

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
Instituto de Química
Programa de Pós-Graduação em Química

ESTUDO DE UM MÉTODO
MULTICLASSE/MULTIRRESÍDUO PARA A
DETERMINAÇÃO DE PESTICIDAS EM
AMOSTRAS AQUOSAS

Mara Bertrand Campos de Araujo

Tese para obtenção do título de Doutor em Química

Porto Alegre, 2004

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
Instituto de Química
Programa de Pós-Graduação em Química

***ESTUDO DE UM MÉTODO MULTICLASSE/MULTIRRESÍDUO
PARA A DETERMINAÇÃO DE PESTICIDAS EM
AMOSTRAS AQUOSAS***

Mara Bertrand Campos de Araujo

Químico

MSc em Química

Trabalho realizado no Departamento de Química do Instituto de Química da UFRGS e também no Laboratório de Cromatografia do Instituto de Química de São Carlos da Universidade de São Paulo, dentro do Programa de Pós-Graduação em Química, como parte dos requisitos **para obtenção do título de Doutor em Química.**

Porto Alegre, 2004

Esta tese foi julgada adequada para a obtenção do título de Doutor em Química e aprovada em sua forma final, pelo Orientador e pela Banca Examinadora do Curso de Pós-Graduação.

Orientador: Profa. Dra. Elina Bastos Caramão

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Fernando Mauro Lanças

Prof. Dr. Renato Zanella

Profa. Dra. Claudia Alcaraz Zini

Profa. Dra. Tânia Mara Pizzolato

Prof. Dr. Adriano Lisboa Monteiro

Coordenador do Programa de Pós-Graduação em Química

**INSTITUTO DE QUÍMICA/UFRGS
BIBLIOTECA**

AGRADECIMENTOS

Agradeço:

Ao meu marido, Marco Aurélio, a meus pais e meus irmãos por todo o apoio, incentivo e pela paciência com que enfrentaram as minhas ausências.

Aos amigos que nem por um momento deixaram de me apoiar e incentivar.

Aos amigos que fiz em São Carlos pelas sugestões e discussões muito proficuas e principalmente pelo ombro amigo em um momento particularmente difícil.

Às colegas do laboratório que colaboraram na obtenção de dados e com sugestões.

Aos colegas do Departamento de Química Inorgânica que colaboraram, através da minha liberação, para que esse trabalho pudesse ser desenvolvido com tranqüilidade.

Às bibliotecárias e funcionários das bibliotecas do IQ-UFRGS e do IQSC-USP por toda a disponibilidade, atenção e ajuda.

Ao Professor Lanças pelas sugestões, observações e disponibilização dos laboratórios para a execução de boa parte do trabalho experimental.

À Professora Elina pela orientação, estímulo, dedicação, paciência e apoio nos momentos mais difíceis.

A todos que colaboraram direta ou indiretamente na elaboração deste trabalho, o meu reconhecimento.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.	VII
LISTA DE TABELAS.	VIII
LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS.	XI
RESUMO.	XIII
ABSTRACT.	XV
1. FUNDAMENTOS.	1
1.1 Introdução ao Tema.	1
1.2. Bacia Hidrográfica do Rio Cai: Relevo e Produção Agrícola.	2
1.3. Legislação.	4
1.4. Pesticidas.	5
1.4.1. Definição.	5
1.4.2. Pesticidas Alvo.	5
1.4.3. Multiclasse/Multirresíduo de Pesticidas.	6
1.5. Pré-concentração dos Pesticidas.	7
1.5.1. Comparação de Técnicas: LLE, SPE e SPME.	8
1.5.2. Extração em Fase Sólida: Histórico.	8
1.5.3. Fundamentos da SPE.	9
1.5.4. Etapas da SPE.	10
1.5.4.1. Ativação do Sorvente.	10
1.5.4.2. Condicionamento do Sorvente.	11
1.5.4.3. Percolação da Amostra.	11
1.5.4.4. Eluição dos Interferentes.	11
1.5.4.5. Eluição dos Analitos.	12

1.5.5. Fatores que Afetam a SPE.	12
1.5.5.1. Características da Água Analisada.	12
1.5.5.2. Presença de Outras Substâncias.	12
1.5.5.3. pH da Amostra.	13
1.5.5.4. Volume de Amostra.	13
1.5.5.5. Adição de um Modificador de Polaridade na Amostra.	14
1.5.6. Características Desejáveis em uma Fase Sólida.	15
1.5.7. Problemas no Desenvolvimento da Metodologia Multiclasse/Multirresíduo.	15
1.5.8. Escolha da(s) Fase(s).	16
1.6. Análise Cromatográfica.	18
1.6.1. Considerações Gerais.	18
1.6.2. Injeção.	19
1.6.3. Detecção.	20
1.6.3.1. Determinação da Faixa de Linearidade do Detector.	20
1.6.3.2. Determinação dos Limites de Detecção e de Quantificação.	21
1.6.3.3. Detector de Captura de Elétrons.	22
1.6.3.4. Detector de Nitrogênio e Fósforo.	23
1.6.3.5. Detector Seletivo de Massa.	25
2. PARTE EXPERIMENTAL.	26
2.1. Materiais e Equipamentos.	26
2.2. Aferição e Silanização da Vidraria.	28
2.3. Preparo das Soluções.	29
2.4. Pré-concentração de Pesticidas.	33
2.4.1. Purificação das Fases.	33
2.4.2. Empacotamento dos Cartuchos.	35
2.4.3. Ativação dos Cartuchos.	36

2.4.4. Otimização da SPE.	36
2.4.4.1. Escolha das Fases.	37
2.4.4.2. Solvente de Eluição.	39
2.4.4.3. Adição de Metanol.	40
2.4.4.4. Quantidade de Fase.	40
2.4.4.5. Volume de Amostra.	40
2.4.4.6. SPE Otimizada.	40
2.5. Análise Cromatográfica.	42
2.5.1. Modos de Injeção.	42
2.5.2. GC-NPD.	43
2.5.3. GC-ECD.	44
2.5.3.1. Determinação do Tempo Ótimo de Amostragem.	46
2.5.3.2. Determinação da Faixa de Linearidade.	47
2.5.3.3. Determinação dos Limites de Detecção e de Quantificação.	48
2.5.4. GC-MSD.	48
2.5.4.1. Determinação do Tempo Ótimo de Amostragem.	50
2.5.4.2. Determinação da Faixa de Linearidade.	51
2.5.4.3. Determinação dos Limites de Detecção e de Quantificação.	51
2.6. Coleta da Amostra Real.	52
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO.	53
3.1. Separações Cromatográficas.	53
3.1.1. GC-NPD.	53
3.1.2. GC-ECD.	54
3.1.2.1. Análise e Confirmação.	54
3.1.2.2. Determinação do Melhor Tempo de Amostragem.	63
3.1.2.3. Determinação da Faixa de Linearidade.	64

3.1.2.4. Determinação dos Limites de Detecção e de Quantificação.	66
3.1.3. GC-MSD.	68
3.1.3.1. Análise e Confirmação da Identidade dos Pesticidas.	68
3.1.3.2. Determinação do Melhor Tempo de Amostragem.	69
3.1.3.3. Determinação da Faixa de Linearidade.	71
3.1.3.4. Determinação dos Limites de Detecção e de Quantificação.	73
3.1.4. Considerações Gerais.	74
3.2. Extração em Fase Sólida.	75
3.2.1. Empacotamento dos Cartuchos.	75
3.2.2. Escolha das Fases.	75
3.2.2.1. Primeira Extração em Paralelo.	75
3.2.2.2. Segunda Extração em Paralelo.	78
3.2.3. Solvente de Eluição.	79
3.2.4. Adição de Metanol.	80
3.2.5. Quantidade de Fase.	82
3.2.6. Volume de Amostra.	84
3.3. Validação Parcial do Método.	87
3.4. Análise da Amostra Real.	87
4. CONCLUSÕES.	91
5. BIBLIOGRAFIA.	93
ANEXO A: Agrotóxicos utilizados nas principais culturas da bacia hidrográfica do Rio Caí (segundo levantamento pelo sistema <i>IPAN</i> da EMATER – RS).	98
ANEXO B: Informações sobre uso, propriedades químicas, propriedades físicas e toxicidade de alguns pesticidas, em especial aqueles analisados neste trabalho.	101

BIBLIOGRAFIA DO ANEXO B.	139
ANEXO C: Levantamento das técnicas de análise dos pesticidas utilizados na região da bacia hidrográfica do Rio Cai.	141
BIBLIOGRAFIA DO ANEXO C.	143
ANEXO D: Fotos de dispositivos utilizados no desenvolvimento do estudo.	145
ANEXO E: Sugestão para trabalhos futuros.	148

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	Esquema da estrutura da fase <i>p</i> NNPA.	17
Figura 2	Esquema geral de um Detector de Nitrogênio e Fósforo.	24
Figura 3	Fluxograma do processo de análise de multiclasse/multirresíduo para aplicar na análise das águas do Rio Caí.	41
Figura 4	Cromatograma da solução de padrões de pesticidas para o NPD.	53
Figura 5	Cromatograma (GC-ECD – CROMA 1701) da solução ST1.	55
Figura 6	Cromatograma (GC-ECD – CROMA 5) da solução ST1.	57
Figura 7	Cromatograma (GC-ECD) da solução de concentração intermediária (coluna do meio da Tabela VIII) de padrões de pesticidas.	59
Figura 8	Cromatograma (GC-ECD – OV 5-MS) da solução ST1.	61
Figura 9	Cromatograma (GC-ECD – OV 1701) da solução ST1.	61
Figura 10	Cromatograma (GC-MSD) da solução de pesticidas (ST1).	69
Figura 11	Gráficos de recuperação contra volume de solução pré-concentrada.	86
Figura 12	Cromatogramas (GC-MSD) do branco e da amostra real, medido com janela de íons.	88
Figura 13	Cromatograma (GC-MSD) da amostra real fortificada, medido com janela de íons.	88

LISTA DE TABELAS

Tabela I	Limites permitidos, em $\mu\text{g L}^{-1}$, de pesticidas para cada classe de água, conforme Resolução 20/CONAMA-16/06/86.	4
Tabela II	Pesticidas alvo, analisáveis neste trabalho.	6
Tabela III	Pureza declarada, origem e doador dos padrões de pesticidas.	26
Tabela IV	Concentração usada para cada pesticida, nas soluções ST1 e ST2, para GC-NPD.	30
Tabela V	Concentração usada para cada pesticida, nas soluções ST1 e ST2, para GC-ECD.	31
Tabela VI	Concentração usada para cada pesticida, nas soluções ST1 e ST2, para GC-MSD.	32
Tabela VII	Concentração usada para cada pesticida, nas soluções ST1 e ST2, para GC-ECD.	39
Tabela VIII	Concentrações dos pesticidas nas soluções de trabalho (ST1).	45
Tabela IX	Concentrações dos pesticidas na solução (ST1) utilizada para determinação do tempo ótimo de amostragem, para o GC-ECD.	47
Tabela X	Fragmentos de massa de maior intensidade, para os pesticidas estudados.	49
Tabela XI	Programação de tempo e fragmentos de massa a serem monitorados no modo SIM.	50
Tabela XII	Concentrações dos pesticidas na solução (ST1) utilizada para a determinação do tempo ótimo de amostragem no GC-MSD.	51
Tabela XIII	Tempos de retenção dos pesticidas analisados por GC-ECD, na coluna CROMA 1701.	56

Tabela XIV	Tempos de retenção dos pesticidas analisados por GC-ECD, na coluna CROMA 5.	58
Tabela XV	Influência do tipo de injeção na análise cromatográfica.	60
Tabela XVI	Tempos de retenção dos pesticidas analisados por GC-ECD, na coluna OV 5-MS.	62
Tabela XVII	Tempos de retenção dos pesticidas analisados por GC-ECD, na coluna OV 1701.	62
Tabela XVIII	Influência do tempo de amostragem na análise cromatográfica.	64
Tabela XIX	Faixa de linearidade do GC-ECD e figuras de mérito de log concentração relativa versus log área relativa.	65
Tabela XX	Média dos valores de amplitude do ruído nos brancos, LOD e LOQ, injeções de solvente no GC-ECD.	66
Tabela XXI	Faixa de linearidade do GC-ECD e figuras de mérito de concentração relativa versus área relativa.	67
Tabela XXII	Influência do tempo de amostragem na análise cromatográfica no GC-MSD.	70
Tabela XXIII	Tempos de retenção dos pesticidas analisados por GC-MSD, na coluna OV 5-MS.	71
Tabela XXIV	Faixa de linearidade do GC-MSD e figuras de mérito de log concentração relativa versus log área relativa.	72
Tabela XXV	Média dos valores de amplitude do ruído nos brancos, LOD e LOQ, injeções de solvente no GC-MSD.	73
Tabela XXVI	Faixa de linearidade do GC-MSD, e figuras de mérito de concentração relativa contra área relativa.	74
Tabela XXVII	Resultado em termos de recuperação (%) dos pesticidas em diferentes fases, na análise por GC-ECD, usando a coluna CROMA 5.	76
Tabela XXVIII	Resultado em termos de recuperação (%) dos pesticidas em diferentes fases, na análise por GC-ECD, usando a coluna CROMA 1701.	77
Tabela XXIX	Resultado em termos de recuperação (%) dos pesticidas em diferentes fases, na análise por GC-ECD, usando a coluna OV-5-MS.	79

