentrações ($pg \cdot L^{-1}$) estimadas no estudo | 66 |
| Tabela 6: Resumo de experimentos de calibração com o amostrador passivo Chemcatcher | 72 |
| Tabela 7: Comparação de captação de analitos no amostrador passivo POCIS com diferentes composições de membranas | 73 |
| Tabela 8: Determinação experimental de taxas de amostragem (R_S) usando amostrador passivo POCIS sob condições de renovação sem agitação e com agitação | 74 |
| Tabela 9: Taxas de amostragem (R_S) e concentração média dos analitos durante 5 a 21 dias | 76 |
| Tabela 10: Taxas de amostragem de analitos no amostrador passivo POCIS em duas configurações e dois períodos de exposição (18 e 24 dias) | 78 |
| Tabela 11: Resumo de experimentos de calibração com o amostrador passivo POCIS | 79 |
| Tabela 12: Programação do forno e do injetor no GC | 82 |
| Tabela 13: Programação do espectrômetro de massas (MS) | 83 |
| Tabela 14: Tempos de retenção e principais íons monitorados dos analitos | 92 |
| Tabela 15: Equações das curvas analíticas e respectivos coeficientes de correlação (r) | 93 |
| Tabela 16: Figuras de mérito: Método SPE/GC-MS com 95% de confiança-disco | 97 |

| | |
|--|-----|
| Tabela 17: Figuras de mérito: Método SPE/GC-MS com 95% de confiança-cartucho | 98 |
| Tabela 18: Quantidade de cada analito (M) extraída do amostrador passivo POCIS em diferentes configurações e tempos de exposição | 100 |
| Tabela 19: Quantidade de cada analito (M) extraída do amostrador passivo Chemcatcher em diferentes configurações e tempos de exposição | 101 |
| Tabela 20: Taxas de amostragem (R_s) dos analitos usando o amostrador passivo POCIS | 102 |
| Tabela 21: Taxas de amostragem (R_s) dos analitos usando o amostrador passivo Chemcatcher | 104 |
| Tabela 22: Taxas de amostragem (R_s) teóricas dos analitos usando os amostradores passivos POCIS e Chemcatcher | 106 |
| Tabela 23: Simulação da massa de cada analito captado por dia pelos amostradores passivos POCIS e Chemcatcher e previsão do tempo de exposição adequado considerando-se um ambiente aquático contaminado ao nível do LQ do método. | 108 |

LISTA DE ABREVIATURAS

- a – Coeficiente angular
- A – Área transversal do caminho de difusão
- ANVISA – Agência Nacional de Vigilância Sanitária
- b – Coeficiente linear
- C – Concentração média na água durante a medida;
- C_s – Concentração dos analitos na amostra
- C_e – Concentração dos analitos na fase receptora/extração
- C_w – Concentração média ao longo do tempo
- Chemcatcher – do inglês *Passive Sampler using Empore disk*
- CONAMA – Conselho Nacional de Meio Ambiente
- d – Dias
- D – Coeficiente de difusão molecular do analito
- d.i. – Diâmetro interno
- EPA – do inglês *Environmental Protection Agency*
- GC/MS – do inglês *Gas Chromatography with Mass Spectrometry*
- GHS – do inglês *Globally Harmonized System*
- HPLC – do inglês *High Performance Liquid Chromatography*
- IBAMA – Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Renováveis
- K_o – Coeficiente global de transferência de massa
- K_{es} – Coeficiente de distribuição dos analitos entre a fase receptora/extração e a amostra
- K_{oc} – Coeficiente de adsorção à matéria orgânica do solo
- K_{ow} – Coeficiente partição octanol-água
- K_{dw} – Coeficiente de partição entre a água e a fase extratora
- L – Comprimento do caminho de difusão
- LD – Limite de Detecção
- LDPE – do inglês *Low Density Polyethylene*
- LLE – do inglês *Liquid Liquid Extraction*
- LQ – Limite de Quantificação
- M – Massa de analito acumulada na membrana
- m/z – Razão massa carga
- MESCO – do inglês *Membrane-enclosed sorptive coating*

MS – Do inglês *Mass Spectrometry*

M_S – Massa do sorvente

n – Quantidade extraída do analito

n.d. – Não detectado

η_w – Viscosidade cinemática da água a temperatura de interesse

OMS – Organização Mundial de Saúde

PDMS – do inglês *polydimethylsiloxane*

PES – Polietersulfona

PI – Padrão interno

PISCES – do inglês *Passive in situ concentration/extraction samplers*

POCIS - do inglês *Polar Organic Chemical Integrative*

R – Recuperação

R_s – Taxa de amostragem do amostrador passivo

r – Coeficiente de correlação

RSD – do inglês *Relative Standard Deviation*

t - Tempo de amostragem

t_r - Tempo de retenção

SBSE – do inglês *Stir-bar sorptive extraction*

SPE – do inglês *Solid Phase Extraction*

SPMD – do inglês *Semipermeable membrane devices*

SPME – do inglês *Solid Phase Micro Extraction*

SRG - *Surrogate*

\bar{V} – Volume molar do analito

V_D – Volume da fase extratora

V_e – Volume da fase de extração

VMP – Valor Máximo Permitido

x – Concentração do composto em estudo

y – Resposta do detector (altura ou área do pico)

SUMÁRIO

| | |
|---|----|
| RESUMO | 06 |
| ABSTRACT | 07 |
| LISTA DE FIGURAS | 08 |
| LISTA DE TABELAS | 10 |
| LISTA DE ABREVIATURAS | 12 |
| | |
| 1. INTRODUÇÃO | 17 |
| | |
| 2. REVISÃO DA LITERATURA | 20 |
| 2.1 Os pesticidas: conceito, classificações e histórico | 20 |
| 2.2 O consumo de pesticidas no Brasil | 25 |
| 2.3 Vantagens e desvantagens do uso de agrotóxicos | 27 |
| 2.4 Contaminações dos recursos hídricos pelos pesticidas | 31 |
| 2.5 Controle dos pesticidas na água | 34 |
| 2.6 Métodos analíticos para a determinação de pesticidas em água | 37 |
| 2.6.1 Extração em Fase Sólida (SPE) | 38 |
| 2.6.2 Técnicas cromatográficas | 40 |
| 2.6.3 Aplicações das técnicas SPE e cromatográficas para a determinação de pesticidas | 41 |
| 2.7 Validação de métodos analíticos | 44 |
| 2.7.1 Curva analítica e linearidade | 44 |
| 2.7.2 Precisão | 46 |
| 2.7.3 Exatidão | 46 |
| 2.7.4 Limite de detecção e de quantificação | 47 |
| 2.8 Métodos de amostragem | 48 |
| 2.8.1 Amostragem passiva | 48 |
| 2.8.2 Tipos de amostradores passivos para pesticidas em água | 50 |
| 2.8.3 Calibração dos amostradores passivos | 56 |
| 2.8.3.1 Calibração baseada no equilíbrio de extração | 56 |
| 2.8.3.2 Calibração baseada na captação linear | 57 |
| 2.9 Experimentos de calibração com amostradores passivos | 60 |
| 2.9.1 Calibrações do amostrador passivo Chemcatcher | 60 |

2.9.2 Calibrações do amostrador passivo POCIS

72

| | |
|--|-----|
| 3. MATERIAIS E MÉTODO | 80 |
| 3.1 Solventes e reagentes usados | 80 |
| 3.2 Materiais usados | 81 |
| 3.3 Equipamentos usados | 81 |
| 3.4 Preparo das soluções de trabalho | 82 |
| 3.5 Programação e condições do cromatógrafo e do espectrômetro | 82 |
| 3.6 Desenvolvimento do procedimento de SPE | 84 |
| 3.7 Validação do método SPE utilizando disco e cartucho | 85 |
| 3.7.1 Seletividade | 85 |
| 3.7.2 Curva analítica | 85 |
| 3.7.3 Limite de detecção e de quantificação | 86 |
| 3.7.4 Precisão | 86 |
| 3.7.5 Exatidão | 86 |
| 3.8 Cálculos e expressão dos resultados | 86 |
| 3.9 Coleta das amostras de água | 89 |
| 3.10 Construção dos amostradores passivos | 89 |
| 3.11 Calibração dos amostradores passivos POCIS e Chemcatcher no laboratório | 89 |
| 3.11.1 Metodologia de extração dos discos C ₁₈ | 90 |
| 3.12 Exposição dos amostradores passivos tipo POCIS e Chemcatcher | 91 |
| 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO | 92 |
| 4.1 Otimização do sistema GC/MS: parâmetros cromatográficos | 92 |
| 4.2 Curva analítica e linearidade | 93 |
| 4.3 Limite de detecção e de quantificação, recuperação, desvio-padrão e repetitividade | 96 |
| 4.4 Análises de pesticidas em amostras reais de água | 98 |
| 4.5 Taxas de amostragem dos amostradores passivos: experimental e teórica | 99 |
| 4.5.1 Determinação experimental das taxas de amostragem dos amostradores passivos | 99 |
| 4.5.2 Cálculo das taxas de amostragem teóricas dos amostradores passivos | 105 |
| 4.6 Aplicação dos amostradores passivos em ambiente aquático (lagoa de contenção, Vale das uvas) | 109 |

| | |
|--|-----|
| 4.7 Resultado da exposição dos amostradores passivos POCIS e Chemcatcher na lagoa de contenção | 109 |
| 5. CONCLUSÕES | 110 |
| REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS | 111 |

1. INTRODUÇÃO

Os pesticidas são substâncias com finalidade de uso no controle de pragas na agricultura para aumentar a demanda de alimentos, onde seu uso tem sido muito intensificado e conseqüentemente está afetando a água, o solo, o ar, a fauna e flora. Diversos compostos orgânicos, de usos variados, especialmente pesticidas, muitas vezes utilizados de forma indiscriminada, produzem sérios problemas ao meio ambiente. Assim, são necessárias pesquisas para o monitoramento e a análise desses componentes nos mais diversos ambientes, por exemplo, ambientes aquáticos.

A quantidade desses componentes nocivos à saúde humana e ao meio ambiente é regulamentada no Brasil para ambientes aquáticos, pela Resolução CONAMA 357/05 e pela Portaria 2.914/11, que estabelece os limites de substâncias tóxicas (como os pesticidas) nas águas superficiais, abaixo dos quais é garantida a saúde humana e o equilíbrio ecológico aquático. Bastante preocupante ainda são os estudos mostrando que muitos destes produtos químicos também resistem ao tratamento de água potável (CARBO, *et al.* 2008; HILDEBRANT, *et al.* 2008; BRASIL, 2012b; BRASIL, 2012c).

Metodologias de análises qualitativas e quantitativas de poluentes orgânicos em ambientes aquáticos têm sido bastante investigadas. As técnicas de amostragem dessas substâncias, na sua grande maioria são caracterizadas pela coleta de amostras em locais predefinidos, seguida de sua conservação e então análise dos componentes de interesse em laboratórios. Mas, este tipo de técnica amostral tem algumas desvantagens, tais como: a necessidade de se coletar grandes volumes para a obtenção de amostras representativas visando quantificar os contaminantes em nível de traço; algumas técnicas convencionais representam somente a qualidade instantânea do local amostrado, não admitindo a detecção de picos de poluição e/ou contaminação entre intervalos de tempo não amostrados (ABNT, 1987; KOT *et al.*, 2000).

A técnica de amostragem passiva pode ser usada para a determinação de compostos orgânicos ou inorgânicos em variadas matrizes, incluindo ar, água e solo. Em relação a amostragem tradicional, a amostragem passiva tem como vantagens: a coleta global dos analitos, empregando somente um pequeno dispositivo (o amostrador passivo) num determinado período; a redução do número de coletas, diminuindo assim o custo final e principalmente para programas de monitoramento de pesticidas em água (SEETHPATHY e GÓRECKI, 2008; VRANA *et al.*, 2005; OUYANG, PAWLISZYN, 2007).

Existem várias técnicas de extração de pesticidas em água, citam-se: a extração líquido-líquido (LLE), a micro extração em fase sólida (SPME), a extração sortiva em barra magnética (SBSE), a microextração líquido-líquido dispersiva (DLLME) e a extração em fase sólida (SPE). A SPE é uma técnica já estabelecida junto a organismos internacionais, como por exemplo, a EPA, que desenvolve metodologias para a determinação de agrotóxicos em água. Dentre as técnicas citadas de extração a utilizada nos amostradores passivos é a extração em fase sólida (SPE). Vários tipos de sorventes para SPE estão disponíveis comercialmente, mas os baseados em sílica modificada com cadeia linear de 18 carbonos n-octadecilsilano (C_{18}) é o mais utilizado em amostradores passivos para a análise de agrotóxicos em água (LANÇAS, 2004a; SILVA e COLLINS, 2011).

A maioria das técnicas de extração em fase sólida (SPE) desenvolvida utiliza a cromatografia, tanto a líquida quanto a gasosa. A cromatografia determina analitos em níveis muito baixos, a nível de traço ($\mu\text{g.L}^{-1}$), como por exemplos pesticidas em água. Uma das técnicas mais empregadas para a determinação de compostos orgânicos, suficientemente voláteis e termicamente estáveis, tem sido a cromatografia gasosa acoplada a diversos sistemas de detecção, com destaque para a espectrometria de massas (GC/MS) que permite a determinação simultânea de diversos compostos de várias classes (SABIN *et al.* 2011; COLLINS *et al.* 2006).

Os amostradores passivos mais estudados na literatura são: POCIS e Chemcatcher. Ambos podem-se utilizar as técnicas de extração SPE e a cromatográfica para a análise de pesticidas em diferentes matrizes, a exemplo da água. Esses dispositivos estão sendo bastante calibrados nos EUA e Europa tanto para a análise de compostos orgânicos e inorgânicos e posteriormente implantados no meio ambiente. A utilização desses dispositivos em climas tropicais ainda não foi testada, então neste trabalho foi importante realizar a otimização dos dispositivos na região.

O objetivo do trabalho foi desenvolver uma metodologia para os amostradores passivos POCIS e Chemcatcher para a análise de agrotóxicos em água superficial. Os amostradores foram escolhidos segundo revisão da literatura por serem os mais utilizados na atualidade. E como objetivos específicos: estudar o desempenho dos amostradores passivos através de desenvolvimento de uma técnica SPE, calibração em laboratório e implantação dos amostradores para agrotóxicos levantados como de uso mais intenso na região do Vale do São Francisco, em Petrolina, Pernambuco. Esta área foi selecionada como sendo uma das regiões agrícolas identificada como potencial usuária de agrotóxicos, bem como otimizar metodologia analítica para pesticidas por GC/MS.

Os compostos a serem determinados pelo procedimento metodológico são: O,O,O trietilfosforato, carbofurano, carbaril, tionazim, sulfotep, 1BCH, 2BHC, 3BHC, terbufós, dissulfoton, 4BHC, metil-paration, heptacoloro, fention, paration, heptacoloro epóxido, 1clordano, 2clordano, 4,4DDE, dieldrin, endrin, endosulfan, 4,4DDD, endrin aldeído, carbofenotion, endosulfan sulfato, 4,4DDT, endrin cetona, metoxicloro e leptofos. Como padrão interno (PI) foram utilizados: acenafteno d10 e naftaleno d8 e como *surrogate* (SRG): nitrobenzeno d5 e 2fluorobifenil.

2. REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Os pesticidas: conceito, classificações e histórico

Vários termos são utilizados para os agrotóxicos, tais como: defensivos agrícolas, biocidas, praguicidas, remédios de plantas, venenos, pesticidas, onde este último é bastante utilizado na literatura internacional em língua inglesa (ALMEIDA, 2010). A denominação pesticida é atribuída à substância ou mistura de substâncias destinadas a prevenir a ação ou destruir direta ou indiretamente insetos, ácaros, roedores, ervas daninhas, bactérias e outras formas de vida animal ou vegetal prejudiciais à lavoura (ARAÚJO, 2011). No Brasil, a Lei Federal nº. 7.802 de 11.07.89, alterada pela Lei nº. 9.974, de 06.06.2000, regulamentada pelo Decreto nº. 4.074, de 04.01.2002, atualmente modificado pelos Decretos nº. 5.981, de 06.12.2006 e nº. 5.549, de 29.09.2005, define agrotóxicos e afins como:

Produtos e os agentes de processos físicos, químicos ou biológicos, destinados ao uso nos setores de produção, no armazenamento e beneficiamento de produtos agrícolas, nas pastagens, na proteção de florestas, nativas ou implantadas, e de outros ecossistemas e também de ambientes urbanos, hídricos e industriais, cuja finalidade seja alterar a composição da flora ou da fauna, a fim de preservá-las da ação danosa de seres vivos considerados nocivos; substâncias e produtos empregados como desfolhantes, dessecantes, estimuladores e inibidores do crescimento (BRASIL, 2012a).

Estão excluídas desta denominação produtos como: fertilizantes, drogas veterinárias, amadurecedores, aditivos alimentares e antibióticos (MARASCHIN, 2003).

A classificação dos agrotóxicos constitui tema de polêmica, devido às várias denominações que tem sido aplicadas para indicar sua ação. Dentre as diversas classificações, tem-se quanto a toxicologia, com base no grau de toxicidade para o homem, segundo a LD₅₀ que é a dose capaz de provocar a morte de, pelo menos, 50% das espécies estudadas (geralmente ratos ou camundongos). Os compostos são sempre classificados na classe mais restritiva, ou seja, quando a LD₅₀ dérmica de um composto for mais baixa do que a LD₅₀ oral a classificação final baseia-se na toxicidade dérmica e vice-versa. Atualmente, a Organização Mundial da Saúde (OMS) alinha essa classificação com os critérios de classificação definidos pelo Sistema Mundial Harmonizado de Classificação e Rotulagem de Produtos Químicos (GHS – do inglês *Globally Harmonized System*) utilizando as mesmas categorias para estabelecer a classificação. O objetivo dessa classificação foi gerar um sistema globalmente harmonizado sobre a classificação das substâncias químicas por tipos de perigos, rótulos e

fichas de segurança, conforme mostra a Tabela 1. Com essa classificação tem-se o fornecimento para assegurar informações sobre os perigos físicos e toxicidade dos produtos químicos que estão disponíveis a fim de reforçar a proteção da saúde humana o do meio ambiente (COSTA *et al.* 2008; JARDIM e ANDRADE, 2009; ARAÚJO, 2011; OMS, 2012)

Tabela 1: Classificação toxicológica da OMS

| Categoria GHS | Critério de classificação | | | |
|---------------|---|-----------------|---|-----------------|
| | Oral | | Dérmica | |
| | LD ₅₀ mg.kg ⁻¹ | Nível risco | LD ₅₀ mg.kg ⁻¹ | Nível risco |
| Categoria 1 | <5 | Fatal | <50 | Fatal |
| Categoria 2 | 5-50 | Fatal | 50-200 | Fatal |
| Categoria 3 | 50-300 | Tóxico | 200-1000 | Tóxico |
| Categoria 4 | 300-2000 | Nocivo | 1000-2000 | Nocivo |
| Categoria 5 | 2000-5000 | Pode ser nocivo | 2000-5000 | Pode ser nocivo |

Fonte: OMS, 2012.

Segundo Araújo (2011) os agrotóxicos podem também ser classificados quanto: à utilização, ou alvos de ação (inseticidas, herbicidas, fungicidas, raticidas, aficidas, formicidas, larvicidas, ovicidas, acaricidas, dentre outros); quanto ao modo de ação e penetração, os não sistêmicos (ingestão, contato, microbiano e fumegante) e os sistêmicos (são transportados pela seiva do vegetal em quantidade letal para o inseto); como orgânicos e inorgânicos; e segundo a sua classe química. Neste último tipo de classificação, os pesticidas podem agrupar-se em classes de substâncias cujo princípio ativo é formado por estruturas moleculares semelhantes, onde subdividem-se em: organoclorados, organofosforados, carbamatos e piretróides.

Os organoclorados são compostos à base de C, H e Cl. Estes compostos foram os primeiros a serem sintetizados e podem ser também subdivididos em grupos distintos, como: diclorodifeniletanos, como por exemplo, o DDT, os ciclodienos, como o por exemplo, aldrin e dieldrin e os ciclohexanos clorinados, como por exemplo, o lindano. Apresentam como características: baixa volatilidade, elevada estabilidade química e lipossolubilidade, lentas taxas de degradação e de biotransformação, persistindo no meio ambiente por longo tempo. Esta classe de pesticidas por possivelmente interferir na fertilidade e na reprodução dos organismos, bem como o seu potencial de bioacumulação e bioamplificação teve seu uso proibido de grande parte destes pesticidas. A proibição do uso do DDT levou a uma queda na contaminação humana com este composto, que pode ser verificado pela diminuição de seus

níveis no leite materno. A Figura 1 ilustra exemplos de organoclorados. (ARAÚJO, 2011; RANGEL, 2008).

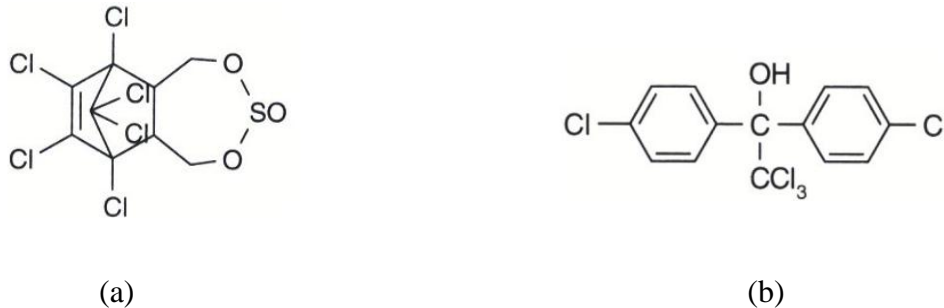


Figura 1: Exemplos de pesticidas organoclorados: (a) endossulfan (acaricida, inseticida e formicida) e (b) DDT (acaricida).
Fonte: ANVISA (2012a).

Os organofosforados apresentam principalmente átomos de C e P em sua estrutura consistindo em importante classe de inseticidas, normalmente derivados dos ácidos fosfórico, ditiofosfórico e tiofosfórico. A Figura 2 (a e b) ilustra tipos de organofosforados. Como os organoclorados, os organofosforados são lipossolúveis, entretanto, decompõem-se dentro de dias ou semanas e, por esta razão é raramente encontrado na cadeia alimentar. No entanto, eles apresentam uma toxicidade aguda mais elevada para humanos e outros mamíferos do que os organoclorados, pois inibem a enzima Colinesterase (com conseqüente acúmulo de acetilcolina nas fibras nervosas). Assim, tais compostos interrompem a transmissão de novos impulsos e geram vários danos ao organismo como convulsões, parada respiratória e coma. Apesar de ser bastante perigosos para o operador, devido à sua toxicidade aguda, o fato de serem pouco persistentes no meio ambiente faz com que seus níveis residuais permaneçam nos produtos alimentares não representando uma exposição capaz de desencadear efeitos tóxicos nos seres humanos (ARAÚJO, 2011; MARASCHIN, 2003; RANGEL, 2008).



Figura 2: Exemplos de pesticidas organofosforados: (a) metamidofós (inseticida e acaricida) e (b) parationa-metílica (inseticida e acaricida)
Fonte: ANVISA (2012a).

Os piretróides são compostos sintéticos que apresentam estruturas semelhantes à piretrina, substância existente nas flores do *Chrysanthemum (pyrethrum) cinenariaefolium*. A Figura 3 (a e b) mostra estruturas de piretróides. São substâncias alergizantes e desencadeiam freqüentemente episódios de asma ou bronquite em crianças. Como atuam tanto no sistema nervoso central como no periférico, são capazes de produzir convulsões ou paralisias. São os inseticidas mais utilizados em ambientes domésticos. Os piretróides são muito pouco persistentes no ambiente, muito tóxicos para os insetos, mas são menos tóxicos para os mamíferos do que os organofosforados ou do que os carbamatos (ARAÚJO, 2011; RANGEL, 2008).

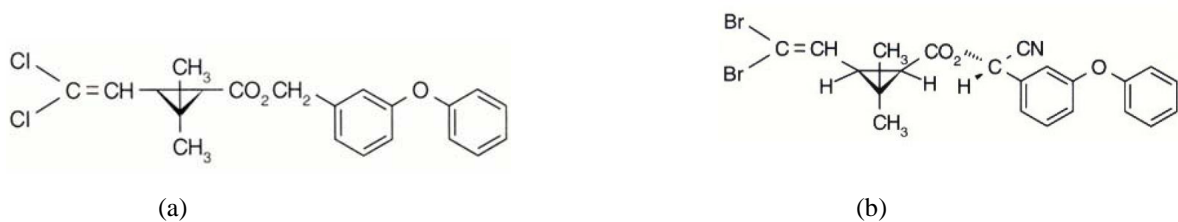


Figura 3: Exemplos de pesticidas piretróides: (a) permetrina (inseticida e formicida) e (b) deltametrina (inseticida e formicida)

Fonte: ANVISA (2012a)

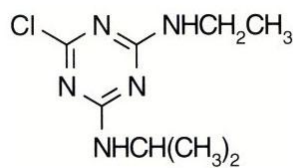
Os carbamatos são derivados do ácido carbâmico e estão intimamente relacionados com os inseticidas organofosforados quanto a ação biológica (inibem a colinesterase) e não são persistentes no meio ambiente. Os carbamatos são freqüentemente utilizados no controle de insetos que, por alguma razão, são resistentes a compostos organofosforados. De um modo geral, os carbamatos se hidrolisam (decompõem) lentamente em condições neutras ou levemente ácidas, mas em pH acima de 7 a hidrólise é rápida. O aldicarb é um exemplo de carbamato que é utilizado ilegalmente em ambientes domésticos como raticida conhecido popularmente no Brasil como “chumbinho”. A Figura 4 ilustra exemplos de carbamatos (ARAÚJO, 2011; MARASCHIN, 2003; RANGEL, 2008).



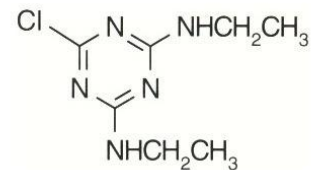
Figura 4: Exemplos de pesticidas carbamatos: (a) aldicarb (inseticida, acaricida e nematicida) e (b) carbaril (inseticida).

Fonte: ANVISA (2012a).

Os herbicidas triazinas têm como exemplos mais comuns a atrazina, a prometrina, a ametrina e a simazina. São derivados nitrogenados heterocíclicos, em que o anel é composto de átomos de N e C alternados no anel. Estes compostos inibem o início da via fotossintética, impedindo assim o desenvolvimento das plantas. Entretanto, as plantas superiores metabolizam as triazinas com uma elevada velocidade e, desta maneira, são menos sensíveis à sua toxicidade do que as ervas. A Figura 5 (a e b) apresenta ilustrações de estruturas desse tipo de herbicida (MARASCHIN, 2003; ARAÚJO, 2011).



(a)



(b)

Figura 5: Exemplos de pesticidas triazinas: (a) atrazina (herbicida) e (b) simazina (herbicida)
Fonte: ANVISA (2012a).

A utilização dessas substâncias químicas no controle e eliminação de pragas data da época dos romanos, gregos e chineses há mais de 3000 anos atrás. Estas civilizações já utilizavam o pó de enxofre para controlar insetos e o cloreto de sódio para matar ervas daninhas. Os historiadores atribuem ao tempo de Homero (1000 a.C.) as primeiras utilizações de inseticidas, mas foi Plínio (23 – 79 d.C.) quem registrou pela primeira vez a sua utilização. Mais tarde encontra-se uma grande variedade de materiais usados com resultados questionáveis, com extratos de pimenta e tabaco, água com sabão, cal, vinagre etc. O primeiro grande marco na história dos pesticidas sintéticos foi a descoberta no século XIX do “Verde de Paris”(acetoarcento de cobre) para combater o escaravelho da batata. Em 1874, o DDT {1,1,1-tricloro-2,2-bis(p-clorofenil)etano} foi sintetizado pelo químico alemão Othmar Zeidler, sendo que suas propriedades pesticidas foram descobertas sessenta e cinco anos depois por outro químico suíço Paul Müller. Os testes realizados por Müller indicaram que o DDT era capaz de controlar ou matar muitos insetos, apresentando efeito prolongado (BEDOR, 2008; BARBOSA, 2004).

A indústria de agrotóxicos surgiu após a 1ª Guerra Mundial, quando as grandes corporações químicas internacionais criaram subsidiárias produtoras de agrotóxicos, objetivando o aproveitamento dessas substâncias. Pesquisas subsequentes, realizadas entre

fins da década de 1930 e no decorrer de 1940, identificaram que as armas químicas eram letais contra pragas que atacavam as culturas agrícolas (TERRA, 2008).

Com o advento da 2ª Guerra Mundial foram enviados esforços de armas químicas onde surgiram os organofosforados e os carbamatos. Em 1943, o cientista alemão Gerhard Schrader desenvolveu os organofosforados ou gás dos nervos que foi usado contra as tropas aliadas. Durante a 2ª Guerra Mundial era muito comum os soldados espalharem DDT pelo corpo para prevenir epidemias de Tifo, transmitidas por piolhos. Terminada a 2ª Guerra Mundial em 1945, foram criadas estratégias de crescimento das empresas do ramo químico procurando a diversificação para novos mercados nos quais pudessem utilizar as moléculas desenvolvidas para fins bélicos. Foram criadas então, empresas-subsidiárias, oriundas principalmente de grandes grupos químicos (Bayer, Basf, Hoescht, Dupont), voltadas a produção de agrotóxicos organossintéticos. Nos tempos atuais, foi usado um organofosforado conhecido como gás *sarin* em um atentado terrorista no metro de Tóquio deixando onze mortos (RANGEL, 2008; TERRA, 2008).

No Brasil, o início da produção de organossintéticos data de 1946, quando a empresa Eletroquímica Fluminense iniciou a fabricação de HCH (Hexaclorociclohexano). Em 1948, a Rhodia passou a produzir no país o inseticida paration e, em 1950 uma fábrica de armas químicas do exército no Rio de Janeiro começou a fabricar o DDT. Foi de fundamental importância a criação em 1975 do Programa Nacional de Defensivos Agrícolas, no recinto do II Plano Nacional de Desenvolvimento, que proporcionou recursos financeiros para a criação de empresas nacionais e a instalação de subsidiárias de empresas tradicionais no país (PELAEZ *et al.* 2010; TERRA, 2008; ESPÍNDOLA, 2011).

2.2 O consumo de pesticidas no Brasil

O Brasil, como um país de ampla área rural e clima favorável, é um dos maiores produtores e exportadores de produtos agrícolas do mundo, como consequência, o país é um grande consumidor de agrotóxicos (BASTOS *et al.* 2011).

Dados da Associação Nacional de Defesa Vegetal (Andef, 1999) citado em Barbosa (2004) indicaram que o consumo de pesticidas no Brasil se manteve aproximadamente constante de 1988 a 1993, com vendas em torno de U\$ 1 bilhão e, a partir de 1994 estas vêm crescendo continuamente, tendo já ultrapassado U\$ 2 bilhões.

De acordo com as estatísticas de mercado do Sindag citado em Terra *et al.* (2008), entre 2001/2004, o faturamento da indústria de agrotóxicos no país cresceu 96% atingindo em 2004 o recorde histórico de valor faturado, cerca de US\$ 4,5 bilhões . Em 2007 o faturamento novamente bateu recorde, atingindo cerca de US\$ 5,4 bilhões, correspondendo a 13,53% do faturamento mundial da indústria de agrotóxicos.

No ano de 2008, o Brasil assumiu o posto de maior consumidor de agrotóxicos em todo o mundo, posição esta antes ocupada pelos Estados Unidos. O mercado de agrotóxicos movimentou mais de US\$ 7 bilhões em 2008, diante de US\$ 6,6 bilhões do segundo colocado, os norte americanos. Este fato leva a preocupação para as autoridades sanitárias nacionais, sendo os agrotóxicos a segunda maior causa de intoxicações no país (ANVISA, 2012b; BASTOS *et al.* 2011).

Segundo Sindag (2010) com relação as classes de pesticidas de maior comercialização estão os herbicidas, inseticidas, fungicidas e acaricidas. Os herbicidas sempre vem liderando de 2005 a 2008, com mais de 50% do total das classes, . A Tabela 2 apresenta o quantitativo de ingredientes ativos, utilizados no Brasil no período de 2005 – 2008.

Tabela 2: Principais classes de agrotóxicos comercializadas no Brasil

| Classes de agrotóxicos | Ingrediente ativo (t) | | | |
|------------------------|-----------------------|---------|---------|---------|
| | 2005 | 2006 | 2007 | 2008 |
| Herbicidas | 136.853 | 144.986 | 189.101 | 185.665 |
| Inseticidas | 36.347 | 33.750 | 42.838 | 51.118 |
| Fungicidas | 26.999 | 24.707 | 27.734 | 32.881 |
| Acaricidas | 7.416 | 11.685 | 14.583 | 14.524 |
| Outras classes | 24.617 | 23.588 | 29.775 | 28.449 |
| Somatório das classes | 232.232 | 238.716 | 304.031 | 312.637 |

Fonte: SINDAG, 2010 citado em BASTOS *et al.* 2011.

Os herbicidas ainda dominam a maior parte do mercado brasileiro. Apesar de ter encolhido 22% em 2009 e crescido de forma modesta em 2010 (1%), o segmento de herbicidas ainda se mantém como maior segmento. Em 2010, as vendas da categoria subiram para US\$ 2,53 bilhões, mas ainda não retomaram o patamar de 2008, quando a receita obtida com os herbicidas foi de US\$ 3,2 bilhões. Com exceção do segmento de acaricidas, que encolheu 18% para US\$ 72 milhões, todos os demais setores apresentaram crescimento em suas vendas. Mais uma vez, os fungicidas se destacaram com aumento de 21% em comparação a 2009, totalizando US\$ 2,17 bilhões. Com esse resultado, os fungicidas se

igualaram em importância aos inseticidas, que registraram o mesmo volume de vendas, com crescimento de 9% sobre o ano anterior (SINDAG, 2011a).

Em 2011, a venda de defensivos agrícolas alcançou US\$ 8,5 bilhões, ou seja 16,3% a mais do que as de 2010. O Brasil distingue-se como um dos países entre os que possui uma das maiores evoluções no consumo de agrotóxicos. Além de ser um país tropical, onde os produtores utilizam mais pesticidas, por fazer duas safras por ano, o que não é praticado em outros países (SINDAG, 2012).

As culturas agrícolas que mais contribuem para as vendas de agrotóxicos são: soja, milho, algodão, café, cana-de-açúcar, onde essas lavouras foram responsáveis por 80% do total das vendas em 2011 (SINDAG, 2012).

Ainda segundo SINDAG (2011b) a avaliação anual realizada pela consultoria britânica Agranova calculou que o mercado mundial de defensivos agrícolas movimentou US\$ 40,7 bilhões em 2010, sem muita variação em relação aos valores em termos reais, ajustados pela inflação, dos últimos dez anos. Entre as empresas líderes do segmento estão a Syngenta, Bayer, Basf, Dow e Monsanto.

As consequências da adoção deste novo modelo agrícola foram percebidas por toda a população, tanto urbana como rural, ocasionando reflexos sociais, culturais, econômicos e ambientais. Dentre estas consequências, a intensificação no volume e o uso indiscriminado de agrotóxicos pelos agricultores e profissionais relacionados ao setor agrícola, vem trazendo preocupações às autoridades públicas e a sustentabilidade dos recursos naturais, em consequência da contaminação ambiental (OLIVEIRA *et al*, 2009a; ESPÍNDOLA, 2011).

2.3 Vantagens e desvantagens do uso de agrotóxicos

Apesar dos inquestionáveis benefícios obtidos pelo uso dos pesticidas, diversos problemas associados à aplicação dessas substâncias têm sido constantemente observados (GRISOLIA, 2005).

No final dos anos de 1950 e início dos anos de 1960 nascem na comunidade técnica internacional os primeiros processos de reavaliação dos problemas e eficiência dos agrotóxicos (ALVES FILHO, 2002). A utilização dessas substâncias químicas para o combate das doenças e pragas que afetam a atividade agropecuária e florestal, a partir do desenvolvimento dos produtos sintéticos e da ampla propagação dessa tecnologia em todos os

países, sempre despertou um caloroso debate sobre os reais prejuízos e benefícios referentes aos agrotóxicos. Miller Jr. citado em Alves Filho (2002) expõe um quadro geral desse debate, o qual pode ser resumido em suas principais linhas de argumentação e tópicos:

“(1) Argumentos favoráveis aos agrotóxicos:

- a) os agrotóxicos salvam vidas: controle de doenças transmitidas por vetores;
- b) agrotóxicos aumentam a disponibilidade de alimentos e diminuem seus custos: estimativas do Departamento de Agricultura dos EUA apontam que, se os herbicidas a base de triazinas, largamente utilizados na cultura de milho, fossem banidos, ocorreria uma diminuição na ordem de 8% da área cultivada a cada ano, aumentando os preços em cerca de 31%;
- c) os agrotóxicos aumentam o lucro dos agricultores: nos EUA 42% da produção potencial de alimentos é destruída pela ação de pragas e doenças que atacam as culturas antes e após a colheita;
- d) os agrotóxicos funcionam melhor e mais rápido que outras alternativas: em comparação com outras medidas alternativas de controle de pragas, os agrotóxicos controlam a maioria das pragas de forma mais rápida, a custos mais baixos, com um relativo efeito residual, apresentando segurança quando aplicados adequadamente;
- e) produtos mais seguros e efetivos estão continuamente sendo desenvolvidos: avanços nas técnicas de engenharia genética e biotecnologia também melhoram a eficiência dos produtos.

(2) Argumentos contra os agrotóxicos:

- a) o desenvolvimento da resistência genética: a maioria dos organismos considerados pragas, especialmente os insetos, pode desenvolver resistência genética a qualquer substância tóxica, através do processo de seleção natural – entre 1950 e 1989 cerca de 500 principais espécies de insetos considerados pragas desenvolveram resistência genética a um ou mais inseticidas e pelo menos 20 espécies de insetos são agora aparentemente imunes a todos os inseticidas;
- b) a morte dos inimigos naturais e a conversão de pragas secundárias em pragas primárias: a maioria dos agrotóxicos atua como substância tóxica de largo espectro de ação, matando não apenas os organismos considerados alvo, mas também um grande número de predadores naturais e parasitas que estariam mantendo em níveis razoáveis as populações consideradas pragas;
- c) o círculo vicioso dos agrotóxicos: na medida em que a resistência genética se desenvolve surgem recomendações de aplicações mais frequentes, e de doses mais altas, ou ainda são sugeridas as trocas por novos produtos, a fim de se manter o controle sobre as espécies resistentes – nos EUA, entre 1940 e 1984, as perdas das culturas por ataques de insetos aumentaram de 7 para 13%, enquanto o uso de agrotóxicos aumentou em cerca de 12 vezes;

- d) a mobilidade dos agrotóxicos no ambiente: não mais do que 10% dos agrotóxicos aplicados às culturas por pulverização aérea ou terrestre atingem o organismo alvo – a EPA, agência ambiental americana, têm detectado pequenas concentrações de 74 diferentes agrotóxicos em águas subterrâneas amostradas em vários locais distribuídos por 38 Estados;
- e) a amplificação biológica dos agrotóxicos: concentrações de inseticidas organoclorados, lipossolúveis e de lenta degradação, podem ser amplificadas biologicamente em milhares e milhões de vezes na cadeia alimentar – magnificação biológica;
- f) as ameaças à vida silvestre: a cada ano cerca de 20% das colônias de abelhas nos EUA são mortas por ação dos agrotóxicos e outra parcela de 15% é danificada, causando perdas anuais de pelo menos US\$ 206 milhões através da redução na polinização de culturas vitais;
- g) as ameaças de curto prazo à saúde humana pelo uso e fabricação de agrotóxicos: estima-se que pelo menos 323.000 dentre os 7 milhões de agricultores americanos sejam a cada ano, acometidos por graves doenças decorrentes da exposição a agrotóxicos);
- h) as ameaças de longo prazo à saúde humana: em 1987 a Academia Nacional de Ciências reportou que os ingredientes ativos em 90% de todos os fungicidas, 60% dos herbicidas e, 30% dos inseticidas em uso nos EUA poderiam causar câncer em humanos; e a Agência Ambiental Americana – EPA – posicionou os resíduos de agrotóxicos em alimentos como o terceiro mais sério problema ambiental nos EUA, em termos de risco de câncer”.

A visão dos problemas conseqüentes do uso generalizado de substâncias químicas para o combate às pragas, especialmente o DDT, foi em grande parte influenciada pelas denúncias que aumentaram com a publicação do livro da pesquisadora americana Rachel Carson, chamado “Primavera Silenciosa”, no ano de 1962. Esta foi a primeira obra a detalhar os efeitos adversos da utilização indiscriminada de pesticidas, em especial os organoclorados, o DDT. O livro descreve os desequilíbrios ecológicos em vários ecossistemas, como a extinção de espécies, devido a bioacumulação seguida da bioamplificação do DDT. Mesmo nas regiões mais distantes do planeta, sem nenhum tipo de agricultura, como as polares, pode-se detectar resíduos de inseticidas organoclorados como o DDT e o DDE (dicloro-difenil-etilcloro) em tecido adiposo de leões marinhos e outros mamíferos aquáticos (GRISOLIA, 2005; ARAÚJO, 2011; TERRA, 2008).

Em 1995, foi feito um estudo nas regiões agrícolas do Estado de Mississipi (EUA), para avaliação da presença de agrotóxicos e seus derivados em amostras de ar e água de chuva. O surpreendente foi a presença de DDE, metabólito do DDTA, banido nos Estados Unidos há mais de vinte anos (GRISOLIA, 2005).

Ainda segundo Grisolia (2005) estudos em populações expostas não-ocupacionalmente aos pesticidas demonstraram a dimensão da problemática da contaminação ambiental. Populações residentes em regiões agrícolas sofrem as conseqüências da deriva após a aplicação por pulverização, que acarretam intoxicações marcadas por diarreia, irritação ocular, dores de cabeça, rinite, náuseas, irritação na garganta e problemas respiratórios.

As associações entre pesticidas e diferentes tipos de câncer são provenientes de estudos com agricultores realizados em diversas partes do planeta. Os tipos de cânceres mais relacionados aos agricultores são: pulmão, estômago, melanomas, próstata, cérebro, testículos, sarcomas, linfoma de Hodkin, mieloma múltiplo e leucemias (GRISOLIA, 2005).

Os agrotóxicos ganharam uma dimensão de forte impacto à saúde pública e ambiental, uma vez que o Brasil localiza-se como um dos maiores consumidores mundiais de agrotóxicos, o maior da América Latina, sendo ainda limitados em nosso país os mecanismos legais e sociais para o controle do seu uso e da conseqüente exposição da população aos seus efeitos nocivos (RECENA e CALDAS, 2008).

As estatísticas de saúde evidenciam o desastre do uso indiscriminado de agrotóxicos: envenenamento, loucura, suicídio, tuberculose, cegueira, deformações genéticas, dentre outros. O Sistema Nacional de Informações Tóxico-Farmacológicas (SINTOX), criado em 1980 e vinculado à Fundação Oswaldo Cruz (FIOCRUZ) tem como função o fornecimento de informação e orientação acerca de toxicidade das substância e a incidência de intoxicações. Apenas a partir de 1999 o SINTOX passou a considerar casos de intoxicação causados por 17 agentes tóxicos, dentre eles os agrotóxicos . A disposição de categorias dada pelo SINTOX para o registro das intoxicações é de 3 maneiras: uso agrícola, agrotóxico de uso doméstico, produtos veterinários e raticidas, no entanto, dentro de uma classificação única os agrotóxicos, no período de 1999 a 2007, são o segundo principal agente tóxico em relação ao número de casos de intoxicação humana registrada no Brasil. Os resultados apresentam diferentes perfis para as intoxicações por agrotóxicos de uso agrícola e por produtos veterinários. Para o ano de 2007 foi registrado um total de 6.260 casos de intoxicações com agrotóxicos de uso agrícola e 395 casos com produtos veterinários. Esses registros referem-se à contaminação aguda refletindo em sua maioria casos de exposição ocupacional de trabalhadores rurais, suicídios e acidentes domésticos envolvidos principalmente com crianças (BASTOS et al. 2011; BERGAMASCO *et al.* 2011).

Dentro do modelo agrícola existente, os pesticidas são considerados indispensáveis, mas são também classificados como um dos principais poluentes químicos que se difundem pelo planeta. As grandes indústrias européias e norte-americanas são as maiores produtoras e

exportadoras. No entanto, os países em desenvolvimento, a exemplo do Brasil, com expansão de suas fronteiras agrícolas, são os grandes compradores. Assim, com sua ampla utilização e com o intenso comércio internacional, regiões essencialmente agrícolas, distantes desse processo industrial, apontam os danos causados por esse tipo de produto químico no campo. O uso de agrotóxicos pela agricultura é a principal fonte de entrada destes compostos no meio ambiente devido às grandes quantidades utilizadas (ALVES FILHO, 2002; GRISOLIA, 2005; OLIVEIRA *et al*, 2009a).

Estima-se que aproximadamente 700.000 toneladas de pesticidas sejam lançadas, anualmente, no meio ambiente, sendo boa parte utilizada na agricultura e aplicada diretamente nas plantas ou no solo. As contaminações por agrotóxicos são provenientes de deriva durante a aplicação, excesso de aplicação, excesso de resíduos em alimentos e na água, mau uso e destino incorreto das embalagens, uso doméstico em ambientes fechados, práticas agrícolas incorretas, como a não observância no intervalo de carência (prazo determinado entre a última aplicação dos agrotóxicos e a colheita) dentre outros (BARBOSA, 2004; GRISOLIA, 2005).

Assim, são necessários estudos mais minuciosos sobre o destino destas substâncias no ambiente, em especial a água que é vital para todos os seres vivos.

2.4 Contaminações dos recursos hídricos pelos pesticidas

A água representa o constituinte principal de todos os organismos vivos. Nos últimos 60 anos, a população mundial duplicou, enquanto que o consumo de água multiplicou-se por sete. Considerando-se que, da água existente no planeta, 97,5% são salgadas (mares e oceanos), e que 2,5% constituindo geleiras inacessíveis, resta apenas 1% de água doce, acumuladas em lençóis subterrâneos, rios e lagos, distribuídos de forma desigual pela Terra. O Brasil, que neste aspecto é um país privilegiado, retém 12% de toda essa reserva de água doce, sendo que 80% da água doce do país encontram-se na região Amazônica, ficando os restantes 20% limitados ao abastecimento das áreas do território brasileiro onde concentram-se 95% da população (DORES *et al*. 2008; EMBRAPA, 2012).

Os ambientes aquáticos são utilizados em todo mundo com distintas finalidades, dentre as quais: o abastecimento de água para consumo humano, o uso industrial, a geração de energia, a irrigação, a navegação, a aqüicultura e a harmonia paisagística, dentre outras. A demanda de água aumenta rapidamente, com 70 - 80% demandados para a irrigação, menos de 20% para a indústria e, apenas 6% para consumo doméstico. A água que é um solvente versátil

freqüentemente utilizado para transportar produtos residuais para longe do local de produção de descarga. Infelizmente, os produtos residuais transportados são na sua grande maioria tóxicos e, sua presença pode degradar severamente o ambiente do rio, lago ou riacho receptor (DORES *et al.* 2008; SILVA *et al.* 2008).

A utilização de agrotóxicos e seus possíveis efeitos à saúde humana e ao meio ambiente tornaram-se uma grande preocupação à comunidade científica, principalmente quando o recurso hídrico potencialmente contaminado for destinado para consumo humano. Todavia, já foi comprovado através de diversos estudos que a presença de agrotóxicos nos sistemas hídricos seria mais comum do que se imaginava, principalmente naqueles próximos de regiões agrícolas que intensificam o uso de agrotóxicos (CABRERA *et al.* 2008; GRÜTZMACHER *et al.* 2008; SOARES e PORTO, 2012).

Uma vez no ambiente, os pesticidas podem se distribuir, degradar ou acumular nos compartimentos do ambiente (atmosfera, solo, sistemas aquáticos) e nos seres vivos. Os fatores determinantes da dinâmica dos agrotóxicos no meio ambiente, são as formas de uso dos pesticidas, características ambientais e propriedades físico-químicas do princípio ativo (PINHEIRO *et al.* 2011).

Estudos sobre o destino de pesticidas nos variados compartimentos ambientais são extremamente importantes, pois uma vez detectados no solo podem ser também encontrados seus resíduos nos lençóis freáticos, como também nos poços artesianos, águas superficiais, em áreas agrícolas de vários países, segundo documentado na literatura (GOMES *et al.* 2008; PIASAROLO *et al.* 2008).

Os agrotóxicos podem atingir os ambientes aquáticos através da aplicação intencional que ocasionam escoamento superficial, volatilização, lixiviação e evaporação a partir de áreas onde acontecem as aplicações, em que estas substâncias podem ser acumuladas nas águas (superficiais e subterrâneas), nos organismos aquáticos e alcançar o sedimento conforme pode ser mostrado na Figura 6 (MARTINI, 2010; NETO, 2010).

Quando a aplicação ocorre por aspersão, há evaporação e as gotículas permanecem na atmosfera por longo período, podendo ser transportadas pelas correntes aéreas para locais distantes, contaminando a água, o solo, além da fauna e da flora (DORES *et al.* 2008).

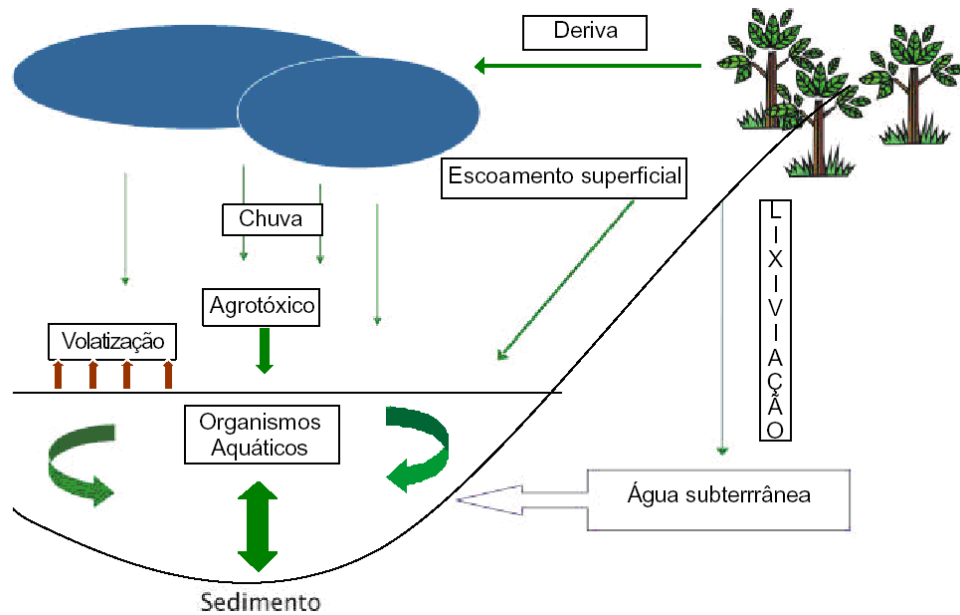


Figura 6: Dinâmica dos agrotóxicos em ecossistemas aquáticos
Fonte: Bedor (2008).

Os agrotóxicos são aplicados intencionalmente nas plantas ou até mesmo no solo. Estudos têm demonstrado que mesmo aqueles aplicados diretamente nas plantas têm como destino final o solo (cerca de 50% da dose pode ter como destino final esse compartimento ambiental) sendo lavados das folhas através da ação das chuvas ou da água de irrigação. Após chegarem ao solo, produtos podem ter seu destino influenciado por três formas principais de transporte: lixiviação, escoamento superficial e volatilização. Ainda que as três formas principais de transporte de pesticidas (lixiviação, volatilização e escoamento superficial) possam parecer independentes, não é bem desse modo que acontece na prática. Em geral, essas formas de transporte estão inter relacionadas. Entretanto, poderá acontecer o predomínio de uma dessas formas dependendo de fatores como: do relevo, do tipo de pesticida utilizado, das condições climáticas da região, do tipo e manejo do solo (MARTINS, 2010; SCORZA JÚNIOR e REGITANO, 2012).

A lixiviação dos agrotóxicos através do perfil dos solos pode causar a contaminação dos lençóis freáticos (reserva de água subterrânea), cuja descontaminação apresenta muitas dificuldades. Certas práticas agrícolas relacionadas ao modelo de produção predominante, como o uso excessivo e inadequado de agrotóxicos, a destruição da cobertura vegetal dos solos para plantio, a não preservação das matas ciliares e das vegetações protetoras de nascentes, dentre outros fatores, são os responsáveis por grande parte dos problemas dos

recursos hídricos. Em relação à água, embora a agricultura seja apenas uma das inúmeras fontes não-pontuais de poluição, geralmente é indicada como a maior contribuinte de todas as categorias de poluentes (GOMES *et al.* 2008; TAVANTI *et al.* 2009; LOURENÇATO, 2010; SCORZA JÚNIOR e REGITANO, 2012).

Outro tipo importante de transporte ocorre quando este acontece na superfície do solo juntamente com a água das enxurradas, sendo chamado de escoamento superficial que corresponde ao transporte dos pesticidas através da água de enxurrada na superfície do solo, que poderá ter como destino final os lagos e rios, ocasionando suas contaminações. Chuvas mais intensas podem causar perdas de pesticidas por escoamento superficial (MARTINI, 2010; SCORZA JÚNIOR e REGITANO, 2012).

Segundo Maritini (2010) os pesticidas, uma vez na água, dependendo das características físico-químicas, o resíduo dessas substâncias pode tanto se ligar ao material particulado em suspensão, como se depositar no sedimento ou ser absorvido por organismos, podendo então ser detoxicados ou acumulados. Eles podem ser transportados através do sistema aquático por difusão nas correntes de água ou nos corpos dos organismos aquáticos. Alguns agrotóxicos e/ou metabólitos podem também retornar à atmosfera por volatilização. Assim, fica claro que há uma interação contínua dos agrotóxicos entre o sedimento e a água, influenciada pelo movimento da água, turbulência e temperatura. Desta interação, pode produzir inclusive maior tempo de exposição dos organismos aquáticos aos compostos tóxicos. Os agrotóxicos presentes em corpos d'água podem penetrar nos organismos aquáticos através de diversas portas de entrada e seu grau de acumulação depende do tipo de cadeia alimentar, da disponibilidade e persistência do contaminante na água e especialmente de suas características físicas e químicas.

2.5 Controle dos pesticidas na água

Programas de monitoramento no Brasil para a análise de pesticidas são realizados pela ANVISA – Agência Nacional de Vigilância Sanitária e pelo MAPA - Ministério de Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Em 2001, a ANVISA criou o Programa de Análise de Resíduos de Agrotóxicos em Alimentos (PARA) que monitora resíduos de agrotóxicos em alimentos, visando à criação de ações de vigilância sanitária, com foco na preservação e controle dos riscos à saúde humana em consequência do consumo de alimentos contaminados.

Os dados obtidos têm possibilitado avaliar a qualidade e a segurança dos alimentos consumidos pela população, caracterizar as fontes de contaminação, oferecer avaliação em relação ao uso inadequado e não autorizado de agrotóxicos, além de estimular as boas práticas agrícolas. O MAPA criou o Plano Nacional de Controle de Resíduos de Contaminantes (PNCRC), que controla a qualidade e segurança dos alimentos adquiridos pelo consumidor tanto interno como externo. Ressaltando que ambos os programas de monitoramento são para análise de agrotóxicos em alimentos e não para água (ANVISA, 2012c; BRASIL, 2011).

O Brasil, como outros países em desenvolvimento, dá início a preocupar-se com os efeitos da poluição dos aquíferos, refletidos nas fontes de água potável para o abastecimento das populações, irrigação das culturas, criação de animais, etc. (NETO e SARCINELLI, 2009).

A preocupação com a contaminação de ambientes aquáticos aumenta, principalmente quando a água é para consumo humano. Dentre os órgãos governamentais que controlam agrotóxicos em água destacam-se a Organização Mundial da Saúde (OMS), a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA). No Brasil, essa responsabilidade é feita pelo Ministério da Saúde (MS), através da Portaria 2.914 de 14 de dezembro de 2011 e o Ministério do Meio Ambiente, através do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) na sua portaria n^o.357 de 17 de março de 2005 (SILVA, 2010a; BRASIL, 2012b e 2012c).

O MS através da Portaria 2.914 de 14 de dezembro de 2011, “dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade”. Estabelece os limites máximos permissíveis para diversas substâncias na água potável, entre elas, alguns pesticidas. E o Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) na sua portaria n^o.357 de 17 de março de 2005, “dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências”. A Resolução fixa os limites máximos dos contaminantes na água, dentre esses alguns pesticidas organoclorados, organofosforados, carbamatos e triazinas. As águas para consumo humano com salinidade igual ou inferior a 0,5%, que são águas doces, são classificadas em quatro classes especiais. Todas as classes destinadas ao abastecimento humano, onde a Classe I (classe especial) própria quando feita a desinfecção, classe II (classe 1) após tratamento simplificado, classe III (classe 2) após tratamento convencional e a classe IV (classe 3) após tratamento convencional ou avançado (BRASIL, 2012b e 2012c).

Segundo a Resolução CONAMA n^o. 357/05, “o conjunto de parâmetros de qualidade da água selecionado para subsidiar a proposta de enquadramento deverá ser monitorado periodicamente pelo poder público. Também deverão ser monitorados os parâmetros para os

quais haja suspeita da sua presença ou não conformidade. Os resultados do monitoramento deverão ser analisados estatisticamente e as incertezas de medição consideradas” (BRASIL, 2012 c).

Na Tabela 3 encontram-se os limites individuais de cada tipo de agrotóxicos segundo a Portaria nº. 2.914/11 para água de consumo humano e a Resolução CONAMA nº 357/05 para águas doces com salinidade igual ou inferior a 0,5% (BRASIL, 2012b e 2012c)

Tabela 3: Limites máximos permitidos para pesticidas em água adotados no Brasil e outros locais do mundo

| Agrotóxicos | VMP* ($\mu\text{g L}^{-1}$) (Portaria 2.914/11) ² | VMP* ¹ ($\mu\text{g L}^{-1}$) (Res. CONAMA 357/05) ³ | VMP* ($\mu\text{g L}^{-1}$) OMS | VMP* ($\mu\text{g L}^{-1}$) USEPA |
|--|---|---|---|---|
| Alaclor | 20,0 | 20,0 | 20 | 2 |
| Aldrin + Dieldrin | 0,03 | 0,005 | 0,03 | - |
| Atrazina | 2,0 | 2,0 | 2,0 | 3,0 |
| Bentazona | 300,0 | - | - | - |
| Carbaril | - | 0,02 | - | - |
| Carbofurano | 7,0 | - | 7,0 | 40,0 |
| Clordano (isômeros) | 0,2 | 0,04 | 0,2 | 2,0 |
| Demeton | - | 0,1 | - | - |
| Dodecacloro + Nonacloro | - | 0,001 | - | - |
| 2,4 D | 30,0 | 4,0 | 30,0 | 70,0 |
| 2,4,5 T | - | 2,0 | 9,0 | - |
| DDT + DDD + DDE | 1,0 | 0,002 | - | - |
| Endossulfan (α β e sais) | 20,0 | 0,056 | - | - |
| Endrin | 0,6 | 0,004 | 0,6 | 2,0 |
| Gution | - | 0,005 | - | - |
| Glifosato | 500,0 | 65 | - | 700,0 |
| Heptacloro e Heptacloro epóxido | 0,03 | 0,01 | - | 0,4/0,2 |
| Hexaclorobenzeno | 1,0 | 0,0065 | 50,0 | 1,0 |
| Lindano (γ -BHC) | 2,0 | 0,02 | 2,0 | 0,2 |
| Metolacloro | 10,0 | 10,0 | 10,0 | - |
| Metoxicloro | 20,0 | 0,03 | 20,0 | 40,0 |
| Molinato | 6,0 | - | 6,0 | - |
| Paration | - | 0,04 | - | - |
| Parationa Metílica | 9,0 | - | - | - |
| Pendimetalina | 20,0 | - | 20,0 | - |
| Pentaclorofenol | 9,0 | 0,009 | 9,0 | 1,0 |
| Permetrina | 20 | - | 300 | - |
| Propanil | 20 | - | - | - |
| Simazina | 2,0 | 2,0 | 2,0 | 4,0 |
| Terbufós | 1,2 | - | - | - |
| Toxafeno | - | 0,01 | - | - |
| Trifluralina | 20,0 | 0,2 | 20,0 | - |

* VMP: Valor máximo permitido; ¹, padrão para consumo humano², padrão ambiental³ Valores para água de classe 3.

Fonte: (SILVA, 2010a; BRASIL, 2012b e 2012c).

É importante salientar que na Tabela 3 encontram-se pesticidas cujo seu uso foi proibido no país e no mundo, a exemplo dos organoclorados, mas essas substâncias apresentam grande estabilidade química e acentuada ação residual e devido a elevada persistência no meio ambiente ainda são determinados (NETO, 2010; PRATES *et al.* 2011).

A União Européia de acordo com a Diretiva 98/83 CE estabeleceu o valor de $0,1 \mu\text{g L}^{-1}$ como concentração máxima permitida para qualquer agrotóxico individualmente e de $0,5 \mu\text{g L}^{-1}$ para o total de agrotóxicos em águas destinadas para consumo humano (GRIZA *et al.* 2008).

O monitoramento das concentrações de pesticidas nas águas é um passo necessário para a avaliação dos riscos destes poluentes no meio ambiente, e, atualmente, é uma exigência dos mercados nacional e internacional da legislação ambiental. Órgãos internacionais como a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos, EPA (do inglês *Environmental Protection Agency*) e a Comunidade Européia (EC) iniciaram um controle, estabelecendo limites em relação às concentrações de pesticidas encontradas em águas. Além disso, estes órgãos também organizaram listas de periculosidade de tais compostos (por exemplo a lista negra) da Diretriz 76/464/EEC sobre poluição causada por substâncias perigosas descarregadas em ambientes aquáticos (2,4-D, endosulfan, linuron, metamidofós, paration-metílico) (GRIZA, *et al.* 2008; ANDRADE *et al.* 2011).

Segundo Espíndola (2011) como o Brasil é um país de extenso território e possui muitas pequenas propriedades (82%), os agricultores de um modo geral recebem pouca ou nenhuma informação sobre a utilização dos agrotóxicos e conseqüentemente sobre sua periculosidade. Muitas vezes não escolhem o agrotóxico correto, não possuem conhecimento no preparo, aplicação, transporte, armazenamento e descarte das embalagens e sobras desses agrotóxicos. Por esse motivo, um programa de monitoramento é indispensável para a população. Metodologias mais rápidas e precisas de análises de pesticidas vêm sendo desenvolvidas com o foco de tornar o custo mais baixo, com maior acesso da comunidade de maneira geral e mais rapidamente.

2.6 Métodos analíticos para a determinação de pesticidas em água

Como o uso indiscriminado de agrotóxicos tem afetado drasticamente o equilíbrio do meio ambiente, requer-se seu monitoramento através de análises de seus resíduos em diversas

fontes de água. O desenvolvimento de metodologias analíticas para a determinação de pesticidas em água abrange duas fases importantes: a pré-concentração dos analitos e a determinação destes com um método cromatográfico e detector apropriado (LANÇAS, 2004b; PRATES *et al.* 2011).

Dentre as técnicas de extração normalmente utilizadas para isolar e concentrar analitos, destacam-se: a extração líquido-líquido (LLE, do inglês *Liquid-Liquid extraction*), a micro extração em fase sólida (SPME, do inglês *Solid Phase Microextraction*), a extração sortiva em barra magnética (SBSE, do inglês *Stir Bar Sorptive Extraction*), a microextração líquido-líquido dispersiva (DLLME, do inglês *Dispersive Liquid-Liquid Extraction*) e a extração em fase sólida (SPE, do inglês *Solid Phase Extraction*), sendo a SPE a técnica mais utilizada para tal análise. A extração em fase sólida (SPE) é atualmente a técnica mais empregada para amostras líquidas, como matrizes de água (CALDAS *et al.* 2011; SILVA e COLLINS, 2011).

Os métodos que envolvem LLE, requer grandes volumes de solventes orgânicos, são bastante trabalhosos, difíceis de automação e apresentam alto custo. A SPME foi introduzida em 1990, nesta técnica, uma fibra de sílica fundida é coberta com a fase estacionária, geralmente feita de polidimetilsiloxano (PDMS), que é exposta na amostra aquosa por um determinado tempo, para que o equilíbrio seja alcançado e posteriormente o analito é dessorvido pela fase móvel ou por aquecimento direto no injetor do cromatógrafo a gás. A técnica SBSE foi introduzida em 1999 e baseia-se na extração sortiva sobre uma camada polimérica, que reveste uma barra de agitação magnética, ou seja, tem como base o mesmo princípio da SPME, com a diferença de utilizar maior volume de fase extratora. A DLLME foi desenvolvida em 2006 como avanço das técnicas de microextração em fase líquida, cujo método baseia-se no sistema ternário de solventes, que é uma miniaturização da LLE e utiliza microlitros de solvente extrator. E a SPE, que é uma técnica muito empregada para pré-concentração de agrotóxicos, onde muitas publicações utilizaram esta técnica em análise de resíduos de agrotóxicos em matrizes aquosas (CALDAS *et al.* 2011; CARBO *et al.* 2008).

2.6.1 Extração em Fase Sólida (SPE)

Vários trabalhos para a determinação de pesticidas em diversas matrizes, inclusive água, têm sido desenvolvidos através da técnica de extração em fase sólida (SPE). Inicialmente, é necessário selecionar o tipo de sorvente que será utilizado na análise, de acordo

com as características físico-químicas dos analitos de interesse. Diversos sorventes estão disponíveis comercialmente, dentre eles: carvão ativado, sílica gel, silicato de magnésio (florisil), alumina, polímeros (por exemplo, o copolímero de estireno entrecruzado com divinilbenzeno) e os baseados em sílica modificada com cadeia linear de 8 carbonos n-octilsilano (C_8) e de 18 carbonos n-octadecilsilano (C_{18}). Sendo que por muitos anos o n-alquilsilica (C_{18}) foi considerado o sorvente universal e, reforçando, segundo Hennion (1991) se constitui na melhor fase sólida para análise de agrotóxicos em água (SILVA e COLLINS, 2011; SINGER *et al.* 2010).

Segundo Lanças (2009), os princípios relacionados com as técnicas LLE e SPE são parecidos entre si e envolvem a partição e adsorção de compostos de interesse entre duas fases. Na SPE o analito de interesse, para ser extraído, é dividido entre a fase líquida, a qual está contida no suporte sólido e o solvente de eluição, como se fosse entre dois líquidos imiscíveis semelhante ao que acontece na LLE. O analito de interesse na amostra terá menor ou maior afinidade pela fase líquida do sorvente, definindo assim o grau de retenção deste analito.

Na técnica SPE, os analitos contidos numa matriz aquosa são extraídos, juntamente com os compostos interferentes, após passarem por um cartucho (tubo de polipropileno entre dois discos de polietileno, compactando o sorvente) ou disco contendo sorvente. Um solvente orgânico seletivo é geralmente utilizado para remover os interferentes e então, outro solvente é utilizado para eluir os analitos de interesse. Os mecanismos de retenção e eluição dos analitos pela fase sólida acontecem através de forças intermoleculares entre o analito e a superfície da fase sólida, envolvendo interações tipo van der Waals, tipo eletrostáticas, dipolo-dipolo, dipolo-dipolo induzido, íon-dipolo, íon-íon, e ligação de hidrogênio (LANÇAS, 2004a; SILVA, 2010b; SINGER *et al.* 2010).

Os discos possuem uma série de vantagens em relação aos cartuchos devido ao seu formato, tais como: leito mais homogêneo, pressões menores durante a aplicação da amostra e na eluição, ausência de caminhos preferenciais, maior capacidade para o analito, melhor repetibilidade e reprodutibilidade, vazões mais altas e menores volumes de eluentes para a desorção. O melhor desempenho dos discos é devido ao tamanho menor das partículas, a forma que propicia uma transferência de massa mais rápida. Uma desvantagem do uso de discos é que a etapa de condicionamento é crítica, pois a secagem dos discos deve ser evitada, porque, devido à grande área superficial, uma interface ar/água é formada facilmente, originando em um decréscimo das recuperações (CALDAS *et al.*, 2011).

Segundo Lanças (2004a) o processo de SPE pode ser resumido em quatro etapas (Figura 7):

1. Condicionamento do adsorvente através da passagem de um solvente que condicione a superfície do sólido, removendo quaisquer substâncias que estejam presas.
2. Percolação da amostra, nessa etapa ocorre a retenção dos analitos, a transferência da amostra deve ser quantitativa e lenta para ter resultados reprodutíveis.
3. Lavagem da amostra (*clean-up*), é uma etapa opcional, de limpeza da coluna, pois tem como objetivo promover a remoção dos interferentes, mas o solvente utilizado não deve possuir força suficiente para retirar o analito de interesse.
4. Eluição dos analitos adsorvidos, utilizando-se um solvente que tenha afinidade pelos analitos

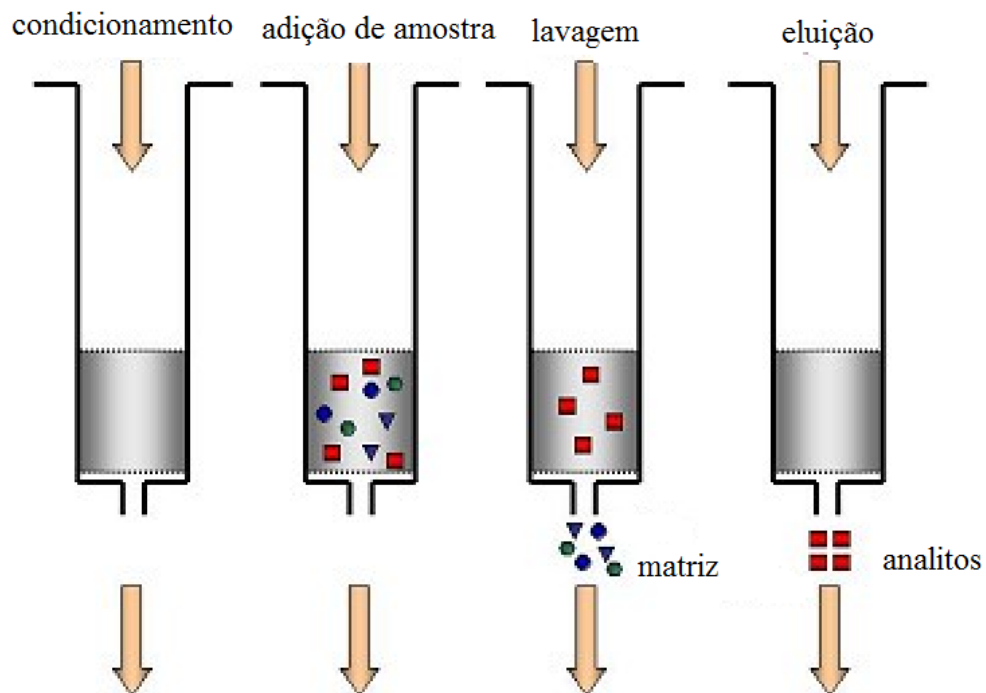


Figura 7: Etapas do procedimento de Extração em Fase Sólida (SPE)
Fonte: EMAN (2012).

A maioria das técnicas de extração em fase sólida desenvolvida utiliza a Cromatografia Gasosa (GC, do inglês *Gas Chromatography*) e a Cromatografia Líquida de alta eficiência (HPLC, do inglês *High Performance Liquid Chromatography*) como técnica instrumental para determinação de resíduos de pesticidas (CHIARADIA *et al.* 2008).

2.6.2 Técnicas cromatográficas

São utilizadas para a separação e quantificação de substâncias diversas, podendo também ser utilizadas como técnica de identificação, quando acopladas a um espectrômetro de

massas ou outro detector. Suas resoluções são excelentes, sendo possível analisar várias substâncias em uma mesma amostra (multirésíduos). A sensibilidade da cromatografia é bastante elevada. Dependendo do tipo de substância analisada e detector empregado, pode-se obter resultados quantitativos em níveis que variam de picogramas a miligramas (LANÇAS, 2004b; COLLINS *et al.* 2006; CHIARADIA *et al.* 2008).

A cromatografia gasosa é aplicável a compostos voláteis e termicamente estáveis nas temperaturas relativamente elevadas empregadas durante o processo de separação cromatográfica. E a cromatografia líquida tem sido intensamente aplicada para os compostos termicamente instáveis e não voláteis, que não são identificados por GC. Ambas as técnicas são muito utilizadas para a determinação de pesticidas em diferentes matrizes, como água, alimentos, solo e materiais biológicos (PINHO *et al.* 2009; ESTRELA, 2010; SILVA *et al.* 2010b).

2.6.3 Aplicações das técnicas SPE e cromatográficas para a determinação de pesticidas

Diversos trabalhos são realizados com as técnicas SPE e cromatográficas para a determinação de pesticidas em amostras de água. Na sequência serão mostrados alguns trabalhos com enfoque nestas análises.

Silva *et al.* (2011) realizaram monitoramento de resíduos de pesticidas em água subterrânea em sete regiões produtoras de arroz. As amostras foram acidificadas a pH 3,0, filtradas a vácuo e pré-concentradas no mesmo dia de coleta. A etapa de pré-concentração das amostras e posterior extração dos analitos foi feita com a técnica SPE utilizando cartuchos com 500 mg de C₁₈. Um volume de 250 mL de amostra foi percolado no cartucho e a eluição foi feita com 1 mL de metanol. A determinação final foi efetuada utilizando-se LC/MS. Os limites de detecção e quantificação variaram de 2,0 a 4,0 ng L⁻¹ e 4,0 a 100 ng L⁻¹.

Donato *et al.* (2012) desenvolveram método multirésíduos para resíduos de pesticidas em água baseado na SPE e LC-MS/MS. Os LD e LQ variaram de 0,01 a 0,04 µg L⁻¹, respectivamente. As recuperações variaram de 70 a 120% para a maioria dos compostos nos níveis de fortificação 1,0; 2,5 e 5,0 µg L⁻¹. Os cartuchos contendo 200 mg de C₁₈ foram condicionados com 3 mL de metanol 3 mL de água purificada. O volume de amostra utilizado

para percolar o cartucho foi 250 mL, após adicionado 3 mL de água purificada. A eluição foi feita com 5 mL (1:1) (v/v) metanol:acetona e o extrato introduzido no LC-MS/MS.

Marchesan *et al.* (2010) determinaram herbicidas por Cromatografia Gasosa com Detecção por Captura de Elétrons (GC-ECD), após pré-concentração por SPE com 250 mL de amostra em cartuchos contendo 500 mg de C₁₈. A eluição dos agrotóxicos foi efetuada com 1 mL de metanol. Para todos os agrotóxicos estudados, valores satisfatórios de recuperação entre 81,3 e 112,3%, com valores de precisão entre 1,8 e 14,2%.

Caldas *et al.* (2010) validaram o método SPE, HPLC-DAD E LC-MS/MS para a determinação dos agrotóxicos: carbofurano, clomazona, 2,4-D e tebuconazol em água subterrânea. Foram utilizados cartucho com C₁₈ contendo 200 mg do sorvente, que foram condicionados com 3,0 mL de metanol, 3,0 mL de água ultrapura e 3,0 mL de água ultrapura a pH 3,0. O volume de amostra foi de 250 mL que foi devidamente fortificada. A eluição foi feita com 1,0 mL de metanol. O eluato foi recolhido e analisado por HPLC-DAD ou LC-MS/MS. Os LQs do método foram de 0,2 µg L⁻¹ para todos os agrotóxicos por HPLC-DAD e, por LC-MS/MS, 4,0 ng L⁻¹. As recuperações foram entre 60,3 a 107,7%, com RSD de 0,8 a 20,7% para todos os compostos por HPLC-DAD. Para o LC-MS/MS a precisão em termos de repetitividade variou entre 0,97 a 20,7%, e as recuperações entre 67,0 e 108,9%.

Lopes *et al.* (2011) otimizaram e validaram dois métodos para a determinação de sete pesticidas em águas superficiais e subterrâneas. A pré-concentração foi feita com cartucho C₁₈ (500 mg) e a análise por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE-UV) e cromatografia a gás com detector termiônico específico (CG-DTE). No primeiro método o cartucho C₁₈ foi condicionado com 10 mL de acetona, seguido por 10 mL de metanol e 10 mL de água deionizada. O volume de amostra percolado pelo cartucho foi de 500 mL introduzido logo após o condicionamento, evitando a secura. Após percolação da amostra o cartucho foi seco sob vácuo por 30 min. A eluição dos analitos foi feita com 10 mL da mistura de acetato de etila:diclorometano (1:1, v/v). O eluato foi concentrado até quase securo em evaporador rotatório, foi retomado em 1,0 mL de acetato de etila e os analitos determinados por CG-DTE. O segundo método foi validado condicionando o cartucho C₁₈ com 10 mL de metanol e 10 mL de água deionizada. O volume de amostra de água foi de 200 mL, após o cartucho foi lavado com 5 mL de água e seco sob vácuo por 30 min. A eluição foi realizada com 3 mL de metanol. Ajustou-se o volume final do eluato para 3,0 mL, sendo os analitos determinados por CLAE-UV. Os métodos apresentaram exatidão (76 – 107%), precisão (<12%) e limites de quantificação (0,22 – 0,48 µg L⁻¹), portanto satisfatórios para os níveis de pesticidas em água.