Tabela XXX	Recuperações obtidas com SPE seqüencial na eluição com diferentes proporções de <i>n</i> -hexano : acetato de etila.	80
Tabela XXXI	Recuperações obtidas com SPE seqüencial nas extrações em que foi adicionado metanol à amostra.	82
Tabela XXXII	Recuperações obtidas nas extrações com SPE seqüencial com diferentes massas de fase sólida nos cartuchos.	83
Tabela XXXIII	Recuperações obtidas nas extrações com SPE seqüencial de diferentes volumes de amostras aquosas fortificadas.	84
Tabela XXXIV	Recuperações obtidas na amostra real fortificada.	89

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

- α Índice de resposta do detector
- AFID Detector de ionização de chama alcalina (Alkali Flame Ionization Detector)
- ASE Extração por solvente pressurizado (Accelerated Solvent Extraction)
- C₁₈ Fase Sólida à base de sílica quimicamente modificada com o grupo octadecil
- c_m Menor concentração do analito que pode ser detectada
- CONAMA . Conselho Nacional do Meio Ambiente
- CROMA . . . Laboratório de Cromatografia do Instituto de Química de São Carlos - USP
- di Diâmetro Interno
- ECD Detector de captura de elétrons (Electron Capture Detector)
- ef Espessura do filme
- EI Impacto eletrônico (Electronic Impact)
- EMATER . Empresa de Assistência Técnica e Extensão Rural do Rio Grande do Sul
- EPA U.S. Environmental Protection Agency
- ESI Ionização por *spray* de elétrons (Electron Spray Ionization)
- FDA Food and Drug Administration
- FEPAM . . . Fundação Estadual de Proteção Ambiental Henrique Luiz Roessler – RS
- FID Detector de ionização de chama (Flame Ionization Detector)
- FPD Detector fotométrico de chama (Flame Photometric Detector)
- FTD Detector termoiônico de chama (Flame Thermionic Detector)
- GC Cromatografia gasosa (Gas Chromatography)
- HPLC Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (High Pressure Liquid Chromatography)
- K_{ow} Coeficiente de Partição octanol / água (= P)
- LARP Laboratório de Análise de Resíduos de Pesticidas do Departamento de Química da UFSM.
- LC Cromatografia Líquida (Liquid Chromatography)
- LLE Extração líquido-líquido (Liquid-Liquid Extraction)
- LOD Limite de detecção (Limit of Detection)
- LOQ Limite de quantificação (Limit of Quantitation)
- m Sensibilidade analítica
- MRMs Métodos multirresíduos (Multiresidues methods)
- MS Espectrometria de Massas

MSD	Detector seletivo de massa (Mass Selective Detector)
NPD	Detetor de nitrogênio-fósforo (Nitrogen-Phosphorus Detector)
OMS	Organização Mundial da Saúde
P	Coefficiente de Partição octanol / água (= K_{ow})
PAM	Pesticides Analytical Manual
PI	Padrão Interno
<i>p</i> NNPA	<i>p</i> -nitro- <i>N</i> -propilaniolina
PTFE	Poli(tetrafluoretileno)
RSD	Desvio padrão relativo, expresso em % (Relative standard deviation)
S_b	Sinal do branco
s_b	Desvio padrão do sinal do branco
SCAN	Varredura de espectro total de massas
SD	Desvio padrão (Standard deviation)
SE	Solução estoque: solução concentrada de cada pesticida, em acetato de etila
SIM	Monitoramento seletivo de íons (Selected Ion Monitoring)
S_m	Menor sinal analítico
SM	Solução mãe: solução que contém a mistura de todos os pesticidas, em uma concentração múltipla da concentração de trabalho
SPE	Extração em fase sólida (Solid Phase Extraction)
SPME	Micro extração em fase sólida (Solid Phase Micro Extraction)
ST1	Solução de trabalho 1: solução de pesticidas em acetato de etila obtida por um volume definido da SM em 1 mL
ST2	Solução de trabalho 2: solução aquosa fortificada com o mesmo volume da SM usado para obter a ST1
TID	Detector de ionização termoiônica (Thermoionic Detector)
VMP	Valores máximos permissíveis
XAD-4	Resina Amberlite do tipo poli(estireno-divinilbenzeno)
XAD-7	Resina Amberlite do tipo poli(acrilato)

RESUMO

Este trabalho apresenta um estudo sobre o desenvolvimento do método de análise multiclasse/multirresíduo de pesticidas para ser aplicada às águas do Rio Caí, um dos formadores do Lago Guaíba.

A importância deste estudo se deve aos seguintes fatos: existe uma produção agrícola diversificada na bacia hidrográfica do Rio Caí, levando à utilização também diversificada de pesticidas (em torno de 40 tipos); suas águas são utilizadas em várias cidades situadas na região e, além disso, Porto Alegre retira a água que consome do Lago Guaíba. Sendo assim, é necessário um controle permanente da qualidade dessas águas.

O estudo consta da otimização de cada uma das duas etapas da análise: a pré-concentração, feita através da extração em fase sólida (SPE), e a análise propriamente dita feita através da cromatografia gasosa capilar com uma coluna apolar e outra medianamente polar, utilizando diferentes detectores (ECD, NPD, MSD).

Na otimização da SPE foram estudados principalmente a técnica de empacotamento dos cartuchos, as fases sólidas, a adição de modificador de polaridade à amostra e o solvente de eluição. Foi feita a opção pelo empacotamento misto (seco e em seguida ressuspendido nos solventes de ativação e condicionamento), pela SPE em série (XAD-7 → C₁₈ → pNNPA), pela adição de metanol (solução 20%) como modificador de polaridade e pela eluição com uma solução binária de solventes (10% *n*-hexano em acetato de etila).

Na otimização da análise cromatográfica foram estudados: o modo de injeção, o tempo de amostragem, a linearidade do detector, a faixa de linearidade, o LOD e o LOQ de cada pesticida.

O resultado mostrou que o método estudado permite a análise dos pesticidas citados, com resposta no ECD, com a faixa de recuperação entre 79,8 % para o forato e 120,2 % para a simazina, ficando abaixo apenas o mevinfós (60,2 %) e o folpet (67,0 %). Enquanto no GC-MSD a faixa de recuperação obtida foi de 71 % para a simazina a 127 % para o metolacoloro. Ficaram fora da faixa de recuperação exigida os compostos que apresentam picos mal formados, o que leva a um alto desvio padrão relativo nas medidas das áreas, como malation, iprodiona, flumioxazin e *cis*-permetrina. O mevinfós e o acefato, que co-eluem, também têm a análise dificultada.

Os LOD determinados estão em uma faixa que varia de $2,3 \times 10^{-5}$ para o oxadiazon a $0,261 \mu\text{g mL}^{-1}$ para a simazina, no GC-ECD e de 0,839 para o forato a $15,2 \mu\text{g mL}^{-1}$ para a Iprodiona, no GC-MSD. Os LOQ variam de $7,8 \times 10^{-5}$ para o oxadiazon a 0,868 para a simazina, no GC-ECD e de 2,8 para o forato a $50,6 \mu\text{g mL}^{-1}$ para a iprodiona, no GC-MSD.

As faixas de linearidade variaram de 5 a 25 ng mL^{-1} para o oxadiazon até 297 a 990 ng mL^{-1} para o mevinfós, no GC-ECD. Enquanto no GC-MSD as faixas encontradas foram de 593 a 5600 ng mL^{-1} para o forato até a de 3370 a 6720 ng mL^{-1} para a deltametrina.

O método estudado e otimizado foi aplicado a uma amostra coletada no Rio Caí, em novembro de 2003. Embora esta amostra não tenha apresentado contaminação por resíduo dos pesticidas, nos níveis estudados, com a amostra real fortificada, analisada pela mesma metodologia, foram obtidas recuperações dentro dos níveis aceitáveis (entre 84,4 e 116,2%), na maioria dos pesticidas, para uma metodologia multiclasse-multirresíduo. As exceções foram metamidofós, mevinfós, acefato, captan, folpet e vamidotion (baixas recuperações) e ainda metalaxil e iprodiona (altas recuperações).

ABSTRACT

This work comprehends a study on the development of methodology for multiclass/multiresidues pesticides analysis to be applied to the waters of Caí River, one of the main forming streams of Guaíba Lake (Rio Grande do Sul).

The importance of this study is due to the following social-environmental characteristics: presence of a diversified and extensive farming activity along Caí Basin, which in turn leads to a wide use of several pesticides (around 40 different types). Besides, most of the towns located in the Caí Valley are supplied by water from Caí River, as well as Porto Alegre (state capital) which is supplied by water from Guaíba Lake. Thus, it becomes necessary to have a permanent and efficient control of water quality.

This study encompasses the optimization of two main steps in the analysis: (a) pre-concentration, done by solid phase extraction (SPE) and (b) final analysis, carried out by capillary gas chromatography, using one polar column and one medium polarity column and different detectors, such as ECD, NPD and MSD.

For the SPE optimization, the study focused on cartridge packing, the nature of the solid phases, the addition of a polarity modifier to the sample and the elution solvent. It was decided to choose mixed packing (dry, followed by resuspension in activating solvents and conditioning), tandem SPE (XAD-7 \rightarrow C₁₈ \rightarrow pNNPA), the addition of methanol (20% solution) as polarity modifier and elution with a binary solvent mixture (10% *n*-hexane in ethyl acetate).

For the optimization of the chromatographic analysis the study focused on injection mode, sampling time, detector linear range, LOD LOQ and linear range for each pesticide under investigation.

Experimental results pointed out that for ECD, the chosen methodology allows the analysis of the selected pesticides, with a recovery range between 79.8 % for phorate and 120.2 % for simazine. Mevinphos (60.2 %) e folpet (67.0 %) were below the minimum required value (70 %). For those with response on GC-MSD, the recovery ranges were: from 71 % for simazine to 127 % for metolachlor. Some pesticides, like malathion, iprodione, flumioxazin and *cis*-permethrin, gave values outside the required recovery range, because presented distorted peaks with a high RSD in the integration values. Mevinphos and acephate, exhibited co-elution.

Experimental values for LOD were in the ranges of 2.3×10^{-5} for oxadiazon to $2.6 \times 10^{-1} \mu\text{g mL}^{-1}$ for simazine, using GC-ECD, and of 8.4×10^{-1} for phorate to $15.2 \mu\text{g mL}^{-1}$ for iprodione, using GC-MSD. While values for LOQ ranged from 7.8×10^{-5} for oxadiazon to $8.7 \times 10^{-1} \mu\text{g mL}^{-1}$ for simazine, using GC-ECD and from 2.8 for phorate to $50.6 \mu\text{g mL}^{-1}$ for iprodione, using GC-MSD.

The linearity ranges varied from 5 to 25 ng mL^{-1} for oxadiazon, and up from 297 to 990 ng mL^{-1} for mevinphos, using GC-ECD. However, for GC-MSD, the experimental values were 593 to $5,600 \text{ ng mL}^{-1}$ for phorate and up from 3,370 to $6,720 \text{ ng mL}^{-1}$ for deltamethrin.

After optimization, the method was applied to a real sample from the Caí River, collected in November, 2003. Although this sample showed no contamination by residual pesticides, at the concentration level under investigation, with a fortified real sample, recovery ranges were within acceptable levels (between 84.4 to 116.2%), for most chosen pesticides, using a multiclass/multiresidue methodology. Some exceptions were methamidophos, mevinphos, acephate, captan, folpet and vamidothion (lower recoveries) and metalaxil and iprodione (higher recoveries).

FUNDAMENTOS

1. FUNDAMENTOS

1.1 INTRODUÇÃO AO TEMA

A produção agrícola na bacia hidrográfica do Caí é bastante diversificada, sendo que uma das causas é a diversidade de relevo. As águas do Rio Caí são utilizadas por diversas cidades ao longo do seu curso e ao final deságua no lago Guaíba em cuja margem está situada Porto Alegre.