Santos (2010) desenvolveu e validou método utilizando a técnica SPE, com a avaliação da eficiência de diferentes sorventes para a extração de resíduos de pesticidas pirimetanil, flumetralina e cresoxim-metílico em água e determinação por GC/MS. Foram utilizados cartuchos C₁₈, florisil, sílica e resina polimérica aminopropil, mas a validação do método foi realizada com o sorvente C₁₈. O condicionamento do sorvente foi feito com 5 mL de diclorometo, 5 mL de metanol e 10 mL de água ultrapura. O volume de amostra utilizado foi de 200 mL com 10 mL de metanol e fortificada com os pesticidas. O sorvente foi seco por 10 min e a eluição feita com 20 mL de diclorometano, que foi concentrado a 1 mL. A determinação foi feita com GC/MS. Os valores da recuperação variaram de 79,0 a 102,3% e a precisão de 6,3 a 9,7%. Na análise de água potável, os resultados indicaram a ausência dos pesticidas.

Cappelini (2008) determinou pesticidas ametrina, atrazina, diuron e fipronil em amostras de água aplicando a técnica SPE e cromatografia líquida com detector de diodos HPLC-DAD. Os cartuchos utilizados foram com fase C₁₈ de 500 mg, que foram condicionados com 10 mL de acetato de etila e 10 mL de água. O volume de amostra de água foi de 50 mL e fez-se eluição com 20 mL de acetato de etila. Concentrou-se o extrato até securo e ressuspendeu-se com 1 mL de acetato de etila e analisou-se com HPLC - DAD. Os limites de detecção e quantificação variaram de 0,02 a 0,05 mg.L⁻¹ e 0,07 a 0,17 mg L⁻¹, respectivamente. A precisão apresentou-se na faixa de 0,41 a 2,25% e a recuperação do método de extração variou de 90 a 95%.

Silva (2010a) desenvolveu metodologia analítica para a determinação de agrotóxicos e microcistina em águas superficiais utilizando SPE e GC/MS e LC/MS. Foram utilizados cartuchos C₁₈ contendo 500 mg de sorvente que foram condicionados com 10 mL de metanol e 10 mL de água deionizada. Após o condicionamento 500 mL de amostra de água foi percolada no cartucho. Com o término da passagem da amostra pelo cartucho deixou-se o vácuo por 20 min para a secagem. A eluição foi realizada com 3 mL de ácido trifluoracético. Os eluatos foram então secados totalmente e resuspendidos para um volume de 1,0 mL com metanol. Este eluato foi dividido em duas alíquotas para o uso nos dois cromatógrafos. Uma alíquota de 0,5 mL foi armazenada para análise por LC-MS na determinação de microcistina. A outra alíquota de 0,5 mL foi levada à completa securo sob fluxo de N₂ e resuspendida com acetato de etila para a análise de 37 agrotóxicos por GC-MS. A recuperação para os agrotóxicos variou de 90 a 117% e os limites de detecção e quantificação variaram de 0,3 a 19,9 ng L⁻¹ e 0,9 a 66,2 ng L⁻¹, respectivamente.

Kurz *et al.* (2009) desenvolveram método para determinar herbicida bispiribac de sódio em água superficial envolvendo SPE e HPLC-DAD. Foram utilizados cartuchos tipo C₁₈ que

foram condicionados com 3 mL de metanol seguido por 3 mL de água purificada e mais 3 mL de água purificada a pH 2,0. Os volumes de amostra variaram de 50 a 500 mL que percolaram os cartuchos. A eluição foi feita com diferentes combinações de solventes diclorometano:metanol (65:35), (80:20) e (50:50) (v/v). O método apresentou médias de recuperação entre 97,7 a 101,3%, precisão com % RDS variando de 0,9 a 7,5% e os limites de detecção e de quantificação variaram de 0,1 a 0,3 $\mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente.

Sabin *et al.* (2009) realizaram determinação multiresíduos de pesticidas em água potável por GC-MS e SPE. A validação para a determinação de 20 pesticidas apresentou limite de quantificação entre 0,003 a 0,093 mg L^{-1} e recuperações que variaram entre 51 a 116%. Foram utilizados cartucho C_{18} , onde o condicionamento foi feito com metanol e água purificada, a percolação da amostra foi de 200 mL e, em seguida fez-se lavagem com água purificada e posterior secagem por 30 min no vácuo. A eluição foi feita com 2 mL de acetato de etilo e dicloreometano (1 + 1 mL). A concentração do eluato foi realizada em banho-maria a 55° C durante aproximadamente 20 min e após adicionado padrão interno.

2.7 Validação de métodos analíticos

Para a comprovação de que um novo método analítico produza informações confiáveis e interpretáveis sobre a amostra, o mesmo deve ser submetido a uma avaliação denominada de validação. No Brasil dois órgãos regulamentam a validação de métodos analíticos, que são: a ANVISA, através da Resolução n.º. 899 de 29 de maio de 2003 e o INMETRO através do documento feito para orientar sobre a validação de método analíticos. Ambos os órgãos traduzem as guias da Eurachem, que é uma rede de organizações nacionais europeias, que tem como objetivo o estabelecimento da rastreabilidade internacional dos resultados de medições químicas, bem como promover as boas práticas laboratoriais (EURACHEM, 1998; LEITE, 2002; ANVISA, 2012d e INMETRO, 2011).

2.7.1 Curva analítica e linearidade

A curva analítica, também denominada de curva de calibração reproduz a relação entre a resposta do instrumento e a concentração conhecida do analito. A linearidade é a habilidade

de uma metodologia analítica de comprovar que os resultados alcançados são diretamente proporcionais à concentração do analito na amostra, dentro de um intervalo especificado. Recomenda-se que a linearidade seja determinada pela análise de, no mínimo, 5 concentrações diferentes (EURACHEM, 1998; ANVISA, 2012d e INMETRO, 2011).

Existem duas padronizações para as análises cromatográficas quantitativas, que são a padronização externa e a padronização interna (LIGIERO *et al.* 2009).

A padronização externa envolve a preparação de uma série de soluções-padrão de composições próximas à concentração do analito na amostra. Os cromatogramas dos padrões são então obtidos, e as alturas ou as áreas dos picos são lançadas em um gráfico em função da concentração. O ideal é obter a curva analítica com uma reta passando pela origem e a concentração da amostra é obtida a partir da equação desta reta. Mas, em alguns casos, pode-se obter curvas com coeficientes lineares positivos ou negativos, cabendo ao analista efetuar um tratamento criterioso dos dados da curva. Como desvantagens para utilização da padronização externa, tem-se como fontes de erros analíticos as incertezas no volume de amostra e na preparação dos padrões, como também problemas durante a injeção no cromatógrafo. Os volumes de amostras são muito pequenos, portanto, as incertezas associadas à injeção reproduzível deste tamanho com uma microseringa podem chegar a um erro relativo alto (LIGIERO *et al.* 2009).

Ainda segundo Ligiero *et al.* (2009) a padronização interna é melhor do que a externa para as análises quantitativas cromatográficas com maior precisão. Nesta metodologia podem ser minimizadas as incertezas introduzidas na injeção da amostra devido às pequenas quantidades de amostras injetadas no cromatógrafo e diferentes analistas. Esta padronização é muito indicada para técnicas com pouca reprodutibilidade, como por exemplo, no caso de injeções manuais. Na padronização interna uma quantidade de uma substância medida cuidadosamente, que atua como padrão interno (PI) é introduzida em cada padrão e também na amostra e, a razão entre as áreas do pico do analito e do (PI) funcionam como padrão analítico. Na escolha para o composto ser o PI deve-se observar que o pico referente ao padrão seja bem definido dos demais picos dos componentes da amostra e elua próximo ao sinal do analito. O padrão interno deve ser altamente puro, não reagir com nenhum componente da amostra e ser quimicamente similar ao analito de interesse.

Através de tratamento estatístico, a partir dos dados experimentais podem-se estimar os coeficientes da curva analítica de calibração, sendo o coeficiente de correlação (r) 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 (BARROS NETO *et al.* 2010).

2.7.2 Precisão

A precisão é um dos critérios mais importantes para a verificação do desempenho de um procedimento analítico. É a expressão da concordância entre vários resultados analíticos obtidos para uma mesma amostra, ou seja, avalia a dispersão de resultados entre ensaios independentes repetidos de uma mesma amostra, amostras semelhantes ou padrões em condições definidas (EURACHEM, 1998; INMETRO, 2011; RIBEIRO *et al.* 2008).

A precisão é normalmente determinada em termos de repetitividade (precisão intra-corrída), reprodutibilidade (precisão interlaboratorial) e precisão intermediária. A repetitividade é o grau de concordância em que os resultados são obtidos a partir do mesmo método, para a mesma amostra, mesmo laboratório, pelo mesmo operador, com o mesmo equipamento e em curto intervalo de tempo. A reprodutibilidade refere-se à precisão avaliada sobre a mesmo método para a mesma amostra, no mesmo laboratório ou em laboratórios diferentes variando uma das seguintes condições: diferentes analistas, diferentes equipamentos ou diferentes tempos. A precisão intermediária é a concordância de resultados do mesmo laboratório, mas obtidos em dias diferentes, com analistas diferente e/ou equipamentos diferentes. A avaliação dessas três formas de precisão pode ser efetuada pelo cálculo do desvio padrão relativo (RSD, do inglês: *Relative Standard Deviation*), também conhecido como coeficiente de variação (CV). A precisão de um método analítico pode ser expressa como o desvio padrão ou desvio padrão relativo de uma série de medidas (INMETRO, 2011; OLIVEIRA *et al.* 2009b).

2.7.3 Exatidão

A exatidão de um método analítico é a concordância entre o resultado de um ensaio e o valor de referência aceito como convencionalmente verdadeiro. Ela é calculada como porcentagem de recuperação da quantidade conhecida do analito adicionado à amostra e o valor verdadeiro aceito, acrescida dos intervalos de confiança, ou seja, é a medida da eficiência

no processo de isolamento do analito de interesse da matriz na qual se encontra presente. A recuperação é o parâmetro mais utilizado para o desenvolvimento de uma metodologia analítica. A recuperação (R) é definida como a proporção da quantidade de analito presente ou adicionada na porção analítica do material teste, que é extraída e passível de ser quantificada. A recuperação obtida deve estar compreendida entre a faixa de 70 a 120%, estabelecida pela literatura de análise de resíduos de agrotóxicos (EURACHEM, 1998; RODRIGUES *et al.* 2011; RIBEIRO *et al.* 2008).

2.7.4 Limite de detecção e de quantificação

O Limite de detecção (LD) é a menor concentração detectada pelo procedimento analítico e é geralmente expressa em unidade de concentração. O Limite de quantificação (LQ) é a menor concentração de um analito que pode ser quantificada com precisão e exatidão, com uma fidelidade determinada utilizando um determinado procedimento experimental, onde também é geralmente expressa em unidades de concentração (EURACHEM, 1998; IMOTO e FREITAS, 2008; MAFFEI, *et al.* 2009).

Na validação de um método analítico os resultados referentes tanto ao LD e LQ estão relacionados à sensibilidade do método desenvolvido. Ambos os limites podem ser calculados de três diferentes formas: método visual, método relação sinal-ruído e método baseado em parâmetros da curva analítica. Um procedimento comum é aceitar como LD a concentração ou massa do analito que geram um sinal três vezes maior do que o ruído do sistema. E para o cálculo do LQ considera-se aceitável uma relação sinal-ruído de 10:1. O LD pode também ser calculado considerando-se a regra da IUPAC de aproximadamente 3 desvios padrões e o LQ com base em 10 desvios padrões. No processo estatístico são considerados todos os efeitos a que o método está sujeito (variações do branco e variações das amostras fortificadas). De acordo com o procedimento estatístico utilizado para análises de resíduos de pesticidas, o LQ corresponde ao menor nível de fortificação estudado. A recuperação pode variar entre 70 e 120%, com coeficiente de variação de até 20%. (EURACHEM, 1998; IMOTO e FREITAS, 2008; MAFFEI, *et al.*, 2009).

2.8 Métodos de Amostragem

Em relação a amostragem de água para monitoramento, um número relativamente grande de amostras devem ser tomadas a partir de um determinado local durante toda a duração da amostragem quando o método de amostragem *in loco* (amostragem tradicional) for aplicado. Este tipo de amostragem é morosa e pode ser muito onerosa, sendo necessários grandes volumes de amostras, para a quantificação de poluentes em nível de traço. Além disso, retratam a condição de qualidade instantânea do ponto amostrado não fornecendo indicações sobre o desenvolvimento temporal das variáveis avaliadas. Assim, não permite a detecção de episódios de contaminação no intervalo entre as amostragens (KOT *et al.* 2007; PARREIRA *et al.* 2004; VRANA *et al.* 2006).

2.8.1 Amostragem passiva

Amostragem passiva surge como alternativa para o monitoramento de pesticidas em ambientes aquáticos. A amostragem passiva somente necessita de um pequeno dispositivo, o amostrador passivo, representando uma forma simples, barata e eficiente de monitoramento ambiental em águas. (KOT *et al.* 2007; VRANA *et al.* 2006; SEETHPATHY e GÓRECKI, 2008).

A técnica de amostragem passiva consiste na coleta integrada de analitos em determinado período de amostragem, utilizando apenas pequeno dispositivo, que é de grande importância uma vez que os locais de amostragem são muitas vezes situados longe do laboratório, onde o posterior manuseio das amostras terá que ser realizado. Esta técnica baseia-se no fluxo livre das moléculas do analito do meio amostrado para o meio de coleta. Isso ocorre segundo a 1ª lei de Fick, através das forças diretivas de difusão. O meio de coleta consiste de uma fase receptora contida no dispositivo, que tem como resultado a diferença entre o potencial químico dos analitos nos dois meios. A fase receptora poderá ser um solvente, resina polimérica ou um adsorvente poroso (NAMIÉŠNIK *et al.* 2005; KOT *et al.* 2007; VRANA *et al.* 2005).

Segundo Schäfer *et al.* (2009) e Pesce *et al.* (2011) a concentração média ao longo do tempo (TWA) é a concentração do analito na água durante o tempo de exposição. A (C_w) concentração do analito pode ser calculada usando a Equação (01) para amostragem integrativa (isto é, linear) de um dispositivo de amostragem passiva.

$$C_w = \frac{m_s}{R_s * t} \quad (01)$$

Onde C_w é a concentração média ao longo do tempo ($\mu\text{g L}^{-1}$);

R_s é a taxa de amostragem (L dia^{-1});

m_s é massa de analito acumulada na fase receptora após o tempo de exposição (μg);

t é o tempo de amostragem (dia).

Segundo Seethapathy e Górecki (2008) diversos amostradores passivos estão disponíveis comercialmente ou a partir de vários grupos de pesquisa. Todos eles são projetados para realizar amostragem incluindo inúmeros fatores dentre eles:

- (i) o meio de amostragem, ou a matriz (ar, água, solo, ou várias combinações destes, tais como sedimentos ou aerossóis);
- (ii) as propriedades químicas e físico-químicas do analito de interesse;
- (iii) forma do analito (ionizado, não ionizado, adsorvido, etc) e concentração na amostra;
- (iv) o tipo de medida necessária (quantitativa ou semi-quantitativa);
- (v) duração desejada de amostragem;
- (vi) variabilidade dos parâmetros ambientais em torno do amostrador ou na amostra em que os amostradores são implantados;
- (vii) custo e disponibilidade.

Uma vez que existem inúmeras variáveis que têm de ser consideradas, muitas vezes há situações em que combinações de amostradores passivos têm de ser utilizadas para obter os dados necessários. Enquanto a implantação dos amostradores passivos é bastante simples, a estratégia de amostragem envolvida na escolha do número e tipo de amostradores passivos para a implantação, suas localizações exatas, tempo e duração da exposição, a quantificação, bem como no laboratório, requer uma análise cuidadosa. O conhecimento da fonte de poluição, quantidade e destino potencial no meio ambiente, bem como dos métodos analíticos utilizados para a quantificação, são alguns dos fatores importantes necessários para a interpretação dos dados corretamente (KOT *et al.* 2007; SEETHAPATHY e GÓRECKI, 2008).

Amostragem passiva ou dosimetria passiva vem ganhando aceitação para monitoramento ambiental. Uma vasta gama de dispositivos de amostragem foi desenvolvida para o acompanhamento de agrotóxicos na água, que serão descritos na seqüência (KOT *et al.* 2007; VRANA *et al.* 2006).

2.8.2 Tipos de amostradores passivos para pesticidas em água

Os amostradores passivos são utilizados para avaliar o comportamento dos compostos orgânicos em ambientes aquáticos por um longo período. Eles devem ser simples de fabricar e de manusear, pequeno o bastante para ser enviado ao laboratório, insensível aos interferentes e, sobretudo, sensível ao analito que se deseja coletar (KOT *et al.* 2000).

Encontram-se na literatura alguns tipos de amostradores passivos para monitoramento de poluentes orgânicos em água, testados apenas em climas temperados. Dentre eles pode-se citar:

1. Dispositivo com membranas semipermeáveis SPMD (do inglês *Semipermeable membrane devices*). Foi desenvolvido por Huckins, em 1990, para estudar a biodisponibilidade de compostos químicos hidrofóbicos para organismos aquáticos. Consiste em membrana de polietileno de baixa densidade sem aditivos e não-porosa, embora apresente cavidades transientes com diâmetro de aproximadamente 10Å. Os volumes livres das cavidades permitem a dissolução e difusão das moléculas orgânicas na membrana. O interior da membrana é recheado com lipídio de elevada massa molecular e pureza, geralmente com trioleína, que é o composto mais empregado por tratar-se de lipídio apolar encontrado em organismos aquáticos. Quando o SPMD é colocado no ambiente aquático, os compostos orgânicos hidrofóbicos são isolados passivamente e acumulados no amostrador. A seletividade do amostrador é baseada no tamanho das moléculas dos analitos e sua habilidade para dissolver na fase receptora. Devido à natureza integrativa do processo de amostragem, os dispositivos podem ser expostos em intervalos de dias ou meses, geralmente em período de 14 a 30 dias. O processamento das amostras para extração dos analitos envolve: a remoção dos microrganismos, a extração ou diálise e a purificação. As etapas de extração e purificação são críticas, pois requer uma grande quantidade de solvente apropriado para recuperação dos analitos (Figura 8). Os analitos que podem ser determinados pelo amostrador passivo são: compostos hidrofílicos apolares (KOT *et al.* 2000; NAMIÉSNIK *et al.* 2004; PARREIRA *et al.* 2004; OUYANG e PAWLISZYN, 2007; SEETHPATHY e GÓRECKI, 2008).

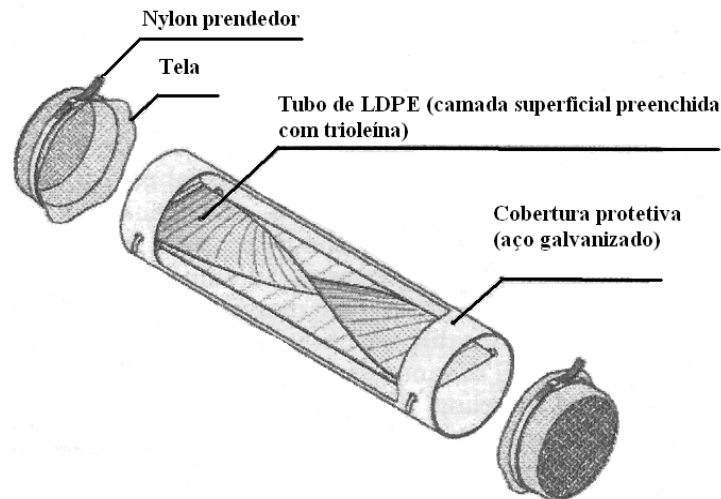


Figura 8: Dispositivo com membrana semipermeável
Fonte: Kot et al. (2000).

2. Amostrador com extração e concentração *in situ* PISCES (do inglês *Passive in situ concentration/extraction samplers*). Foi primeiramente citado por Litten *et al.* (1993) é preenchido com 200 mL de hexano, lacrado e suspenso na coluna d'água com duas membranas imersas para maximizar as taxas de amostragem. A amostragem ocorre por difusão molecular de contaminantes orgânicos dentro do solvente coletor, os quais passam direto da água através das membranas. Em 1995 foi utilizado isooctano ao invés de hexano para analisar pesticidas clorados em estuários e rios por um período de 3 semanas. Um exemplo de PISCES é mostrado na Figura 9. Os compostos hidrofílicos apolares são os analitos que são determinados por este tipo de dispositivo (KOT *et al.* 2000; NAMIÉSNIK *et al.* 2004; SEETHPATHY e GÓRECKI, 2008).

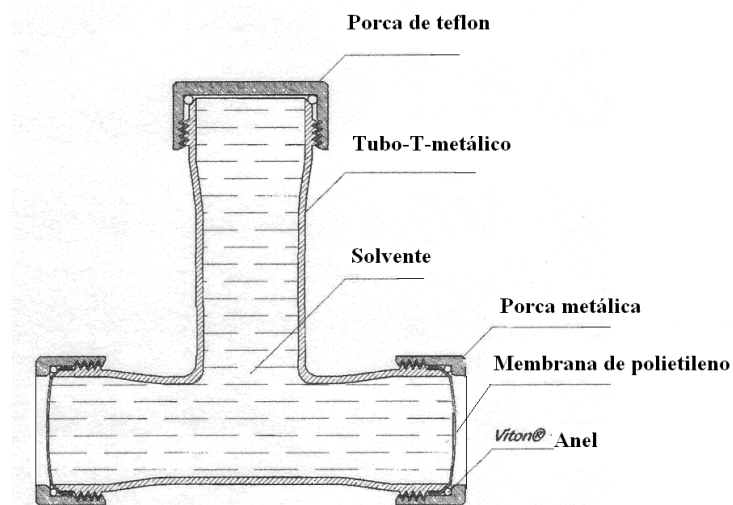


Figura 9: Amostrador passivo tipo PISCES
Fonte: Kot et al. (2000).

3. Amostrador passivo preenchido com sorvente: Desenvolvido por Di Ginao *et al.* (1998) esse amostrador é preenchido com carvão ativado como adsorvente. O dispositivo é geralmente composto por dois discos de plástico acrílico, cujo caminho de difusão consiste de 72 orifícios, cada um com 1 mm de diâmetro e 1 cm de comprimento, agrupados no centro do disco superior. O disco inferior contém uma seção que suporta o sorvente (1,5 g de carvão ativo granular – 30 – 40 mesh). A janela de separação é colocada entre os dois discos para impedir que o sorvente caia para fora dos orifícios de difusão. Esse tipo de dosímetro é normalmente exposto por 5 – 50 dias. Depois da exposição o extrato é analisado para determinação da concentração do analito, como apresentado na Figura 10. Os compostos orgânicos de uma forma geral podem ser analisados por este tipo de amostrador (KOT *et al.* 2000; NAMIÉSNIK *et al.* 2004; SEETHPATHY e GÓRECKI, 2008).

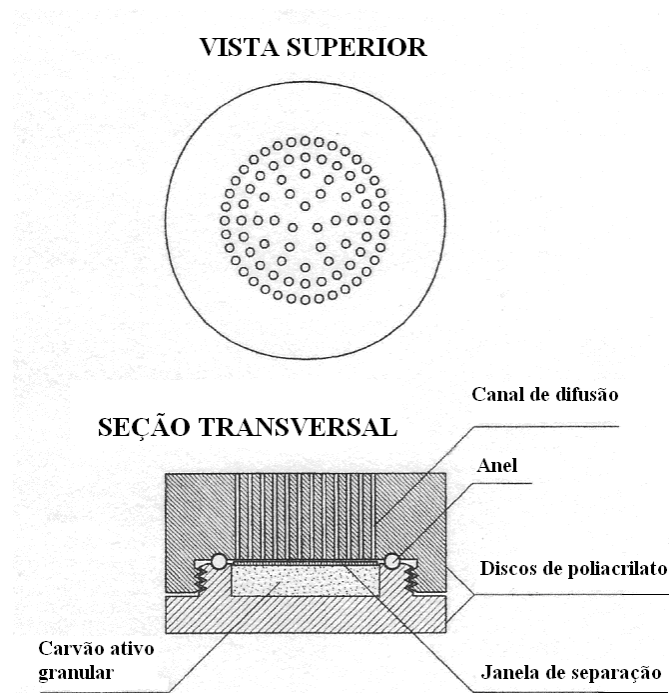


Figura 10: Amostrador passivo preenchido com sorvente
Fonte: Namiésnik *et al.* 2004

4. Amostrador Integrativo de Compostos Orgânicos Polares POCIS (do inglês *Polar Organic Chemical Integrative*). Foi desenvolvido em 1999 e é constituído de dois discos de membrana hidrofílica que atuam como semipermeáveis, permitindo que os produtos químicos de interesse atravessem para o absorvente e as partículas em suspensão sejam excluídas. O amostrador é versátil, composto de uma fase sólida (sorvente ou mistura de sorventes) que pode ser alterado para analisar produtos químicos específicos. O POCIS foi projetado para simular a exposição

respiratória de organismos aquáticos, para que assim não seja necessário utilizar animais em testes. Ele é um dispositivo abiótico que permite a biodisponibilidade de produtos químicos hidrofílicos. A configuração do dispositivo consiste de duas anilhas rígidas (3,3 cm D.I., 7,0 cm D.E e 0,3 cm de espessura). Os materiais mais comuns para a construção das anilhas são: alumínio, teflon e aço inoxidável. Com três parafusos de tamanho 10-32 e 1,9 cm de comprimento, dimensões estas adequadas para permitir o uso de discos e membranas comercialmente disponíveis (47 mm). O diâmetro interno das anilhas prevê superfície máxima de exposição e mantendo ainda sobreposição suficiente para garantir uma boa vedação. Os parafusos e as porcas foram selecionados para permitir fácil montagem e desmontagem do dispositivo. Na Figura 11 estão ilustrados os detalhes dos componentes do POCIS, onde percebe-se grande simplicidade na construção deste tipo de dispositivo. Segundo os autores, dispositivos maiores podem ser construídos para aumentar a área de amostragem. Aumentando as anilhas (5,1 cm D.I.; 8,9 cm D.E.) e combinando-se com as membranas de discos maiores pode-se aumentar a eficácia de amostragem na superfície (em aproximadamente 41 cm²) do dispositivo. É um dos dispositivos mais utilizados na atualidade, como apresentado na Figura 11. Atualmente, duas configurações de POCIS estão disponíveis: a configuração genérica (ou pesticidas) na qual contém uma mistura de três sorventes e, a farmacêutica, configuração com um sorvente único. Os compostos orgânicos polares, tais como pesticidas, produtos farmacêuticos podem ser analisados por este dispositivo (ALVAREZ *et al.* 2004; ALVAREZ *et al.*, 2005; KOT *et al.* 2007; SEETHPATHY e GÓRECKI, 2008).

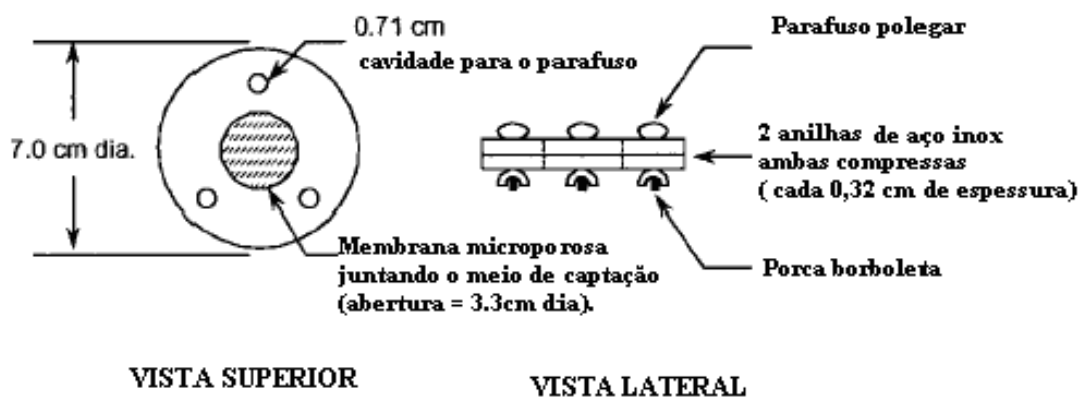


Figura 11: Desenho do amostrador passivo POCIS
 Fonte: Alvarez *et al.*, 2004

5. Chemcatcher (do inglês *Passive Sampler using Empore disk*). Foi desenvolvido por Kingston *et al.* (2000), o sistema Chemcatcher usa uma membrana de difusão limitante, que podem ser de polietileno de baixa densidade (LDPE) ou então de polietersulfona (PES). A fase receptora neste amostrador é tipicamente um disco Empore C₁₈, mas que pode ser substituído por outro tipo de sorvente, a exemplo do estirenodivilbenzeno (SDB). O corpo do amostrador originalmente foi feito de teflon, mas também já foi fabricado de polipropileno e policarbonato. A membrana e a fase sólida são colocadas num plástico inerte. O amostrador é baseado na difusão de compostos alvos através de uma membrana e a subsequente acumulação destes poluentes no adsorvente na fase receptora. O número de desenhos do amostrador está sendo pesquisado com diferentes combinações de fases sólidas e das membranas de difusão, tornando assim bastante prático seu uso. De uma forma geral os compostos orgânicos podem ser analisados pelo amostrador passivo. Assim como o POCIS, esse dispositivo também está sendo muito utilizado, um exemplo encontra-se na Figura 12 (KOT, *et al.*, 2007; VRANA *et al.*, 2007; SEETHPATHY e GÓRECKI, 2008).

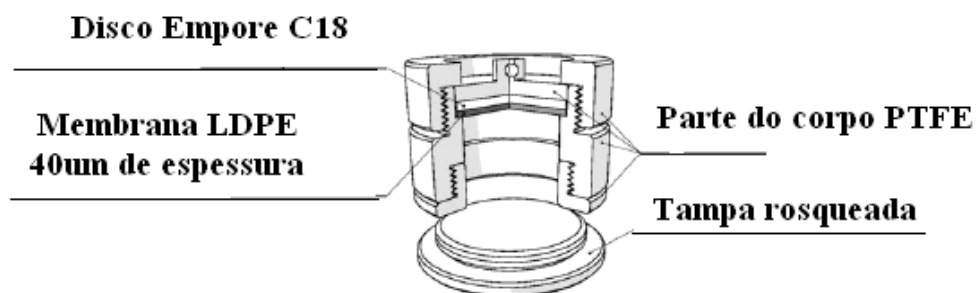


Figura 12: Amostrador passivo tipo Chemcatcher
Fonte: Fonte: KOT, A. *et al.*, 2007

6. Amostrador com membrana incluída em revestimento de sorção MESCO (do inglês *Membrane-enclosed sorptive coating*). Foi desenvolvido em 2001, o amostrador consiste de uma fase sólida receptora hidrofóbica SBSE – do inglês *Stir-bar sorptive extraction* (Extração por Barras Sortivas) envolta por membrana semipermeável hidrofílica. Os elementos da estrutura: barra coberta com leve camada de [poli(dimetil siloxano)] (PDMS) do inglês *polydimethylsiloxane*, membrana de bolsa de diálise feita de celulose regenerada ou membrana de polietileno de baixa densidade (LDPE), e 3 mL de água destilada. A seletividade da técnica de extração do MESCO é baseada em dois modos: (1) as moléculas dissolvidas separam-se das coloidais durante difusão pela membrana de diálise, (2) os analitos hidrofóbicos são extraídos seletivamente para o interior da solução aquosa pela camada de sorvente PDMS,

como apresentado na Figura 13. Para este amostrador podem ser analisados: HPAs (hidrocarbonetos poliaromáticos), BPCs (bifenilos policlorados) e pesticidas organoclorados (KOT *et al.* 2007; SEETHPATHY e GÓRECKI, 2008).

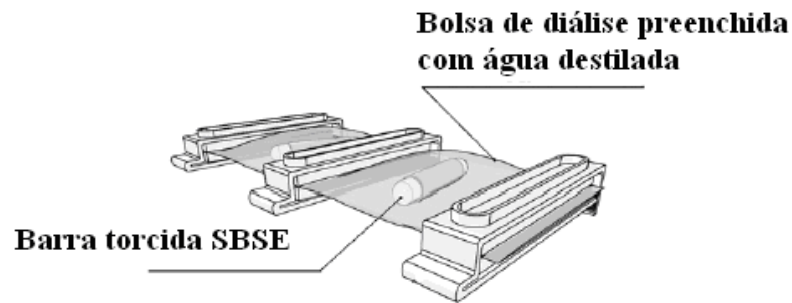


Figura 13: Amostrador passivo tipo MESCO
Fonte: KOT *et al.* 2007.

7. Dosímetro cerâmico: o amostrador é feito de uma membrana cerâmica (camada externa) e material adsorvente. A membrana cerâmica pode ser personalizada para ter diferentes tamanhos de poros. O tubo de cerâmica é uma barreira limitante de difusão, incluindo o preenchimento da fase que consiste de esferas de sorvente sólido. A acumulação dos contaminantes é realizada por difusão do contato da água através da membrana no adsorvente. Eles acumulam com o tempo, dependendo do gradiente de concentração e do coeficiente efetivo de transferência de massa na membrana como mostrado na Figura 14. Após a amostragem, o material adsorvente é removido do dosímetro cerâmico e extraí-se com o solvente adequado. Compostos orgânicos e inorgânicos podem ser determinados por este tipo de amostrador (KOT, *et al.* 2007; SEETHPATHY e GÓRECKI, 2008).

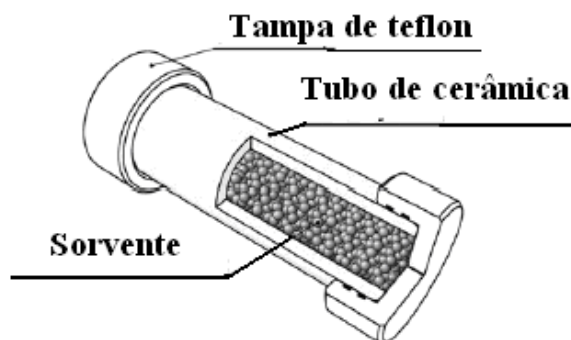


Figura 14: Dosímetro cerâmico
Fonte: KOT *et al.*, 2007

2.8.3 Calibração dos amostradores passivos

Segundo Ouyang e Pawlinszyn (2007) os resultados analíticos para os dispositivos de amostragem passiva requerem uma apropriada calibração. O método de calibração é a base para a concepção e quantificação de dispositivos de amostragem passiva. Atualmente existem alguns métodos de calibração para a amostragem passiva, incluindo o regime linear, que é a calibração baseada na captação linear e o regime de equilíbrio, a calibração baseada no equilíbrio de extração. A Figura 15 ilustra o perfil do processo de extração envolvendo os dois métodos de calibração mais utilizados nos amostradores passivos.

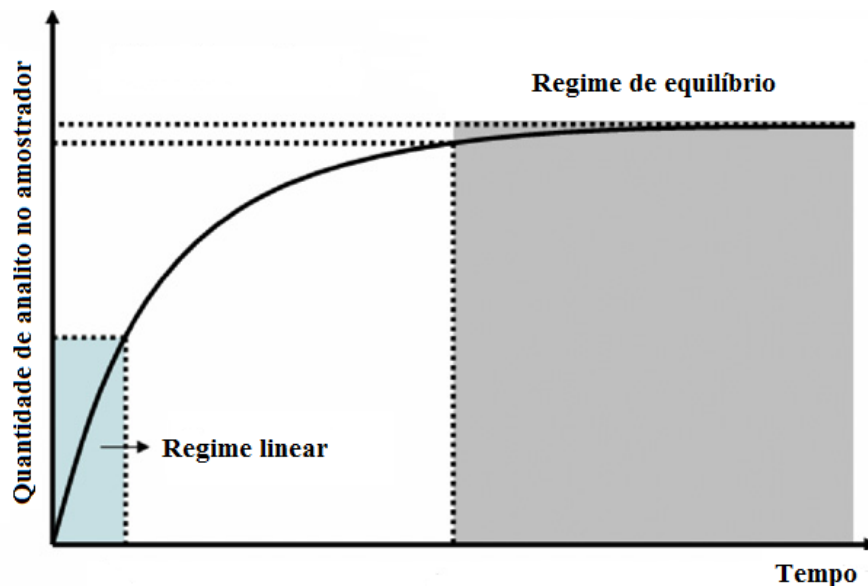


Figura 15: Perfil de extração típica de dispositivo de amostragem passiva
Fonte: Adaptada de Ouyand e Pawlinszyn, 2007.

2.8.3.1 Calibração baseada no equilíbrio de extração

O método de calibração baseado no equilíbrio de extração é amplamente utilizado para calibração no local de amostragem. Usando este método, o amostrador deve ser implantado em longo tempo de exposição para permitir o equilíbrio termodinâmico entre a água e a fase receptora. Para amostragem de campo, quando a extração do analito na água atinge o equilíbrio, a concentração inicial dos analitos pode ser calculada com a Equação (02) (OUYANG e PAWLINSZIN, 2007; VRANA *et al.* 2005).

$$C_s = \frac{C_e}{K_{es}} = \frac{n}{K_{es}V_e} \quad (02)$$

C_s é a concentração dos analitos na amostra;

C_e é a concentração dos analitos na fase receptora/extração;

n é a quantidade extraída do analito;

V_e é o volume da fase de extração;

K_{es} é o coeficiente de distribuição dos analitos entre a fase receptora/extração e a amostra.

O dispositivo de amostragem pode ser exposto diretamente à matriz da amostra, evitando assim a necessidade de transporte volumoso e/ou pesadas amostras para o laboratório. Calibração baseada no equilíbrio de extração só exige que o coeficiente de distribuição, K_{es} , seja conhecido. Dispositivos de amostragem passiva que fornecem tempo rápido de equilíbrio, podem usar este método de calibração (OUYANG e PAWLINSZIN, 2007).

2.8.3.2 Calibração baseada na captação linear

Segundo Ouyang e Pawlinszin (2007) para os amostradores passivos que trabalham no regime linear, ou seja, supõe-se que a taxa de transferência de massa ou taxa de amostragem permaneça constante durante todo o período de amostragem, bem como a relação entre C_s , e n , pode ser expressa pela Equação (03).

$$C_s = \frac{n * t}{R_s} \quad (03)$$

Onde R_s é a taxa de amostragem do amostrador para o analito ($\text{cm}^3 \text{min}^{-1}$), ou seja o volume de água equivalente extraído por unidade de tempo;

n é a quantidade de analito extraída

t é o tempo de amostragem.

Ainda segundo Ouyang e Pawlinszin (2007) para dispositivos com uma geometria bem definida a temperatura constante, a taxa de amostragem pode ser expressa com a Equação (04):

$$R_s = \frac{D * A}{L} \quad (04)$$

Onde D é o coeficiente de difusão molecular do analito na água;

A é a área transversal de difusão;

L é o espessura da camada de difusão.

Então, a concentração dos analitos pode ser calculada com o valor de D e os valores conhecidos de A e L. Os coeficientes de difusão dos analitos na água D_w podem ser encontrados na literatura ou calculados com uma Equação (05), que é um modelo empírico:

$$D_w = \frac{1,326 * 10^{-6}}{\eta_w^{1,14} * V^{0,589}} \quad (05)$$

Onde η_w é a viscosidade cinemática da água a temperatura de interesse ($10^{-2} \text{g cm}^{-1} \text{s}^{-1}$);

V é o volume molar do analito.

Segundo Alvarez *et al.* (2000) citado em Hernando *et al.* (2005) as R_s quando determinadas em laboratório são expressas pela Equação (06), apresentada a seguir:

$$R_s = \frac{M}{C * t} \quad (06)$$

M, é a massa de analito acumulada na membrana;

C, é a concentração média na água durante a medida;

t, tempo de amostragem.

Para Vrana *et al.* (2006) R_s é característica para um analito individual de interesse e pode também ser estimada usando a Equação (07).

$$R_s = K_o * A = K_e * K_{DW} * V_D \quad (07)$$

K_o é o coeficiente global de transferência de massa;

A é a área superficial da membrana;

K_e constante global de velocidade de troca;

K_{DW} coeficiente de partição entre a água e a fase extratora;

V_D volume da fase extratora.

Segundo Söderström *et al.* (2008) a R_s pode também ser expressa em L dia⁻¹ e ser descrita como o volume de água por dia de exposição que um dispositivo possa separar o analito, ou seja, mede o volume de água que é isenta de analitos por unidade de tempo. E, segundo Alvarez *et al.* (2000) citado em Hernando *et al.* (2005) é um parâmetro que permite determinar a concentração natural de água a partir da concentração detectada na membrana (fase receptora) dos dispositivos. Em outros trabalhos, este parâmetro tem a possibilidade de determinar a concentração na água natural a partir da concentração detectada na membrana (fase receptora) (HERNDANDO *et al.*, 2005).

Os principais fatores que influenciam a taxa de amostragem são: a configuração do amostrador; as propriedades moleculares do analito e as condições ambientais (fluxo da água ou turbulência, temperatura, pH, luz UV, salinidade e biofilme). A captação pelos dispositivos é geralmente controlada pela camada limite aquosa na interface membrana-água. Assim, o parâmetro fluxo da água e turbulência em campo podem mudar a espessura desta camada reduzindo a captação dos analitos. Em relação à temperatura, com o aumento da mesma há um aumento na solubilidade, esta variável pode mostrar grandes diferenças sazonais e pode também variar entre os dias dependendo das condições ambientais. Vários compostos têm um número de grupos funcionais que podem ser ionizados ou neutralizados a depender do pH, afetando a captação dos compostos. A salinidade influencia, pois com o aumento desta pode reduzir a solubilidade de muitos compostos na água, e assim aumentar a eficiência de adsorção na fase receptora. Biofilme (alga e crescimento microbiano) pode ocorrer na superfície da membrana e impede a transferência de massa na fase receptora. Outra observação importante também está relacionada com as propriedades dos pesticidas, tais como: volatilidade, densidade e pressão de vapor (CAL *et al.* 2008; SEETHAPATHY e GÓRECKI, 2008; SÖDERSTRÖM *et al.* 2009).

Para Cal *et al.* (2008) a taxa de amostragem é, no entanto, independente da concentração do analito na água, pois para o experimento, com concentração conhecida em

água, a taxa de amostragem de cada analito pode ser calculada para diferentes condições ambientais (temperatura e turbulência). Segundo Seethapathy e Górecki (2008) independentemente do fato da aplicação do amostrador ser para poluentes na água, no ar ou no solo, a função da barreira no amostrador passivo é definir a taxa de absorção de uma substância para o amostrador passivo. No entanto, a camada limite pode também desempenhar um papel significativo no âmbito de certas condições, especialmente quando o fluxo de fluido através do amostrador é baixo. Ter um amostrador sob controle da camada limite aquosa requer a calibração dos dados a várias condições de turbulência do fluxo ou a utilização de um de composto de referência de desempenho.

2.9 Experimentos de calibração com amostradores passivos

Na seqüência são mostrados experimentos de calibração com tanques de exposição, diferentes configurações do amostrador, formas de condicionamento de discos, membranas limitantes de difusão e dados sobre as taxas de amostragem e concentração dos analitos. Serão considerados os amostradores passivos mais utilizados para determinar pesticidas em água: o Chemcatcher e o POCIS.

2.9.1 Calibrações do amostrador passivo Chemcatcher

Gunold *et al.* (2007) utilizaram um sistema de fluxo num recipiente de vidro de 20 L com um carrossel onde 14 amostradores foram colocados em dois níveis giratórios horizontais (7 amostradores em cada nível) conforme Figura 16. Ambos os amostradores e o carrossel foram feitos de teflon. O carrossel é impulsionado por um motor elétrico para facilitar a dispersão da solução estoque na água com velocidades ajustáveis de rotação ($0,135 \text{ m s}^{-1}$ e $0,4 \text{ m s}^{-1}$) simulação caudal da água movendo os amostradores. Utiliza-se água de torneira simulando a condutividade de corpos d'água superficiais e mantida em cerca de 14°C por ar condicionado. As velocidades de fluxo e temperatura corresponderam a média das condições ambientais de córregos onde o estudo foi aplicado em campo. As concentrações dos pesticidas no tanque são mantidas constantes com entrada e saída contínua de água, e solução estoque $100 \mu\text{g L}^{-1}$ de cada pesticida a ser determinado utilizando uma bomba de alta precisão

(5 mL h⁻¹). O monitoramento dessas concentrações era feito com 500 mL de água a cada 72 horas (GUNOLD *et al.* 2007).

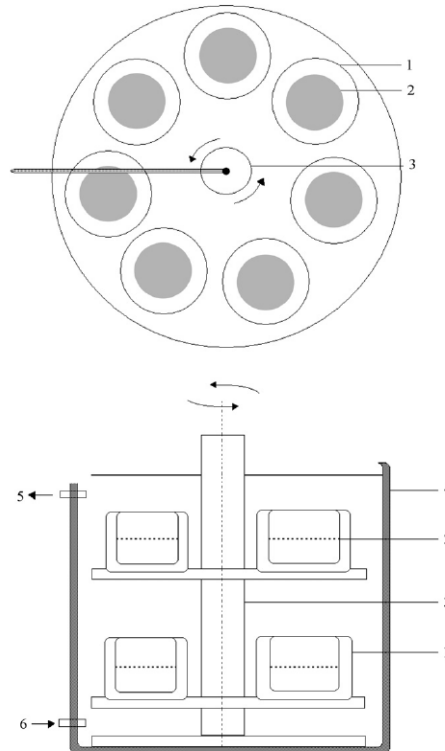


Figura 16: Tanque de exposição e carrossel com os dispositivos passivos usado na calibração do Chemcatcher.

Fonte: Gunold *et al.* 2007.

Durante a calibração, dois amostradores são removidos a cada dois dias (um de cada andar do carrossel) e substituídos por corpos vazios de amostrador Chemcatcher para manter as condições hidrodinâmicas constantes. Antes do início de uma nova experiência, o tanque, o carrossel e os dispositivos são lavados com etanol para remover o biofilme formado nas paredes (GUNOLD *et al.* 2007).

Os amostradores passivos preenchidos com disco SDB-XC Empore (47 mm de diâmetro; 15,9 cm² de área superficial) como fase receptora não utilizavam membrana limitante de difusão, sendo o lado aberto do amostrador selado com uma malha de Cu (abertura da malha 5 mm), para evitar danos mecânicos e reprimir o biofilme. O disco Empore é condicionado com 10 mL de acetona, 10 mL de 2-propanol e 10 mL de metanol. Após, lavado com 20 mL de água utrapura, 100 mL de solução aquosa de compostos de referência 1µg L⁻¹ (pirimicarb-D6 e clorfenvinfos-D10) é passada através do disco. Os discos são colocados nos amostradores Chemcatcher, os quais são posteriormente preenchidos com água

de torneira, fechados e armazenados até exposição no tanque de exposição a 4°C (< 72 horas). Após a exposição no tanque, os discos são retirados, secos sob vácuo durante cerca de 15 min e posteriormente eluídos duas vezes com 10 mL acetonitrila/metanol (1:1). O eluído é evaporado num frasco de evaporação de 200 mL e dissolvido com 300 µL de acetonitrila. Antes da análise, 5 µL de trifetil fosfato é adicionado como padrão interno e analisado por GC/MS (GUNOLD *et al.* 2007).

Conforme a Tabela 4 as taxas de amostragem obtidas variaram de 0,13 a 0,44 L dia⁻¹ e 0,13 a 0,38 L dia⁻¹, as concentrações médias ao longo do tempo variaram de 55,4 a 147,7 ng L⁻¹ e 63,9 a 167,8 ng.L⁻¹, para V = 0,135 m s⁻¹ e para V = 0,4 m s⁻¹, respectivamente. (GUNOLD *et al.* 2007).

Tabela 4: Taxas de amostragens e concentrações médias ao longo do tempo dos pesticidas considerados no experimento em fluxo-contínuo

| PESTICIDA | V = 0,135 m/s ^b | | | | V = 0,4 m/s ^b | | | |
|---------------|-------------------------------------|---------------------|------------------------------------|---------------------|-------------------------------------|---------------------|------------------------------------|---------------------|
| | R _s ^c (L/dia) | CV ^a (%) | C _w ^d (ng/L) | CV ^a (%) | R _s ^c (L/dia) | CV ^a (%) | C _w ^d (ng/L) | CV ^a (%) |
| Acetoclor | 0,35 | 10,3 | 84,6 | 7,6 | 0,34 | 15,5 | 91,2 | 18,7 |
| Alaclor | 0,32 | 16,5 | 55,4 | 15,8 | 0,31 | 11,7 | 63,9 | 17,8 |
| Atrazina | 0,28 | 10 | 108,3 | 8,2 | 0,22 | 10 | 127,6 | 24 |
| Carbofurano | 0,13 | 14,8 | 147,7 | 7,1 | 0,14 | 23,3 | 167,8 | 22 |
| Clorfenvinfos | 0,35 | 15,7 | 91,6 | 12,4 | 0,34 | 14,1 | 121,2 | 18,5 |
| α-Endosulfan | 0,42 | 16,6 | 80,9 | 14,2 | 0,38 | 10,8 | 101,6 | 11,6 |
| Fenpropidin | 0,3 | 19 | 80,3 | 16,5 | 0,27 | 17,8 | 93,5 | 19,3 |
| Hexazinone | 0,26 | 24,2 | 73,3 | 20,3 | 0,21 | 15,9 | 114 | 24,5 |
| Linuron | 0,12 | 21,5 | 79,3 | 18,8 | 0,13 | 17,8 | 13,9 | 19,3 |
| Oxadiazon | 0,44 | 22,6 | 75,7 | 20,6 | 0,34 | 12,2 | 100,4 | 18,6 |
| Pirimicarb | 0,38 | 20 | 88,6 | 18,7 | 0,29 | 11,4 | 101,8 | 21,9 |
| Tebuconazole | 0,19 | 30,1 | 115,4 | 23,6 | 0,24 | 12,4 | 138,6 | 18,9 |

^a Coeficiente de variação

^b Velocidade de fluxo

^c Taxa de amostragem

^d Concentração média dos analitos ao longo do tempo

Fonte: Gunold *et al.* 2007

Para o período de 14 dias de implantação em campo do amostrador Chemcatcher, as velocidades de fluxo variaram de 0,135 e 0,4 m s⁻¹, assim, não irá afetar as taxas de amostragem, pois estas foram bastante semelhantes. O amostrador passivo Chemcatcher com disco Empore SDB-XC como fase receptora é adequado para o uso em monitoramento da água para os 12 pesticidas estudados onde foram obtidas as taxas de amostragem para serem utilizadas em estudos futuros (GUNOLD *et al.* 2007).

Vrana *et al.* (2006) já havia utilizado o mesmo tipo de tanque utilizado por Gunold *et al.* (2007), para calibração a 2 L h⁻¹, permitindo uma completa renovação da água a cada 10 h. A agitação foi a 30 rpm e os produtos químicos testes foram dissolvidos em metanol (30 µg L⁻¹), bem como adequada quantidade de solução estoque (100 µL min⁻¹) foram colocados no tanque utilizando uma segunda bomba peristáltica. A concentração para cada

analito (100 ng L^{-1}) foi mantida durante todo o experimento. Duplicatas de amostras de água (500 mL) a partir da saída do tanque foram tomadas para análise. A exposição durou 14 dias, durante os quais os amostradores foram removidos em intervalos fixos, desmontados e analisados. A análise instrumental foi feita por GC/MS.

A configuração do Chemcatcher neste segundo experimento foi a seguinte: discos Empore C_{18} (47 mm de diâmetro) foram utilizados como fase receptora, condicionados por imersão em metanol por 20 min até se tornarem translúcidos e, em seguida, armazenados em metanol. Os dispositivos foram preenchidos com n-octanol (450 μL , adicionado ao espaço intersticial entre a fase receptora adsorvente e a membrana limitante de difusão), um solvente com alta permeabilidade (solubilidade x difusividade) para os analitos e preenchido com membrana de difusão de polietileno de baixa densidade LDPE (40 mm de espessura) que foram calibrados para a medição da concentração média ao longo do tempo para análise de pesticidas organoclorados (lindano, endossulfan, pentaclorobenzeno, dieldrin e hexaclorobenzeno). Os amostradores foram selados por meio de uma tampa para armazenagem antes da sua utilização (VRANA *et al.* 2006).

Três amostradores foram analisados antes da exposição para determinar níveis iniciais de PRCs (Compostos de referência de desempenho) e analitos no amostrador. Para os PRCs, os discos foram preparados com 10 mL de metanol que foi passado lentamente, seguido por 20 mL de água destilada ultrapura. Solução aquosa (500 mL) de PRCs, contendo $5 \mu\text{g L}^{-1}$ de cada um dos seguintes produtos: D_{10} -bifenil, D_{10} -acenafteno, D_{10} -fenantreno, D_{10} -pireno e D_{12} -benzo[a]antraceno foi adicionada no disco. Foi aplicado vácuo durante 30 min para assegurar que o disco estava completamente seco. O disco Empore foi então colocado no suporte do dispositivo, onde 1 mL de solução de n-octanol em acetona (45% v/v) foi aplicada. Foi utilizado exaustor por 10 min para evaporar a acetona. A membrana de LDPE (polietileno de baixa densidade) condicionada com n-hexano durante 24 h foi posta no amostrador, removendo as possíveis bolhas de ar formadas. Os compostos foram extraídos dos discos Empore em banho ultra-som (5 min) usando acetona (5 mL) seguidos de mais 5 min em 50:50 (v/v) de acetato de etila: 2,2,4-trimetilpentano (5 mL) (VRANA *et al.* 2006).

Na Figura 17 encontram-se as taxas de captação dos analitos obtidas. A relação entre as taxas de amostragem e a temperatura foram comparadas a 6°C , 11°C e 18°C , onde é percebido o aumento na captação de todos os analitos estudados com o aumento da temperatura. O mesmo aconteceu com o aumento da velocidade de fluxo (VRANA *et al.* 2006).

Assim, o estudo forneceu uma base de dados de calibração necessária para a amostragem integrativa confiável de micropoluentes hidrofóbicos, como os hidrocarbonetos aromáticos e pesticidas organoclorados em água (VRANA *et al.* 2006).

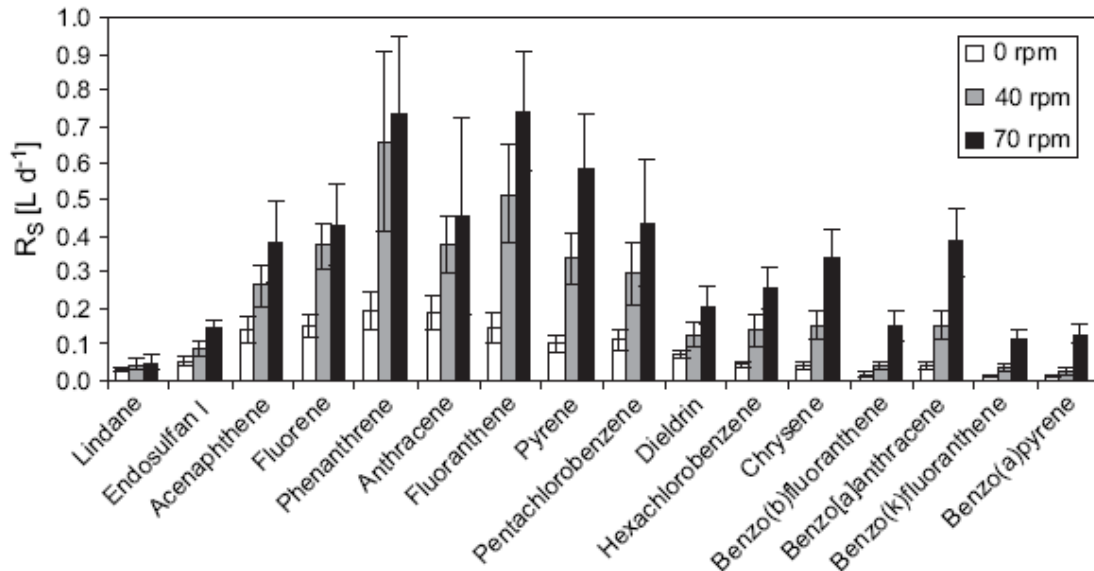


Figura 17: Efeito hidrodinâmico das taxas de amostragem dos analitos em função de velocidades de rotação do carrossel (0,40 e 70 rpm)

Fonte: Vrana *et al.* 2006.

Um tanque de 25,0 L de aço inoxidável foi construído para calibração do amostrador passivo Chemcatcher (Figura 18) continha os analitos: o,p'-DDE; p,p'-DDE; o,p'-DDD; p,p'-DDD; o,p'-DDT; p,p'-DDT entre outros. Foram mantidas constantes: a temperatura e turbulência da água e a concentração dos analitos. Água destilada e uma solução dos analitos em metanol (50 μL) foram introduzidas continuamente no tanque por meio de tubos e duas bombas peristálticas trabalhando em velocidades altas o suficiente para compensar as perdas devido à acumulação nos discos e manter a concentração dos analitos constante (33 mL min^{-1} e 100 $\mu\text{L min}^{-1}$ respectivamente). Um agitador suspenso foi utilizado em 20 rpm para misturar continuamente a água no reservatório e controlar a turbulência onde os amostradores estavam expostos. A temperatura da água foi mantida constante através da utilização simultânea de uma unidade de refrigeração e um termostato no tanque. Foram expostos 14 amostradores no sistema de fluxo contínuo a 11°C durante 14 dias. Dois amostradores foram retirados a cada 48h para a verificar as concentrações dos pesticidas. Amostras de água em duplicata do reservatório de saída foram tomadas diariamente para confirmar a concentração em cada amostrador que foi exposto (CAL *et al.* 2008).

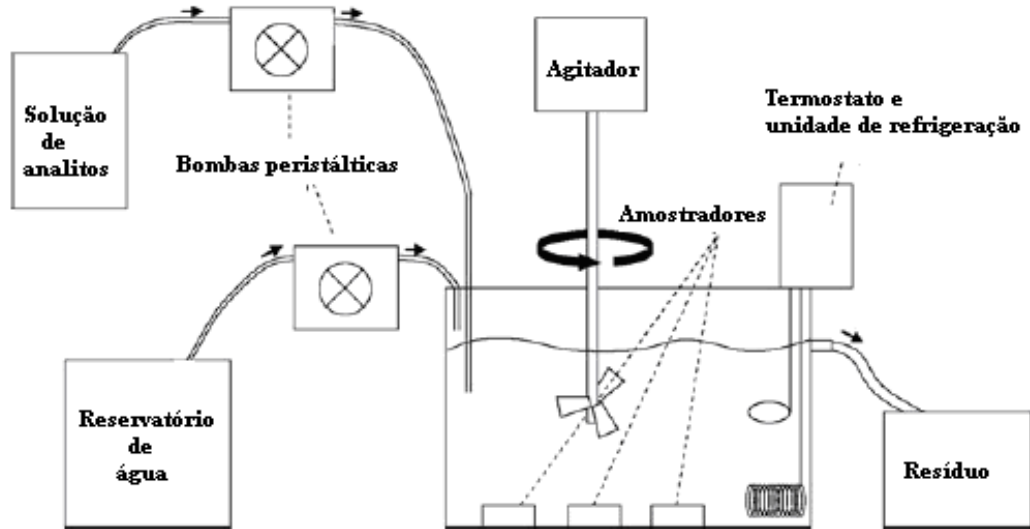


Figura 18: Desenho esquemático do sistema de exposição de amostradores passivos em laboratório

Fonte: Cal *et al.* 2008

Ainda segundo Cal *et al.* (2008) a configuração geral do Chemcatcher foi da seguinte forma: membrana de difusão (polietileno de baixa densidade LDPE e polietersulfona PES de 47 mm) e como fase receptora foram utilizados discos (C_{18} de 47 mm). O condicionamento dos 10 discos foi o seguinte: todos foram imersos em metanol, até que eles ficassem translúcidos, passagem de 10 mL de metanol, seguida por 20 mL de água ultrapura. O tratamento dos discos foi de duas maneiras: Seis discos foram diretamente saturados com água e quatro foram completamente secos sob vácuo durante 30min e, depois impregnados com n-octanol. Dois dos seis discos saturados com água foram utilizados sem membrana. Dois discos saturados com octanol e dois saturados com água foram cobertos com uma membrana de PES e os discos restantes de cada tipo foram cobertos com membrana LDPE. Em ambos os casos, a membrana de difusão foi colocada com cuidado em cima do disco C_{18} , evitando a formação de bolhas e os mesmos foram fixados com o apoio de disco do amostrador. Após exposição, os amostradores foram desmontados, a membrana de difusão removida e os discos C_{18} analisados por GC/MS.

A análise dos compostos acumulados na fase receptora foi feita por extração por solvente por ultra-som e consistiu de duas extrações de 5 min: primeiro com 10 mL de acetona e, depois com 10 mL de uma mistura de acetona:hexano (1:1 v/v). Os extratos foram combinados, passaram diretamente por um cartucho de Na_2SO_4 e concentrados sob fluxo de N_2 até somente o octanol permanecer no vial. No caso dos discos saturados com água os extratos foram concentrados até incipiente secura e redissolvidos com 225 μ L de isoctano. Depois de adicionar o padrão interno (25 μ L de uma solução em octanol ou isoctano de C-p-

p'-DDT em 0,4 ng μL^{-1}). Os extratos foram analisados por GC/MS utilizando coluna capilar do tipo DB-5 (5% fenil metil siloxano) (30 m x 0,25 mm x 0,25 μm). A captação foi linear, as taxas de captação para cada composto variaram de 0,001 a 0,005 L dia⁻¹ (medidas no laboratório) e 0,002 a 0,282 L dia⁻¹ (calculadas segundo modelo teórico desenvolvido por Vrana *et al.* 2006) e concentrações de 1063 a 8440 pg L⁻¹ as quais são mostradas na Tabela 5 (CAL *et al.* 2008).

Tabela 5: Taxas de captação (L.dia⁻¹) e concentrações (pg.L⁻¹) estimadas no estudo

| PESTICIDAS | R _s (L dia ⁻¹) ^a | R _s (L dia ⁻¹) ^b | C (pg L ⁻¹) |
|---------------------|--|--|-------------------------|
| o,p'-DDE | 0,002 | 0,003 | 1063 |
| p,p'-DDE | 0,001 | 0,002 | 2773 |
| o,p'-DDD | 0,003 | 0,007 | 1800 |
| p,p'-DDD + o,p'-DDT | 0,005 | 0,013 | 1333 |
| p,p'-DDT | 0,001 | 0,004 | 8440 |

^a Medidas no laboratório

^b Valores usando modelo teórico

Fonte: Cal et al. 2008

A calibração feita por Cal *et al.* (2008) com o dispositivo de amostragem passiva Chemcatcher, foi avaliada pela primeira vez para poluentes altamente hidrofóbicos como DDE, DDD, DDT e seus metabólitos. A Figura 19 mostra as curvas de captação (massa acumulada de analitos em relação ao tempo de exposição) para os pesticidas estudados que variaram de 0,76 a 0,81, aproximadamente linear. Preliminarmente, as taxas de amostragem R_s foram estimadas a partir da divisão da inclinação das curvas de concentração de cada composto na água. As taxas de amostragem calculadas presumem a viabilidade da configuração avaliada do Chemcatcher para o monitoramento destes compostos em corpos hídricos ambientais. Esta possibilidade significa uma melhoria sobre a avaliação tradicional de poluição da água, tanto nas análises e na biomonitorização. Com base nestes resultados preliminares, experiências futuras que envolvam a calibração do sistema de água a diferentes temperaturas e turbulências serão necessários para o cálculo da concentração média ao longo do tempo dos poluentes em água, a partir do quantidade de compostos acumulados no amostrador. Neste trabalho não foi utilizada turbulência e por isso pode-se esperar taxas R_s mais elevadas em sistemas como rios.

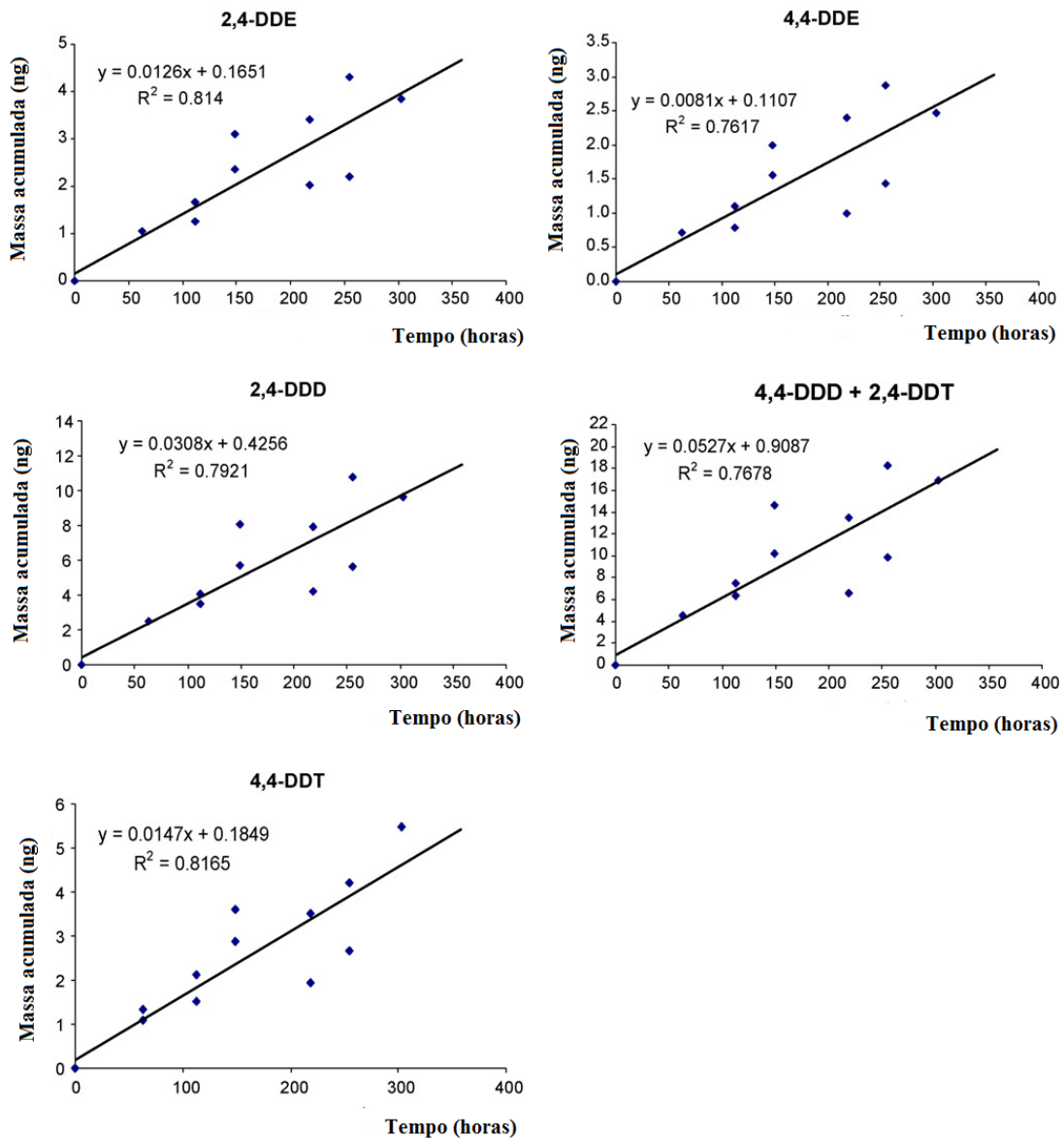


Figura 19: Curvas de captção obtidas para os compostos em estudo
 Fonte: Cal *et al.* 2008.

Kingston *et al.* (2000) fizeram calibrações em laboratório e implantação do amostrador passivo Chemcatcher em campo. Como compostos analisados foram: os herbicidas (atrazina e diuron), o organoclorado (dieltrin) e as bifenilas PCB 52 e PCB 153. Utilizaram dois tipos de configurações para o Chemcatcher: como fase receptora disco Empore C_{18} (47 mm), como membranas limitantes de difusão para analitos polares (membrana de polisulfona – PS) e para analitos apolares (membrana de polietileno de baixa densidade – LDPE). Os dois sistemas de membranas completam-se mutuamente e juntos podem ser utilizados para amostragem de

uma série de analitos. Os discos Empore C₁₈ foram condicionados por imersão em metanol por 10 – 20 min até translúcido e, em seguida, armazenados em metanol até que fossem utilizados. Antes de serem utilizados eles foram transferidos para uma placa de Petri de vidro contendo água ultrapura por 5 min, fazendo-se em seguida compressão com um tecido limpo e seco para remover a água. Os discos condicionados foram colocados sobre o suporte de disco do dispositivo com a membrana limitante de difusão, com o cuidado para não formar bolhas de ar. Para impedir a secagem dos discos, os dispositivos foram preenchidos com 10 mL de água e selados, utilizando a tampa rosqueada do amostrador.

Foi construído um tanque de exposição para implantação no laboratório que tinha um volume fixo de 19,5 L de água destilada, em sistema de escoamento de fluxo em contínua agitação (com agitador de vidro) tendo sido analisadas três diferentes velocidades de agitação da água (75, 140 e 250 rpm), à temperatura ambiente. Água destilada e solução de analitos em 100 ng mL⁻¹ em metanol que foram bombeados para o tanque de exposição por duas bombas peristálticas com taxas controladas cerca de 30 e 0,3 mL min⁻¹, respectivamente. Durante cada experimento, a taxa de adição da solução de analitos e água para o sistema foi feita através de fluxo ajustado de escoamento para manter constante a concentração dos analitos do tanque, a qual era verificada diariamente pela análise das amostras de água (100,0 mL), tomada ao longo do fluxo, utilizando LLE (KINGSTON *et al.* 2000).

Os dispositivos foram suspensos no tanque de exposição por períodos fixos dentro de condições controladas de concentração de analitos, temperatura e velocidade de agitação. Após exposição, os dispositivos foram removidos e desmontados, e os discos Empore C₁₈ foram levados para extração e após que foram medidas as concentrações dos analitos. Todos os compostos foram extraídos a partir dos discos em banho ultra-som por 5 min utilizando acetona (5,0 mL), seguido por mais 5 min em solução de acetato: 2,2,4-trimetilpentano (10,0 mL). Os extratos foram reduzidos para 1,0 mL sob N₂ e transferidos para frascos (2,0 mL) para análise em GC/MS. Em cada caso, captação linear cinética foi mantida sob condições constantes, para a implantação dos períodos entre 1 e 9 dias (KINGSTON *et al.* 2000).

Os dados de acumulação dos analitos estão ilustrados conforme Figura 20, onde o Chemcatcher foi preenchido com disco Empore C₁₈ como fase receptora, como membranas polisulfona e polietileno de baixa densidade. As condições de exposição: 72 h e as concentrações fixa dos analitos a 11° C. Em relação aos efeitos da temperatura e turbulência da água foi verificado que um aumento em ambas as variáveis levou a um aumento na taxa de amostragem (KINGSTON *et al.* 2000).

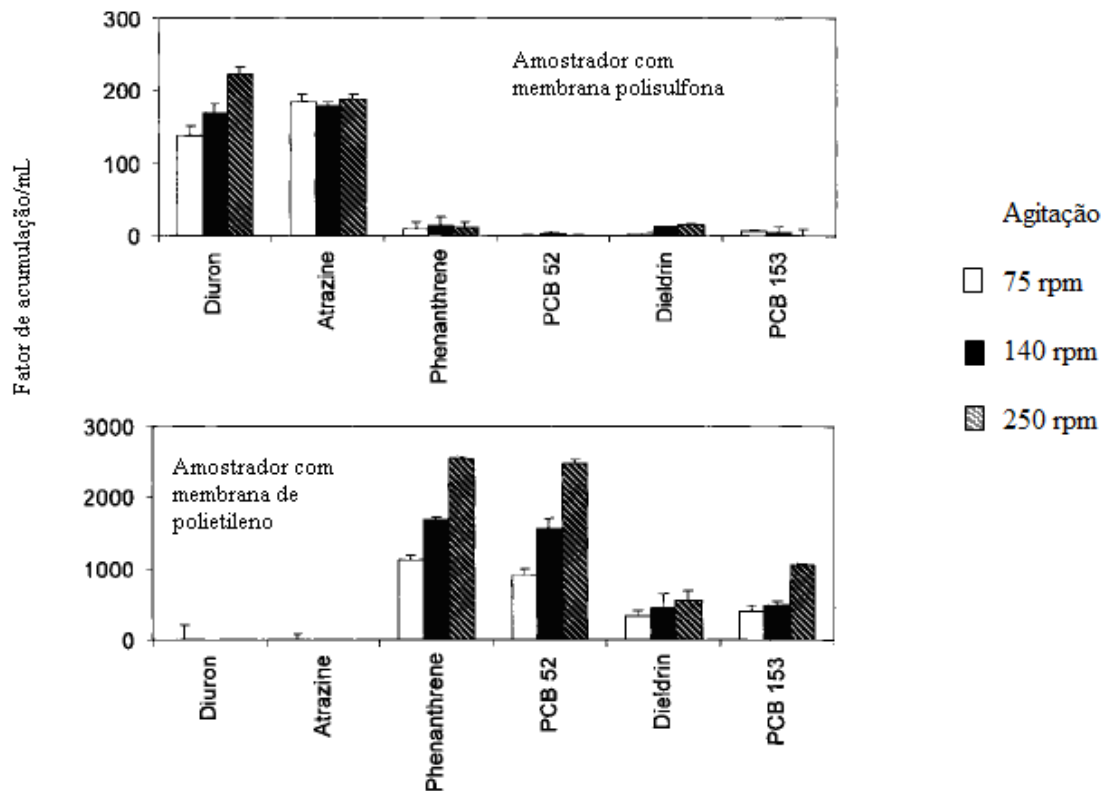


Figura 20: Média ($n = 3$) de acumulação dos analitos orgânicos no sistema de amostragem passiva em três diferentes níveis de agitação (70, 140 e 250 rpm).
Fonte: Kingston *et al.* 2000.

A implantação do amostrador em campo foi feita em dois sítios experimentais marinhos no Reino Unido para análise de pesticidas. Um fio de nylon foi utilizado para suspender os amostradores em uma orientação vertical e uma profundidade de 10 – 20 cm, com as membranas viradas para baixo para minimizar a sedimentação de lodo na sua superfície, pois após cada período de implantação os dispositivos ficam cobertos de uma camada de lodo. Os amostradores permaneceram no local durante uma semana, depois dos quais três amostradores de cada local foram retirados para análise. O desempenho do sistema foi investigado por meio de exposições por uma ou mais duas semanas nos ambientes marinhos, onde os amostradores foram utilizados para determinar a concentração média ponderada pelo tempo. Os resultados quantitativos obtidos usando o amostrador passivo foram comparados com aqueles obtidos utilizando amostragem *spot* (amostragem no local). Assim, no levantamento de campo dois herbicidas (diuron e irgarol 1051) que são utilizados como biocidas em tintas anti-incrustantes estavam entre os principais poluentes orgânicos encontrados nas amostras *spot*. Esses compostos foram portanto, selecionados para utilização na avaliação preliminar do desempenho dos amostradores em campo e como estes compostos

são relativamente polares, os amostradores foram preenchidos com membrana PES, conforme Figura 21. A temperatura média foi 11,5°C, dez amostras foram tomadas em local adjacente onde os dispositivos foram implantados. Os dois biocidas foram encontrados em todas as amostras coletadas no local durante a amostragem passiva (KINGSTON *et al.* 2000).

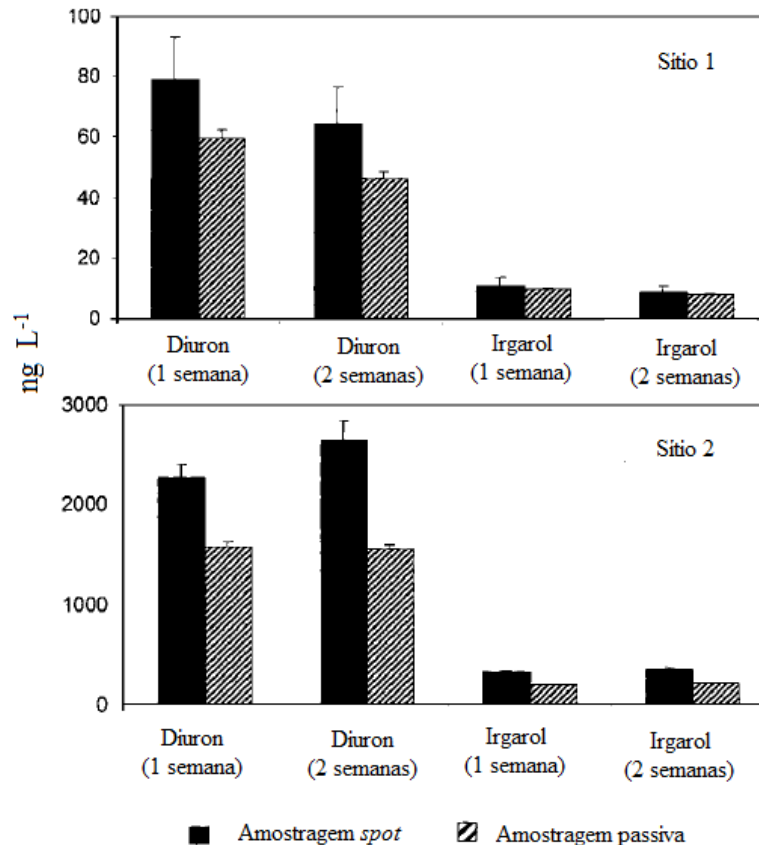


Figura 21: Concentração média ao longo do tempo de analitos orgânicos em dois sítios marinhos.