As águas superficiais devem ser constantemente monitoradas para que seja garantida a sua qualidade, para que estejam em conformidade com a legislação.

Para situações como a da bacia hidrográfica do Rio Caí é mais eficiente fazer o monitoramento de resíduos de pesticidas através de um método de análise multiclasse/multirresíduo. Assim vários resíduos de pesticidas são analisados em uma única marcha analítica. É uma metodologia flexível, pois muitas vezes novos resíduos podem ser acrescentados sem que o método tenha que ser modificado. A escolha dos pesticidas a serem incluídos no estudo foi feita com auxílio do Engenheiro Agrônomo Valdir A. Secchi, da Empresa de Assistência Técnica e Extensão Rural do Rio Grande do Sul (EMATER/RS), que fez o levantamento dos pesticidas empregados na região do Rio Caí, nas cidades que possuem escritório da empresa. O objetivo da utilização deste levantamento sempre foi o de uma aplicação real para a metodologia desenvolvida. O estudo enfocou 22 pesticidas de 10 diferentes classes químicas.

Para analisar resíduos de pesticidas em águas superficiais é necessário primeiro uma etapa de pré-concentração e limpeza (remoção de interferentes) da amostra, feita aqui através da extração em fase sólida. Por causa da diversidade de funções químicas e polaridade dos pesticidas em estudo foi feita a opção pelo uso de uma seqüência de fases sólidas, com diferentes características. A eluição dos analitos foi realizada com uma solução binária de solventes orgânicos. A solução dos analitos, devidamente concentrada foi então analisada por Cromatografia Gasosa.

Quando uma amostra com larga faixa de propriedades químicas é injetada no cromatógrafo, pode ocorrer discriminação. É necessário que o injetor esteja livre de sítios ativos para evitar a adsorção e/ou degradação dos compostos. A amostra tem que ser

transferida integral e rapidamente para a coluna. O que leva à necessidade de otimização da injeção e à utilização de uma alta vazão do gás de arraste.

Em uma amostra real tem que haver um cuidado especial para que não ocorram resultados falso positivo. Por isto é mandatório que, além da análise, seja feita a confirmação. Para análise de multirresíduo de pesticidas duas são as opções: ou são utilizadas duas colunas com polaridades diferentes ou é utilizado um espectrômetro de massas.

As duas opções foram usadas neste estudo. A Cromatografia Gasosa com Detector de Captura de Elétrons (GC-ECD) e as colunas CROMA 5 e OV 5-MS (apolar) para análise e as colunas CROMA 1701 e OV 1701 (moderadamente polar) para confirmação. Na Cromatografia Gasosa com Detector Seletivo de Massas com Monitoramento Seletivo de Íons (GC-MSD-SIM) foi utilizada a coluna OV 5 (apolar), com três íons para a confirmação e o íon mais intenso para a quantificação.

Este trabalho teve como objetivo fazer um estudo dos problemas envolvidos no desenvolvimento de uma metodologia de análise multiclasse/multirresíduo, já que neste caso não há uma condição ideal de análise. Toda vez que foi feita uma modificação com o objetivo de melhorar a recuperação de uma determinada classe de pesticidas a recuperação de outra classe (ou outras) piorou (aram). Em todos os fatores estudados o objetivo foi atingir o melhor compromisso nos resultados.

1.2 BACIA HIDROGRÁFICA DO RIO CAÍ: RELEVO E PRODUÇÃO AGRÍCOLA

A cidade de Porto Alegre – RS utiliza e é banhada pelas águas do lago Guaíba, que é formado por cinco rios, sendo um deles o rio Caí.

A produção agrícola na bacia do rio Caí, em termos do tipo de exploração, área cultivada e nível tecnológico, é bastante diversificada e heterogênea. Na porção mais elevada, o planalto, apesar do relevo favorável, o solo com pouca profundidade e rochoso dificulta a exploração agrícola, que é feita geralmente em áreas individuais reduzidas. Entre as principais culturas aparecem o milho, a mandioca, o trigo e a batata inglesa. São também produzidos feijão, cebola, cana de açúcar e batata doce.

Na encosta da serra, a produção agrícola é bem mais variada e intensiva do que no planalto, ocorrendo em pequenas propriedades rurais, distribuídas em áreas íngremes e às

vezes de difícil acesso, com mão de obra familiar. As atividades abrangem desde a olericultura (hortaliças), fruticultura, reflorestamento (acácia e eucalipto), produção de grãos, tubérculos e raízes, até criação intensiva de animais (avicultura, suinocultura, bovinocultura de leite e piscicultura). O terreno acidentado das encostas dificulta o preparo do solo e os tratos culturais e fitossanitários, obrigando, na maior parte das vezes, o uso de ferramentas manuais ou tração animal.

Na região de coxilhas, por sua vez, também se verifica uma produção variada e um uso relativamente intenso do solo, mas de forma bem diferente do que ocorre nas encostas. As lavouras estão melhor situadas no relevo e, por isso, suas dimensões são maiores e a mecanização pode ser utilizada. Predomina o cultivo de frutas cítricas, reflorestamento de acácia e áreas de pastagens para a criação de gado. A olericultura também contribui significativamente para a produção agrícola.

Nas várzeas que ocorrem na porção inferior do rio Caí, em função do relevo plano, tipo de solo e proximidade da água, predomina a cultura de arroz irrigado em rotação com pastagens para criação de gado, atividades que se desenvolvem em extensas áreas [1].

Como se verifica em todos os tipos de exploração agrícola, o emprego de agrotóxicos para o controle de pragas e doenças das plantas nas áreas irrigadas é generalizado. Na maior parte das áreas inexistem métodos alternativos de controle, que procurem diminuir a aplicação desses produtos. Ao contrário, ainda são comuns casos de utilização de uma dose acima da recomendada ou de excesso de aplicações preventivas com a finalidade de reduzir os danos à colheita. Os prejuízos decorrentes do uso indiscriminado de agrotóxicos abrangem desde problemas com a saúde dos agricultores, custos elevados com a aquisição de produtos além do necessário e contaminação do meio ambiente [1].

Um dos problemas freqüentemente questionados é o transporte dos agrotóxicos ou de resíduos destes para os mananciais hídricos. Todavia, qualquer consideração efetuada a respeito deste tema se depara, já de início, com uma grande dificuldade: especificar e quantificar cada um dos produtos utilizados na bacia hidrográfica do rio Caí [1].

Essa estimativa é especialmente crítica no caso das pequenas propriedades com sistema de irrigação, uma vez que sua distribuição espacial é espalhada por toda a bacia, dificultando qualquer controle. Além disso, os produtos empregados dependem muito das espécies que são cultivadas em cada local e das condições ambientais que irão propiciar ou não o surgimento de pragas e moléstias. Sabe-se que a escolha das espécies têm um caráter

dinâmico, em função de preços de mercado, e que a prática da irrigação é sazonal, sendo efetuada nos meses mais quentes do ano.

Para completar o conjunto de dificuldades, não existem registros específicos da comercialização de produtos utilizados em áreas irrigadas e em áreas não irrigadas. Nessas propriedades rurais, o eventual transporte dos produtos químicos utilizados ou de seus resíduos para o leito do rio ocorre principalmente por ação da água da chuva [1].

1.3 LEGISLAÇÃO

A resolução n.º 20 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) de 18 de junho de 1986 [2] estabeleceu, entre outros, os limites de pesticidas para cada classe de água segundo seus usos predominantes, conforme pode ser visto na **Tabela I**.

Tabela I: Limites permitidos, em $\mu\text{g L}^{-1}$, de pesticidas para cada classe de água, conforme Resolução 20/CONAMA-16/06/86.

PESTICIDAS	CLASSE 1	CLASSE 2	CLASSE 3
Malation	0,1	0,1	100,0
Paration	0,04	0,04	35,0
Organofosforados e Carbamatos totais em Paration	10,0	10,0	100,0

OBSERVAÇÃO: Classes 1, 2 e 3 são classes de água doce que podem ser utilizadas para abastecimento doméstico com diferentes graus de tratamento. O tratamento de água para consumo não elimina resíduo de pesticidas.

A Portaria n.º 36 do Ministério da Saúde de 19 de janeiro de 1990 [3] estabeleceu os padrões de potabilidade de água destinada ao consumo humano. Nenhum dos pesticidas alvo desse trabalho foi citado nessa portaria. Esta Portaria foi substituída pela de n.º 1469 do Ministério da Saúde de 29 de dezembro de 2000 [4] que estabelece os atuais padrões de potabilidade de água destinada ao consumo humano. Nesta nova Portaria os pesticidas estão dispostos em classes à parte e no caso dos pesticidas alvo desse trabalho os valores máximos permissíveis (VMP), em $\mu\text{g L}^{-1}$, são: Atrazina, 2; Metolacoloro, 10; Permetrina, 20; Simazina, 2.

Apenas para comparação, registramos que a legislação na Comunidade Econômica Européia estabelece como limites para água de superfície de 1 a 3 $\mu\text{g L}^{-1}$ e para água potável o

valor individual de $0,1 \mu\text{g L}^{-1}$ de resíduo de pesticida, sendo que o total de resíduos não pode ultrapassar o valor de $0,5 \mu\text{g L}^{-1}$ [5 –8]. Enquanto nos Estados Unidos a regulamentação é definida e estabelecida de acordo com a toxicidade de cada composto [6, 7].

1.4 PESTICIDAS

1.4.1 Definição

Muitas substâncias são utilizadas na eliminação de formas de vida, tanto animais como vegetais indesejáveis. Elas são aplicadas nas culturas agrícolas, na pecuária, em nossas casas, nos jardins e também nos casos de saúde pública no combate de vetores de doenças transmissíveis (malária, dengue) [9].

O maior uso dessas substâncias é na agricultura, no combate às pragas (insetos, fungos, ácaros, etc.) às doenças e às ervas daninhas. Por isto recebem o nome de **defensivos agrícolas**, enquanto que por influência da língua inglesa também são chamados de **pesticidas** [9].

1.4.2 Pesticidas Alvo

Os pesticidas alvo deste estudo foram definidos a partir do resultado de levantamento executado pela EMATER/RS na pessoa do Eng.º Agrº Valdir Antonio Secchi (**Anexo A**). Esses pesticidas foram os oficialmente utilizados no ano agrícola 1999/2000 nas culturas mais representativas da região escolhida, nos municípios com escritório da EMATER/RS.

Informações relacionadas ao uso, propriedades químicas, propriedades físicas e toxicidade de alguns pesticidas, em especial aqueles analisados neste trabalho, estão apresentadas no **Anexo B**.

Dos quarenta e seis pesticidas mais utilizados, segundo o levantamento, foram descartados como alvo deste estudo os inorgânicos (oxicloreto de cobre, sulfato de cobre e enxofre), o abamectin (proveniente de fermentação microbacteriana), o óleo mineral (mistura de hidrocarbonetos parafínicos, ciclo parafínicos e aromáticos saturados e insaturados provenientes da destilação do petróleo), os analisáveis exclusivamente por Cromatografia Líquida e ainda outros por falta de padrão. Os pesticidas alvos são apresentados na **Tabela II**.

1.4.3 Multiclasse/Multirresíduo de Pesticidas

A contaminação de águas superficiais por fontes não pontuais é um importante problema ambiental pois é de difícil detecção. Quando essas águas estão em áreas populosas é necessário um controle constante, principalmente quando as fontes de contaminação estão dispersas ao longo do curso do rio, além disso os contaminantes mudam ao longo do ano e talvez sejam diferentes de um ano para o outro. Nesta situação monitorar cada pesticida isoladamente é, além de muito caro, pouco produtivo, sendo então recomendado uma análise de multiclasse/multirresíduo de pesticidas.

Tabela II: Pesticidas alvo, analisáveis neste trabalho.

PESTICIDA	CLASSIFICAÇÃO	CLASSE QUÍMICA
Atrazina	Herbicida	Triazina
Simazina	Herbicida	Triazina
Metolaclo-ro	Herbicida	Cloroacetanilida
Flumioxazin	Herbicida	Ftalimida
Captan	Fungicida	Ftalimida
Folpet	Fungicida	Ftalimida
Clorotalonil	Fungicida	Ftalonitrila
Metalaxil	Fungicida	Alalinato
Iprodiona	Fungicida	Carbamoil-hidantoína
Procimidone	Fungicida	Dicarboximida
Fipronil	Inseticida	Fenil pirazol
Acefato	Inseticida e Acaricida	Organofosforado
Metamidofós	Inseticida e Acaricida	Organofosforado
Mevinfós	Inseticida e Acaricida	Organofosforado
Fenitroton	Inseticida	Organofosforado – Fosforotionato
Fention	Inseticida e Acaricida	Organofosforado – Fosforotionato
Paration metílico	Inseticida e Acaricida	Organofosforado – Fosforotionato
Forato	Inseticida e Acaricida	Organofosforado – Fosforoditionato
Malation	Inseticida e Acaricida	Organofosforado – Fosforoditionato
Vamidotion	Inseticida e Acaricida	Organofosforado
Deltametrina	Inseticida	Piretróide Sintético
Permetrina	Inseticida	Piretróide Sintético

Segundo o *Pesticides Analytical Manual* (PAM) do *Food and Drug Administration* (FDA) [10], métodos multirresíduo de pesticidas são capazes de simultaneamente determinar mais que um resíduo em uma única análise. Esta capacidade é provida pelas técnicas

cromatográficas – Cromatografia Gasosa (GC) e Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (HPLC), que separam os resíduos uns dos outros antes da detecção. O conceito de multirresíduo tem a sua dimensão ampliada quando um único extrato é examinado também para diferentes classes – multiclasse/multirresíduo – de pesticidas.

O reconhecimento de que nenhum método multiclasse/multirresíduo é quantitativamente válido para todos os resíduos de pesticidas que são detectados é inerente desta metodologia de análise. Assim, uma nova análise por outro(s) método(s) é requerida quando um resíduo(s) é identificado por um método que é incapaz de uma identificação confirmatória e/ou de obter a exatidão exigida na quantificação [10].

Esse tipo de análise envolve uma etapa de pré-concentração das amostras aquosas, que atualmente é feita principalmente através da Extração em Fase Sólida (SPE). Se esta extração for feita seletivamente, utilizando mais de uma fase (com diferentes características químicas) em seqüência, diferentes classes de pesticida são retidos em diferentes fases. Benfenati [11] utilizou, com sucesso, as fases de sílica quimicamente ligadas a octadecil e a fenil, em um mesmo cartucho. Já Nélieu [12] e Sabic [13] utilizaram SPE com os cartuchos em seqüência, contendo as fases: de sílica quimicamente ligadas a octadecil e uma trocadora forte de cátions. Em seguida os pesticidas são eluídos com o solvente adequado. O eluato é então, analisado por GC utilizando detectores específicos (Detector de Captura de Elétrons – ECD ou Detector Termoiônico de Chama – FTD). A confirmação dos analitos é feita com uma segunda coluna mais polar que a de análise e/ou por cromatografia gasosa com detector seletivo de massas (GC-MSD). Dabrowska [14], analisou pesticidas em solo obtendo-os por extração acelerada por solvente (ASE). Na etapa de limpeza do extrato de solo ele utilizou SPE com uma combinação de três fases estacionárias em seqüência.

1.5 PRÉ-CONCENTRAÇÃO DOS PESTICIDAS

1.5.1 Comparação de Técnicas: LLE, SPE e SPME

A determinação de contaminantes orgânicos (inclusive pesticidas) em água é de fundamental importância na solução dos problemas relacionados à proteção do meio ambiente. Quando esses contaminantes estão em concentrações baixas na amostra aquosa, na faixa de $\mu\text{g L}^{-1}$, e a quantidade efetivamente analisada é usualmente $1 \mu\text{L}$, é necessário antes de analisá-los, concentrá-los, após sua extração da amostra real.

A concentração clássica é feita por extração líquido-líquido (LLE), e foi revisada por Namiesnik [15] e por Balinova [16], com 10 referências citadas. A LLE apresenta como desvantagens: grande consumo de solvente, ser demorada e formar emulsão com facilidade.

Atualmente as metodologias analíticas são geralmente desenvolvidas tendo como técnica de concentração a SPE que possui vantagens como a utilização de pequenas quantidades de solvente, rapidez, não formação de emulsão (já que uma das fases é sólida), possui um alto fator de concentração e um grande potencial para automação [16].

Uma alternativa de uso da SPE, com maior sensibilidade, é a Micro Extração em Fase Sólida (SPME) na qual a fase sólida consiste em um polímero que recobre uma fibra que é colocada em contato com a amostra [17–22]. A sua principal vantagem é a inexistência de solvente extrator. A SPME apresenta também algumas desvantagens sendo a falta de reprodutibilidade a principal delas.

Neste trabalho optou-se por um método analítico baseado na SPE.

1.5.2 Extração em Fase Sólida: Histórico

A SPE teve seu início na década de 70 [23]. Em 1972 Burnham [24] usou um polímero poroso em uma coluna e percolou até 150 L de água para extrair poluentes orgânicos que conferiam sabor e odor desagradável à água potável. Em seguida os contaminantes foram eluídos da coluna com 15 mL de éter dietílico e separados por GC. O polímero poroso utilizado foi XAD-2 Rohm and Haas – partículas porosas de poli(estireno) reticulado. Este método ficou conhecido como método do polímero poroso. Em seguida, ele foi aplicado para diferentes classes químicas em um estudo feito por Junk [25] cujos resultados indicaram que o método era confiável e exato. Este método foi o precursor da atual SPE. O primeiro cartucho foi introduzido em 1978, os com formato de seringa em 1979 e as pré-colunas, para acoplamento com a cromatografia líquida, no início dos anos 80 [26]. As resinas do tipo XAD disponíveis nas décadas de 70 e 80 apresentavam um sério problema: a presença de impurezas, como etilbenzeno, ácido benzóico, etc., que ficavam aprisionadas na resina durante a etapa de polimerização. As partículas produzidas ainda tinham que ser trituradas e peneiradas para que o material tivesse então a granulagem adequada ao uso em SPE. Mas não só as fases apresentavam problemas, também os cartuchos de poli(propileno), os discos retentores (*frits*) e mesmo a fase de C₁₈ quimicamente ligada à sílica lixiviavam contaminantes para a amostra. Fritz [27] apresenta duas tabelas com os compostos lixiviados

dos componentes da fase sólida e em uma delas ele mostra que estes compostos poderiam variar de um lote para o outro. Mesmo acrescentando uma etapa de lavagem dos componentes os problemas de repetibilidade/reprodutibilidade persistiam. Sendo assim o desenvolvimento da técnica foi lento até a década de 90, quando as indústrias fornecedoras de componentes para SPE resolveram os problemas tecnológicos e começaram a fornecer material confiável e reprodutivo.

O grande desenvolvimento da SPE ocorreu a partir de 1994 com os vários aperfeiçoamentos em formato (introdução das membranas ou discos), automação e introdução de novas fases, agora com a capacidade de aprisionar analitos polares [26, 28]. Uma razão para este desenvolvimento foi a pressão para a diminuição do uso de solventes orgânicos nos laboratórios, por causa do impacto que a grande quantidade de resíduos gera no meio ambiente. A introdução das listas de compostos a serem controlados (*survey list*) que passaram a conter também analitos polares, como alguns produtos de decomposição de micropoluentes orgânicos também contribuiu para o desenvolvimento da SPE. Estes analitos polares são parcialmente solúveis em água, por isso possuem uma baixa recuperação na LLE [26, 28]. A importância dessa técnica para a análise de traços orgânicos pode ser vista através da sua abordagem em livros [27, 29], pelas revisões encontradas nos periódicos [23, 26, 28, 30–35] e pelas novas tendências da técnica que são apresentadas por Poole [36].

1.5.3 Fundamentos da SPE

A SPE é a técnica de extração que coloca uma amostra líquida (ou gasosa) em contato com uma fase sólida (sorvente), onde o analito é fixado seletivamente na superfície sólida. Em seguida solventes são passados pela fase sólida. O primeiro destes é usualmente o de lavagem, para remover possíveis componentes da matriz que tenham sido fixados. O solvente para a eluição é colocado em contato com o sorvente para, seletivamente, dessorver o(s) analito(s).

Este eluato pode então passar por um processo de limpeza (*clean-up*), por uma pré-concentração e finalmente ser analisado. O ideal é que a etapa de extração faça simultaneamente o *clean-up* e a pré-concentração. A fase sólida, cuja massa varia de 100 a 1000 mg [37] é usualmente empacotada em pequenos tubos de plástico ou de vidro (cartuchos). O sorvente também é empregado em discos, semelhantes a um disco de papel de

filtro, que são utilizados em vidraria de filtração de solventes. Neste caso as partículas do sorvente são dispersas em uma rede de fibras de poli(tetrafluoretileno) – PTFE. Como a tendência atual é miniaturização, Fritz [38] modificou a SPE em disco utilizando uma membrana com espessura de 1,2 mm e diâmetro de 0,7 mm adaptada à agulha de uma microseringa. No desenvolvimento do método analítico, uma primeira consideração é o processo que ocorre durante a extração. Ele é comparável a uma cromatografia líquida onde o sorvente é a fase estacionária e a fase móvel é a água, enquanto na eluição a fase móvel é o solvente. Compostos que não eluem com a água são retidos na fase estacionária. Os analitos apresentam altos fatores de concentração quando são fortemente retidos no sorvente em presença da água, permitindo assim a percolação de um grande volume de amostra, e quando há uma baixa retenção no momento da eluição com solvente orgânico [28, 37].

1.5.4 Etapas da SPE

A pré-concentração da amostra através da SPE consiste de cinco etapas, cada uma caracterizada pela natureza e tipo de solvente utilizado, que por sua vez depende das características do sorvente e da amostra. As etapas são as seguintes: 1. Ativação (*wetting*) do sorvente, 2. Condicionamento do sorvente, 3. Adição da amostra e percolação da mesma através do sorvente, 4. Eluição dos interferentes (*clean-up*), 5. Eluição dos analitos.

1.5.4.1 Ativação do Sorvente

A ativação do sorvente permite que as cadeias alquílicas, quimicamente ligadas à sílica, sejam solvatadas e assim se estendam formando uma cerda, o que aumenta a área superficial da sílica e assegura um bom contato entre os analitos e o sorvente na fase de adsorção. Como nas fases poliméricas mais de 99% da área superficial da fase está na área interna dos poros, é imprescindível que a fase líquida penetre nos poros. A permeação completa da água através dos poros só é assegurada pela molhabilidade do polímero, primeiro com um solvente orgânico, miscível com água [39]. Portanto, é também importante que a fase sólida permaneça úmida nas próximas duas etapas, para uma boa recuperação dos analitos. Esta etapa deve constar de uma lavagem com o solvente de eluição do método, depois metanol e em seguida é feito o condicionamento [16, 40].

1.5.4.2 Condicionamento do Sorvente

O condicionamento do sorvente consiste em percolar o solvente (água – amostra de águas de superfície) ou solução tampão, similar à solução teste a ser extraída, através da fase sólida. Na etapa de condicionamento, a água, que deve estar em maior quantidade, desloca o solvente orgânico da ativação e vai ocupando o espaço entre as moléculas orgânicas solvatadas, o que garante o contato dos analitos com a fase orgânica na etapa de percolação da amostra. Sem o processo de ativação, ou quando ocorre a secagem da fase antes que seja iniciada a terceira etapa, ocorre o colapso das moléculas orgânicas e a água passa por caminhos preferenciais, mais hidrofílicos, não acontecendo o contato dos analitos com a fase orgânica, portanto não há retenção dos mesmos. Alguns autores [16, 39] não fazem distinção entre estas duas etapas, considerando-as como uma só e chamada de condicionamento.

1.5.4.3 Percolação da Amostra

A seguir a amostra é adicionada e a sua passagem é forçada através da fase sólida, utilizando-se ou vácuo na saída ou uma leve pressão positiva no topo das minicolunas. A velocidade de percolação da amostra tem que ser ajustada porque tem que haver um balanço entre o tempo necessário para que toda a amostra passe através da fase e o tempo necessário para que se estabeleça contato entre o analito e a fase. Para cartuchos esta velocidade deve ficar entre 3 e 10 mL min⁻¹ [29].

1.5.4.4 Eluição dos Interferentes

Este processo é seguido pela lavagem com o solvente adequado para que substâncias estranhas possam ser removidas sem que os analitos sejam afetados. O ideal é que a extração e a eluição dos interferentes ocorram na mesma etapa. Isto pode ser conseguido através da escolha criteriosa do adsorvente ou uma combinação deles e/ou o condicionamento da amostra através do pH ou da força iônica. Em amostras aquosas ambientais o ponto crítico tem sido a remoção de ácidos húmicos e fúlvicos [26].