Fonte: Kingston *et al.* (2000).

As massas (ng) de diuron e irgarol 1051 acumuladas na fase receptora dos três amostradores passivos implantados por uma ou duas semanas nos dois sítios marinhos variaram de 22,0 a 1336,1 e 4,3 a 216, 8; respectivamente (KINGSTON *et al.* 2000).

Schäfer *et al.* (2008) investigaram o desempenho do Chemcatcher utilizado para monitorar dez pesticidas polares e semi-polares (acetoclor, alaclor, carbofurano, clorfenvinfós, α -endossulfan, fenpropidin, linuron, oxadiazon, pirimicarb e tebuconazole) em dezesseis riachos da Europa Central. O dispositivo foi equipado com discos SDB-XC, com fase receptora (47 mm de diâmetro, 15,9 cm² de área superficial) contendo poliestireno-divinilbenzeno (PS-DVB) como sorvente. Antes de serem utilizados os discos SDB-XS foram condicionados com: 10 mL de acetona, 10 mL de 2-propanol e 10 mL de metanol. Os discos

foram condicionados e colocados no corpo dos dispositivos, que foi subsequente­mente preenchido com água purificada e guardados à temperatura de 4°C na ausência de luz até o momento de exposição (< 48 h). Para obter uma resposta rápida para as mudanças de concentração, não foram utilizadas membranas de difusão. Brancos foram armazenados e não-expostos ao longo de todo o período estudado, por uma semana, antes de um período esperado de intensas chuvas, de acordo com as previsões meteorológicas locais. Os dosímetros foram fixados em barras de aço de aproximadamente 15 cm abaixo das águas superficiais. Os lados do Chemcatcher foram selados com uma malha de Cu (malhagem 5 mm) para impedir danos mecânicos e reprimir a ação de microrganismos formando uma camada de biofilme. Os amostradores foram direcionados para o fundo do córrego. Quatro locais foram equipados em duplicata e um em triplicata para avaliar a variabilidade da captação do pesticida. Um branco em campo foi exposto ao ar durante a implantação e recuperação de amostradores para ter em conta o potencial aerotransportado de poluição.

Ainda segundo Schäfer *et al.* (2008) após a exposição, os amostradores foram preenchidos com fluxo de água do respectivo local, fechados e guardados a temperatura de 4°C na ausência de luz. No laboratório, os discos SDB-XC Empore foram cuidadosamente retirados do corpo do amostrador, secos usando vácuo durante cerca de 15 min, posteriormente eluídos duas vezes com 10 mL de acetonitrila/metanol. O eluído foi lentamente evaporado à secura sob N₂ à 30° C e redissolvido com 200 µL de acetonitrila. Antes das análises, 5 µL de trifetil fosfato foi adicionado como padrão interno (PI). Os compostos selecionados foram quantificados utilizando GC/MS. O limite de quantificação (LQ) do GC-MS foi 125 pg mL⁻¹ para todos os compostos. Para o cálculo das taxas de amostragens de cada composto, que são expressas em volume equivalente de amostra de água por dia foram previamente determinadas em laboratório com experimento através de fluxo sendo encontrada a faixa de 0,1 a 0,5 L dia⁻¹ segundo Gunold *et al.* (2007).

Além disso, o estudo demonstrou que a calibração do Chemcatcher permaneceu no regime de captação linear integradora até 14 dias. Dos 16 sítios amostrados, 7 dos 10 pesticidas foram encontrados no amostrador. Ambos os herbicidas cloroacetamidas (acetoclor e alaclor) foram detectados mais frequentemente acima do LQ, tendo as concentrações médias ao longo do tempo mais elevadas, chegando a um máximo de 1 µg L⁻¹. Os pesticidas tebuconazole e pirimicarb foram encontrados apenas ocasionalmente e tiveram as menores concentrações médias ao longo do tempo (SCHÄFER *et al.* 2008).

Um resumo geral sobre calibrações realizadas com o amostrador passivo Chemcatcher encontradas na literatura estão reunidas na Tabela 6.

Tabela 6: Resumo de experimentos de calibração com o amostrador passivo Chemcatcher

| Fase receptora | Tempo de exposição (dias) | Analitos | Taxas de amostragem (L dia ⁻¹) | Análise instrumental | Ref. |
|------------------------------|---------------------------|--|--|----------------------|----------------------------------|
| Disco C ₁₈ | 3, 5 e 7 | Simazina, atraton, atrazina, simetrina, prometon, propazina, ametrina, terbutilazina, prometrina e terbutrina | Com agitação (0,04 a 0,19) Sem agitação (0,03 a 0,13) | HPLC-UV | Nyoni <i>et al.</i> (2011) |
| SDB-RPS | 10 a 30 | Dimetilftalato, tebutiuron, hexazinona, simazina, atrazina, diuron, ametrina, metolacoloro, fipronil e clorpirifós | Com membrana (0,10 a 0,12) Sem membrana (0,22 a 0,67) | HPLC-MS/MS | Shaw <i>et al.</i> (2009) |
| SDB-RPS | 5 | Tebutiuron, hexazinone, simazina, atrazina, diuron e ametrina | Com membrana (0,10 a 0,14) Sem membrana (0,22 a 0,67) | HPLC-MS/MS | Shaw <i>et al.</i> (2010) |
| SDB-XC SDB-RPS RPS-PES | 3 a 24 | Atrazina, carbendazim, diazinon, irgarol, isoprotutron, mecoprop, sulfametoxazole, terbutrin e terbutilazina | SDB-XC (0,08 a 1,12) SDB-RPS (0,09 a 1,01) RPS-PES (0,03 a 0,13) | HPLC-MS/MS | Vermeirssen <i>et al.</i> (2009) |
| SDB-RPD* | 7 a 28 | Ametrina, atrazina, bromacil, diuron, fluometuron, hexazinona, metolacoloro, prometrina, simazina, tebutiuron | Sem membrana (0,36 a 0,44) Com membrana (0,08 a 0,14) | GC/MS | Pag <i>et al.</i> (2010) |

*SDB - Estirenodivilbenzeno

**SDB-RPS – Estirenodivilbenzeno-sulfonada

***SDB-RPD – Estirenodivilbenzeno-sulfonada

2.9.2 Calibrações do amostrador passivo POCIS

Um dispositivo POCIS foi utilizado por Alvarez *et al.* (2004) para análises de pesticidas como: atrazina, diazinon e diuron onde foram utilizadas membranas poliméricas disponíveis comercialmente como: polietileno de baixa densidade (LDPE), polietersulfona (PES), copolímero acrílico, celulose regenerada, polifluoreto de vinilideno (PVDF), polipropileno hidrofílico e nylon. A membrana microporosa do POCIS atua como uma barreira entre o adsorvente e o meio ambiente, permitindo assim a passagem dos analitos,

enquanto que as partículas em suspensão, colóides e biota (incluindo microrganismos) são excluídas seletivamente. Na Tabela 7 encontra-se uma comparação do uso do amostrador passivo POCIS com diferentes tipos de membranas, onde se pode ver que com as membranas de copolímero acrílico, celulose, PVDF e polietileno não foi coletado o pesticida atrazina, mas sim com as demais (ALVAREZ *et al.* 2004).

Tabela 7: Comparação de captação de analitos no amostrador passivo POCIS com diferentes composições de membranas

| Composição da membrana | Diazinon % de captação (SD) ^a | Etinilestradiol % de captação (SD) | Atrazina % de captação (SD) |
|---------------------------|--|--|-----------------------------------|
| Polietersulfona | 36 (2,7) | 41 (6,87) | 27 (6,9) |
| Copolímero acrílico | 19 (5,3) | 20 (3,8) | ND ^b |
| Celulose | 20 (3,8) | 27 (9,1) | ND |
| PVDF ^c | 24 (7,8) | 7.5 (1,2) | ND |
| Polipropileno hidrofílico | 31 (3,7) | 40 (4,2) | 16 (16) |
| Nylon ^d | 48 (4,3) | 28 (6,3) | 19 (1,9) |
| Polietileno ^d | ND | 26 (9,3) | ND |

^a SD = desvio padrão de triplicatas

^b ND = não determinado, os experimentos não foram realizados para este analito

^c PVDF = fluoreto de polivinilideno

^d Nylon e polietileno foram utilizados por um período de uma semana

Fonte: Alvarez *et al.* 2004

O acúmulo de biofilme sobre a superfície da membrana é outra barreira potencial para analisar a transferência de massa. A espessura do biofilme irá variar dependendo do tempo de exposição como também das condições ambientais (ALVAREZ *et al.* 2004).

Para a fase receptora foram utilizados dois tipos de configurações: uma mistura trifásica de 200 mg de adsorvente [Isolute ENV +: Amborsorb 1500 disperso em S-X3 (bio-esferas) (80:20 peso/peso)] e sorvente Oasis HLB um copolímero hidrofílico-lipofílico equilibrado (N-vinilpirrolidona e divinilbenzeno). O primeiro tipo de configuração denominada de genérica ou pesticida e o segundo tipo chamada de configuração farmacêutica. A recuperação dos analitos com a primeira configuração foi feita com 50 mL nas proporções volumétricas de 1:1:8 (metanol:tolueno:diclorometano) e com a segunda 2 vezes 20 mL de metanol. Por causa do uso de sorventes poliméricos utilizados nos dispositivos POCIS eles podem ser armazenados e secos, contrariamente aos sorventes à base de sílica (por exemplo, C₈ e C₁₈), que primeiro devem ser condicionados para permitir a máxima interação com água. Os eluatos recolhidos foram reduzidos em rotaevaporador e corrente de N₂. Nenhum procedimento de limpeza da amostra foi necessário. Análise instrumental foi feita através de HPLC-DAD (Cromatografia líquida com detector arranjo de diodo) (ALVAREZ *et al.* 2004).

Alvarez *et al.* (2004) realizaram calibração para determinar taxas de amostragem em tanque de exposição com capacidade de 1,0 L de água feito de vidro, contendo 1 POCIS em cada recipiente, em triplicata. A água foi fortificada com 5 µg de cada analito, adicionando a quantidade por meio de seringa e misturando cuidadosamente antes de adicionar o POCIS. O sistema era com e sem agitação onde os melhores resultados de taxas de amostragem foram para o sistema com agitação, conforme Tabela 8. No sistema com agitação a água era renovada diariamente à temperatura de 27°C. No outro sistema sem agitação, todas segundas e sextas-feiras a temperatura de 23°C. As renovações continuaram até 56 dias para demonstrar a absorção contínua ao longo de períodos prolongados para a determinação das taxas de amostragem dos analitos em 7, 14, 28, e 56 dias. As taxas de amostragem obtidas nos dois sistemas variaram de 0,005 a 0,21 e 0,030 a 0,121 L dia⁻¹, mostrando que a turbulência na água foi preponderante para a captação dos analitos no amostrador.

Tabela 8: Determinação experimental de taxas de amostragem (R_S) usando amostrador passivo POCIS sob condições de renovação sem agitação e com agitação.

| Analito | R_S (L dia ⁻¹) (sem agitação) | R_S (L dia ⁻¹) (com agitação) |
|--------------|---|---|
| Diuron | 0,005 (0,002) | 0,045 (0,016) |
| Isoproturon | 0,015 (0,003) | 0,086 (0,008) |
| Azitromicin | 0,021 (0,006) | 0,120 (0,075) |
| Fluoxetina | 0,012 (0,007) | 0,086 (0,023) |
| Levotiroxina | 0,009 (0,008) | 0,053 (0,028) |
| Omeprazole | 0,007 (0,004) | 0,030 (0,008) |

Fonte: Alvarez *et al.* 2004

Os dados da calibração gerados sob várias condições de fluxo e/ou o uso de permeabilidade/compostos de referência permitirá estimativa precisas das concentrações de águas ambientais. Devido à qualidade dos dados obtidos e facilidade de utilização, a técnica de amostragem passiva utilizando o dispositivo POCIS tem o potencial para se tornar o padrão para a monitorização global da qualidade da água (ALVAREZ *et al.* 2004).

Mazella *et al.* (2007) fizeram a calibração de dispositivos POCIS para os herbicidas: nicosulfuron, sulcotriona, mesotriona, ioxynil, DIA, DEA, metoxuron, simazina, DET, IPPMU, DCPMU, atrazina, isoproturon, diuron, terbutilazina, linuron, acetocloro, aclonfen, trifluralin, pendimetalina em um tanque de exposição de grande volume (80 L) preenchido com água de torneira (pH 7,3), com temperatura constante de $(17 \pm 1^\circ\text{C})$ para experimentos em períodos de 5, 10, 15 e 21 dias (Figura 22). Foram adicionados todos os dias do experimento 2 µM de CuSO₄ na água do tanque para reduzir o crescimento de algas e biofilme e a velocidade de fluxo variou entre 2 e 3 cm s⁻¹.

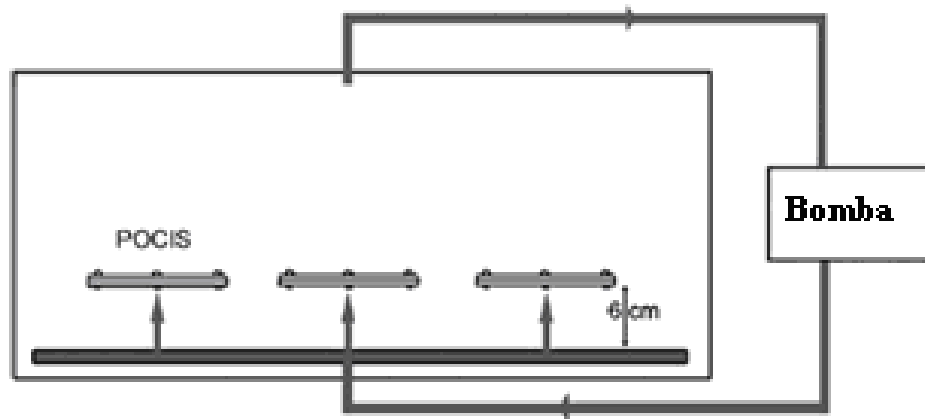


Figura 22: Desenho experimental de tanque de exposição para calibração do amostrador passivo POCIS
 Fonte: Mazella *et al.* 2007.

Foram utilizadas as duas configurações: a genérica (ou pesticida) e a farmacêutica. Foi utilizada membrana de difusão PES (polietersulfona). A água de torneira foi enriquecida com os padrões de 20 herbicidas ($1 - 2\mu\text{g L}^{-1}$) e as concentrações foram monitoradas com a amostragem de 200 mL desta água em diferentes tempos. Em relação ao estudo da cinética, as concentrações foram determinadas a cada 2 dias (11 amostras). Todo volume de amostras capturadas foi insignificante em comparação ao grande volume do tanque de exposição (cerca de 80 L) (MAZELLA *et al.* 2007).

Após a exposição, cada POCIS foi aberto e os sorventes (ou seja, a mistura trifásica e o sorvente único – Oasis HLB) foram colocados em recipientes de vidro com 25 mL de água ultrapura. Os adsorventes foram transferidos para tubos de polietileno e colocados sob vácuo. Todos os cartuchos foram lavados com 10 mL de metanol, seguida de 10 mL de água ultrapura e concentrados sob suave fluxo de N_2 . Eluições foram realizadas com 5 mL de metanol:tolueno:diclorometano (1:1:8 v/v/v) para a mistura trifásica e 5 mL de metanol para o adsorvente Oasis HLB. Os extratos foram concentrados em corrente de N_2 e dissolvidos em 1000 μL de metanol. Uma alíquota de 500 μL foi transferida para um vial, concentrada como descrito acima e, após redissolvida com 500 μL acetonitrila e água (20:80 v/v) mistura prévia para a análise com uma coluna ODS 2 (herbicidas neutros e básicos) (MAZELLA *et al.* 2007).

A análise instrumental foi feita com HPLC-DAD. Os melhores valores das taxas de amostragem foram obtidos com a configuração farmacêutica. Na Tabela 9 estão apresentados os valores para cada herbicida durante 5 a 21 dias de exposição (MAZELLA *et al.* 2007).

Ainda segundo o experimento de Mazella *et al.* (2007) a comparação entre as configurações do POCIS durante 5 dias, apresentou uma primeira tendência que indicou a configuração farmacêutica provavelmente como a mais adaptada para amostragem de herbicidas polares. Esta calibração revelou-se captação linear integradora de vários herbicidas durante 21 dias, conforme Tabela 9.

Tabela 9: Taxas de amostragem (R_s) e concentração média dos analitos durante 5 a 21 dias

| Herbicidas | R_s (mL dia ⁻¹) | Concentração média ($\mu\text{g L}^{-1}$) em 5 dias de experimento | Concentração média ($\mu\text{g L}^{-1}$) em 21 dias de experimento |
|---------------|-------------------------------|--|---|
| Nicosulfuron | 43,9 | 1,57 | 1,63 |
| Sulcotrione | 29,3 | 2,00 | 1,87 |
| Mesotrione | 20,8 | 1,79 | 1,63 |
| Ioxinil | 176,8 | 0,88 | 0,83 |
| DIA | 63,6 | 0,98 | 0,96 |
| DEA | 121,5 | 1,02 | 1,00 |
| Metoxuron | 197,7 | 1,02 | 0,99 |
| Simazina | 210,3 | 0,60 | 0,59 |
| DET | 205,0 | 1,08 | 1,05 |
| IPPMU | 226,9 | 1,12 | 1,07 |
| DCPMU | 266,9 | 1,25 | 1,15 |
| Atrazina | 239,0 | 0,95 | 0,89 |
| Isoproturon | 217,6 | 1,05 | 1,02 |
| Diuron | 247,3 | 1,02 | 0,95 |
| Terbutilazina | 250,7 | 1,10 | 1,00 |
| Linuron | 235,9 | 1,09 | 0,94 |
| Acetoclor | 225,2 | 1,16 | 0,98 |
| Aclonifen | - | N.D. | N.D. |
| Trifluralin | - | N.D. | N.D. |
| Pendimentalin | - | N.D. | N.D. |

N.D. não detectado

Fonte: Mazella *et al.* 2007

Foi realizado também um estudo cinético com o POCIS da configuração farmacêutica. Com a calibração linear revelou-se absorção integral para vários herbicidas por 21 dias. Para alguns compostos, como nicosulfuron, sulcotrione, mesotrione, DIA e DEA, as linearizações só foram alcançadas para os 10 primeiros dias (MAZELLA *et al.* 2007).

Alvarez *et al.* (2005) fizeram amostragens tradicional e passiva com o POCIS para a detecção de 96 contaminantes orgânicos residuais dentre eles inseticidas, herbicidas e fungicidas (atrazina, bromacil, carbaril, clorpirifos, DEET, diazinon, isoborneol, d-limoneno, metalaxil, metolacoloro, pentaclorofenol e prometon) em um riacho que recebe águas residuais agrícolas, municipais e industriais. Foram selecionados 2 sítios para a realização da amostragem. Em cada local um canister protetor contendo 8 dispositivos POCIS (4 de configuração genérica e 4 de configuração farmacêutica) foi implantado por 54 dias.

Membrana de PES foi utilizada como limitante de difusão. Foram feitas medidas de controle de qualidade (CQ) e brancos de campo e de laboratório. Resumidamente os POCISs foram desmontados e o adsorvente foi transferido para colunas cromatográficas de vidro com fluxo por gravidade. Metanol foi utilizado para recuperar os analitos da configuração farmacêutica e para a configuração genérica uma combinação de 1:1:8 (v/v/v) de metanol:tolueno:diclorometano. Os extratos foram reduzidos em volume por evaporação com rotaevaporador e sob uma suave corrente de N₂, filtrado através de filtro de fibra de vidro. As amostras de água e a configuração genérica foram analisadas por GC/MS e a para a configuração farmacêutica LC/MS. O tipo de calibração foi linear, onde foi utilizada a equação (3) para estimar as concentrações dos analitos na água. As concentrações no sítio 1 variaram de 130 a 320 ng / POCIS e no sitio 2 de 65 a 280 ng / POCIS.

A comparação de amostragem tradicional com a amostragem passiva para compostos químicos orgânicos polares resultou na mais abrangente lista de contaminantes químicos determinados. Análise dos dados gerados por ambos os métodos de amostragens indicou que o método de amostragem passiva tem vantagens sobre a amostragem tradicional. Oito compostos químicos foram isolados a partir dos extratos no POCIS do que nas amostras de água por amostragem tradicional. Os resíduos químicos encontrados apenas no POCIS foi devida a permanência do amostrador no local de implantação. Compostos químicos podem entrar no sistema aquático através de um evento episódico e tem um tempo relativamente curto de permanência, ou seja, o composto pode sofrer degradação química/biológica, sorção e dissipação, que pode ser perdida por tomar amostras instantâneas como acontece na amostragem tradicional *in loco*. Assim, a utilização de amostradores passivos elimina a necessidade de realizar múltiplas amostragens. Eles são tipicamente mais fáceis de manusear, transportar e preservar as amostras de água do que a amostragem tradicional, que requer um ou mais litros. Assim, o POCIS proporciona um aumento na sensibilidade do método, simplicidade de utilização, e relevância para avaliações de riscos ecológicos que não é facilmente obtido com os métodos tradicionais de amostragem (ALVAREZ *et al.* 2005).

O dispositivo POCIS foi utilizado para determinar os pesticidas: carbaril, terbutrin, diclorvos, malachita verde, deltametrina, permetrina, cipermetrina, simazina, atrazina e irgarol em água do mar. Foi utilizada membrana de polietersulfona (PES), e os sorventes das configurações genérica e farmaceutica. O procedimento geral de extração foi desenvolvido com uma mistura de acetonitrila e metanol (50:50) (v:v). Para a determinação das taxas de amostragem dos analitos, um experimento foi desenvolvido no laboratório. Os dispositivos POCIS foram colocados em um recipiente de vidro com capacidade de 20 L de água do mar

fortificada com os pesticidas na concentração final de 170 ng L^{-1} . O experimento foi realizado sob constante turbulência, a uma temperatura de 18°C durante todo o período de exposição. As análises instrumentais foram feitas com GC/MS e a obtenção dos dados realizada através do software Chem-Station do equipamento. Na Tabela 10 encontram-se os valores das taxas de amostragem dos analitos em dois períodos de exposição (18 e 24 dias), comparando as duas configurações: genérica e farmacêutica (HERNANDO *et al.* 2005).

Tabela 10: Taxas de amostragem de analitos no amostrador passivo POCIS em duas configurações e dois períodos de exposição (18 e 24 dias)

| Compostos orgânicos | Configuração Genérico^a | Configuração Farmacêutico^a | Configuração Genérico^b | Configuração Farmacêutico^b |
|----------------------------|--|--|--|--|
| Diclorvos | 0,015 | 0,021 | 0,013 | 0,021 |
| Carbaril | 0,016 | 0,019 | 0,014 | 0,019 |
| Simazina | 0,049 | 0,042 | 0,049 | 0,045 |
| Atrazina | 0,042 | 0,043 | 0,042 | 0,042 |
| Terbutrin | 0,049 | 0,047 | 0,045 | 0,043 |
| Irgarol | 0,033 | 0,042 | 0,041 | 0,032 |
| Permetrina | 0,015 | 0,011 | 0,017 | 0,013 |
| Cipermetrina | 0,009 | 0,006 | 0,012 | 0,011 |
| Deltametrina | 0,005 | 0,004 | 0,004 | 0,003 |
| Malachita verde | 0,002 | 0,003 | 0,003 | 0,002 |

^a Período de exposição referente a 18 dias

^b Período de exposição referente a 24 dias

Fonte: Hernando *et al.* (2005).

As concentrações dos analitos no POCIS genérico variaram de $0,005$ a $0,049 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ no período de exposição de 18 dias e de $0,004$ a $0,049 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ em 24 dias e no POCIS farmacêutico $0,004$ a $0,047 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ no período de exposição de 18 dias e $0,003$ a $0,045 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ em 24 dias (HERNANDO *et al.* 2005).

Os dispositivos de amostragem passiva POCIS testados no presente estudo são adequados para a detecção de níveis de concentração de pesticidas em um ambiente marinho. O período de amostragem ótimo foi obtido em 18 ou 24 dias para os compostos analisados. Estes resultados preliminares são parte de um estudo de pesquisa que está sendo desenvolvido para um projeto de otimização dos parâmetros de microcontaminantes e as frequências de amostragem para serem usados em programas de monitoramento ambiental em águas de sistemas agrícolas ((HERNANDO *et al.* 2005).

Um resumo geral sobre calibrações realizadas com o amostrador passivo POCIS encontradas na literatura estão reunidas na Tabela 11.

Tabela 11: Resumo de experimentos de calibração com o amostrador passivo POCIS

| Fase receptora | Tempo de exposição (dias) | Analitos | Taxas de amostragem (L.dia ⁻¹) | Análise instrumental | Ref. |
|----------------|---------------------------|---|--|----------------------|---------------------------------|
| Oasis HLB | 14 a 28 | Irgarol, acetocloro, atrazina, clorotoluron, clorsulfuron, cianazina, ciromazina, dimetacloro, diuron, isoproturon, linurom, metazacloro, metoxizurom, nicosulfuron, prometrina, propacloro, propazina, pimetrozina, simazina, metolacloro, terbutilazina e terbutrin | (0,064 a 0,239) | GC/MS LC-MS/MS | Munaron, <i>et al.</i> (2011) |
| Oasis HLB | 1, 3 e 7 | Malachita verde, leucomalachita verde, simazina, atrazina, diuron, carbaril, tebutrin, diclorvós, diflubenzurom, teflubenzurom, albendazole, etoxiquina, difenil sulfona, irgarol e 2-tiocianometiltiobenzotiazole | (0,001 a 0,223) | LC-MS | Bueno <i>et al.</i> (2009) |
| Oasis HLB | 6 a 24 | Acetocloro, alacloro, atrazina, azoxistrobin, carbaril, carbendazim, carbofurno, 3-hidroxicarbofurano, clorfenvinfóis, clortoluron, clorpirifós, DCPMU, DCPU, DEA, DET, DIA, dimetoato, dimetomorfe, diuron, hexaxinon, IPPMU, IPPU, irgarol, isoproturon, linurom, metazacloro, metomil, metolacloro, metoxurom, pirimicarb, simazina, terbutilazina e tiodicarb | (0,087 a 0,282) | HPL-MS/MS | Lissald <i>et al.</i> (2011) |
| Oasis HLB | 28 a 32 | 2,4-D, 2,4-DB, 2,4,5-T, 2,4,5-TP, MCP, MCPA, dicamba, diclorpop e triclopir | (0,13 a 0,35) | GC/MS LC-MS/MS | Metcalfe <i>et al.</i> (2011) |
| Oasis HLB | 21 | Clortalonil, propiconazola a, propiconazola b, hexazinona e fosmet | Sem agitação (0,202 a 0,501) Com agitação (0,499 a 0,930) | GC/MS | Charlestra <i>et al.</i> (2011) |
| Oasis HLB | 21 | DIA, DEA, simazina, DET, atrazina, isoproturon e metalocloro | 0,106 a 0,239 | HPLC-ESI-MS/MS | Mazella <i>et al.</i> (2010) |

3. MATERIAIS E MÉTODO

Parte deste trabalho foi desenvolvida no Laboratório de Cromatografia (LCR) da Escola Técnica SENAI – Petrolina, no Estado de Pernambuco. Foram utilizadas as informações sobre pesticidas utilizados na região previamente levantadas pelo SENAI, como orientação para as determinações a serem feitas neste trabalho.

O desenvolvimento experimental consistiu na aplicação de técnica SPE utilizando disco e cartucho para a extração de pesticidas organoclorados, organofosforados e carbamatos em amostras de água, sendo posteriormente, submetidos à análise por GC/MS. Estes procedimentos de extração foram comparados, principalmente, em termos de curva analítica e linearidade, Limite de detecção (LD), Limite de quantificação (LQ), repetitividade (precisão) e recuperação. A técnica SPE otimizada serviu de base para a calibração dos amostradores passivos POCIS e Chemcatcher e implantação dos mesmos em ambientes aquáticos.

3.1 Solventes e reagentes usados

Solventes:

Diclorometano (Merk, Alemanha) Grau pesticida

Metanol (Merk, Alemanha) Grau pesticida

Acetona (Merk, Alemanha) Grau pesticida

Soluções padrão de pesticidas:

Supelco (CLP - *Organochlorine Pesticide Mix*) 2000 $\mu\text{g mL}^{-1}$

Contendo: aldrin, 1BHC, 2BHC, 3BHC, 4BHC, 1clordano, 2clordano, dieldrin, endosulfan, endosulfan sulfato, endrin, endrin aldeído, endrin cetona, heptacloro, heptacloro epóxido, metoxicloro, 4,4DDD, 4,4DDE, 4,4DDT.

Supelco (EPA 8270 *Organophosphorus Pesticides Mix 2*) 2000 $\mu\text{g mL}^{-1}$

Contendo: dimetoato, disulfoton, fampur, metil-paration, O,O,O-trietilfosforotioato, paration, forato, sulfotep, tionazin.

M-8270-19 AcuuStandard METHOD 8270C/D PESTICIDES 1000 $\mu\text{g mL}^{-1}$

Contendo: carbofenotion, fention, leptofos, malation, fosmet, terbufos, tetraclorvinfos.

Absolute Standards cabaril 1000 $\mu\text{g mL}^{-1}$

Absolute Standards carbofurano 1000 $\mu\text{g mL}^{-1}$

Solução de PI (Padrão Interno):

Supelco (*Semivolatile Internal Standard Mix*) 2000 $\mu\text{g mL}^{-1}$

Contendo: acenafteno-D10, criseno-D12, naftaleno-D8, perileno-D12, fenantreno-D10, 1,4-diclorobenzeno-D4

Solução de SRG (Surrogate):

Supelco (Surrogate Standard) 4000 $\mu\text{g mL}^{-1}$

Contendo: nitrobenzeno-D5, P-terfenil-D14, fenol-D6, 2-fluorobifenil, 2-fluorofenol, 2,4,6-tribromofenol.

3.2 Materiais usados

- Cartuchos SPE (Bond Elut – contendo 500 mg de C_{18} de 6mL Varian e Spe-edTM C_{18} APPLIED SEPARATIONS)
- Discos Empore C_{18} , 47 mm
- Membrana (Polietersulfona) 47 mm Sartorius Biolab Products
- Malha de nylon
- Pipetadores Transferpette^(R) (10 – 100 μL e 100 – 1000 μL)
- Vial (2 mL)
- Seringa de 10 μL (Hamilton)
- Becker 1000 mL
- Bastão de vidro
- Funil de vidro

3.3 Equipamentos usados

- GC/MS/MS 3900 Saturn 2100T Varian
- Sistema Milli-Q Plus (Millipore)

- Bomba de vácuo
- Sistema de ar comprimido
- Amostradores passivos (POCIS e Chemcatcher)

3.4 Preparo das soluções de trabalho

O preparo das soluções foi baseado no método EPA 8270D. A partir das soluções estoque de 2000 $\mu\text{g mL}^{-1}$ e 1000 $\mu\text{g mL}^{-1}$ de pesticidas, de 2000 $\mu\text{g mL}^{-1}$ de Padrão interno e de 4000 $\mu\text{g mL}^{-1}$ de *Surrogate* preparou-se soluções diluídas de 100 $\mu\text{g mL}^{-1}$ em diferentes solventes: metanol, diclorometano e acetona, as quais foram armazenadas em viais âmbar. A partir da solução 100 $\mu\text{g mL}^{-1}$ contendo todos os pesticidas preparou-se solução a 10 $\mu\text{g mL}^{-1}$ para obter as soluções trabalho nas seguintes concentrações, em $\mu\text{g mL}^{-1}$: 0,2; 0,4; 0,8; 1,6 e 2,0. Ressaltando que em cada nível das soluções trabalho as concentrações de Padrão interno e *Surrogate* permaneceram em 2,0 $\mu\text{g mL}^{-1}$. Todas as soluções foram armazenadas em freezer a -20°C , mas antes de serem utilizadas esperou-se que atingissem a temperatura ambiente (EPA, 2008a).

3.5 Programação e condições do cromatógrafo e do espectrômetro

A programação e as condições utilizadas para o GC/MS foram baseadas no método EPA 8270D. Na Tabela 12 encontra-se a programação para o GC e na Tabela 13 para o espectrômetro de massas (MS) (EPA, 2008a).

Tabela 12: Programação do forno e do injetor no GC

| Temperatura ($^\circ\text{C}$) | Taxa ($^\circ\text{C}/\text{min}$) | Hold (min) | Total (min) |
|--|--------------------------------------|----------------------------------|-------------|
| 70 | - | 1,00 | 1,00 |
| 160 | 20,0 | 0,00 | 5,50 |
| 260 | 4,0 | 4,0 | 34,50 |
| 300 | 10,0 | 1,5 | 40,00 |
| Programação do injetor: modo Splitless | | Tempo (min) 0,00 – Aberto (ON) | |
| | | Tempo (min) 0,00 – Fechado (OFF) | |
| Razão de split 1:20 | | Tempo (min) 0,50 – Aberto (ON) | |

Tabela 13: Programação do espectrômetro de massas (MS)

| | |
|---------------------------------|-----------------|
| Delay (desligado para solvente) | 4 min. |
| Análise | 4 a 40 min. |
| Modo de Operação | EI Auto |
| Scan | 86 a 400 uma |
| Scan time | 1.0 segundos |
| Corrente do filament | 10 μ A |
| Target TIC | 20000 counts |
| Max Ionization Time | 25000 μ seg |
| Background Mass | 45 m/z |
| RF Dump Value | 650 m/z |

As demais condições foram as seguintes:

PRESSÃO DA COLUNA: Vazão constante de 1 mL min⁻¹

TEMPERATURA DO INJETOR: 260° C (temperatura constante)

TEMPERATURA DA TRANSFER-LINE: 100° C (aquecimento entre o GC e o MS)

TEMPERATURA DO ÍON TRAP: 200° C

Condições para cálculos e verificações

Método de cálculo: Padrão Interno.

Medição: Área.

Curvas analítica: Lineares, forçando o zero.

Largura de pico: 20 segundos.

Sensibilidade (Slope): 10.

Largura para identificação de picos (Peak Window): 0,2min.

Match Threshold utilizado: 400 (de 0 a 1000).

Espectros de referência: Capturados de um dos padrões de calibração.

Área mínima de pico: 100

Altura mínima de pico: 100

Foi utilizada coluna capilar do tipo DB-5 (5% fenil metil siloxano), com 30 m de comprimento, 0,25 mm de diâmetro e 0,25 μ m de espessura de filme. O gás de arraste utilizado foi o Hélio, com 15 psi de pressão na entrada da coluna.

3.6 Desenvolvimento do procedimento de SPE

O desenvolvimento do procedimento SPE foi baseado no método EPA 3535A. As etapas da técnica SPE desenvolvida encontram-se na Figura 23 (EPA, 2008b).

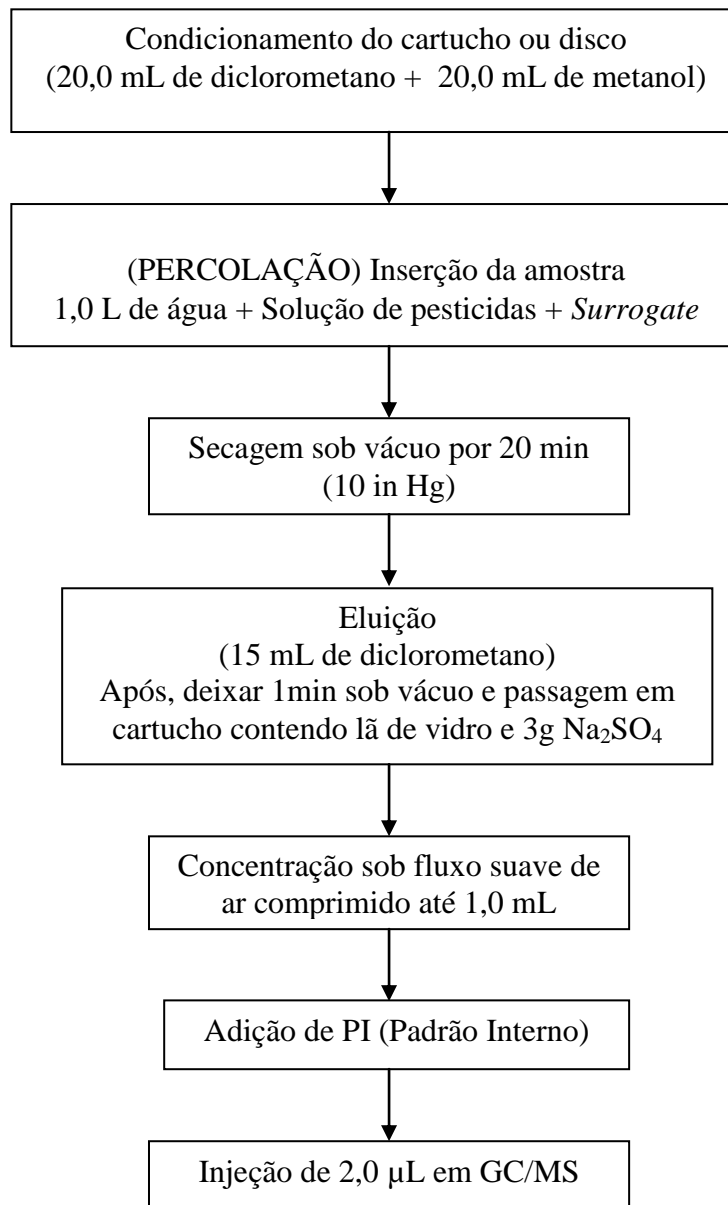


Figura 23: Fluxograma que relata as etapas para a realização da técnica SPE.

3.7 Validação do método SPE utilizando disco e cartucho

Foram feitas três fortificações nos níveis: $0,1 \mu\text{g L}^{-1}$; $0,5 \mu\text{g L}^{-1}$ e $1,0 \mu\text{g L}^{-1}$. A fortificação foi realizada utilizando-se água purificada MilliQ e pipetando-se diferentes alíquotas da solução de trabalho contendo os pesticidas estudados na concentração de $10,0 \mu\text{g mL}^{-1}$. Alíquotas de 10,0; 50,0 e 100,0 μL foram adicionadas a 1,0 L de água purificada para as concentrações finais de 0,1; 0,5 e $1,0 \mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente. As amostras obtidas foram em seguida submetidas ao processo de extração SPE. Para validação da técnica SPE (disco e cartucho) foram realizadas sete extrações em cada nível de fortificação para a obtenção dos seguintes parâmetros: Seletividade, Curva analítica, Limite de Detecção (LD) e Limite de Quantificação (LQ), Precisão e Exatidão, que foram baseadas no Guia de Validações da EURACHEM, 1998.

3.7.1 Seletividade

A seletividade nas análises por GC/MS é considerada alta. A seletividade do método foi garantida pela ausência dos íons de quantificação e qualificação no tempo de retenção dos analitos em uma amostra “testemunha”, ou também denominada de “branco”. Em amostras reais a seletividade foi garantida pela relação entre íons de quantificação e qualificação com tolerância de 20%. Próximo do limite de quantificação essa tolerância pode ser aumentada para 30%.

3.7.2 Curva analítica

A curva analítica foi feita através do uso da padronização interna. Foram preparadas soluções de pesticidas em solvente nas concentrações $0,2 \mu\text{g mL}^{-1}$; $0,4 \mu\text{g mL}^{-1}$, $0,8 \mu\text{g mL}^{-1}$, $1,6 \mu\text{g mL}^{-1}$ e $2,0 \mu\text{g mL}^{-1}$ para a construção da curva analítica. A estas soluções foram adicionados PI e SRG na concentração $2,0 \mu\text{g mL}^{-1}$. Cada solução foi injetada em ordem crescente de concentração para a obtenção da curva analítica. As curvas foram obtidas automaticamente através do programa MS Workstation do equipamento GC/MS, o qual forneceu todos os parâmetros da curva analítica.

3.7.3 Limites de detecção e de quantificação

Para a obtenção dos LD e LQ foram injetados os 7 extratos em cada nível de fortificação. O LD foi obtido multiplicando por 3 os desvios-padrão encontrados e para o LQ multiplicando por 10 os desvios-padrão encontrados.

3.7.4 Precisão

A precisão foi avaliada pela injeção de 7 réplicas por nível de concentração do estudo de linearidade. Os resultados foram expressos em % RSD.

3.7.5 Exatidão

A exatidão foi encontrada de acordo com o estudo da recuperação, ou seja, as amostras (água MilliQ) foram fortificadas nos 3 níveis: 0,1 µg L⁻¹; 0,5 µg L⁻¹ e 1,0 µg L⁻¹ extraídas pelo Método SPE descrito anteriormente (fluxograma). O cálculo da recuperação foi expresso pela Equação (08).

$$R(\%) = \frac{C_1 - C_2}{C_3} * 100 \quad (08)$$

Onde:

C₁ é a concentração determinada na amostra fortificada;

C₂ é a concentração determinada na amostra não fortificada;

C₃ é a concentração determinada do padrão de fortificação.

3.8 Cálculos e expressão dos resultados

Os cálculos para a expressão dos resultados foram baseados no método EPA 8270D. A quantificação dos compostos foi feita diretamente pelo software MS Workstation do equipamento GC/MS, através do método do padrão interno (PI). As calibrações foram

efetuadas visando obter os fatores de resposta relativa dos analitos com relação ao Padrão Interno (PI) (EPA, 2008a).

As equações (09) e (10) expressam o cálculo dos resultados do fator de resposta e da concentração do analito.

$$\text{Fator de Resposta Relativa} = \frac{\text{Área do Padrão Interno} \times \text{Conc. do analito}}{\text{Área do analito} \times \text{Conc. do Padrão Interno}} \quad (09)$$

$$\mu\text{g do analito} = \frac{\text{Área do analito} \times \text{Fator de Resp. Relativa} \times \text{Conc. do Padrão Interno}}{\text{Área do Padrão Interno}} \quad (10)$$

O Software utiliza uma curva de calibração com:

$$Y = \text{Área do composto} / \text{Área do Padrão Interno}$$

$$X = \text{Concentração do Composto} / \text{Concentração do Padrão Interno}$$

A programação do método do padrão interno (PI) foi realizada com Acenafteno d-10 e Naftaleno d-8 a $2,0 \mu\text{g L}^{-1}$ para todas as faixas de calibração. Portanto, os cálculos irão expressar o resultado do padrão interno sempre como $2,0 \mu\text{g L}^{-1}$ e os outros compostos calculados considerando isto como realidade (EPA, 2008a).

Considerando-se que o zero é forçado, a inclinação da curva representa o inverso do fator resposta relativa. Essa consideração na construção das curvas analíticas terá apenas a incerteza do coeficiente b (inclinação). Desta forma é recomendado o uso de zero forçado sempre que for viável para ter-se uma menor incerteza no método analítico ao final. Na química analítica o mais comum é que as curvas interceptem o zero, ou seja o coeficiente a seja zero. Mesmo que em grande parte das vezes o valor de a calculado não seja zero, o intervalo de confiança de a inclui o zero, sugerindo que trabalhar com equações de linearização com zero forçado seja mais vantajoso. A vantagem do uso de uma equação do tipo $y = bx$ é que tem-se apenas a incerteza do coeficiente b, o que geralmente resulta em menor incerteza total para o ensaio (OLIVEIRA, 2010).

3.9 Coleta das amostras de água

Amostragem *in loco* foi realizada coletando amostras de água em frascos âmbar com capacidade de 1,0 L. Os frascos foram colocados em caixas de isopor contendo gelo para conservação das amostras até o transporte para o laboratório. As amostras foram analisadas no mesmo dia de coleta. Foram coletadas amostras de água nos seguintes pontos: na Ilha do fogo (localizada entre os Estados de Pernambuco e Bahia); orla de Petrolina; água de torneira do SENAI – Petrolina e na lagoa de contenção da fazenda Vale das uvas. Estes pontos foram escolhidos em função de informações recebidas no SENAI – Petrolina, como corpos hídricos com possível contaminação por pesticidas. As coletas de água ocorreram nos períodos: novembro de 2010 e março de 2011, onde foram contemplados 24 pontos (ABNT, 1987).

3.10 Construção dos amostradores passivos

Os amostradores passivos foram construídos em teflon (3 peças de cada) pela empresa baiana QUIMI-GLASS. A configuração usada neste trabalho baseou-se no modelo apresentado na Figura 11 (item 2.8.2) para o amostrador passivo POCIS e na Figura 24 apresentada a seguir, para o amostrador passivo Chemcatcher.

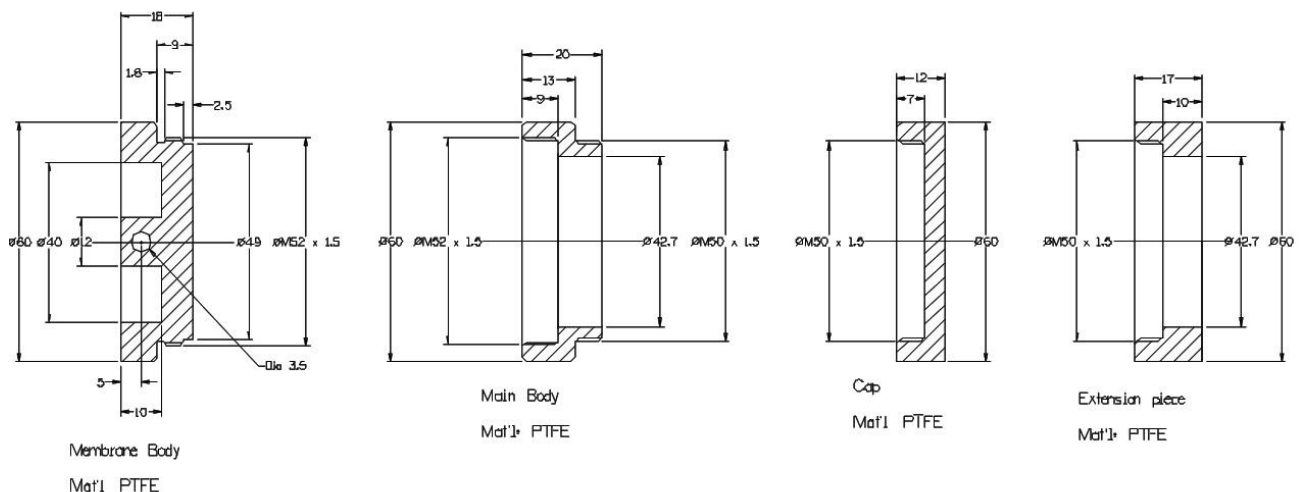


Figura 24: Desenho detalhado do amostrador passivo Chemcatcher

Fonte: Fornecido por Graham Mills (Universidade de Portsmouth, Reino Unido) por e-mail em 17/09/2008.

3.11 Calibração dos amostradores passivos POCIS e Chemcatcher

No laboratório de Cromatografia da Escola Técnica SENAI – Petrolina foi feita a calibração dos amostradores passivos POCIS e Chemcatcher em dois períodos de exposição: 1 dia e 3 dias. Foram usados os seguintes materiais para proteger o disco C_{18} : membrana PES e malha de nylon. Cada tipo de amostrador foi colocado em bécker de capacidade 1,0 L. A presente calibração foi baseada no experimento de Alvarez *et al.* (2004), onde a calibração foi feita em recipiente de vidro de exposição contendo 1,0 L de água e um único amostrador em cada recipiente, em triplicata. As condições da presente calibração foram as seguintes:

- O volume de água utilizado foi 1,0 L e a concentração dos pesticidas foi de $1,0 \mu\text{g L}^{-1}$;
- Os discos C_{18} foram condicionados por 15 min antes de serem colocados nos amostradores;
- A membrana PES e a malha de nylon foram condicionadas como sugerem Alvarez *et al.* (2004);
- Os amostradores foram então recheados e colocados nos béckers para calibração, conforme Figura 25.
- Foram feitos também experimentos sem o uso de membrana PES.
- A temperatura do ambiente de exposição dos amostradores variou de 25 a 27° C.
- O pH da água em torno de 7.
- Os amostradores foram suspensos nos béckeres com auxílio de fio de nylon, suportes e garras em uma orientação vertical.
- Foi utilizada agitação magnética.



Figura 25: Foto dos amostradores passivos POCIS e Chemcatcher preenchidos

A Figura 26 (a) e (b) ilustra a exposição dos amostradores durante a calibração no laboratório.



(a) Exposição do Chemcatcher



(b) Exposição do POCIS

Figura 26: Foto da exposição em laboratório dos amostradores passivos (a) Chemcatcher e (b) POCIS

3.11.1 Metodologia de extração dos discos C_{18}

Os discos C_{18} colocados nos amostradores passaram pelos seguintes processos para a completa análise das amostras:

- Secagem do disco C_{18} sob vácuo (10 in Hg) por 20 min;
- Eluição em 15,0 mL de DCM, após deixar 1 min sob vácuo;
- Concentração sob suave fluxo de ar comprimido ou N_2 até 1,0 mL;
- Adição de PI;
- Injeção de 2,0 μ L no GC/MS.

3.12 Exposição dos amostradores passivos POCIS e Chemcatcher

De acordo com informações adquiridas na fazenda vale das uvas, a lagoa recebe água proveniente de drenos (escoamento de excesso de água de irrigação ou chuva das áreas adjacentes), da chuva e de algumas fossas sépticas.

Os amostradores POCIS e Chemcatcher foram expostos na lagoa de contenção por 3 dias consecutivos suspensos numa haste de madeira, em uma orientação vertical e profundidade de 50 cm, conforme Figura 27. A configuração dos amostradores foi a seguinte: utilizou-se malha de nylon e disco C_{18} em ambos os amostradores, em triplicata. Os mesmos foram montados e colocados em frasco de vidro contendo água destilada até o momento da exposição. Após a exposição os amostradores foram colocados num frasco de vidro e adicionou-se a água da lagoa e o mesmo foi colocado numa caixa de isopor contendo gelo até o transporte para o laboratório. No laboratório os amostradores foram desmontados e os discos C_{18} foram analisados segundo a metodologia do item 3.11.1. A exposição foi baseada nos experimentos de Kingston *et al.* (2000).



Figura 27: Exposição dos amostradores passivos POCIS e Chemcatcher na lagoa de contenção – Vale das uvas, Petrolina – PE

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Otimização do sistema GC-MS: parâmetros cromatográficos

A otimização foi baseada no método EPA 8270C. Foi preparada solução a $10 \mu\text{g mL}^{-1}$ composta por 37 pesticidas, Acenafteno-D10 e Naftaleno-D8 como (PI) e Nitrobenzeno-D5 e 2-Fluorobifenil como (SRG) e injetado um volume de $1,0 \mu\text{L}$. A Tabela 14 apresenta os nomes dos compostos, tempo de retenção (t_r em min) e os principais íons monitorados.

Tabela 14: Tempos de retenção e principais íons monitorados dos analitos

| Nomes dos compostos | Tempo de retenção (min) | Íons monitorados |
|---------------------------|-------------------------|------------------|
| 1. Nitrobenzeno D5 (SRG) | 4,625 | 82+54+128 |
| 2. O,O,O Trietilfosforato | 5,081 | 121+198+93 |
| 3. Naftaleno D8 (PI) | 5,442 | 136+108+137 |
| 4. Carbofurano | 6,279 | 164+149+122 |
| 5. 2-Fluorobifenil (SRG) | 6,987 | 170+171+172 |
| 6. Acenafteno-D10 (PI) | 8,393 | 162+163+164 |
| 7. Carbaril | 8,668 | 144+115+116 |
| 8. Tionazin | 9,854 | 107+143+248 |
| 9. Sulfotep | 10,904 | 322+238 |
| 10. Forate | 11,329 | 260+231 |
| 11. 1BHC | 11,582 | 182+219 |
| 12. Dimetoato | 11,966 | 87+109+143 |
| 13. 2BHC | 12,457 | 219+183+109 |
| 14. 3BHC | 12,741 | 183+219 |
| 15. Terbufos | 12,781 | 231+103 |
| 16. Disulfoton | 13,433 | 88+245+153 |
| 17. 4BHC | 13,780 | 183+109 |
| 18. Metil Paration | 15,116 | 263+246+125 |
| 19. Heptacoloro | 15,422 | 274+272 |
| 20. Malation | 16,458 | 127+193 |
| 21. Aldrin | 16,853 | 278+125 |
| 22. Fention | 16,939 | 263+293 |
| 23. Paration | 17,079 | 263+291 |
| 24. Hepcloro epóxido | 18,482 | 355+267 |
| 25. 1Clordano | 19,475 | 373+375+377 |
| 26. Tetraclorvinfos | 19,705 | 331 |
| 27. 2Clordano | 20,033 | 373+375+377 |
| 28. 4,4DDE | 21,029 | 316+318+320 |
| 29. Dieldrin | 21,228 | 263+279 |
| 30. Endrin | 22,109 | 339+267 |
| 31. Endosulfan | 22,601 | 195+241+237 |
| 32. 4,4DDD | 22,868 | 245+345+347 |
| 33. Endrin Aldeído | 23,245 | 281+345+347 |
| 34. Fampur | 23,847 | 218 |
| 35. Carbofenotion | 24,003 | 157+342 |
| 36. Endosulfan Sulfato | 24,273 | 389+387+272 |
| 37. 4,4DDT | 24,499 | 237+239+165 |
| 38. Endrin Cetona | 26,331 | 317+245 |
| 39. Fosmet | 26,532 | 160 |
| 40. Metoxicloro | 27,008 | 227+228 |
| 41. Leptofos | 28,165 | 171+377+375 |

4.2 Curva analítica e linearidade

Para a obtenção da curva analítica e determinação da linearidade foi utilizado o método do padrão interno analisando-se mistura de padrões analíticos avaliadas em 5 concentrações diferentes para cada composto. A obtenção dos cromatogramas, equações e coeficientes de determinação foi processada automaticamente pelo software de controle do sistema. Na Tabela 15 encontram-se as equações das curvas analíticas e os valores dos respectivos coeficientes de correlação (ANVISA, 2012d e INMETRO, 2011).

Tabela 15: Equações das curvas analíticas e respectivos coeficientes de correlação (r)

| Nomes dos compostos | Equação | r |
|----------------------------|----------------|----------|
| 1. O,O,O Trietilfosforato | $y = 0,6949x$ | 0,99688 |
| 2. Carbofurano | $y = 0,2889x$ | 0,99706 |
| 3. Carbaril | $y = 0,2815x$ | 0,99788 |
| 4. Tionazin | $y = 0,4841x$ | 0,99109 |
| 5. Sulfotep | $y = 0,4571x$ | 0,99878 |
| 6. Forato | $y = 0,4689x$ | 0,99917 |
| 7. 1BHC | $y = 0,5975x$ | 0,99957 |
| 8. 2BHC | $y = 0,6118x$ | 0,99960 |
| 9. 3BHC | $y = 0,5004x$ | 0,99948 |
| 10. Terbufos | $y = 1,3388x$ | 0,99863 |
| 11. Disulfoton | $y = 0,4432x$ | 0,99942 |
| 12. 4BHC | $y = 0,2811x$ | 0,99869 |
| 13. Metil Paration | $y = 0,6651x$ | 0,99216 |
| 14. Heptachloro | $y = 0,1709x$ | 0,99780 |
| 15. Aldrin | $y = 0,1286x$ | 0,99955 |
| 16. Fenthion | $y = 0,6875x$ | 0,99910 |
| 17. Paration | $y = 0,2586x$ | 0,99803 |
| 18. Hepcloro epóxido | $y = 0,1855x$ | 0,99912 |
| 19. 1Clordano | $y = 0,4321x$ | 0,99975 |
| 20. 2Clordano | $y = 0,2745x$ | 0,99939 |
| 21. 4,4DDE | $y = 0,6370x$ | 0,99944 |
| 22. Dieldrin | $y = 0,0781x$ | 0,99944 |
| 23. Endrin | $y = 0,1296x$ | 0,99943 |
| 24. Endosulfan | $y = 0,0737x$ | 0,99990 |
| 25. 4,4DDD | $y = 0,7140x$ | 0,99970 |
| 26. Endrin Aldeído | $y = 0,1485x$ | 0,99949 |
| 27. Carbofenotion | $y = 0,3798x$ | 0,99488 |
| 28. Endosulfan Sulfato | $y = 0,1002x$ | 0,99041 |
| 29. 4,4DDT | $y = 1,1710x$ | 0,99748 |
| 30. Endrin Cetona | $y = 0,0943x$ | 0,99217 |
| 31. Metoxicloro | $y = 1,0841x$ | 0,99121 |
| 32. Leptofos | $y = 0,3961x$ | 0,99218 |

Os coeficientes de correlação (r) estão na faixa de 0,99, portanto, dentro do intervalo permitido considerados adequados para a análise de resíduos de pesticidas (ANVISA, 2012d e INMETRO, 2011).

Os pesticidas: malation, fampur, fosmet, tetraclorvinfós e dimetoato foram excluídos do trabalho, pois apresentaram coeficientes de correlação abaixo da faixa permitida para análise de resíduos de pesticidas.

A Figura 28 ilustra um cromatograma obtido a partir da injeção da solução contendo todos os compostos no nível $0,8 \mu\text{g L}^{-1}$.

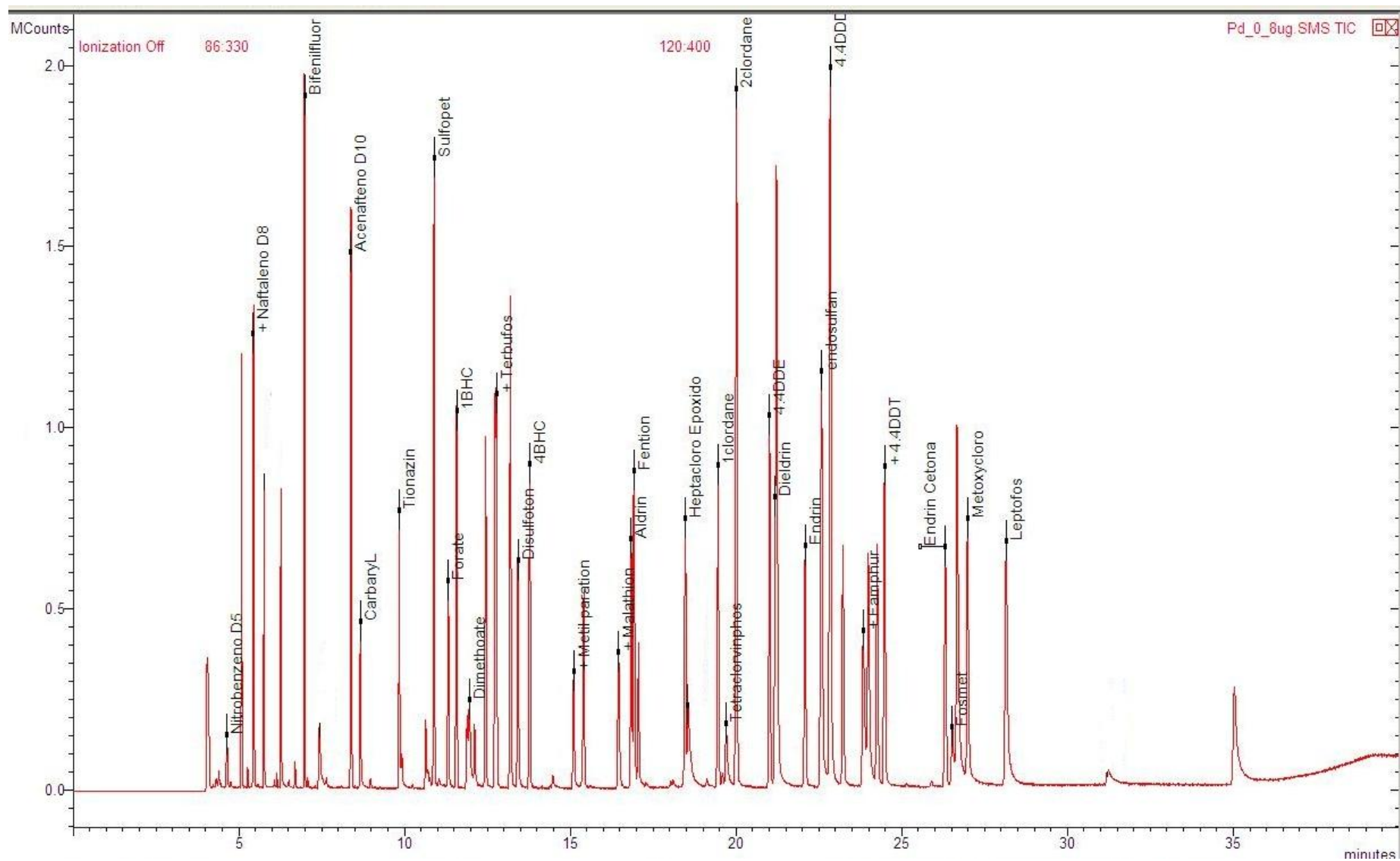


Figura 28: Cromatograma típico para obtenção da curva de calibração

4.3 Limite de detecção e de quantificação, recuperação, desvio padrão e repetitividade

Nas Tabelas 16 e 17 encontram-se os valores dos Limites de detecção e Limites de quantificação, %Recuperação, Desvio padrão e Repetitividade ambos com 95% de nível de confiança para os procedimentos analíticos realizados com disco e cartucho. O nível de fortificação de $0,1 \mu\text{g L}^{-1}$ garantiu resposta para todos os resultados para o disco. Para o cartucho o nível de $0,1 \mu\text{g L}^{-1}$ garantiu resultados para a maioria dos pesticidas e o nível $0,5 \mu\text{g L}^{-1}$ para 10 outros: tionazin, dissulfoton, 4BHC, fention, paration, dieldrin, carbofenotion, endosulfan sulfato, 4,4DDT e endrin cetona.

O LD ou LDM (Limite de Detecção do Método) para o disco variaram de $0,008 \mu\text{g L}^{-1}$ a $0,096 \mu\text{g L}^{-1}$ e o LQ ou LQM (Limite de Quantificação do Método) de $0,026 \mu\text{g L}^{-1}$ a $0,320 \mu\text{g L}^{-1}$ para os pesticidas endrin aldeído e endosulfan sulfato, respectivamente. O LDM para cartucho variou de $0,007 \mu\text{g L}^{-1}$ a $0,434 \mu\text{g L}^{-1}$ e o LQM de $0,024 \mu\text{g L}^{-1}$ a $1,446 \mu\text{g L}^{-1}$ para os pesticidas endrin aldeído e 4BHC, respectivamente.

As recuperações dos pesticidas em amostras de água fortificadas, com adição de padrões nos três níveis de fortificação: $0,1 \mu\text{g L}^{-1}$; $0,5 \mu\text{g L}^{-1}$ e $1,0 \mu\text{g L}^{-1}$ para disco variaram de 70,00 a 119,86 para endrin aldeído e endrin cetona, respectivamente. Para cartucho variou de 70,17 a 119,69 para dieldrin e paration, respectivamente. Assim, de acordo com Abreu *et al.* (2008) os dados de % Recuperação estão dentro da faixa estabelecida para a análise de pesticidas que é de 70 a 120%.

A estimativa do desvio padrão relativo (RSD) para disco variou na faixa de 2,86 a 19,86 para endrin aldeído e endosulfan sulfato e para cartucho variou de 1,89 a 20,04 para endrin aldeído e endosulfan sulfato, respectivamente. Os valores dos desvios-padrão também encontram-se na faixa permitida para análise de pesticidas em água que é até 20% (ABREU *et al.* 2008).

A repetitividade com 95% de confiança para disco variou de 0,007 a 0,089 para endrin aldeído e endosulfan sulfato. A repetitividade com 95% de confiança para cartucho variou de 0,007 a 0,410 para endrin aldeído e 4BHC, respectivamente.

De uma forma geral, os resultados da validação para disco foram melhores do que para cartucho para a maioria dos pesticidas estudados. As recuperações com disco foram todas adequadas no nível de concentração $0,1 \mu\text{g L}^{-1}$, diferentemente daquelas com cartucho,

onde 10 pesticidas foram recuperados apenas no nível de concentração $0,5 \mu\text{g L}^{-1}$. Além dos valores mais baixos de LD e LQ obtidos para disco.

Tabela 16: Figuras de mérito: Método SPE/GC-MS com 95% de confiança-disco

| Nomes dos compostos | LD ($\mu\text{g L}^{-1}$) | LQ ($\mu\text{g L}^{-1}$) | Conc. ($\mu\text{g L}^{-1}$) | Recuperação (%) | %RSD* | Repetitividade com 95% de confiança** |
|---------------------------|-----------------------------|-----------------------------|--------------------------------|-----------------|-------|---------------------------------------|
| Acenafeno d-10 | Padrão Interno | Padrão Interno | 2,0 | - | - | - |
| Naftaleno d-8 | Padrão Interno | Padrão Interno | 2,0 | - | - | - |
| Nitrobenzeno d-5 | Surrogate | Surrogate | 2,0 | - | - | - |
| 2-Fluorobifenil | Surrogate | Surrogate | 2,0 | - | - | - |
| 1. O,O,O Trietilfosforato | 0,030 | 0,101 | 0,1 | 70,14 | 14,26 | 0,028 |
| 2. Carbofurano | 0,051 | 0,172 | 0,1 | 75,86 | 19,41 | 0,048 |
| 3. Carbaril | 0,020 | 0,066 | 0,1 | 71,85 | 9,74 | 0,018 |
| 4. Tionazin | 0,025 | 0,084 | 0,1 | 71,00 | 11,27 | 0,023 |
| 5. Sulfotep | 0,046 | 0,155 | 0,1 | 119,57 | 12,54 | 0,043 |
| 6. 1BHC | 0,010 | 0,033 | 0,1 | 70,14 | 4,28 | 0,009 |
| 7. 2BHC | 0,016 | 0,055 | 0,1 | 70,71 | 7,07 | 0,015 |
| 8. 3BHC | 0,017 | 0,056 | 0,1 | 70,57 | 8,50 | 0,015 |
| 9. Terbufos | 0,018 | 0,061 | 0,1 | 71,00 | 8,45 | 0,017 |
| 10. Disulfoton | 0,032 | 0,107 | 0,1 | 73,85 | 14,89 | 0,030 |
| 11. 4BHC | 0,045 | 0,152 | 0,1 | 102,29 | 14,66 | 0,042 |
| 12. Metil Paration | 0,011 | 0,038 | 0,1 | 119,14 | 3,36 | 0,011 |
| 13. Heptacloro | 0,031 | 0,103 | 0,1 | 80,86 | 12,37 | 0,029 |
| 14. Fention | 0,027 | 0,091 | 0,1 | 86,14 | 10,45 | 0,025 |
| 15. Paration | 0,050 | 0,168 | 0,1 | 98,14 | 17,32 | 0,046 |
| 16. Hepcloro epóxido | 0,026 | 0,088 | 0,1 | 72,71 | 13,75 | 0,024 |
| 17. 1Clordano | 0,033 | 0,111 | 0,1 | 86,57 | 12,71 | 0,031 |
| 18. 2Clordano | 0,023 | 0,076 | 0,1 | 89,00 | 7,86 | 0,021 |
| 19. 4,4DDE | 0,035 | 0,118 | 0,1 | 74,86 | 16,03 | 0,033 |
| 20. Dieldrin | 0,034 | 0,114 | 0,1 | 116,29 | 9,46 | 0,032 |
| 21. Endrin | 0,021 | 0,069 | 0,1 | 70,429 | 9,94 | 0,019 |
| 22. Endosulfan | 0,018 | 0,060 | 0,1 | 79,57 | 7,54 | 0,017 |
| 23. 4,4DDD | 0,020 | 0,068 | 0,1 | 72,43 | 9,66 | 0,019 |
| 24. Endrin Aldeído | 0,008 | 0,026 | 0,1 | 70,00 | 2,86 | 0,007 |
| 25. Carbofenotion | 0,038 | 0,128 | 0,1 | 96,43 | 13,48 | 0,036 |
| 26. Endosulfan Sulfato | 0,096 | 0,320 | 0,1 | 119,14 | 19,86 | 0,089 |
| 27. 4,4DDT | 0,030 | 0,099 | 0,1 | 118,57 | 8,43 | 0,028 |
| 28. Endrin Cetona | 0,042 | 0,140 | 0,1 | 119,86 | 11,68 | 0,039 |
| 29. Metoxocloro | 0,022 | 0,073 | 0,1 | 92,80 | 7,54 | 0,020 |
| 30. Leptofos | 0,042 | 0,139 | 0,1 | 113,43 | 12,34 | 0,038 |

* Estimativa do desvio padrão relativo, RSD (%) = $s \cdot 100 / x_m$ (onde x é a média das medidas em replicatas)

** A repetitividade com 95% de confiança foi calculada da seguinte forma: desvio padrão * 2,772 (onde 2,772 é um fator estatístico baseado na variação aceitável para uma duplicata com nível de confiança de 95%).

Os pesticidas aldrin e forato não apresentaram resultados satisfatórios, ou seja, não foram recuperados de forma adequada (abaixo de 70%) na extração multirresíduo por SPE, portanto foram retirados do presente estudo (EPA, 2008a).

Tabela 17: Figuras de mérito: Método SPE/GC-MS com 95% de confiança-cartucho

| Nomes dos compostos | LD ($\mu\text{g L}^{-1}$) | LQ ($\mu\text{g L}^{-1}$) | Conc. ($\mu\text{g L}^{-1}$) | Recuperação (%) | %RSD* | Repetitividade com 95% de confiança |
|---------------------------|-----------------------------|-----------------------------|--------------------------------|-----------------|-------|-------------------------------------|
| Acenafteno d-10 | Padrão Interno | Padrão Interno | 2,0 | - | - | - |
| Naftaleno d-8 | Padrão Interno | Padrão Interno | 2,0 | - | - | - |
| Nitrobenzeno d-5 | Surrogate | Surrogate | 2,0 | - | - | - |
| 2-Fluorobifenil | Surrogate | Surrogate | 2,0 | - | - | - |
| 1. O,O,O Trietilfosforato | 0,012 | 0,041 | 0,1 | 70,57 | 5,67 | 0,011 |
| 2. Carbofurano | 0,022 | 0,076 | 0,1 | 74,29 | 10,77 | 0,021 |
| 3. Carbaril | 0,068 | 0,227 | 0,1 | 105,00 | 19,90 | 0,063 |
| 4. Tionazin | 0,227 | 0,756 | 0,5 | 89,14 | 18,27 | 0,210 |
| 5. Sulfotep | 0,036 | 0,121 | 0,1 | 119,43 | 10,05 | 0,033 |
| 6. 1BHC | 0,028 | 0,092 | 0,1 | 119,57 | 7,53 | 0,025 |
| 7. 2BHC | 0,031 | 0,102 | 0,1 | 113,00 | 8,85 | 0,028 |
| 8. 3BHC | 0,029 | 0,102 | 0,1 | 115,71 | 8,64 | 0,027 |
| 9. Terbufos | 0,013 | 0,045 | 0,1 | 70,29 | 5,69 | 0,012 |
| 1. Disulfoton | 0,202 | 0,674 | 0,5 | 70,31 | 18,29 | 0,187 |
| 11. 4BHC | 0,434 | 1,446 | 0,5 | 76,17 | 19,36 | 0,410 |
| 12. Metil Paration | 0,025 | 0,082 | 0,1 | 119,57 | 6,69 | 0,023 |
| 13. Heptacloro | 0,030 | 0,100 | 0,1 | 91,71 | 10,90 | 0,028 |
| 14. Fention | 0,063 | 0,211 | 0,5 | 80,66 | 19,77 | 0,058 |
| 15. Paration | 0,291 | 0,972 | 0,5 | 119,69 | 18,04 | 0,269 |
| 16. Hepcloro epóxido | 0,030 | 0,099 | 0,1 | 119,43 | 8,37 | 0,027 |
| 17. 1Clordano | 0,021 | 0,071 | 0,1 | 108,86 | 6,43 | 0,020 |
| 18. 2Clordano | 0,029 | 0,096 | 0,1 | 117,86 | 8,48 | 0,027 |
| 19. 4,4DDE | 0,037 | 0,122 | 0,1 | 114,71 | 10,46 | 0,034 |
| 20. Dieldrin | 0,274 | 0,913 | 0,5 | 70,17 | 19,68 | 0,253 |
| 21. Endrin | 0,032 | 0,106 | 0,1 | 118,71 | 9,26 | 0,029 |
| 22. Endosulfan | 0,028 | 0,093 | 0,1 | 117,43 | 7,66 | 0,026 |
| 23. 4,4DDD | 0,117 | 0,389 | 0,1 | 71,77 | 19,73 | 0,114 |
| 24. Endrin Aldeído | 0,007 | 0,024 | 0,1 | 105,86 | 1,89 | 0,007 |
| 25. Carbofenotion | 0,234 | 0,781 | 0,5 | 107,31 | 17,68 | 0,217 |
| 26. Endosulfan Sulfato | 0,154 | 0,514 | 0,5 | 111,43 | 20,04 | 0,142 |
| 27. 4,4DDT | 0,117 | 0,389 | 0,5 | 71,77 | 18,34 | 0,108 |
| 28. Endrin Cetona | 0,224 | 0,747 | 0,5 | 98,14 | 19,42 | 0,207 |
| 29. Metoxocloro | 0,028 | 0,093 | 0,1 | 112,86 | 7,97 | 0,026 |
| 30. Leptofos | 0,017 | 0,056 | 0,1 | 70,43 | 8,52 | 0,016 |

* Estimativa do desvio padrão relativo, RSD (%) = $s \cdot 100 / x_m$ (onde x é a média das medidas em replicatas)

** A repetitividade com 95% de confiança foi calculada da seguinte forma: desvio padrão * 2,772 (onde 2,772 é um fator estatístico baseado na variação aceitável para uma duplicata com nível de confiança de 95%).

4.4 Análises de pesticidas em amostras reais de água

Amostras de água foram coletadas nos seguintes locais:

- Na Ilha do fogo (localizada entre os Estados de Pernambuco e Bahia);
- Orla de Petrolina;
- Água de torneira do laboratório de Cromatografia do SENAI – Petrolina;
- Lagoa de contenção da fazenda Vale das uvas.

Como já referido na metodologia deste trabalho, estes pontos foram escolhidos em função de informações recebidas no SENAI – Petrolina, como corpos hídricos possivelmente contaminados por pesticidas. O pH de todas as amostras estava em torno de 7.

Amostragem *in loco* foi feita coletando amostras (1,0 L) em triplicatas nos quatro pontos utilizando o método validado no laboratório com disco e cartucho para avaliação preliminar da implantação dos amostradores passivos nos modelos POCIS e Chemcatcher. Não foi detectado nenhum pesticida em todas as amostras coletadas.

As amostragens e análises foram feitas em triplicatas nos quatro locais, dos quais também tinham sido usadas amostras para testes de fortificação.

4.5 Taxas de amostragem dos amostradores passivos: experimental e teórica

As taxas de amostragem para ambos os amostradores foram obtidas tanto em laboratório como calculadas. Na sequência seguem os detalhes da obtenção dessas taxas.

4.5.1 Determinação experimental das taxas de amostragem dos amostradores passivos

Os experimentos de calibração com os amostradores passivos POCIS e Chemcatcher no laboratório foram feitos em diferentes configurações: sem membrana ou malha, com membrana PES e com malha de nylon por 1 dia e 3 dias. Nas calibrações por 3 dias, duas condições foram postas: a primeira sem renovação de água, ou seja, a água fortificada com solução de pesticidas a $1,0 \mu\text{g L}^{-1}$ contida no béquer não foi repostada durante esse período e com renovação de água a cada 24 h, quando a água do béquer fortificada a $1,0 \mu\text{g L}^{-1}$ era substituída. Estas condições foram postas para observar diferenças na captação em virtude de possível degradação dos pesticidas na água durante esse período.

Nas Tabelas 18 e 19 encontram-se os resultados (massa de analito acumulada na membrana dos amostradores passivos POCIS e Chemcatcher), bem como os valores dos desvios-padrão obtidos com as triplicatas. As taxas de amostragens foram calculadas a partir da exposição em laboratório descrita no item 3.11, através da Equação 06 que é baseada na captação linear.

As Tabelas 20 e 21 apresentam os resultados das taxas de amostragem encontradas nas diferentes condições estabelecidas. Estes dados serão utilizados para o cálculo das concentrações dos analitos quando os amostradores passivos foram aplicados em campo.

Como a concentração dos analitos na água (C_s) foi fixa em $1,0 \mu\text{g L}^{-1}$, os valores da taxa de amostragem (R_s) com tempo de exposição 1 dia foram considerados como sendo os valores da quantidade extraída do analito no disco C_{18} .