1.5.4.5 Eluição dos Analitos

A etapa de eluição dos analitos, a de maior interesse, depende da interação deles com a fase sólida e com o solvente a ser usado. O solvente de eluição deve ficar em contato com a fase sólida, que contém os analitos, por pelo menos 1 min e em seguida escoar com baixa velocidade, gota a gota [37]. O solvente escolhido deve ser forte o suficiente para remover todos os pesticidas enquanto deixa retido o máximo de impurezas possível. Os analitos são eluídos da fase sólida com o mínimo de solvente, o suficiente para removê-los quantitativamente [29]. A polaridade do solvente determina a sua força como tal, ou seja, a sua capacidade de eluir o analito usando quantidade reduzida de solvente. Para se ter um bom solvente na extração dos pesticidas da fase sólida, pode-se usar um único solvente, ou uma mistura binária [41], ou eventualmente uma mistura ternária [42].

1.5.5 Fatores que Afetam a SPE

O estudo dos fatores que afetam a SPE é feito através da medida da recuperação. Recuperação é a razão entre a quantidade extraída e a quantidade percolada, expressa em percentagem. Alguns desses fatores são: 1. Tipo de água analisada, 2. Presença de outras substâncias – interferentes, 3. pH da amostra, 4. Volume de amostra, 5. Adição de um modificador de polaridade na amostra.

1.5.5.1 Características da Água Analisada

No desenvolvimento da metodologia de análise multiclasse/multirresíduo de pesticidas se inicia com água pura, ou seja a amostra tem baixa força iônica e está livre de partículas coloidais. Contudo uma amostra real contém várias substâncias que podem afetar em maior ou menor grau a recuperação obtida na SPE.

1.5.5.2 Presença de Outras Substâncias

A presença de ácidos húmicos e fúlvicos na amostra diminui a recuperação dos analitos uma vez que estas substâncias se apresentam em estado coloidal e funcionam como

concorrentes dos sítios ativos das fases estacionárias. Os analitos são adsorvidos por essas partículas através de ligações covalentes, ou compostos de transferência de carga, ou ligações de hidrogênio, ou por interações de Van der Waals [39]. Como essas partículas apresentam poros, a área superficial específica é grande, o que aumenta ainda mais a competição com a fase sólida.

A presença de detergente na água diminui a retenção de pesticidas em fase sólida, um efeito devido provavelmente ao aumento de solubilidade dos pesticidas em água [39].

1.5.5.3 pH da Amostra

O pH também afeta a análise de uma amostra ambiental, já que afeta a estabilidade dos pesticidas, bem como a estabilidade de algumas fases sólidas. O ajuste do pH é necessário para garantir que os compostos a serem analisados estejam na forma apropriada para serem retidos pela fase utilizada. As fases à base de sílica quimicamente modificada podem sofrer hidrólise em valores extremos de pH. Sendo assim, a faixa de trabalho recomendada é $2 < \text{pH} < 8$. A maioria das fases poliméricas não são afetadas por extremos de pH, embora alguns acrilatos possam ser hidrolisados em pH alto [39].

1.5.5.4 Volume de Amostra

O volume de amostra também deve ser considerado cuidadosamente [39], pois a recuperação na SPE é fortemente afetada por ele. Este volume costuma ser na faixa de 0,5 – 1 L, embora Benfenati [11] utilize 10 L e Balinova [16] cite referências onde também são usados volumes maiores, de até 8 – 10 L. Em SPE o solvente no qual o soluto está dissolvido (i.e. água para amostras ambientais) é capaz de eluir o soluto da coluna, ou seja, o analito tem um fator de capacidade finito no solvente da amostra. Assim, o cuidado em estabelecer este volume se deve ao fato de que um maior volume favorece os limites de detecção mas por outro lado desfavorece as recuperações de alguns compostos, especialmente os primeiros a serem eluídos dos cartuchos, que se perdem mais facilmente. Além disso, grandes volumes anulam algumas das vantagens da SPE. O aumento do volume de amostra leva a um aumento no tempo de extração bem como a um aumento da possibilidade de ocorrer entupimento do cartucho e também a formação de caminhos preferenciais [16]. O efeito do volume de amostra na recuperação em SPE é de importância crucial para amostras

ambientais A saturação da fase sólida constitui-se em um importante parâmetro de avaliação da SPE pois indica a quantidade de amostra (ou de analito) que pode ser pré-concentrada, eluída e assim estará disponível para a análise cromatográfica.

Três fatores são responsáveis pela saturação da fase sólida: a retenção insuficiente dos analitos pelo sorvente, a saturação deste devido ao excesso de analitos e a presença de outras substâncias em concentração elevada. A retenção insuficiente dos analitos poderá ocorrer quando estes se encontrarem em níveis muito baixos (soluções extremamente diluídas). Neste caso, os analitos serão arrastados pelo solvente da amostra (geralmente água) ao invés de ficarem retidos na fase sólida. Isto se deve ao deslocamento do equilíbrio do processo de adsorção/dessorção no sentido da dessorção, em decorrência do aumento do favorecimento entrópico da permanência do analito na solução. A saturação da fase sólida devido ao excesso de analitos se dá quando a quantidade de compostos que irão interagir com o sorvente ultrapassa a capacidade de adsorção do mesmo. Quando isto acontece, parte dos analitos atravessa a fase sólida sem a possibilidade de interagir com a mesma, já que não há sítios ativos disponíveis para a adsorvê-los. Na presença de outras substâncias há uma competição, entre essas substâncias e os analitos, pelos sítios ativos. Desta forma, a massa de analitos presentes no extrato final (a ser analisado) será inferior àquela presente na amostra inicial, havendo perda de analito [37, 43].

1.5.5.5 Adição de um Modificador de Polaridade na Amostra

A escolha do solvente a ser adicionado à amostra aquosa (modificador de polaridade) afeta diretamente a retenção do analito na fase sólida, bem como a sua eluição. A razão para este comportamento pode ser explicada por Gritti [44], que desenvolveu um estudo sobre heterogeneidade da superfície de diferentes fases estacionárias do tipo C_{18} . Segundo ele, a heterogeneidade pode surgir ou no processo de fabricação ou no condicionamento (ativação), quando ocorrem diferentes graus de ativação das partículas de fase.

Para melhorar a etapa de condicionamento pode ser adicionado um modificador de polaridade. Com a adição de uma alta concentração de um modificador orgânico (acima de 60% de metanol), as cadeias de C_{18} adotam uma conformação solvatada (como uma cerda) o que torna a superfície mais homogênea. A heterogeneidade da superfície aumenta com a diminuição do conteúdo de metanol na amostra, o que equivale a um decréscimo da

temperatura, ou seja a um congelamento das cadeias de C₁₈ em uma conformação dobrada, citada na literatura como o colapso das cadeias alquílicas quimicamente ligadas [44].

No desenvolvimento da metodologia analítica muitas vezes é adicionado metanol, porém em menor quantidade. Quintana [7] adiciona 5 mL de metanol para 500 mL de amostra, enquanto Albanis [45] adiciona os mesmos 5 mL só que para 1 L de amostra. Lacorte [46] só adiciona 0,5 mL de metanol para 1 L de amostra, porém ele utiliza disco de C₁₈. Como nos discos há um melhor contato entre a solução e a fase sólida, pode ser utilizado um menor volume de metanol. A adição de metanol além de melhorar a interação entre analito e fase sólida, elimina o fenômeno de adsorção nos frascos e tubos de conexão. Entretanto a quantidade de modificador deve ser cuidadosamente otimizada, já que ele diminui a retenção de compostos polares [28].

1.5.6 Características Desejáveis em uma Fase Sólida

As características desejáveis em uma fase sólida são uma grande área superficial específica, inércia e capacidade de fixar grande variedade de compostos orgânicos presentes em grandes volumes de água. A extração em fase sólida é baseada na distribuição de compostos dissolvidos entre o sorvente sólido e a água. Os compostos são extraídos da água pelo sorvente de acordo com as suas constantes de distribuição para o sistema sorvente-água em particular [15]. Sendo que os principais mecanismos de retenção do analito na fase sólida são: adsorção e partição. As fases poliméricas, XAD-4 e XAD-7, retêm os analitos através do mecanismo de adsorção, enquanto as que são a base de sílica modificada, como a C₁₈, o fazem por partição [39]. Sugere-se que a fase *p*-NMPA, o faça por adsorção, já que o espaçador (é a parte da molécula que liga a sílica ao grupo de interesse – *p*-nitroanilina) não é longo (C₃) e o grupo que foi utilizado para modificar a sílica é pequeno e polar.

1.5.7 Problemas no Desenvolvimento da Metodologia Multiclasse/Multirresíduo

Os problemas associados à extração de compostos com uma ampla faixa de propriedades físico-químicas são numerosos e podem surgir nas diferentes etapas da seqüência de SPE. Compostos polares são facilmente perdidos durante a percolação da amostra, se há uma pequena afinidade deles pelo sorvente, enfatizando a necessidade de uma cuidadosa seleção do mesmo. Por outro lado os compostos apolares são eficientemente retidos

na C₁₈ (fase à base de sílica quimicamente modificada através da ligação com o grupo octadecil), contudo, eles têm a tendência à adsorção nas paredes dos tubos de conexão e frascos plásticos. Além disso, sua dessorção pode ser difícil devido à alta retenção em sorventes hidrofóbicos. A extração de compostos ionizáveis pode requerer um ajuste do pH da amostra para melhorar sua retenção. Problemas também podem resultar da perda de compostos voláteis durante a etapa de concentração do eluato. Além dos problemas relacionados às propriedades dos analitos, compostos interferentes presentes na matriz podem ser co-extraídos [28].

O desenvolvimento do método está relacionado às propriedades dos analitos de interesse, à faixa de concentração em nível de traço que é requerida, à natureza da matriz, ao tipo de cromatografia envolvida na etapa de separação e ao modo de detecção. Para entender o processo de extração também é necessário entender as interações entre analito, matriz e sorvente. Os parâmetros a serem determinados são indicados na seqüência da SPE. São eles: a seleção do tipo e da quantidade de sorvente, a determinação do volume de amostra que pode ser aplicado sem perda na recuperação, a adição de um modificador de polaridade à amostra, a composição e o volume da solução de lavagem (*cleanup*) que pode ser aplicado sem que haja perda de analito e finalmente a composição e o volume de eluição [26].

Koester [47], em uma revisão sobre análises ambientais aponta dois caminhos na seleção das fases para SPE dependendo da especificidade requerida ou do objetivo do método a ser desenvolvido. Quando o objetivo é identificar e quantificar vários analitos com uma larga faixa de polaridade e de estrutura química, fase de largo-espectro, fases misturadas ou *tandem* SPE têm sido usadas.

1.5.8 Escolha da(s) Fase(s)

Uma decisão a ser tomada logo no início do desenvolvimento do método de análise é a seleção do tipo de sorvente e o modo de extração em fase sólida. A escolha das fases a serem testadas tem como critério a disponibilidade das mesmas no laboratório, bem como o uso indicado na literatura para as fases disponíveis. Neste trabalho foram testadas quatro fases, com diferentes polaridades: Amberlite XAD-4 e XAD-7, C₁₈ e *p*-nitro-*N*-propilamina (*p*NNPA), uma vez que vários métodos já foram desenvolvidos utilizando XAD-4 [7, 40, 48, 49], XAD-7 [50, 51] e C₁₈ [41, 52–55].

C_{18} é uma fase apolar cujo caráter hidrofóbico é devido aos grupos orgânicos (cadeia hidrocarbônica de octadecil) presentes na superfície da sílica, já que aos grupos silanóis restantes aplica-se a técnica de “*end-capping*”(proteção destes grupos) que consiste em torná-los inertes. Sendo assim, a fase C_{18} é capaz de interagir com outras moléculas apenas por forças de van der Waals, as quais são muito fracas. Na análise de resíduo de pesticidas em águas ambientais é necessário pré-concentrar grandes volumes de amostra, e para melhorar o processo de retenção, pode ser aconselhável utilizar C_{18} cujos grupos silanóis restantes não tenham sido protegidos, representada por C_{18} -OH. A vantagem, neste caso, é que ocorrem também interações mais fortes, dos tipos dipolo-dipolo, ponte de hidrogênio e eletrostática, entre os analitos medianamente polares e os grupos silanóis remanescentes da sílica, levando a um considerável aumento na interação entre analitos e fase estacionária [26]. Observa-se uma relação direta entre o fator de retenção do analito e seu coeficiente de partição octanol/água ($P = K_{ow}$). Assim C_{18} é uma boa fase para reter compostos com $K_{ow} > 2$, enquanto C_{18} -OH retém analitos mais polares [28].

Amberlite XAD-4 é uma resina polimérica à base de poli(estireno-divinilbenzeno) que embora seja apolar, permite uma melhor interação com compostos pouco polares. Ela possibilita interações mais fortes do tipo π - π e pode ser utilizada em uma ampla faixa de pH (1 a 14) [26].