Tabela 18: Quantidade de cada analito (M) extraída do amostrador passivo POCIS em diferentes configurações e tempos de exposição

| Nome dos compostos | Sem membrana ou malha | Com membrana (PES) | | Com malha de nylon | | |
|---------------------------|-------------------------|-------------------------|--|-------------------------|--|--|
| | 1 dia (μg) | 1 dia (μg) | 3 dias (com renovação de água) (μg) | 1 dia (μg) | 3 dias (sem renovação de água) (μg) | 3 dias (com renovação de água) (μg) |
| 1. O,O,O Trietilfosforato | 0,173 (0,005) | 0,030 (0,004) | 0,056 (0,035) | 0,140 (0,010) | 0,250 (0,010) | 0,270 (0,010) |
| 2. Carbofurano | 0,230 (0,017) | < 0,051 | 0,080 (0,036) | 0,230 (0,043) | 0,497 (0,021) | 0,560 (0,014) |
| 3. Carbaril | 0,206 (0,040) | 0,069 (0,016) | 0,045 (0,021) | 0,128 (0,017) | 0,380 (0,026) | 0,430 (0,013) |
| 4. Tionazin | 0,300 (0,103) | < 0,025 | 0,060 (0,027) | 0,217 (0,020) | 0,700 (0,030) | 0,712 (0,022) |
| 5. Sulfotep | 0,417 (0,185) | < 0,046 | 0,051 (0,015) | 0,223 (0,025) | 0,677 (0,025) | 0,755 (0,014) |
| 6. 1BHC | 0,337 (0,058) | 0,020 (0,008) | 0,140 (0,037) | 0,260 (0,052) | 0,597 (0,005) | 0,770 (0,027) |
| 7. 2BHC | 0,383 (0,041) | < 0,016 | 0,147 (0,012) | 0,307 (0,040) | 0,627 (0,025) | 0,635 (0,013) |
| 8. 3BHC | 0,410 (0,085) | 0,040 (0,003) | 0,250 (0,031) | 0,316 (0,021) | 0,763 (0,015) | 0,840 (0,021) |
| 9. Terbufos | 0,203 (0,070) | < 0,018 | < 0,018 | 0,117 (0,015) | 0,317 (0,015) | 0,380 (0,014) |
| 10. Disulfoton | 0,128 (0,020) | < 0,032 | < 0,032 | 0,112 (0,015) | 0,340 (0,010) | 0,385 (0,015) |
| 11. 4BHC | 0,657 (0,287) | < 0,045 | 0,126 (0,004) | 0,333 (0,011) | 0,843 (0,040) | 1,355 (0,016) |
| 12. Metil Paration | 0,693 (0,085) | < 0,011 | < 0,011 | 0,227 (0,005) | 0,750 (0,010) | 2,390 (0,011) |
| 13. Heptacloro | 0,105 (0,030) | < 0,031 | < 0,031 | 0,117 (0,021) | 0,202 (0,010) | 0,230 (0,010) |
| 14. Fention | 0,220 (0,050) | < 0,027 | < 0,027 | 0,173 (0,006) | 0,527 (0,021) | 0,535 (0,014) |
| 15. Paration | 0,553 (0,095) | < 0,050 | < 0,050 | 0,213 (0,030) | 0,807 (0,015) | 1,995 (0,015) |
| 16. Hepcloro epóxido | 0,223 (0,111) | < 0,026 | 0,063 (0,041) | 0,247 (0,011) | 0,651 (0,014) | 0,680 (0,026) |
| 17. 1Clordano | 0,123 (0,032) | < 0,033 | < 0,033 | 0,116 (0,010) | 0,243 (0,021) | 0,265 (0,023) |
| 18. 2Clordano | 0,126 (0,038) | < 0,023 | < 0,023 | 0,123 (0,032) | 0,317 (0,020) | 0,345 (0,029) |
| 19. 4,4DDE | 0,132 (0,032) | < 0,035 | < 0,035 | 0,121 (0,015) | 0,267 (0,021) | 0,275 (0,011) |
| 20. Dieldrin | 0,347 (0,056) | < 0,034 | 0,070 (0,022) | 0,277 (0,025) | 0,720 (0,020) | 0,790 (0,029) |
| 21. Endrin | 0,290 (0,075) | < 0,021 | < 0,021 | 0,300 (0,030) | 0,733 (0,025) | 0,895 (0,003) |
| 22. Endosulfan | 0,360 (0,050) | < 0,018 | 0,076 (0,015) | 0,287 (0,011) | 0,773 (0,014) | 0,805 (0,005) |
| 23. 4,4DDD | 0,133 (0,051) | < 0,020 | < 0,020 | 0,170 (0,010) | 0,523 (0,026) | 0,600 (0,001) |
| 24. Endrin Aldeído | 0,283 (0,065) | < 0,008 | 0,154 (0,030) | 0,287 (0,011) | 0,737 (0,027) | 0,815 (0,033) |
| 25. Carbofenotio | 0,260 (0,020) | < 0,038 | < 0,038 | 0,170 (0,020) | 0,510 (0,036) | 0,540 (0,012) |
| 26. Endosulfan Sulfato | 0,373 (0,188) | < 0,096 | < 0,096 | 0,323 (0,025) | 0,713 (0,047) | 2,140 (0,017) |
| 27. 4,4DDT | 0,170 (0,060) | < 0,030 | < 0,030 | 0,103 (0,010) | 0,326 (0,011) | 0,351 (0,023) |
| 28. Endrin Cetona | 0,320 (0,056) | < 0,042 | 0,142 (0,026) | 0,220 (0,026) | 0,740 (0,032) | 0,790 (0,014) |
| 29. Metoxicloro | 0,370 (0,140) | < 0,022 | 0,058 (0,027) | 0,160 (0,026) | 0,480 (0,030) | 1,545 (0,011) |
| 30. Leptofos | 0,193 (0,045) | < 0,042 | 0,080 (0,035) | 0,168 (0,021) | 0,463 (0,025) | 1,490 (0,017) |

Valores entre parênteses = desvio padrão

Tabela 19: Quantidade de cada analito (M) extraída do amostrador passivo Chemcatcher em diferentes configurações e tempos de exposição

| Nome dos compostos | Sem membrana ou malha | Com membrana (PES) | | Com malha de nylon | | |
|---------------------------|-----------------------|--------------------|-------------------------------------|--------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|
| | 1 dia (µg) | 1 dia (µg) | 3 dias (com renovação de água) (µg) | 1 dia (µg) | 3 dias (sem renovação de água) (µg) | 3 dias (com renovação de água) (µg) |
| 1. O,O,O Trietilfosforato | 0,173 (0,006) | < 0,030 | 0,053 (0,030) | 0,103 (0,006) | 0,260 (0,010) | 0,277 (0,006) |
| 2. Carbofurano | 0,213 (0,038) | < 0,051 | 0,060 (0,010) | 0,173 (0,011) | 0,298 (0,015) | 0,337 (0,011) |
| 3. Carbaril | 0,193 (0,006) | 0,050 (0,002) | 0,030(0,026) | 0,130 (0,010) | 0,223 (0,015) | 0,250 (0,020) |
| 4. Tionazin | 0,347 (0,091) | < 0,025 | 0,043 (0,015) | 0,177 (0,006) | 0,397 (0,021) | 0,593 (0,035) |
| 5. Sulfotep | 0,483 (0,083) | < 0,046 | 0,048 (0,015) | 0,207 (0,006) | 0,650 (0,036) | 0,757 (0,057) |
| 6. 1BHC | 0,323 (0,055) | 0,015 (0,005) | 0,123 (0,016) | 0,250 (0,010) | 0,490 (0,026) | 0,513 (0,035) |
| 7. 2BHC | 0,307 (0,047) | < 0,016 | 0,073 (0,021) | 0,240 (0,035) | 0,497 (0,020) | 0,550 (0,030) |
| 8. 3BHC | 0,383 (0,073) | 0,020 (0,000) | 0,120 (0,026) | 0,247 (0,006) | 0,513 (0,025) | 0,627 (0,030) |
| 9. Terbufos | 0,273 (0,078) | < 0,018 | < 0,018 | 0,120 (0,001) | 0,308 (0,015) | 0,403 (0,032) |
| 10. Disulfoton | 0,121 (0,007) | < 0,032 | < 0,032 | 0,108 (0,006) | 0,237 (0,015) | 0,273 (0,015) |
| 11. 4BHC | 0,610 (0,303) | < 0,045 | 0,100 (0,020) | 0,247 (0,025) | 0,627 (0,025) | 1,623 (0,629) |
| 12. Metil Paration | 0,757 (0,006) | < 0,011 | < 0,011 | 0,170 (0,010) | 0,707 (0,015) | 2,863 (0,064) |
| 13. Heptacloro | 0,100 (0,021) | < 0,031 | < 0,031 | 0,105 (0,026) | 0,193 (0,015) | 0,223 (0,053) |
| 14. Fention | 0,127 (0,043) | < 0,027 | < 0,027 | 0,123 (0,025) | 0,213 (0,011) | 0,247 (0,025) |
| 15. Paration | 0,317 (0,120) | < 0,050 | < 0,050 | 0,171 (0,020) | 0,397 (0,015) | 2,657 (0,025) |
| 16. Hepcloro epóxido | 0,237 (0,090) | < 0,026 | 0,077 (0,015) | 0,227 (0,021) | 0,374 (0,021) | 0,395 (0,036) |
| 17. 1Clordano | 0,115 (0,032) | < 0,033 | < 0,033 | 0,114 (0,006) | 0,228 (0,015) | 0,287 (0,025) |
| 18. 2Clordano | 0,107 (0,038) | < 0,023 | < 0,023 | 0,113 (0,011) | 0,207 (0,021) | 0,240 (0,010) |
| 19. 4,4DDE | 0,123 (0,029) | < 0,035 | < 0,035 | 0,122 (0,000) | 0,248 (0,015) | 0,285 (0,035) |
| 20. Dieldrin | 0,353 (0,061) | < 0,034 | 0,071 (0,025) | 0,203 (0,015) | 0,698 (0,021) | 0,807 (0,038) |
| 21. Endrin | 0,303 (0,015) | < 0,021 | 0,073 (0,015) | 0,243 (0,015) | 0,560 (0,020) | 0,633 (0,025) |
| 22. Endosulfan | 0,377 (0,081) | < 0,018 | < 0,018 | 0,200 (0,017) | 0,664 (0,010) | 0,727 (0,038) |
| 23. 4,4DDD | 0,183 (0,075) | < 0,020 | < 0,020 | 0,123 (0,006) | 0,247 (0,015) | 0,277 (0,015) |
| 24. Endrin Aldeído | 0,227 (0,057) | < 0,008 | 0,127 (0,015) | 0,200 (0,0170) | 0,371 (0,015) | 0,413 (0,047) |
| 25. Carbofenotion | 0,133 (0,017) | < 0,038 | < 0,038 | 0,131 (0,011) | 0,567 (0,015) | 0,623 (0,049) |
| 26. Endosulfan Sulfato | 0,423 (0,146) | < 0,096 | 0,099 (0,010) | 0,326 (0,017) | 0,921 (0,020) | 1,987 (0,025) |
| 27. 4,4DDT | 0,200 (0,079) | < 0,030 | < 0,030 | 0,101 (0,000) | 0,357 (0,021) | 0,443 (0,040) |
| 28. Endrin Cetona | 0,310 (0,036) | < 0,042 | 0,117 (0,020) | 0,147 (0,015) | 0,437 (0,032) | 0,472 (0,020) |
| 29. Metoxicloro | 0,383 (0,522) | < 0,022 | < 0,022 | 0,093 (0,006) | 0,287 (0,030) | 2,710 (0,056) |
| 30. Leptofos | 0,237 (0,015) | < 0,042 | < 0,042 | 0,154 (0,006) | 0,391 (0,020) | 1,237 (0,045) |

Valores entre parênteses = desvio padrão

A Tabela 20 mostra os valores das taxas de amostragem para o dispositivo POCIS que variaram de acordo com o tempo de exposição: para 1 dia, sem membrana 0,105 L dia⁻¹ a 0,693 L dia⁻¹, com membrana PES < 0,008 a 0,069 L dia⁻¹, com malha de nylon 0,103 L dia⁻¹ a 0,333 L dia⁻¹, para 3 dias com renovação de água com membrana PES < 0,011 a 0,083 L dia⁻¹, com malha de nylon 0,077 L dia⁻¹ a 0,797 L dia⁻¹ e durante três dias sem renovação de água com malha de nylon 0,067 L dia⁻¹ a 0,28 L dia⁻¹.

Na Tabela 21 os valores das taxas de amostragem para o dispositivo Chemcatcher variaram de: para 1 dia, sem membrana 0,100 L dia⁻¹ a 0,757 L dia⁻¹, com membrana PES < 0,008 a 0,050 L dia⁻¹, com malha de nylon 0,093 L dia⁻¹ a 0,326 L dia⁻¹, para 3 dias com renovação de água com membrana PES < 0,011 a 0,041 L dia⁻¹, com malha de nylon

0,074 L dia⁻¹ a 0,954 L dia⁻¹ e durante três dias sem renovação de água com malha de nylon 0,064 L dia⁻¹ a 0,307 L dia⁻¹.

Tabela 20: Taxas de amostragem (R_s) dos analitos usando o amostrador passivo POCIS

| Nome dos compostos | Sem membrana ou malha | Com membrana (PES) | | Com malha de nylon | | |
|---------------------------|------------------------------|------------------------------|---|------------------------------|---|---|
| | 1 dia (L dia ⁻¹) | 1 dia (L dia ⁻¹) | 3 dias (com renovação de água) (L dia ⁻¹) | 1 dia (L dia ⁻¹) | 3 dias (sem renovação de água) (L dia ⁻¹) | 3 dias (com renovação de água) (L dia ⁻¹) |
| 1. O,O,O Trietilfosforato | 0,173 (0,005) | 0,030 (0,004) | 0,019 (0,035) | 0,140 (0,010) | 0,083 (0,010) | 0,090 (0,010) |
| 2. Carbofurano | 0,230 (0,017) | < 0,051 | 0,027 (0,036) | 0,230 (0,043) | 0,166 (0,021) | 0,187 (0,014) |
| 3. Carbaril | 0,206 (0,040) | 0,069 (0,016) | 0,015 (0,021) | 0,128 (0,017) | 0,127 (0,026) | 0,143 (0,013) |
| 4. Tionazin | 0,300 (0,103) | < 0,025 | 0,020 (0,027) | 0,217 (0,020) | 0,233 (0,030) | 0,237 (0,022) |
| 5. Sulfotep | 0,417 (0,185) | < 0,046 | 0,015 (0,015) | 0,223 (0,025) | 0,226 (0,025) | 0,252 (0,014) |
| 6. 1BHC | 0,337 (0,058) | 0,020 (0,008) | 0,047 (0,037) | 0,260 (0,052) | 0,199 (0,005) | 0,257 (0,027) |
| 7. 2BHC | 0,383 (0,041) | < 0,016 | 0,049 (0,012) | 0,307 (0,040) | 0,209 (0,025) | 0,212 (0,013) |
| 8. 3BHC | 0,410 (0,085) | 0,040 (0,003) | 0,083 (0,031) | 0,316 (0,021) | 0,254 (0,015) | 0,280 (0,021) |
| 9. Terbufos | 0,203 (0,070) | < 0,018 | < 0,018 | 0,117 (0,015) | 0,106 (0,015) | 0,127 (0,014) |
| 10. Disulfoton | 0,128 (0,020) | < 0,032 | < 0,032 | 0,112 (0,015) | 0,113 (0,010) | 0,128 (0,015) |
| 11. 4BHC | 0,657 (0,287) | < 0,045 | 0,042 (0,004) | 0,333 (0,011) | 0,281 (0,040) | 0,452 (0,016) |
| 12. Metil Paration | 0,693 (0,085) | < 0,011 | < 0,011 | 0,227 (0,005) | 0,250 (0,010) | 0,797 (0,011) |
| 13. Heptacloro | 0,105 (0,030) | < 0,031 | < 0,031 | 0,117 (0,021) | 0,067 (0,010) | 0,077 (0,010) |
| 14. Fenthion | 0,220 (0,050) | < 0,027 | < 0,027 | 0,173 (0,006) | 0,176 (0,021) | 0,178 (0,014) |
| 15. Paration | 0,553 (0,095) | < 0,050 | < 0,050 | 0,213 (0,030) | 0,269 (0,015) | 0,665 (0,015) |
| 16. Hepcloro epóxido | 0,223 (0,111) | < 0,026 | 0,021 (0,041) | 0,247 (0,011) | 0,217 (0,014) | 0,227 (0,026) |
| 17. 1Clordano | 0,123 (0,032) | < 0,033 | < 0,033 | 0,116 (0,010) | 0,081 (0,021) | 0,088 (0,023) |
| 18. 2Clordano | 0,126 (0,038) | < 0,023 | < 0,023 | 0,123 (0,032) | 0,106 (0,020) | 0,115 (0,029) |
| 19. 4,4DDE | 0,132 (0,032) | < 0,035 | < 0,035 | 0,121 (0,015) | 0,089 (0,021) | 0,092 (0,011) |
| 20. Dieldrin | 0,347 (0,056) | < 0,034 | 0,023 (0,022) | 0,277 (0,025) | 0,240 (0,020) | 0,263 (0,029) |
| 21. Endrin | 0,290 (0,075) | < 0,021 | < 0,021 | 0,300 (0,030) | 0,244 (0,025) | 0,288 (0,003) |
| 22. Endosulfan | 0,360 (0,050) | < 0,018 | 0,025 (0,015) | 0,287 (0,011) | 0,258 (0,014) | 0,268 (0,005) |
| 23. 4,4DDD | 0,133 (0,051) | < 0,020 | < 0,020 | 0,170 (0,010) | 0,174 (0,026) | 0,200 (0,001) |
| 24. Endrin Aldeído | 0,283 (0,065) | < 0,008 | 0,051 (0,030) | 0,287 (0,011) | 0,246 (0,027) | 0,272 (0,033) |
| 25. Carbofenotion | 0,260 (0,020) | < 0,038 | < 0,038 | 0,170 (0,020) | 0,170 (0,036) | 0,180 (0,012) |
| 26. Endosulfan Sulfato | 0,373 (0,188) | < 0,096 | < 0,096 | 0,323 (0,025) | 0,238 (0,047) | 0,713 (0,017) |
| 27. 4,4DDT | 0,170 (0,060) | < 0,030 | < 0,030 | 0,103 (0,010) | 0,109 (0,011) | 0,117 (0,023) |
| 28. Endrin Cetona | 0,320 (0,056) | < 0,042 | 0,047 (0,026) | 0,220 (0,026) | 0,247 (0,032) | 0,263 (0,014) |
| 29. Metoxicloro | 0,370 (0,140) | < 0,022 | 0,019 (0,027) | 0,160 (0,026) | 0,160 (0,030) | 0,515 (0,011) |
| 30. Leptophos | 0,193 (0,045) | < 0,042 | 0,027 (0,035) | 0,168 (0,021) | 0,154 (0,025) | 0,497 (0,017) |

Valores entre parênteses = desvio padrão

Tanto com o amostrador POCIS como com o Chemcatcher, os melhores valores (mais altos) das taxas de amostragem foram obtidos sem uso de membrana PES ou malha de nylon. O uso de membrana PES não foi favorável para ambos os amostradores POCIS e Chemcatcher, pois muitos pesticidas durante 1 dia não foram captados e durante 3 dias, com renovação de água, apenas 7 pesticidas para o POCIS e 5 para o Chemcatcher. Além disso, os pesticidas captados mostraram taxas de amostragem bem baixas. Alvarez *et al.* (2004) testaram sete tipos de membranas (PES, copolímero acrílico, celulose, PVDF, polipropileno hidrofílico, nylon e polietileno) com o amostrador passivo POCIS por um período de 1 a 7

dias. Três membranas apresentaram bons desempenhos, que foram PES, polipropileno hidrofílico e nylon. Segundo Cal *et al.* (2008) o dispositivo Chemcatcher foi testado com duas membranas diferentes (PES e LDPE) e sem membrana. Os resultados obtidos como esperado ocorreu nos discos sem revestimento de membrana (2,7 a 56 ng), com a utilização da membrana LDPE (1,0 a 29 ng) e com a membrana PES (0,3 a 2,7 ng). No entanto, a utilização da membrana é obrigatória, a fim de evitar deterioração da fase de recepção no ambiente aquoso, especialmente devido à incrustação.

Quanto a exposição com malha de nylon por 1 dia, os valores das taxas de amostragem são em geral bem próximos dos da configuração que não usa a membrana, para ambos os amostradores. Com 3 dias de exposição, sem e com renovação de água, a maioria dos valores das taxas apresentam baixas variações. Com 3 dias de exposição e com renovação de água, as taxas de amostragem para os pesticidas 4BHC, metil-paration, paration, endosulfan sulfato, metoxicloro e leptofós apresentaram significativo aumento para ambos os amostradores passivos. Essas oscilações nos valores das taxas de amostragem se devem a fatores como: variação de temperatura, turbulência, umidade relativa do ar (30 a 60%) e a propriedades moleculares destes compostos, pois houve troca da solução aquosa dos pesticidas (com renovação de água). Charlestra *et al.* (2012) também encontraram valores com aumento significativo nas taxas de amostragem para cinco pesticidas (clorotalonil, propiconazola a, propiconalozol b e hexazinona e fosmet) devido a velocidade de fluxo e turbulência. As variações das taxas de amostragem ($L\text{ dia}^{-1}$) para os pesticidas: clorotalonil foi de 0,348 a 0,764, propiconazola a de 0,447 a 0,579, propiconazola b de 0,202 a 0,747, hexazinona de 0,361 a 0,530 e fosmet de 0,501 a 0,930.

Tabela 21: Taxas de amostragem (R_s) dos analitos usando o amostrador passivo Chemcatcher

| Nome dos compostos | Sem membrana ou malha | Com membrana (PES) | | Com malha de nylon | | |
|---------------------------|------------------------------|------------------------------|---|------------------------------|---|---|
| | 1 dia (L dia ⁻¹) | 1 dia (L dia ⁻¹) | 3 dias (com renovação de água) (L dia ⁻¹) | 1 dia (L dia ⁻¹) | 3 dias (sem renovação de água) (L dia ⁻¹) | 3 dias (com renovação de água) (L dia ⁻¹) |
| 1. O,O,O Trietilfosforato | 0,173 (0,006) | < 0,030 | 0,018 (0,030) | 0,103 (0,006) | 0,086 (0,010) | 0,092 (0,006) |
| 2. Carbofurano | 0,213 (0,038) | < 0,051 | 0,020 (0,010) | 0,173 (0,011) | 0,099 (0,015) | 0,112 (0,011) |
| 3. Carbaril | 0,193 (0,006) | 0,050 (0,002) | 0,010 (0,026) | 0,130 (0,010) | 0,074 (0,015) | 0,083 (0,020) |
| 4. Tionazin | 0,347 (0,091) | < 0,025 | 0,014 (0,015) | 0,177 (0,006) | 0,132 (0,021) | 0,198 (0,035) |
| 5. Sulfotep | 0,483 (0,083) | < 0,046 | 0,012 (0,015) | 0,207 (0,006) | 0,217 (0,036) | 0,252 (0,057) |
| 6. 1BHC | 0,323 (0,055) | 0,015 (0,005) | 0,041 (0,016) | 0,250 (0,010) | 0,163 (0,026) | 0,171 (0,035) |
| 7. 2BHC | 0,307 (0,047) | < 0,016 | 0,024 (0,021) | 0,240 (0,035) | 0,166 (0,020) | 0,183 (0,030) |
| 8. 3BHC | 0,383 (0,073) | 0,020 (0,000) | 0,040 (0,026) | 0,247 (0,006) | 0,171 (0,025) | 0,209 (0,030) |
| 9. Terbufos | 0,273 (0,078) | < 0,018 | < 0,018 | 0,120 (0,001) | 0,102 (0,015) | 0,134 (0,032) |
| 10. Disulfoton | 0,121 (0,007) | < 0,032 | < 0,032 | 0,108 (0,006) | 0,079 (0,015) | 0,091 (0,015) |
| 11. 4BHC | 0,610 (0,303) | < 0,045 | 0,033 (0,020) | 0,247 (0,025) | 0,209 (0,025) | 0,541 (0,629) |
| 12. Metil Paration | 0,757 (0,006) | < 0,011 | < 0,011 | 0,170 (0,010) | 0,236 (0,015) | 0,954 (0,064) |
| 13. Heptacloro | 0,100 (0,021) | < 0,031 | < 0,031 | 0,105 (0,026) | 0,064 (0,015) | 0,074 (0,053) |
| 14. Fenthion | 0,127 (0,020) | < 0,027 | < 0,027 | 0,123 (0,038) | 0,071 (0,011) | 0,082 (0,025) |
| 15. Paration | 0,317 (0,120) | < 0,050 | < 0,050 | 0,171 (0,020) | 0,132 (0,015) | 0,886 (0,025) |
| 16. Hepcloro epóxido | 0,237 (0,090) | < 0,026 | 0,024 (0,015) | 0,227 (0,021) | 0,125 (0,021) | 0,132 (0,036) |
| 17. 1Clordano | 0,115 (0,032) | < 0,033 | < 0,033 | 0,114 (0,006) | 0,076 (0,015) | 0,096 (0,025) |
| 18. 2Clordano | 0,107 (0,038) | < 0,023 | < 0,023 | 0,113 (0,011) | 0,069 (0,021) | 0,080 (0,010) |
| 19. 4,4DDE | 0,123 (0,029) | < 0,035 | < 0,035 | 0,122 (0,000) | 0,083 (0,015) | 0,095 (0,035) |
| 20. Dieldrin | 0,353 (0,061) | < 0,034 | 0,023 (0,025) | 0,203 (0,015) | 0,233 (0,021) | 0,269 (0,038) |
| 21. Endrin | 0,303 (0,015) | < 0,021 | 0,024 (0,015) | 0,243 (0,015) | 0,187 (0,020) | 0,211 (0,025) |
| 22. Endosulfan | 0,377 (0,081) | < 0,018 | < 0,018 | 0,200 (0,017) | 0,221 (0,010) | 0,242 (0,038) |
| 23. 4,4DDD | 0,183 (0,075) | < 0,020 | < 0,020 | 0,123 (0,006) | 0,082 (0,015) | 0,092 (0,015) |
| 24. Endrin Aldeído | 0,227 (0,057) | < 0,008 | 0,042 (0,015) | 0,200 (0,017) | 0,124 (0,015) | 0,138 (0,047) |
| 25. Carbofenotion | 0,133 (0,017) | < 0,038 | < 0,038 | 0,131 (0,011) | 0,189 (0,015) | 0,208 (0,049) |
| 26. Endosulfan Sulfato | 0,423 (0,146) | < 0,096 | 0,033 (0,010) | 0,326 (0,017) | 0,307 (0,020) | 0,662 (0,025) |
| 27. 4,4DDT | 0,200 (0,079) | < 0,030 | < 0,030 | 0,101 (0,000) | 0,119 (0,021) | 0,148 (0,040) |
| 28. Endrin Cetona | 0,310 (0,036) | < 0,042 | 0,039 (0,020) | 0,147 (0,000) | 0,146 (0,021) | 0,157 (0,020) |
| 29. Metoxicloro | 0,383 (0,522) | < 0,022 | < 0,022 | 0,093 (0,006) | 0,096 (0,030) | 0,903 (0,056) |
| 30. Leptopos | 0,237 (0,015) | < 0,042 | < 0,042 | 0,154 (0,006) | 0,130 (0,020) | 0,412 (0,045) |

Valores entre parênteses = desvio padrão

Em geral, os resultados para endosulfan e carbofurano, para ambos os amostradores mostraram-se bem próximos dos obtidos por pesquisas anteriores. Por exemplo, num experimento de Vrana *et al.* (2006) a taxa de amostragem obtida num experimento utilizando o Chemcatcher e disco C₁₈ ficou na faixa de 0,2 L dia⁻¹ a 0,15 L dia⁻¹ para endosulfan. Num outro experimento de Gunold *et al.* (2007) a (R_s) para carbofurano ficou na faixa de 0,13 a 0,14 L dia⁻¹ e endosulfan 0,38 L dia⁻¹ a 0,42 L dia⁻¹, portanto, valores bem próximos dos obtidos neste trabalho. No experimento de Cal *et al.* (2008) as taxas de DDE, DDD e DDT foram inferiores às obtidas no presente trabalho.

4.5.2 Cálculo das taxas de amostragem teóricas dos amostradores passivos

Foram feitos os cálculos das taxas de amostragem teóricas (R_s) visando comparar com os dados obtidos na calibração em laboratório. As taxas de amostragem teóricas (R_s) foram calculadas segundo a Equação (4) onde D é o coeficiente de difusão molecular do composto/pesticida na água, A é a área de difusão e L o caminho de difusão, ou seja, a espessura do disco C_{18} no amostrador passivo. As áreas transversais para os dois tipos de amostrador passivo foram calculadas com base na Figura 11 (item 2.8.2) para o amostrador passivo POCIS e na Figura 24 (item 3.10) para o Chemcatcher. Os valores encontrados foram respectivamente 10 e 14 cm². Vale ressaltar que pelo desenho do amostrador passivo POCIS esta área foi considerada em dobro para o cálculo da taxa de amostragem. A Tabela 22 mostra os valores encontrados, bem como os dados dos coeficientes de difusão molecular dos analitos na água a 25° C obtidos em GSI Environmental (2012).

Comparando os dados de R_s obtidos no laboratório neste trabalho e aqueles encontrados na literatura, na configuração sem membrana, observa-se que eles mostram-se bastante semelhantes. No entanto, existe a necessidade do uso de membrana ou malha quando da exposição em um corpo hídrico para funcionar.

Assim, a configuração do amostrador passivo com uso de malha de nylon foi escolhida para a aplicação do dispositivo no meio ambiente (lagoa), pois as taxas de amostragem (R_s), determinadas mostram-se adequadas para o uso de amostradores passivos POCIS e Chemcatcher para a captação dos pesticidas estudados.

Mesmo com as diferenças no desenho dos dois modelos de amostradores passivos usados, as taxas de amostragem para os diferentes compostos analisados encontradas foram bem próximas para ambos os modelos. O tipo de amostrador POCIS mostrou uma capacidade de amostragem apenas 1,4 vezes mais alta do que o Chemcatcher, comparando os dados da Tabela 22.

Tabela 22: Taxas de amostragem (R_s) teóricas dos analitos usando os amostradores passivos POCIS e Chemcatcher

| Nomes dos compostos | Coefficiente de difusão na água (D) $m^2 \text{ dia}^{-1}$ | R_s (L dia^{-1}) POCIS | R_s (L dia^{-1}) Chemcatcher |
|------------------------|---|---------------------------------------|---|
| O,O,O Trietilfosforato | $5,39 \times 10^{-5}$ | 0,180 | 0,126 |
| Carbofurano | $4,67 \times 10^{-5}$ | 0,156 | 0,109 |
| Carbaril | $4,84 \times 10^{-5}$ | 0,161 | 0,113 |
| Tionazin | $5,02 \times 10^{-5}$ | 0,167 | 0,117 |
| Sulfotep | $4,75 \times 10^{-5}$ | 0,158 | 0,111 |
| 1BHC | $6,34 \times 10^{-5}$ | 0,211 | 0,148 |
| 2BHC | $6,34 \times 10^{-5}$ | 0,211 | 0,148 |
| 3BHC | $6,34 \times 10^{-5}$ | 0,211 | 0,148 |
| Terbufos | $4,39 \times 10^{-5}$ | 0,146 | 0,102 |
| Disulfoton | $6,91 \times 10^{-5}$ | 0,230 | 0,161 |
| 4BHC | $6,34 \times 10^{-5}$ | 0,211 | 0,148 |
| Metil Paration | $6,91 \times 10^{-5}$ | 0,230 | 0,161 |
| Heptacloro | $4,92 \times 10^{-5}$ | 0,164 | 0,115 |
| Fention | $4,68 \times 10^{-5}$ | 0,156 | 0,110 |
| Paration | $5,00 \times 10^{-5}$ | 0,167 | 0,117 |
| Hepcloro epóxido | $3,65 \times 10^{-5}$ | 0,122 | 0,085 |
| 1Clordano | $4,03 \times 10^{-5}$ | 0,134 | 0,094 |
| 2Clordano | $4,03 \times 10^{-5}$ | 0,134 | 0,094 |
| 4,4DDE | $5,07 \times 10^{-5}$ | 0,169 | 0,118 |
| Dieldrin | $4,09 \times 10^{-5}$ | 0,136 | 0,095 |
| Endrin | $4,09 \times 10^{-5}$ | 0,136 | 0,095 |
| Endosulfan | $3,93 \times 10^{-5}$ | 0,131 | 0,092 |
| 4,4DDD | $4,11 \times 10^{-5}$ | 0,137 | 0,096 |
| Endrin Aldeído | $3,31 \times 10^{-5}$ | 0,110 | 0,077 |
| Carbofenotion | $4,32 \times 10^{-5}$ | 0,144 | 0,101 |
| Endosulfan Sulfato | $4,00 \times 10^{-5}$ | 0,133 | 0,093 |
| 4,4DDT | $4,28 \times 10^{-5}$ | 0,143 | 0,099 |
| Endrin Cetona | $3,85 \times 10^{-5}$ | 0,128 | 0,090 |
| Metoxicloro | $3,85 \times 10^{-5}$ | 0,128 | 0,090 |
| Leptofos | $5,36 \times 10^{-5}$ | 0,179 | 0,125 |

A Tabela 23 mostra a simulação da massa e a previsão do tempo de exposição dos amostradores passivos POCIS e Chemcatcher. Os LQs do método SPE para a maioria dos pesticidas foram mais baixos que os VMP. Apenas para heptacloro, heptacloro epóxido e dieldrin foram mais altos que a legislação. Com base nos valores e nas taxas de amostragem determinadas na calibração dos amostradores passivos em laboratório é possível prever qual a massa que pode ser amostrada nos dispositivos por dia de exposição e considerando a concentração do composto/pesticida no ambiente aquático ao nível do LQ do método pode-se prever o tempo de exposição adequado para que sejam quantificados os compostos de interesse. A Tabela 23 apresenta esses valores individualmente para cada pesticida. Dessa forma pode-se observar que usando o amostrador passivo POCIS são necessários de 3 a 9 dias de exposição para que sejam quantificados os pesticidas em ambiente aquático com baixíssima contaminação. Utilizando o amostrador passivo Chemcatcher esse tempo de exposição necessário aumenta de 4 a 10 dias. Diversos trabalhos realizados com os

amostradores passivos POCIS e Chemcatcher em diferentes configurações de membranas limitantes e sorventes são constantemente estudados em tempos que podem variar de 1, 3, 7, 14, 30 a 56 dias (BUENO *et al.* 2009; METCALFE *et al.* 2011; NYONI *et al.* 2011; SHAW *et al.* 2009).

Tabela 23: Simulação da massa de cada analito captado por dia pelos amostradores passivos POCIS e Chemcatcher e previsão do tempo de exposição adequado considerando-se um ambiente aquático contaminado ao nível do LQ do método.

| Compostos | R _s (L d ⁻¹) POCIS | R _s (L d ⁻¹) Chemcatcher | LD (disco) µg L ⁻¹ | LQ (disco) µg L ⁻¹ | Limite legislado (VMP)* | | Previsão para qualificação da massa amostrada por dia de exposição (µg dia ⁻¹) | | Tempo de exposição previsto (dia) | |
|---------------------------|---|---|-------------------------------------|-------------------------------------|---|--------------------|---|-------------|--------------------------------------|-------------|
| | | | | | CONAMA 357/05 ^{a, b} | MS 2.914/11 | POCIS | Chemcatcher | POCIS | Chemcatcher |
| 1. O,O,O Trietilfosforato | 0,140 | 0,103 | 0,030 | 0,101 | - | - | 0,014 | 0,010 | 8 | 10 |
| 2. Carbofurano | 0,230 | 0,173 | 0,051 | 0,172 | - | 7,0 | 0,040 | 0,030 | 5 | 6 |
| 3. Carbaril | 0,128 | 0,130 | 0,020 | 0,066 | 0,02 ^a ; 70 ^b | - | 0,008 | 0,009 | 8 | 8 |
| 4. Tionazin | 0,217 | 0,177 | 0,025 | 0,084 | - | - | 0,018 | 0,015 | 5 | 6 |
| 5. Sulfotep | 0,223 | 0,207 | 0,046 | 0,155 | - | - | 0,035 | 0,032 | 5 | 5 |
| 6. 1BHC | 0,260 | 0,250 | 0,010 | 0,033 | 0,02 ^a ; 2,0 ^b | 2,0 | 0,008 | 0,008 | 4 | 4 |
| 7. 2BHC | 0,307 | 0,240 | 0,016 | 0,055 | 0,02 ^a ; 2,0 ^b | 2,0 | 0,017 | 0,013 | 4 | 5 |
| 8. 3BHC | 0,316 | 0,247 | 0,017 | 0,056 | 0,02 ^a ; 2,0 ^b | 2,0 | 0,018 | 0,014 | 4 | 4 |
| 9. Terbufos | 0,117 | 0,120 | 0,018 | 0,061 | - | 1,2 | 0,007 | 0,007 | 9 | 9 |
| 10. Disulfoton | 0,112 | 0,108 | 0,032 | 0,107 | - | 1,2 | 0,012 | 0,011 | 9 | 10 |
| 11. 4BHC | 0,333 | 0,247 | 0,045 | 0,152 | 0,02 ^a ; 2,0 ^b | 2,0 | 0,051 | 0,037 | 3 | 5 |
| 12. Metil Paration | 0,227 | 0,170 | 0,011 | 0,038 | - | 9,0 | 0,009 | 0,006 | 5 | 7 |
| 13. Heptacloro | 0,117 | 0,105 | 0,031 | 0,103 | 0,01 ^a ; 0,03 ^b | 0,03 | 0,012 | 0,011 | 9 | 10 |
| 14. Fention | 0,173 | 0,123 | 0,027 | 0,091 | - | - | 0,016 | 0,011 | 6 | 9 |
| 15. Paration | 0,213 | 0,171 | 0,050 | 0,168 | 0,04 ^a ; 35 ^b | - | 0,036 | 0,029 | 5 | 6 |
| 16. Hepcloro epoxido | 0,247 | 0,227 | 0,026 | 0,088 | 0,01 ^a ; 0,03 ^b | 0,03 | 0,022 | 0,020 | 4 | 4 |
| 17. 1Clordano | 0,116 | 0,114 | 0,033 | 0,111 | 0,04 ^a ; 0,3 ^b | 0,2 | 0,013 | 0,012 | 9 | 10 |
| 18. 2Clordano | 0,123 | 0,113 | 0,023 | 0,076 | 0,04 ^a ; 0,3 ^b | 0,2 | 0,009 | 0,008 | 9 | 10 |
| 19. 4,4DDE | 0,121 | 0,122 | 0,035 | 0,118 | 0,002 ^{a, c} ; 1,0 ^b | 1,0 | 0,014 | 0,014 | 9 | 9 |
| 20. Dieldrin | 0,277 | 0,203 | 0,034 | 0,114 | 0,005 ^{a, d} ; 0,03 ^d | 0,003 ^d | 0,032 | 0,023 | 4 | 5 |
| 21. Endrin | 0,300 | 0,243 | 0,021 | 0,069 | 0,004 ^a ; 0,2 ^b | 0,6 | 0,021 | 0,017 | 4 | 5 |
| 22. Endosulfan | 0,287 | 0,200 | 0,018 | 0,060 | 0,056 ^a ; 0,22 ^b | 20,0 | 0,017 | 0,012 | 4 | 5 |
| 23. 4,4DDD | 0,170 | 0,123 | 0,020 | 0,068 | 0,002 ^{a, c} ; 1,0 ^b | 1,0 | 0,012 | 0,008 | 6 | 9 |
| 24. Endrin Aldeido | 0,287 | 0,200 | 0,008 | 0,026 | - | - | 0,007 | 0,005 | 4 | 6 |
| 25. Carbofenotio | 0,170 | 0,131 | 0,038 | 0,128 | - | - | 0,022 | 0,017 | 6 | 8 |
| 26. Endosulfan Sulfato | 0,323 | 0,326 | 0,096 | 0,320 | - | - | 0,103 | 0,104 | 4 | 4 |
| 27. 4,4DDT | 0,103 | 0,101 | 0,030 | 0,099 | 0,002 ^{a, c} ; 1,0 ^b | 1,0 | 0,011 | 0,010 | 9 | 10 |
| 28. Endrin Cetona | 0,220 | 0,147 | 0,042 | 0,140 | - | - | 0,031 | 0,020 | 4 | 7 |
| 29. Methoxicloro | 0,160 | 0,093 | 0,022 | 0,073 | 0,03 ^a ; 20,0 ^b | 20,0 | 0,012 | 0,007 | 7 | 10 |
| 30. Leptofos | 0,168 | 0,154 | 0,042 | 0,139 | - | - | 0,023 | 0,021 | 7 | 7 |

* Valor Máximo Permitido. ^a Limite legislado para águas doces de classe 1 e 2. ^b Limite legislado para águas doces de classe 3. ^c limite legislado para DDT + DDD + DDE. ^d limite legislado para Aldrin + Dieldrin.