Amberlite XAD-7 é também uma resina polimérica à base de poli(acrilato), apresentando caráter hidrofílico. Devido ao fato de ser composta de um polieletrólito, é uma fase bastante polar, cuja capacidade de adsorção é fortemente dependente do pH da solução da amostra [56].

p-nitro-*N*-propilanilina (*p*NNPA) é uma fase medianamente polar, à base de sílica quimicamente modificada, através da adição do substituinte 4-nitro-*N*-propilanilina (Figura 1), permitindo interações através da nuvem de elétrons π do anel benzênico. Também possui grupos polares como os grupos nitro e amina. Sugere-se que a sua eficiência em SPE possa ser afetada pela variação do pH da amostra aquosa. Quando a extração tem como alvo compostos analisáveis por cromatografia líquida, existe a possibilidade de testá-la como uma fase iônica, onde através da variação de pH, pode-se levar o analito a ser adsorvido ou eluído.

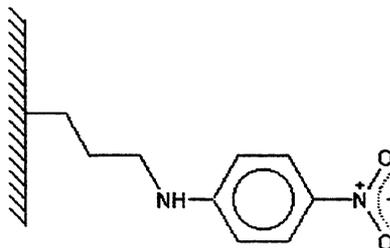


Figura 1. Esquema da estrutura da fase *p*-Nitro-*N*-propilanilina (*p*NNPA).

1.6 ANÁLISE CROMATOGRÁFICA

1.6.1 Considerações Gerais

Após a fase de pré-concentração dos analitos, executada através da SPE, os mesmos devem ser separados (por GC e/ou LC) e, finalmente, identificados. São as características físico-químicas de cada analito que determinam o tipo de análise e detecção. Usualmente são analisados por GC os compostos organoestanho (GC – FPD); organofosforados (GC – FPD e GC – NPD); triazinas (GC – NPD); piretróides (GC – ECD) e outros. Enquanto que por LC tem-se: alalinatos, *N*-metilcarbamatos, dinitro compostos, derivados de benzimidazola derivados de aminas aromáticas, “quats” (do grupo químico biperidílio, sais de amônio quaternário) e ácidos carboxílicos [57]. O Anexo C contém um levantamento das técnicas de análise encontradas na literatura para os pesticidas utilizados na região da bacia hidrográfica do Rio Cai.

Algumas das vantagens da GC sobre HPLC são: separação com alta eficiência, disponibilidade de vários detectores extremamente seletivos e sensíveis e a alta velocidade de análise. A informação obtida por GC pode ser ampliada com a utilização de diferentes colunas e detectores simultaneamente [58].

A escolha da coluna depende da natureza dos pesticidas a serem separados. Por exemplo, para a separação de organoclorados e piretróides é usada uma fase estacionária apolar como DB-1 ou OV-1 (100% dimetil polissiloxano) e CROMA-5, DB-5 ou BPX-5 (5% fenil – 95% dimetil polissiloxano). Para a separação de compostos mais polares, como organofosforados, as colunas CROMA-1701, OV-1701 ou DB-1701 (14% cianopropilfenil – 86% dimetil polissiloxano) podem ser utilizados. Enquanto uma fase polar como DB-wax (carbowax) é aconselhável para compostos mais polares como metamidofós, apresenta aplicação limitada a alguns detectores, devido a problemas de sangria da coluna. As fases estacionárias apolares são geralmente as preferidas em métodos de rotina para controle de multirresíduo de pesticidas, devido a sua robustez [57]. A Cromatografia Gasosa acoplada a diferentes detectores é a principal técnica de separação e identificação de multirresíduo de pesticidas. A identificação inequívoca de um determinado pesticida é feita através do uso de duas colunas cromatográficas: uma apolar e outra polar ou medianamente polar como a CROMA 1701 ou OV 1701. Sendo assim a análise é feita inicialmente através de um procedimento de separação baseado no ponto de ebulição dos compostos enquanto a

confirmação da identidade dos compostos é baseada na interação seletiva entre analitos e coluna [59]. Uma outra forma de confirmar a identidade dos pesticidas é o uso de detectores alternativos, como por exemplo ECD, NPD e MSD.

1.6.2. Injeção

Na injeção de uma amostra que contenha compostos que apresentem uma larga faixa de propriedades físicas e químicas pode ocorrer discriminação. A discriminação, conduz à falta de repetibilidade e a resultados de baixa qualidade. Consequentemente, é necessário a otimização do modo de injeção.

A injeção no modo splitless permite que seja atingido um baixo limite de detecção, mas pode causar problemas devido ao longo tempo de residência da amostra volatilizada no interior do injetor. O maior tempo de residência da amostra nas altas temperaturas do injetor pode provocar degradação e/ou adsorção de alguns compostos. Consequentemente é importante que o injetor esteja livre de sítios ativos, porque eles levam à perda de alguns compostos ou por adsorção ou por degradação.

Em se tratando de análise quantitativa, é essencial que pelo menos 95% da amostra injetada seja transferida para a coluna, com um mínimo de diluição pelo gás carreador. Tal condição é favorecida pela utilização de um gás rápido, como o hidrogênio, e uma alta vazão, de pelo menos 2 mL min⁻¹ [60, 61]. Klick [62], ao estudar diferentes técnicas de injeção na CG, verificou que com uma alta vazão inicial de gás, a degradação dos analitos no injetor, pela presença de traços de impurezas, foi reduzida, consequentemente, ocorreu a diminuição do tempo de residência da amostra no injetor. Grob Jr. [60] mostrou a dependência entre quantidade de amostra transferida para a coluna e os parâmetros vazão do gás carreador e tempo em que a válvula de *split* permanece fechada (período de *splitless*). O período de *splitless* é um parâmetro que deve ser otimizado na análise multiclasse/ multirresíduo. O melhor tempo de *splitless* depende do compromisso entre dois fatores opostos: um pico de solvente estreito (favorecido por um curto período de tempo em *splitless*) e uma transferência eficiente da amostra (favorecida por um longo tempo de *splitless*) [61]. Quando uma amostra contém vários analitos de diferentes classes químicas, com diferentes propriedades físicas, o tempo ideal de *splitless* deve ser determinado experimentalmente através do gráfico de área do pico de cada um dos componentes versus período de *splitless* [63 –65].

Grob [61], ao descrever alguns métodos de injeção, mostra que a discriminação de componentes de alto ponto de ebulição ocorre devido a perdas dentro da agulha da seringa (não volatilização). Ele comprovou que a utilização do método da agulha quente associado ao de lavagem com solvente apresenta menos discriminação. A comparação é feita com a injeção diretamente na coluna (on-column) que fornece a real composição da amostra, sem discriminação [61].

No modo *splitless* de injeção a banda é larga e alguma forma de foco secundário (reconcentração da banda) é exigido [66]. É necessário utilizar o efeito do solvente. Este efeito melhora a transferência da amostra para a coluna porque a condensação do solvente cria um vácuo na parte de trás da banda de condensação. Esta zona de vácuo é então rapidamente preenchida pela amostra vaporizada no injetor, com isso a sua transferência para a coluna é acelerada. Com o efeito do solvente a reconcentração da banda de solvente é obtida [60, 61, 63–65].

1.6.3 Detecção

1.6.3.1 Determinação da Faixa de Linearidade do Detector [67]

A verdadeira linearidade de um detector é de fato um conceito teórico, visto que todos os detectores apenas tendem a apresentar uma resposta ideal em uma determinada faixa de concentração do analito [67]. A real linearidade do detector irá estabelecer a exatidão da análise e, portanto, é importante ter algum método para medir a linearidade do detector, em termos numéricos. Um procedimento que pode ser usado, assume que o sinal do detector na região de linearidade pode ser expresso por:

$$\varphi = \psi c^\alpha \quad (1)$$

onde: φ é o sinal do detector,

ψ é uma constante,

c é a concentração do soluto no detector e

α é o índice de resposta

O valor numérico de α dá uma medida exata de quão próxima da linearidade estrita está a medida do detector. Quando o índice α é 1 o detector é realmente linear, conhecendo o

valor de α , ele pode ser usado para corrigir alguma falta de linearidade que possa existir, melhorando assim a exatidão da análise.

Aplicando logaritmo à equação 1, tem-se:

$$\log \varphi = \log \psi + \alpha \log c \quad (2)$$

Assim o valor de α pode ser obtido a partir de um conjunto de determinações experimentais quando é feito o gráfico de logaritmo do sinal do detector, ou seja, logaritmo da área do pico vs. logaritmo da concentração.

A linearidade real só pode ser assumida se o índice de resposta (α) se encontrar entre 0,97 e 1,03. Quando o valor de α estiver fora desta faixa, é necessário usá-lo para corrigir o resultado, devido a não linearidade do detector.

A faixa de linearidade dinâmica do detector é a faixa de concentração na qual os valores numéricos do índice de resposta estão dentro de valores definidos ($0,98 < \alpha < 1,02$). A faixa dinâmica é a faixa na qual o detector continua respondendo a mudanças nas concentrações, mas não quantitativamente ($0,98 > \alpha > 1,02$). Em altas concentrações de soluto o detector se desvia da linearidade e, portanto, assim a faixa dinâmica linear é menor do que a faixa dinâmica.

1.6.3.2 Determinação dos Limites de Detecção e de Quantificação [68]

Para a determinação do valor de uma concentração desconhecida, é necessário que seja construída uma curva analítica, de calibração, utilizando padrões analíticos. Estas curvas são, geralmente, gráficos do sinal do detector em função da concentração do padrão, e podem ser expressa por:

$$S = m c + i \quad (3)$$

Onde m é a tangente da curva (ou a sensibilidade analítica) e i é o intercepto.

Sendo assim, a concentração de uma amostra desconhecida é obtida através da interpolação, do valor do sinal gerado pela amostra desconhecida, na curva analítica. Entretanto o grau de precisão do resultado depende da precisão que pode ser obtida na determinação dos valores de m e i .

Valores mal definidos de m e i , devido à falta de linearidade da curva analítica ou da escolha das regiões inadequadas de amostragem, resultam em erros consideráveis na determinação da concentração da amostra desconhecida.

A definição qualitativa geralmente mais aceita para limite de detecção (LOD) [68] é que, é a concentração mínima (ou massa) de analito que pode ser detectada com um determinado nível de confiança. Este limite depende da razão entre a magnitude do sinal analítico e o tamanho da flutuação estatística no sinal do branco.

Isto é, a menos que o sinal analítico seja maior que o do branco, por um múltiplo k da variação do branco, devido ao erro randômico, é impossível detectar o sinal analítico com confiabilidade.

Na medida em que o limite de detecção é atingido, o sinal analítico e seu desvio padrão tendem ao sinal do branco - S_b , e a seu desvio padrão - s_b . Logo o menor sinal analítico que pode ser distinguido - S_m , é representado pela expressão:

$$S_m = k s_b + \bar{S}_b \quad (4)$$

Experimentalmente S_m pode ser determinado fazendo de 20 a 30 medidas, preferencialmente em diferentes períodos de tempo. Os dados obtidos são tratados estatisticamente para que sejam obtidos os valores de \bar{S}_b e s_b . Para o limite de detecção k é igual a 3, o que dá uma probabilidade apenas de 0,13% de que o sinal medido possa ser resultado de uma flutuação do sinal do branco. Uma vez determinado o valor do sinal no limite de detecção - S_m , ele é convertido em concentração através da sensibilidade analítica, ou seja, a inclinação da curva analítica (equação 3).

$$c_m = (S_m - \bar{S}_b) / m \quad (5)$$

A fim de obter-se o limite de quantificação (LOQ) é necessário aumentar o grau de confiabilidade, assim o valor escolhido para k é 10, na equação (4). Da mesma forma, o valor do sinal resultante da equação (4) é convertido em concentração através da equação (5).

1.6.3.3 Detector de Captura de Elétrons (ECD)

A Cromatografia Gasosa é importante na análise de multirresíduo de pesticidas devido também à disponibilidade de detectores sensíveis e seletivos. O primeiro a surgir foi o Detector de Captura de Elétrons (ECD) que permitiu a análise de vários pesticidas clorados, e

halogenados em geral, em níveis de detecção centenas de vezes menores que os dos detectores de chama então disponíveis.

O ECD baseia-se na captura de elétrons gerados a partir de uma fonte de radiação β , geralmente ^{63}Ni , fechada em uma cela com um gás inerte (N_2). Se uma voltagem é aplicada, os elétrons ao serem capturados pelo ânodo (eletrodo coletor de elétrons) geram uma corrente elétrica de fundo. Se moléculas eletrofílicas (por exemplo, compostos orgânicos contendo halogênio) entram na cela, absorvem parte dos elétrons, sendo negativamente ionizadas [69]. As moléculas negativamente carregadas movem-se mais lentamente que os elétrons livres, chegando mais tarde ao ânodo, e, adicionalmente, podem reagir com íons positivos. Desta forma a densidade eletrônica na cela tende a diminuir, ou seja, apenas um pequeno número de elétrons consegue ser capturado pelo ânodo. O número total de elétrons por unidade de tempo é mantido constante pelo aumento da voltagem aplicada e esta variação de voltagem é proporcional à concentração de moléculas que passam pelo detector e absorvem elétrons. A variação de voltagem é transformada em sinal cromatográfico.

1.6.3.4 Detector de Nitrogênio e Fósforo (NPD)

Para compostos organofosforados, e não halogenados, o ECD não possui a mesma sensibilidade. Neste caso existem detectores específicos como o Detector Fotométrico de Chama (FPD) que apresenta uma resposta altamente específica para compostos que contenham enxofre e fósforo. Outro tipo de detector é o Detector de Nitrogênio e Fósforo que responde à presença de nitrogênio e fósforo na molécula. Este detector foi idealizado a partir do Detector de Ionização de Chama (FID) [57]. Pequenas diferenças de projeto no NPD resultaram em detectores com diferenças mínimas entre si: Detector de Ionização de Chama Alcalina (AFID), Detector de Ionização Termoiônica (TID), Detector Termoiônico de Chama (FTD) [70–74].

O primeiro deles (TID) foi proposto em 1964 quando foi observado que, a presença de um metal alcalino na chama de um Detector de Ionização de Chama (FID), aumentava a ionização de compostos de nitrogênio e fósforo. Surgiu então o primeiro detector com baixo limite de detecção e boa seletividade para estes compostos [57, 74]. Este detector contém como fonte iônica uma pérola de um sal de metal alcalino (Rb) ligada a uma espiral de arame de platina que é suprida com uma corrente alternada que a aquece. Os componentes da amostra, eluídos da coluna, são misturados com uma pequena quantidade de hidrogênio

colidindo com a pérola de metal alcalino incandescente [70]. Um desenho esquemático deste tipo de detector está apresentado na **Figura 2** [70].

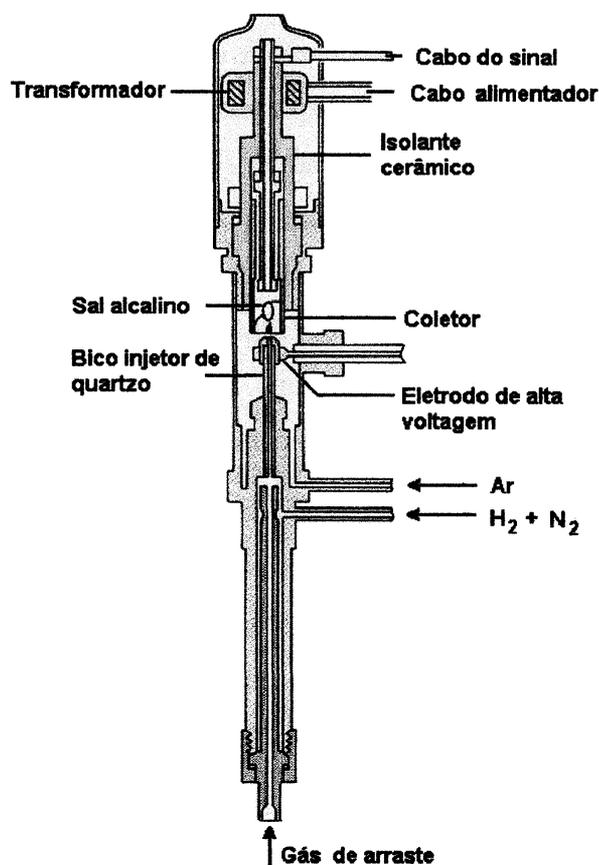


Figura 2. Esquema geral de um Detector de Nitrogênio e Fósforo [70].

Embora o mecanismo de reação deste detector não seja completamente conhecido, pode-se descrevê-lo aproximadamente da seguinte forma: os compostos orgânicos contendo nitrogênio são transformados em radicais ciano (CN^*) depois de sua decomposição térmica na superfície do metal aquecido. Os elétrons descarregados pela superfície do metal são fornecidos ao radical CN^* que se transforma em íon cianeto (CN^-). Estes íons se combinam com o hidrogênio, fornecido à saída da coluna, enquanto o metal alcalino se transforma em cátion após emitir elétrons, gerando uma corrente que é transformada em sinal cromatográfico [70]. Um mecanismo muito semelhante pode ser proposto para compostos fosforados, os quais formariam os íon PO_2^- [71].

1.6.3.5 Detector Seletivo de Massas (MSD)

As técnicas espectroscópicas, aliadas à Cromatografia Gasosa, são particularmente interessantes por fornecer informações sobre a estrutura da molécula da substância que foi previamente separada. A utilização das colunas capilares na GC facilitou o acoplamento da mesma com a Espectrometria de Massas (MS), tornando-se a Cromatografia Gasosa acoplada a um detector seletivo de massas (GC-MSD) uma técnica hifenada robusta e largamente utilizada [75 –81]. A razão disto é a combinação da grande capacidade discriminadora da MS com a capacidade separadora da GC. Em GC-MSD a seletividade é melhorada, se comparada apenas à MS, pela separação física dos componentes de uma mistura através da cromatografia, antes da análise pelo espectrômetro de massas [82].

As características da técnica levaram à sua larga utilização, a partir do início da década de 70, nas análises ambientais. Entre os muitos tipos de compostos analisados, destacam-se os pesticidas, devido à sua toxicidade e efeitos no meio ambiente. Tais características fazem destes compostos uma classe dominante das investigações realizadas nas ciências ambientais [79].

Em GC-MSD um dos modos de ionização é o impacto eletrônico (EI) onde freqüentemente ocorre uma fragmentação significativa do íon molecular do analito. Este não é o modo de ionização indicado para obter a massa molar do composto, caso seu íon molecular não seja suficientemente estável. Contudo neste caso a informação fornecida é o padrão de fragmentação, incluindo as abundâncias relativas bem como as massas dos fragmentos. Através de uma comparação computadorizada dos espectros de massa de compostos desconhecidos com espectros padrões, o analito é então tentativamente identificado. Os espectros padrões ou pertencem à biblioteca que acompanha o software do aparelho ou pertencem à biblioteca que é montada pelo analista utilizando padrões analíticos, injetados individualmente.

PARTE EXPERIMENTAL

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1. MATERIAIS E EQUIPAMENTOS

A Tabela III apresenta dados sobre a pureza declarada e origem dos padrões de pesticidas alvo deste trabalho.

Tabela III: Pureza declarada, origem e doador dos padrões de pesticidas.

Pesticidas	Pureza (%)	Origem	Gentilmente Doador por
ACEFATO	98,5	Hokko do Brasil	CROMA
ATRAZINA	99,05	-	CROMA
CAPTAN	98,94	Hokko do Brasil	Hokko do Brasil
CLOROTALONIL	98	ChemService	CROMA
DELTAMETRINA	98,8	Aventis CropScience Ltda.	Aventis CropScience Ltda.
FENITROTION	98,1	Supelco	CROMA
FENTION	98,0	Supelco	CROMA
FIPRONIL	99,4	Aventis CropScience Ltda.	Aventis CropScience Ltda.
FLUMIOXAZIN	100	Hokko do Brasil	Hokko do Brasil
FOLPET	100	Hokko do Brasil	Hokko do Brasil
FORATO	97,6	Cyanamid	Cyanamid
IPRODIONA	99,7	Aventis CropScience Ltda.	Aventis CropScience Ltda.
MALATION	98	Supelco	CROMA
METALAXIL	97,05	-	CROMA
METAMIDOFÓS	98	Supelco	CROMA
METOLACLORO	97,18	CIBA	CROMA
MEVINFÓS	92 (E) 6(Z)	Supelco	CROMA
OXADIAZON	99,8	Aventis CropScience Ltda.	Aventis CropScience Ltda.
PARATION(PI)	100	Supelco	CROMA e LARP
PARATION METÍLICO	99,5	Supelco	CROMA
PERMETRINA	96,4	Supelco	CROMA
PROCIMIDONE	100	Hokko do Brasil	Hokko do Brasil
SIMAZINA	99,7	Aventis CropScience Ltda.	Aventis CropScience Ltda.
VAMIDOTION	98,4	Aventis CropScience Ltda.	Aventis CropScience Ltda.

As principais fases sólidas utilizadas neste trabalho foram:

AMBERLITE XAD 4, resina polimérica não iônica, poli(estireno-divinilbenzeno) (PS-DVB), 20 – 60 mesh, Rohm Haas. Tem área superficial específica de $750 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, estrutura hidrofóbica [51].

AMBERLITE XAD 7, resina polimérica não iônica, poli(acrilato), 20 – 60 mesh, Aldrich Chemical Company, Inc, Lote # 03001TG. Tem área superficial específica de $450 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, estrutura hidrofílica, estabilidade térmica até $150 \text{ }^\circ\text{C}$ [51]

C₁₈ (6%) padrões, Sample Prep., "End capped" 35 – 75 μm , Alltech Associates, Inc., Lote # 1679.

***p*-NITRO-*N*-PROPILANILINA (*p*NNPA)**: sintetizada no Laboratório de Química do Estado Sólido e Superfícies do Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul pelo Prof. Dr. Edilson V. Benvenuti. Foi obtida pelo método de enxertia [83] do substituinte *p*-nitro-*N*-propilanol nos grupos silanol das partículas de sílica com área superficial específica de $320 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. A fase possui 0,27 mmol de substituinte por grama de sílica. Sua estrutura está apresentada na **Figura 1** (página 17).

Os solventes usados foram grau pesticida ou equivalente: **Acetato de Etila**, Mallinckrodt Nanograde; **Acetona**, grau ACS / HPLC / GC, Mallinckrodt UltimAR; ***n*-Hexano**, pro análise ACS, Merck, Mallinckrodt Nanograde; **Metanol**, Mallinckrodt Nanograde e **Tolueno**, Mallinckrodt Residue analysis.

A água usada foi de grau **Milli-Q**. Os demais reagentes foram de grau p.a. ou equivalente: **lã de vidro silanizada**, Lot. # 1539, Alltech Associates, Inc); **Diclorodimetilsilano** (99%, Aldrich); **Hidróxido de Potássio** (p.a. Merck) e **Sulfato de Sódio anidro** (p.a. Merck).

Para a Extração em Fase Sólida foram utilizados os seguintes equipamentos:

- Dispositivo para extração em fase sólida, da SUPELCO (Foto no **Anexo D**);
- Dispositivo para extração em fase sólida, com válvulas de agulha, *home made*, (Foto no **Anexo D**);
- Sistema de vidro para filtração de solvente, da Millipore. Usado com o filtro de membrana para filtrar a amostra real (Foto no **Anexo D**);

- Filtro de membrana de éster de celulose, 0,45 µm de poro, 47 mm de diâmetro, branco, liso, Millipore HAWPO4700, Lot NR: B1HN35491.
- Disco Retentor de PTFE, utilizado nos cartuchos.

Para a Cromatografia Gasosa foram utilizados três sistemas:

Cromatógrafo a Gás com Detector de Captura de Elétrons e Detector de Nitrogênio e Fósforo: usou-se um equipamento Shimadzu GC-17A, com coluna capilar e injetor manual *split/splitless*. O ECD com fonte de ^{63}Ni [69] e o NPD [70] operando com uma pérola de sal de rubídio, cujo esquema geral está apresentado na **Figura 2** (página 24).

Cromatógrafo a Gás com Detector de Espectrometria de Massas: usou-se um equipamento Shimadzu QP 5050A, com coluna capilar e injetor manual *split/splitless*, operando no modo de ionização eletrônica com 70 eV.

2.2. AFERIÇÃO E SILANIZAÇÃO DA VIDRARIA

Como este é um trabalho que visa quantificar resíduo de pesticidas, é necessário tomar-se algumas providências para garantir a exatidão dos volumes medidos e evitar adsorção dos analitos na superfície da vidraria. A exatidão é garantida através da aferição das pipetas e balões volumétricos [84].