4.6 Aplicação dos amostradores passivos em ambiente aquático (lagoa de contenção, Vale das uvas)

Durante a exposição dos amostradores na lagoa de contenção Vale das uvas foram feitas coletas paralelas de 1,0 L de água para o acompanhamento das concentrações dos pesticidas durante os três dias de exposição. As análises de água na lagoa confirmaram mais uma vez que nenhum pesticida foi detectado.

4.7 Resultado da exposição dos amostradores na lagoa de contenção

Foram implantados por três dias, três amostradores passivos POCIS e Chemcatcher de cada tipo totalizando nove. Como membrana protetora da fase sólida (C₁₈) foi utilizada a membrana de nylon. Nenhum pesticida foi detectado em ambos os amostradores na implantação dos dispositivos passivos na lagoa de contenção durante os três dias de exposição.

Os resultados da implantação dos amostradores passivos POCIS e Chemcatcher confirmaram a não detecção dos pesticidas. Análises de pesticidas em água devida as baixas concentrações são muito sujeitas a contaminações cruzadas, que podem ocorrer: entre padrões de calibração e amostras; entre amostras diferentes; durante o preparo das amostras; ou no aparelho e a falsos detectados devido a espectros semelhantes de interferentes nos cromatogramas. Desta forma, é comum que se obtenham falsos positivos se não tem os devidos cuidados como: usar padrões em baixas concentrações e rigor na captura e verificação dos espectros. Apesar de não ter detectado nenhum pesticida, a calibração no laboratório dos amostradores passivos serviu para verificar a eficácia do uso destes dispositivos como alternativa para a análise de pesticidas em água. A implantação dos amostradores confirmou que os amostradores têm bons desempenhos, portanto, podem ser utilizados como amostradores passivos para pesticidas em ambientes aquáticos.

5. CONCLUSÕES

A configuração utilizada nos amostradores passivos baseada na técnica de extração SPE é simples e rápida e usando uma malha de nylon como proteção da fase receptora, que fixa os compostos que até ela difundem, mostrou ser adequada para capturar pesticidas em água.

O amostrador passivo Chemcatcher aplicado permite ser preenchido mantendo a fase receptora úmida até o início da amostragem e sua comparação em laboratório com o amostrador passivo POCIS tendo como fase receptora C_{18} , mostrou que ambos tem desempenho semelhante com taxas de amostragem muito próximas.

A configuração com malha de nylon foi a mais adequada para uso nos amostradores, podendo impedir a formação de biofilme no disco C_{18} e favorecendo taxas de amostragem mais altas.

Através das taxas de amostragem teóricas, calculadas em função do coeficiente de difusão dos diferentes compostos amostrados e dos desenhos dos dois tipos de amostradores passivos usados, pode-se concluir que o amostrador passivo POCIS tem uma capacidade de amostragem apenas 1,4 vezes maior do que o Chemcatcher.

Considerando-se um ambiente aquático com baixa contaminação (ao nível do LQ do método) o tempo de exposição dos amostradores passivos para captar os pesticidas determinados neste trabalho pode variar, a depender do composto, de 3 a 9 dias para o amostrador passivo POCIS e de 4 a 10 dias para o Chemcatcher.

Considerando os resultados obtidos para as taxas de amostragem, recuperações e figuras de mérito da metodologia analítica conclui-se que o procedimento proposto é eficiente para a determinação de O,O,O trietilfosforato, carbofurano, carbaril, tionazim, sulfotep, 1BCH, 2BHC, 3BHC, terbufós, dissulfoton, 4BHC, metil-paration, heptacloro, fention, paration, heptacloro epóxido, 1clordano, 2clordano, 4,4DDE, dieldrin, endrin, endosulfan, 4,4DDD, endrin aldeído, carbofenotion, endosulfan sulfato, 4,4DDT, endrin cetona, metoxicloro e leptofos, em amostras de água de superfície.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas. **NBR 9898**: Preservação e técnicas de amostragem de efluentes líquidos e corpos receptores, Rio de Janeiro, 1987, 22p.

ABREU, A. B. G.; MATTA, M. H. R.; MONTAGNER, E.; Desenvolvimento e validação e método de análise de glifosato em grãos de soja. **Química Nova**, 31:1, 5-9, 2008.

ALMEIDA, T. N.; **Contaminação por agrotóxicos carbamatos e organofosforados em água para consumo humano de Dourados, MS, 2008 a 2009**. 2010, 111p. Mestrado em Saúde Pública. Escola Nacional de Saúde Pública Sérgio Arouca Campo, Fundação Oswaldo Cruz, 2010.

ALVAREZ, D. A.; PETTY, J. D.; HUCKINS, J. N.; JONES-LEPP, T. L.; GETTING, D. T.; GODDARD, J. P.; MANHAN, S. E.; Development of a passive, in situ, integrative sampler for hydrophilic organic contaminants in aquatic environments. **Environmental Toxicology and Chemistry**, 23:7, 1640-1648, 2004.

ALVAREZ, D. A.; STACKELBERG, P. E.; PETTY, J. D.; HUCKINS, J. N.; FURLONG, E. T.; ZAUGG, S. D.; MEYER, M. T.; Comparison of a novel passive sampler to standard water-column sampling for organic contaminants associated with wastewater effluents entering a New Jersey stream. **Chemospher**, 61:5, 610-622, 2005.

ALVES FILHO, J. P.; **Uso de agrotóxicos no Brasil: controle social e interesses corporativos**. 1ª Edição. São Paulo: Annablume, Fapesp, 2002.

ANDRADE, A. S.; QUEIROZ, V. T.; LIMA, D. T.; DRUMOND, L. C. D.; Análise de risco de contaminação de águas superficiais e subterrâneas por pesticidas em municípios do Alto Paranaíba – MG, **Química Nova**, 34:7, 1129-1135, 2011.

ANVISA, Agência Nacional de Vigilância Sanitária, Agrotóxicos e toxicologia, **Monografias de agrotóxicos, autorizadas e excluídas** Disponível em:<<http://portal.anvisa.gov.br/wps/content/Anvisa+Portal/Anvisa/Inicio/Agrotoxicos+e+Toxicologia/Assuntos+de+Interesse/Monografias+de+Agrotoxicos> > Acessado em: 2012a.

ANVISA. Agência Nacional de Vigilância Sanitária, Agrotóxicos e toxicologia, notícias da Anvisa: **Reavaliação de agrotóxicos: 10 anos de proteção a população**. Disponível em:<<http://www.anvisa.gov.br/divulga/noticias/2009/020409.htm> > Acessado em: 2012b.

ANVISA, Agência Nacional de Vigilância Sanitária, **Programa de análise de resíduos de agrotóxicos em alimentos – PARA**. Disponível em:<http://www.anvisa.gov.br/divulga/noticias/2009/pdf/150409_para.pdf > Acessado em: 2012c.

ANVISA, Agência Nacional de Vigilância Sanitária. **Resolução nº. 899, de 29 de maio de 2003**. Disponível em:<http://www.anvisa.gov.br/legis/resol/2003/re/899_03re.htm> Acessado em: 2012d.

ARAÚJO, D. dos S.; **Análise dos resultados dos planos de controlo de resíduos de pesticidas em produtos de origem vegetal: anos 2007-2009**. 2011, 84p. Mestrado em Tecnologia e Segurança Alimentar. Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa, Universidade Nova de Lisboa, 2011.

BARBOSA, L. C. A.; **Os pesticidas o homem e o meio ambiente**, Viçosa: EDUFV, 2004.

BARROS NETO, B.; BRUNUS, R. E.; SCARMINIO, I. E.; **Como fazer experimentos**. Porto Alegre: Editora Artmed, 4ª. Ed., 2010.

BASTOS, L. H. P. B.; CARDOSO, M. H. W. M.; Possíveis fontes de contaminação do alimento leite, por agrotóxicos, e estudos de monitoramento de seus resíduos: uma revisão nacional. **Caderno Saúde coletiva**, 19:1, 51-60, 2011.

BEDOR, C. N. G.; **Estudo do potencial carcinogênico dos agrotóxicos empregados na fruticultura e sua implantação para a vigilância da saúde**. 2008, 110p. Doutorado em Saúde Pública. Faculdade de Saúde Pública, Centro de Pesquisa Aggeu, Fundação Oswaldo Cruz, Recife, 2008.

BERGAMASCO, A. M. D. D.; SÉKULA, C.; DANIEL, M. H. B.; QUEIROZ, F. B.; CABRAL, A. R.; Contaminantes químicos em águas destinadas ao consumo humano no Brasil. **Caderno de Saúde coletiva**, 19:4, 479-486, Rio de Janeiro, 2011.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. **Análise de resíduos e contaminantes em alimentos**. Secretaria de Defesa Agropecuária, Brasília, 2011. 32p.

BRASIL. Ministério da Ciência, Tecnologia e Inovação. **Decreto no. 4.074, de 04.01.2002 regulamenta a Lei no. 7.802, de 11 de julho de 1989**. Disponível em:<<http://www.mct.gov.br/index.php/content/view/13226.html>> Acessado em: 2012a.

BRASIL. Ministério da Saúde. Secretaria de Vigilância em Saúde. Coordenação-Geral de Vigilância em Saúde Ambiental. **Portaria MS nº. 2.914/11** – Disponível em:<http://www.comitepcj.sp.gov.br/download/Portaria_MS_2914-11.pdf> Acessado em: 2012b.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. **Resolução CONAMA nº 357, de 17 de março de 2005**. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. Disponível em:<<http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res05/res35705.html>> Acessado em: 2012c.

BUENO, M. J. M.; HERNANDO, M. D.; AGÜERA, A.; FERNÁNDEZ-ALBA, A. R.; Application of passive sampling devices, for screenig of micro-pollutants in marine aquaculture using LC-MS/MS, **Talanta**, 77:4, 1518-1527, 2009.

CABRERA, L.; COSTA, F. P.; PRIMEL, E. G.; Estimativa de risco de contaminação das águas por pesticidas na região sul do Estado do RS. **Química Nova**, 31:8, 1982-1986, 2008.

CAL, A. de La; KUSTER, M., ALDA, M. LOPES DE; ELJARRAT, E.; BARCELÓ, D.; Evaluation of the aquatic passive sampler Chemcatcher for the monitoring of highly hydrophobic compounds in water. **Talanta**, 76:2, 327-332, 2008.

CALDAS, S. S.; **Otimização e validação de métodos empregando DLLME, SPE, HPLC-DAD E LC-ESI-MS/MS para determinação de agrotóxicos em água subterrânea**, Dissertação (Mestrado em Química Tecnológica e Ambiental). 2009, 124p. Escola de Química e Alimentos, Universidade Federal do Rio Grande, RS, 2009.

CALDAS, S. S.; GONÇALVES, F. F.; PRIMEL, E. G.; Principais técnicas de preparo de amostra para a determinação de resíduos de agrotóxicos em água por cromatografia líquida com detecção por arranjo de diodos e por espectrometria de massas, **Química Nova**, 34:9, 1604-1617, 2011.

CAPPELINI, L. T. D.; **Análise dos pesticidas ametrina, atrazina, diuron e fipronil em amostras de água do Ribeirão do Feijão – São Carlos – SP**. 2008, 69p. Dissertação (Mestrado em Química Analítica). Instituto de Química de São Carlos. Universidade de São Paulo, São Paulo, 2008.

CARBO, L.; SOUZA, V.; DORES, E. F. G. C.; RIBEIRO, M. L.; Determination of pesticides multiresidues in Shallow Groundwater in a cotton-growing region of Mato Grosso, Brazil. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, 19:6, 1111:1117, 2008.

CHARLESTRA, L.; AMIRBAHMAN, A.; COURTEMANCH, D. L.; ALVAREZ, D. A.; PATTERSON, H.; Estimating pesticides sampling rates by the polar organic chemical integrative sampler (POCIS) in the presence of natural organic matter and varying hydrodynamics conditions. **Environmental Pollution**, 169:X, 98-104, 2012.

CHIARADIA, M. C., COLLINS, C. H., JARDIM, C. S. F.; O estado da arte da cromatografia associada à espectrometria de massas acoplada à espectrometria de massas na análise de compostos tóxicos em alimentos. **Química Nova**, 31: 3, 623-636, 2008.

COLLINS, C. H.; BRAGA, G. L.; BONATO, P. S. **Fundamentos de cromatografia**. Campinas: Editora da UNICAMP, 2006. 452p.

COSTA, R. G.; OLIVI, P.; BOTTA, C. M. R.; ESPINDOLA, E. L. G.; A toxicidade em ambientes aquáticos: discussão e métodos de avaliação. **Química Nova**, 31:7, 1820-1830, 2008.

DONATO, F. F.; KEMMERICH, M.; FACCO, J. F.; FRIGGI, C. A.; PRESTES, O. D.; ADAIME, M. B.; ZANELLA, R.; Simultaneous determination of pesticides and antibiotic residues at trace levels in water samples by SPE and LC-MS/MS. **Brazilian Journal of Analytical Chemistry**, 07:2, 331-340, 2012.

DORES, E. F. G.; CARBO, L.; RIBEIRO, M. L.; DE-LA-MONICA-FREIRE, E.; Pesticides levels in ground and surface waters of Primavera do Leste region, Mato Grosso, Brazil. **Journal of Chromatographic Science**, 46:7, 585-590, 2008.

EMAN. European Mycotoxins Awareness Network. **Sample Preparation Techniques for the Determination of Mycotoxins**. 2008. Disponível em:<

<http://services.leatherheadfood.com/mycotoxins/item.asp?sectionid=3&mytype=training&number=2&fsid=61>> Acessado em: Junho de 2012.

EMBRAPA. Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. **Disponibilidade de água e gestão dos recursos hídricos.** Disponível em:<<http://ainfo.cnptia.embrapa.br/digital/bitstream/CPATSA/36533/1/OPB1514.pdf>> Acessado em: Junho de 2012.

EPA. Environmental Protection Agency. METHOD 8270D. Semi-volatile organic compounds by gas chromatography/mass spectrometry (GC/MS). Disponível em:<<http://www.epa.gov/osw/hazard/testmethods/sw846/pdfs/8270d.pdf>> Acessado em: dezembro de 2008a.

EPA. Environmental Protection Agency. METHOD 3535A. Solid-Phase Extraction (SPE). Disponível em: <<http://www.epa.gov/osw/hazard/testmethods/sw846/pdfs/3535a.pdf>> Acesado em: dezembro de 2008b.

ESPÍNDOLA, E. A.; **Análise da percepção de risco do uso de agrotóxicos em áreas rurais: um estudo junto aos agricultores no Município de Bom Repouso (MG).** 2011, 155. Tese (Doutorado em Ciências da Engenharia Ambiental) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, 2011.

ESTRELA, M. A. A.; **Desenvolvimento de metodologia para determinar cloreto derivado de pesticidas acumulados em matrizes biológicas.** Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química, Universidade de Brasília, 2010, 102p.

EURACHEM. The fitness for purpose of analytical methods: a laboratory guide to method validation and related topics. 1998.

GOMES, M. A. F.; PEREIRA, A. S.; QUEIROZ, S. C. N.; FERRACINI, V. L.; JARDIM, I. C. S. F.; PAULA, M. M.; DIOGO, A.; Movimento do herbicida imazetapir em um neossolo quartzarênico típico e em um latosso de textura média das nascentes do rio Araguaia, município de Mineiros (GO). **Revista de Ecotoxicologia e Meio Ambiente**, 18:1, 115-122, 2008.

GRISOLIA, C. K.; **Agrotóxicos-mutações, reprodução e câncer**, Brasília: Editora Universidade de Brasília, 2005.

GRIZA, F. T.; ORTIZ, K. S.; GEREMIAS, D.; THIESEN, F. V.; Avaliação da contaminação por organofosforados em águas superficiais no município de Rodinha – Rio Grande do Sul. **Química Nova**, 31:7, 1631-1635, 2008.

GRÜTZMACHER, D. D.; GRÜTZMACHER, A. D.; AGOSTINETTO, D.; LOECK, A. E.; ROMAN, R.; PEIXOTO, S. C.; ZANELLA, R.; Monitoramento de agrotóxicos em dois mananciais hídricos no sul do Brasil, **Revista brasileira de engenharia agrícola e ambiental**, 12:6, 632-637, 2008.

GUNOLD, R.; SCHÄFER, R. B.; PASCHKE, A.; SCHÜÜRMAN, G.; LIESS, M.; Calibration of the Chemcatcher passive sampler for monitoring selected polar and semi-polar pesticides in surface water. **Environmental Pollution**, 155:1, 52-60, 2008.

GSI Environmental INC. Disponível em: <<http://www.gsi-net.com/es/publicaciones/gsi-chemical-database/list.html?chemname=TEST%21%21%21>> Acessado em 10 de fevereiro de 2012.

HERNANDO, M. D., MARTÍNEZ-BUENO, M. J., FERNÁNDEZ-ALBA, A. R.; Seawater quality control of microcontaminants in fish farm cage systems: application of passive sampling devices. **Boletín. Instituto Español de Oceanografía**, 21:(1-4). 37-46, 2005.

HILDEBRANDT, A.; GUILLAMÓN, M.; LACORTE, S.; TAULER, R.; BARCELÓ, D.; Impacto f pesticides used in agriculture and vineyards to surface and groundwater quality (North Spain). **Water Research**, 42:13, 3315-3326, 2008.

IMOTO, M. N.; FREITAS, R. J. S.; Determinação dos limites de detecção (LD) e quantificação (LD) em análise de resíduos de pesticidas organohalogenados por cromatografia em fase gasosa. **Revista Ecotoxicologia e meio ambiente**, 18:1, 35-44, 2008.

INMETRO. Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial. **Orientação sobre validação de métodos analíticos, DOQ-CGCRE-008**, revisão 04, Brasília, 2011.

JARDIM, I. C. S. F.; ANDRADE, J. A.; Resíduos de agrotóxicos em alimentos: uma preocupação ambiental global – um enfoque às maçãs, **Química Nova**, 32:4, 996-1012, 2009.

KINGSTON, J. K.; GREENWOOD, R.; MILLES, G. A.; MORRISON, M.; PERSSON, L. B.; Development of a novel passive sampling system for the time-averaged measurement of a range of organic pollutants in aquatic environments. **Journal Environment Monitoring**. 2:5, 487-495, 2000.

KOT, A.; ZABIEGALA, B.; NAMIÉSNIK, J.; Passive sampling for long-term monitoring of organic pollutants in water. **Trends in analytical Chemistry**, 19:7, 446-459, 2000.

KOT-WASIK, A.; ZAIEGATA, B.; URBANOWICZ, M.; DOMINIK, E.; WASIK, A.; NAMIESNIK, J. A.; Advances in passive sampling in environmental studies. **Analytical Chimica acta**, 602:2, 141-163, 2007.

KURTZ, M. H. S.; GONÇALVES, F. F.; MARTEL, S.; ADAIME, M. B.; ZANELLA, R.; Rapid and accurate HPLC-DAD method for the determination of the herbicide bispyribac-sodium in surface water, and its validation. **Química Nova**, 32:6, 1457-1460, 2009.

LANÇAS, F. M.; **Extração em Fase Sólida (Solid phase extraction)** – São Carlos: Editora Rima, 2004a.

LANÇAS, F. M.; **Validação de Métodos Cromatográficos de análise** – São Carlos: Editora Rima, 2004b.

LANÇAS, F. M.; **Cromatografia líquida moderna: HPLC/CLAE**. Campinas: Editora Átomos, 2009.

LEITE, F., **Validação em análise química**. 4ª ed. Campinas: Átomo, 2002.

LIGIERO, C. B. P.; REIS, L. A.; PARRILHA, G. L.; BATISTA FILHO, M.; CANELA, M.C.; Comparação entre métodos de quantificação em cromatografia gasosa: um experimento para cursos de Química. **Química Nova**, 32:5, 1338-1341, 2009.

LISSALDE, S.; MAZELLA, N.; FAUVELLE, V.; DELMAS, F.; MAZELLIER, P.; LEGUBE, B.; Liquid chromatography couple with tandem mass spectrometry method for thirty-three pesticides in natural water and comparasion of performance between classical solid phase extraction and passive sampling approaches. **Journal Chromatography A**, 1218:11, 1492-1502, 2011.

LOPES, M. N. T.; NETTO, P. T.; LOURENCETTI, C.; MARCHI, M. R. R.; RIBEIRO, M. L.; Validação e aplicação de método para a análise de pesticidas em água para consumo humano de dourados (MS) por CLAE/UV e CG/DET. **Pesticidas: ecologia e meio ambiente**, 21:1, 103-116, 2011.

LOURENÇATO, L. F.; **Potencial de contaminação de águas superficiais por agrotóxicos na microbacia hidrográfica do campestre, Colombo, PR.** 2010, 51p. Dissertação (Mestrado em Ciências Agrárias), Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2010.

MAFFEI, D. F.; NOGUEIRA, A. R. A.; BRONDI, S. H. G.; Determinação de resíduos de pesticidas em plasma bovino por cromatografia gasosa-espectrometria de massas. **Química Nova**, 32:7, 1713-1716, 2009.

MARASCHIN, L.; **Avaliação do grau de contaminação por pesticidas na água dos principais rios formadores do pantanal mato-grossense.** 2003, 88p. Dissertação (Mestrado em Saúde e Ambiente), Universidade Federal de Mato Grosso, Cuiabá, 2003.

MARCHESAN, E.; SARTORI, G. M. S.; AVILA, L. A. de; MACHADO, S. L. O.; ZANELLA, R.; PRIMEL, E. G.; MACEDO, V. R. M.; MACHESAN, M. G.; Resíduos de agrotóxicos na água de rios da Depressão Central do Estado do Rio Grande do Sul, Brasil. **Ciência Rural**, 40:5, 1053-1059, 2010.

MARTINI, L. F. D.; **Transporte de agrotóxicos e uso de água em diferentes manejos de irrigação de arroz.** Dissertação (Mestrado em agronomia). 2010, 108p. Departamento de Agronomia, Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, RS, 2010.

MARTINS, G. L.; **Determinação de resíduos de pesticidas em solo de lavoura de arroz irrigado empregando QuEChERS modificado e LC/MS/MS.** 2010, 129p. Dissertação de mestrado (Mestrado em Química Analítica), Universidade Federal de Santa Maria, Rio Grande do Sul, 2010.

METCALFE, C. D.; BEDDOWS, P. A.; BOUCHOT, G. G.; METCALFE, T. L.; LI, H.; LAVIEREN, H. V.; Contaminants in the coastal karst aquifer system along the Caribbean coast of the Yucatan Peninsula, Mexico. **Environmental Pollution**, 159:4, 991-997, 2011.

MAZELLA, N.; DUBERNET, J. F.; DELMAS, F.; Determination of kinetic and equilibrium regimes in the operation of polar organic chemical integrative samplers Application to the passive sampling of the polar herbicides in aquatic environments. **Journal of Chromatography A**, 1154:1, 42-51, 2007.

MAZELLA, N.; LASSALDE, S.; MOREIRA, S.; DELMAS, F.; MAZELLIER, P.; HUCKINS, J. N.; Evaluation of the use of performance reference compounds in a Oasis-HLB adsorbent based passive sampler for improving water concentration estimates of polar herbicides in freshwater. **Environmental Science Technology**, 44:5, 1713-1719, 2010.

MUNARON, D.; TAPIE, N.; BUDZINSKI, H.; ANDRAL, B.; GONZALEZ, J. L.; Pharmaceuticals, alkylphenols and pesticides in Mediterranean coastal waters: results from a pilot survey using passive samplers, **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, *in press*, 2011.

NAMIÉŚNIK, J., ZABIEGALA, B., KOT-WASIK, A., PARTYKA, M., WASIK, A., Passive sampling and/or extraction techniques in environmental analysis: a review. **Analytical Bioanalytical Chemistry**, 381:2, 279-301, 2005.

NETO, M. L. F.; SARCINELLI, P. N., Agrotóxicos em água consumo humano: uma abordagem de avaliação de risco e contribuição ao processo de atualização da legislação brasileira, **Engenharia Sanitária e Ambiental**, 14:1, 69-78, 2009.

NETO, M. L. F., **Norma brasileira de potabilidade de água: análise dos parâmetros agrotóxicos numa abordagem de avaliação de risco**, 2010, 169p. Tese (Doutorado em Ciências). Escola Nacional de Saúde Pública, Fundação Oswaldo Cruz, 2010.

NYONI, H.; CHIMUKA, L.; VRANA, B.; CUKROWSKA, E. Membrane assisted passive sampler for triazine compound in water bodies – characterization of environmental conditions and field performance. **Analytica Chimica Acta**, 694:1, 75-82, 2011.

OLIVEIRA, E.; MAGGI, M. F.; MATOS, E.; RAMOS, M. S.; VAGNER, M. W.; LOPES, E. C.; Tecnologia de aplicação de defensivos agrícolas e relações com riscos de contaminação da água e do solo. **Revista Brasileira de Tecnologia Aplicada nas Ciências Agrárias**, 2:3, 161-169, 2009a.

OLIVEIRA, R. L. de; MUNIZ, J. A.; ANDRADE, M. J. B. de; REIS, R. L.; dos. Precisão experimental em ensaios com a cultura de feijão. **Ciência e Agroecologia**, 33:1, 113-119, 2009b.

OLIVEIRA, F. M.; **Guia do usuário do software Labwin-Incertezas**, Rev. 07, Brasil, 2010.

OMS. Organização Mundial da Saúde. **The WHO recommended classification of pesticides by hazard and guidelines to classification**. 2009. Disponível em: <http://www.inchem.org/documents/pds/pdsother/class_2009.pdf> Acessado em: junho de 2012.

OUYANG, G., PAWLISZYN J.; Configurations and calibration methods for passive sampling techniques. **Journal of Chromatography A**, 1168:1, 226 – 235, 2007.

PAGE, D.; DILON, P.; MUELLER, J.; BARTKOW, M.; Quantification of herbicide removal in a constructed wetland using passive samplers and composite water quality monitoring, **Chemosphere**, 81:3, 394-399, 2010.

PARREIRA, F. V.; ALVES, J. F.; MELLO, G. C. B.; POS, W. H.; VIOLA, Z. G. G.; CARVALHO, C. R.; Monitoramento de pesticidas e outros poluentes orgânicos em recursos

hídricos utilizando dispositivos de membranas semipermeáveis. **Pesticidas: Revista de Ecotoxicologia e Meio Ambiente**, 14:1, 109-120, 2004.

PELAEZ, V.; TERRA, F. H. B.; SILVA, L. R.; A regulamentação dos agrotóxicos no Brasil: entre o poder de mercado e a defesa da saúde e do meio ambiente. **Revista de Economia**, 36:1, 27-48, 2010.

PESCE, S., MORIN, S., LISSALDE, S., MONTUELLE, B., MAZZELLA, N.; Combining polar organic chemical integrative samplers (POCIS) with toxicity testing to evaluate pesticide mixture effects on natural phototrophic biofilms. **Environmental Pollution**, 159:3, 735 – 741, 2011.

PIASAROLO, L., RIGITANO, R. L. O.; GUERREIRO, M. C.; Influencia da polaridade de pesticidas não-iônicos sobre sua sorção em um lassolo. **Ciência e Agrotecnologica**, 32:6, 1802-1809, 2008.

PINHEIRO, A.; MORAES, J. C. S; SILVA, M. R.; Pesticidas no perfil de solos em áreas de plantação de cebolas em Ituporanga, SC. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, 15:5, 533-538, 2011.

PRATES, C. B.; GEBARA, S. S.; POPPI, N.; Análise de pesticidas organoclorados em água usando a microextração em fase sólida por *headspace* com cromatografia gasosa e espectrometria de massas. **Química Nova**, 34:7, 1260-1264, 2011.

PINHO, G. P.; NEVES, A. A.; QUEIROZ, M. E. L. R.; SILVÉRIO, F. O.; Efeito de matriz na quantificação de agrotóxicos por cromatografia gasosa. **Química Nova**, 32:4, 987-995, 2009.

RANGEL, C. de F. **Monitoramento de agrotóxicos em águas brutas e tratadas destinadas ao consumo humano, utilizando método multi-resíduo por EFS/CG-EM**. 2008, 130p. Dissertação (Mestrado em ciências). Escola Nacional de Saúde Pública, Fundação Oswaldo Cruz, Rio de Janeiro, 2008.

RECENA, M. C. P.; CALDAS, E. D.; Percepção de risco, atitudes e práticas no uso de agrotóxicos entre agricultores de Culturama, MS. **Revista Saúde Pública**. 42:2, 294-301, 2008.

RIBEIRO, F. A. L.; FERREIRA, M. M. C.; MORANO, S. G.; SILVA, L. R.; SCHNEIDER, R. P. Planilha de validação: uma nova ferramenta para estimar figuras de mérito na validação de métodos analíticos univariados. **Química Nova**, 31:1, 164-161, 2008.

RODRIGUES, S. A.; CALDAS, S. S.; FURLONG, E. B.; PRIMEL, E. G. Otimização e validação de método empregando QuEChERS modificado e LC-ESI-MS/MS para determinação de agrotóxico em cebola, **Química Nova**, 34:5,780-786, 2011.

SABIN, G. P.; PRESTES, O. D.; ADAIME, M. B.; ZANELLA, Multiresidue Determination of Pesticides in Drinking Water by Gas Chromatography-Mass Spectrometry after Solid-Phase Extraction. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, 20:5, 918-925, 2009.

SANTOS, A. S. M. S. J.; **Avaliação de diferentes sorventes para extração em fase sólida de pesticidas em água**. 2010, 58p. Dissertação (Mestrado em Química). Departamento de Química, Universidade Federal de Sergipe, SE, 2010.

SCHÄFER, R. B., PASCHKE, A., VRANA, B., MUELLER, R. LIESS, M.; Performance of the Chemcatcher passive sampler when used to monitor 10 polar and semi-polar pesticides in 16 Central European streams, and comparison with two other sampling methods. **Water Research**, 42:10, 2707 – 2717, 2008.

SEETHAPATHY, S., GÓRECKI, T.; LI, X.; Passive sampling in environmental analysis. **Journal of Chromatography A**, 1184:1, 234-253, 2008.

SHAW, M.; MÜLLER, J.F. Preliminary evaluation of the occurrence of herbicides and PAHs in the Wet Tropics region of the Great Barrier Reef, Australia, using passive samplers. **Marine Pollution Bulletin**, 51:8, 876-881, 2005.

SHAW, M.; EAGLESHAM, G.; MÜLLER, J. F. Uptake and release of polar compounds in SDB-RPS Empore™ disks; implications for their use as passive samplers. **Chemosphere**, 75:1, 1-7, 2009.

SHAW, M.; FURNA, M. J.; FABRICIUS, K.; HAYNES, D.; CARTER, S.; EAGLESHAM, G.; MÜLLER, J. F.; Monitoring pesticides in the Great Barrier Reef. **Marine Pollution Bulletin**, 60:1, 113-122, 2010.

SILVA, F. M.; MARCHESAN, E.; MACHADO, S. L. O.; AVILA, L. A.; ZANELLA, R.; GONÇALVES, F.F.; Persistência de herbicidas imazethapy e clomazone em lâmina de água do arroz irrigado. **Planta Daninha**, 26:4, 875-881, 2008.

SILVA, J. C. C. **Desenvolvimento de metodologia analítica para determinação de microcistina-LR e agrotóxicos em águas superficiais, utilizando às técnicas de cromatografia líquida e cromatografia gasosa acopladas a espectrometria de massas**. Dissertação. 2010, 159p. Departamento de Engenharia Ambiental, Universidade Federal de Ouro Preto, MG, 2010a.

SILVA, J.M.; ZINI, C.A.; CAMARÃO, E.B.; PATURI, E.M.; CANIZARES, N.; LEAL, K.A., Desenvolvimento de métodos analíticos para determinação de agrotóxicos em sedimentos por cromatografia gasosa monodimensional e bidimensional abrangente com micro detector de captura de elétrons. **Química Nova**, 33:3, 591-597, 2010b.

SILVA, D. R. O. da; AVILA, L. A.; AGOSTINETTO; BUNDT, A. D. C. PRIMEL, E. G.; CALDAS, S. S. Ocorrência de agrotóxicos em águas subterrâneas de áreas adjacentes a lavouras de arroz irrigado. **Química Nova**, 34:5, 748-752, 2011.

SILVA, C. G. A.; COLLINS, C. H.; Aplicações de cromatografia líquida de alta eficiência para o estudo de poluetes orgânicos emergentes. **Química Nova**, 34:4, 665-676, 2011.

SINDAG. Sindicato Nacional da Indústria de Produtos para defesa Agrícola. **Dados gerais do mercado de agroquímicos 2007**. (2008). Disponível em:<<http://www.sindag.com.br>> Acessado em: agosto de 2010.

SINDAG. Sindicato Nacional da Indústria de Produtos para defesa Agrícola. **Venda de defensivos bate recorde no Brasil.** Disponível em: <http://www.sindag.com.br/noticia.php?News_ID=2143> Acessado em: novembro de 2011a.

SINDAG. Sindicato Nacional da Indústria de Produtos para defesa Agrícola. **Inovação em baixa na área de agroquímicos.** Disponível em: <http://www.sindag.com.br/noticia.php?News_ID=2215> Acessado em: novembro de 2011b.

SINDAG. Sindicato Nacional da Indústria de Produtos para defesa Agrícola. **Venda de defensivos são recordes e vão a US\$ 8,5 bi em 2011.** Disponível em: <http://www.sindag.com.br/noticia.php?News_ID=2256> Acessado em: novembro de 2012.

SINGER, H.; JAUS, S.; HANKE, I.; LÜCK, A.; HOLLENDER, J.; ALDER, A. C. Determination of biocides and pesticides by on-line solid phase extraction coupled with mass spectrometry and their behavior in wastewater and surface water. **Environmental Pollution**, 158:10, 3054-3064, 2010.

SOARES, W. L.; PORTO, M. F. de S. Uso de agrotóxicos e impactos econômicos sobre a saúde. **Revista Saúde Pública**, 46:2, 209-217, 2012.

SCORZA JÚNIOR, R. P.; RIGITANO, R. L. O.; Sorção, degradação e lixiviação do inseticida tiametoxam em dois solos de Mato Grosso do Sul, **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, 16:5, 564-572, 2012.

SÖDERSTRÖM, H.; LINDBERG, R. H.; FICK, J.; Strategies for monitoring the emerging polar organic contaminants in water with emphasis on integrative passive sampling. **Journal of chromatography A**, 1216:3, 623-630, 2009.

TAVANTI, D. R.; MOURA, S.; AZEVEDO, F. Z.; MEDVEDCHIKOFF, T. G.; DEUS, L. R.; MOREIRA, A. A.; LORAND, R.; CANÇADO, C. J.; MARTINS, M. M. R. Estudo da vulnerabilidade de contaminação de aquífero por agrotóxicos, na Região de Descalvado e Analândia (SP), **Revista Brasileira de Recursos Hídricos**, 14:1, 53-61, 2009.

TERRA, F. H. B.; **A indústria de agrotóxicos no Brasil.** 2008, 156p. Dissertação (Mestrado em Desenvolvimento Econômico). – Departamento de Economia, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2008.

VERMEISSEN, E. L. M.; BRAMAZ, N.; HOLLENDER, J.; SINGER, H.; ESCHER, B. I.; Passive sampling combined with ecotoxicological and chemical analysis of pharmaceuticals and biocides – evaluation of three Chemcatcher™ configurations, **Water research**, 43:4, 903-914, 2009.

VRANA, B., MILLS, A., KOTTERMAN, M., LEONARDS, P., BOOIJ, K., GREENWOOD, R.; Modelling and field application of the Chemcatcher passive sampler calibration data for the monitoring of hydrophobic organic pollutants in water. **Environmental Pollution**, 145:3, 895-904, 2007.

VRANA, B., MILLS, G. A., DOMINIAK, E., GREENWOOD, R., Calibration of the Chemcatcher passive sampler for the monitoring of priority organic pollutants in water. **Environmental Pollution**, 142:2, 333-343, 2006.

VRANA, B.; MILLS, G. A.; ALLAN, I.J.; DOMINIAK, E.; SVENSSON, K.; KNUTSSON, J.; MORRISON, G.; GRRENWOOD, R. Passive sampling techniques for monitoring pollutants in water. **Trends in Analytical Chemistry**, 24:10, 845-868, 2005.