A adsorção na superfície do vidro é evitada fazendo-se a silanização de toda a vidraria, inclusive dos cartuchos, que entram em contato com a solução de pesticidas. Esta silanização é feita com uma solução 10% (v/v) de diclorodimetilsilano em tolueno [85]. A vidraria, após permanecer durante a noite em uma solução 5% de KOH em etanol, é lavada com água da torneira e em seguida com a seqüência de solventes: água destilada, metanol, acetona, *n*-hexano e seca em estufa a 105 °C (com exceção da vidraria volumétrica, seca ao ar). Uma vez seca, é imediatamente silanizada ou protegida em folha de alumínio, para posterior silanização. O material a ser silanizado é então cheio com a solução silanizante e colocado dentro de um saco plástico. O saco plástico é purgado com nitrogênio gasoso duas vezes e permanece inflado com nitrogênio, Sendo fechado com o auxílio de um elástico. A vidraria permanece dentro do saco plástico, na capela por pelo menos uma noite. Essa caixa de luvas improvisada com saco plástico ajuda a aumentar a vida útil da solução silanizante, caso o clima esteja muito úmido, e retém o HCl formado, não sendo necessário deixar a exaustão da capela funcionando durante todo o processo. Ao término do período da reação, os frascos são

enxaguados com tolueno e em seguida com metanol, e secos em estufa a 105 °C (com exceção da vidraria volumétrica, seca ao ar).

2.3. PREPARO DAS SOLUÇÕES

Com o intuito de minimizar os rejeitos e tendo em vista que as soluções sofrem degradação ao longo do tempo, foram preparados somente 1,00 mL de solução dos padrões (pesados com precisão de 10^{-5} ou 10^{-4} g) em acetato de etila. Cada solução individual foi chamada de **Solução Estoque (SE)**. A concentração da solução estoque de cada um dos pesticidas variou entre 1000 e 3000 $\mu\text{g mL}^{-1}$. Estas soluções foram utilizadas em até 6 meses.

A **Solução Mãe (SM)** contém a mistura de todos os pesticidas, em uma concentração múltipla da concentração de trabalho. As **Soluções de Trabalho (ST)** usadas foram de dois tipos: **ST1** - solução de pesticidas em acetato de etila, obtida pela diluição de um volume definido da **SM** a 1 mL em acetato de etila, e **ST2** - solução aquosa fortificada com o mesmo volume da **SM** usado para obter a **ST1**. Estas soluções devem ser analisadas em no máximo 7 dias.

Após todo o processo de extração das **ST2**, reduz-se o volume a 1 mL e, se a recuperação for de 100%, têm-se as mesmas concentrações de pesticidas da **ST1**. Todas as soluções são mantidas no freezer, na temperatura de -20 °C. As soluções aquosas nunca são estocadas como tal

Na primeira etapa do trabalho, a quantidade de amostra para cada cartucho foi 100 mL de solução aquosa (água Milli-Q) fortificada com diferentes concentrações de cada um dos pesticidas a ser quantificado, conforme a **Tabela IV** para análises no GC-NPD, **Tabela V** para análises no GC-ECD e **Tabela VI** para análises no GC-MSD. As concentrações foram definidas a partir do fator de resposta de cada pesticida nos respectivos detectores utilizados.

Tabela IV: Concentração usada para cada pesticida, nas soluções ST1 e ST2, para o GC-NPD.

PESTICIDAS	CONC. DA SOL. DE TRABALHO, ST1 ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	CONC. DA SOL. AQUOSA, ST2 ($\text{ng mL}^{-1} \equiv \mu\text{g L}^{-1}$)
Acefato	100	200
Atrazina	50	100
Fenitrothion	50	100
Fention	50	100
Forato	50	100
Linuron	50	100
Malation	50	100
Metalaxil	50	100
Metamidofós	50	100
Mevinfós	50	100
Paration Metílico	50	100
Simazina	50	100
Triclorfon	100	200
Vamidotion	100	200

Tabela V: Concentração usada para cada pesticida, nas soluções ST1 e ST2, para o GC-ECD.

PESTICIDAS	CONC. DA SOL. DE TRABALHO, ST1 ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	CONC. DA SOL. AQUOSA, ST2 ($\text{ng mL}^{-1} \equiv \mu\text{g L}^{-1}$)
Acefato	5,00	50,0
Atrazina	2,99	29,9
Captan	3,71	37,1
Clorotalonil	0,23	2,3
Deltametrina	1,75	17,5
Fenitroton	1,12	11,2
Fention	4,99	49,9
Fipronil	0,49	4,9
Flumioxazin	3,75	37,5
Folpet	2,50	25,0
Forato	1,26	12,6
Iprodiona	0,76	7,6
Malation	1,24	12,4
Metalaxil	5,00	50,0
Metamidofós	4,99	49,9
Metolaclo	2,99	29,9
Mevinfós	1,24	12,4
Oxadiazon	0,34	3,4
Paration Metílico	1,74	17,4
Permetrina	0,75	7,5
Procimidone	0,63	6,3
Simazina	0,45	4,5
Vamidotion	10	100

Tabela VI: Concentração usada para cada pesticida, nas soluções ST1 e ST2, para o GC-MSD.

PESTICIDAS	CONC. DA SOL. DE TRABALHO, ST1 ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	CONC. DA SOL. AQUOSA, ST2 ($\text{ng mL}^{-1} \equiv \mu\text{g L}^{-1}$)
Acefato	6,1	61
Atrazina	2,8	28
Captan	7,0	70
Clorotalonil	3,5	35
Deltametrina	10,0	100
Fenitrothion	3,5	35
Fention	3,5	35
Fipronil	9,8	98
Flumioxazin	10,1	101
Folpet	7,0	70
Forato	2,6	26
Iprodiona	10,5	105
Malation	6,8	68
Metalaxil	2,4	24
Metamidofós	6,0	60
Metolaclozolo	2,8	28
Mevinfós	2,9	29
Oxadiazon	3,5	35
Paration Metílico	3,6	36
Permetrina	3,0	30
Procimidone	3,6	36
Simazina	3,5	35
Vamidotion	10,6	106

O volume de cada solução estoque é transferido, com micropipetador ou com seringa de gases (*gas-tight*), para um balão volumétrico, cujo volume é completado com acetato de etila. A amostra fortificada, bem como a solução de trabalho (em acetato de etila) é preparada pela adição de um determinado volume de solução mãe de modo a obter a concentração de trabalho desejada.

Inicialmente foi utilizado 1 mL de solução de trabalho para cada 100 mL de solução aquosa a ser extraída em fase sólida. Ao final do desenvolvimento foi utilizado um volume menor, 50 μ L, para as soluções analisadas por GC-ECD. Já para as medidas no GC-MSD o volume foi de 100 μ L.

O padrão interno (PI) foi adicionado, em igual concentração, tanto à ST1 como ao extrato final da ST2 levado a 1 mL.

2.4. PRÉ – CONCENTRAÇÃO DE PESTICIDAS

2.4.1. Purificação das Fases

As quatro fases sólidas utilizadas sofreram um processo de purificação descrito a seguir.

XAD-4: foi extraída com duas porções de metanol por duas horas em ultra-som, sendo o solvente removido por decantação. Em seguida o mesmo procedimento foi utilizado com acetona. A resina foi então seca em estufa a 105 °C, por 1 h.

XAD-7: foi usado o mesmo procedimento, empregado com a XAD-4, o que acarretou perdas significativas, uma vez que os acrilatos são solúveis em acetona. A resina foi então seca em estufa a 105 °C, por 1 h.

C₁₈: foi agitada, utilizando-se um agitador magnético, durante duas horas com *n*-hexano. A suspensão foi então transferida para uma coluna, contendo lã de vidro silanizada na sua base, sendo o solvente escoado por gravidade. A fase foi então colocada no béquer, o novo solvente adicionado e o mesmo procedimento foi repetido. Foram utilizados os solventes: metanol, acetona e acetato de etila. A fase foi seca em estufa a 105 °C, por 1 h.

pNMPA: foi agitada magneticamente com *n*-hexano por uma hora e quarenta minutos, seguida de 7 minutos em banho de ultra-som. O solvente foi removido por decantação. O

processo foi então repetido com acetato de etila e em seguida com metanol. A fase foi seca em estufa a 105 °C, por 1 h.

O ultra-som não foi mais utilizado porque ele modifica a granulometria original da fase, além de tornar significativa a perda de XAD-7 quando o solvente utilizado é a acetona. O procedimento de limpeza que se mostrou adequado consta de uma lavagem exaustiva com uma seqüência de solventes.

Uma massa de aproximadamente 12 g de XAD-7 foi colocada em um béquer e agitada em um agitador magnético por 2 minutos com aproximadamente 50 mL de água Milli-Q, para remover sais que funcionam como conservantes [51]. A água foi removida por decantação e 50 mL de acetona foram adicionados, sendo a mistura agitada também por 2 minutos. Em seguida a suspensão foi vertida em uma coluna de vidro, onde foi adicionada lã de vidro de borossilicato silanizada para reter a fase. A acetona escoou por gravidade sendo o excesso removido com a aplicação de uma leve pressão positiva de nitrogênio no topo da coluna. A fase parcialmente seca foi colocada novamente no béquer e o procedimento anterior foi repetido. Por fim com a fase na coluna, a saída da mesma foi fechada e a acetona foi adicionada, até uns 2 cm acima do nível da fase. Com um bastão de vidro, a fase foi ressuspensa no solvente e em seguida foi deixada decantar enquanto o solvente escoava. Este procedimento foi repetido mais duas vezes. A fase foi então parcialmente seca com fluxo de nitrogênio. Ela foi novamente transferida para um béquer, 50 mL de metanol foram adicionados e a agitação mantida por 5 minutos. O procedimento acima foi repetido. A lavagem continuou, com acetato de etila e, finalmente, com *n*-hexano, seguindo o mesmo procedimento. Uma vez removido o excesso de *n*-hexano, a fase é seca em estufa a 105 °C por 1 h, resfriada e armazenada em frasco individual vedado contendo sílica para dessecador.

A lavagem da C₁₈ foi feita com o mesmo processo, descrito no parágrafo acima porém os solventes foram utilizados em ordem inversa: *n*-hexano, acetato de etila, metanol e finalmente acetona. A inversão da ordem deveu-se ao fato da fase ser apolar, apresentando melhor interação com o *n*-hexano e, portanto, favorecendo a interação subsequente dos outros solventes com as cadeias de C₁₈.

A lavagem da *p*NNPA foi feita com os mesmos solventes e na mesma ordem utilizada para XAD-7, não sendo necessária a lavagem com água, porque não há a presença de sais como conservante.

2.4.2. Empacotamento dos Cartuchos

Neste trabalho, diferentes procedimentos de empacotamento dos cartuchos foram testados: empacotamento úmido, sem e com ultra-som e empacotamento seco. No **empacotamento úmido sem ultra-som**, foi preparada uma suspensão da fase sólida no primeiro solvente da seqüência a ser usado no condicionamento, e esta suspensão foi vertida em uma minicoluna. Esta minicoluna consiste em um tubo de vidro contendo um disco retentor (disco poroso de poli(tetrafluoretileno) – PTFE) para evitar a perda da fase estacionária. A sedimentação ocorre por gravidade e em seguida o segundo disco retentor foi colocado. No **empacotamento úmido com ultra-som** a compactação da fase sólida foi feita com o auxílio do ultra-som e a minicoluna permanece sob o efeito das ondas por pelo menos 50 minutos. No **empacotamento a seco**, a fase foi vertida diretamente na minicoluna, o segundo disco retentor foi colocado e a compactação entre os dois feita com o auxílio de um bastão de vidro. Dos três tipos de empacotamento testados, o a seco se mostrou mais prático. Observou-se que, não importando o tipo de empacotamento utilizado, ocorre o surgimento de bolhas quando da troca de solventes para os de maior polaridade, sendo o pior deles o empacotamento a seco. Cada minicoluna contém 500 mg de fase sólida.

Depois de várias tentativas, um procedimento, aqui designado, **empacotamento misto** foi o que apresentou o melhor resultado. A fase é pesada e vertida para uma minicoluna, que já contém o disco retentor inferior. O primeiro solvente de ativação é adicionado, primeiro gota a gota para que toda a fase seja molhada com o solvente, depois, uma adição rápida de porções maiores. Esta adição rápida provoca turbilhonamento do meio e a fase fica suspensa no solvente, garantindo assim um bom contato entre os dois, bem como a eliminação de bolhas. O solvente é adicionado até que o cartucho fique quase cheio. Neste momento permite-se que a fase decante por uns poucos minutos e, em seguida, a válvula do dispositivo utilizado para extração é aberta, permitindo o escoamento lento do solvente. O restante do solvente é, então, adicionado. A troca de solvente é feita quando o nível do primeiro solvente está próximo ao nível da fase. Neste momento algumas gotas do próximo solvente são adicionadas e aguarda-se até que o nível de líquido na minicoluna volte à posição anterior. Este procedimento de adição de algumas gotas é repetido mais duas vezes antes que uma quantidade maior de solvente seja vigorosamente adicionada. O processo de condicionamento foi feito com água Milli-Q já que o objeto de estudo é a investigação de amostras aquosas. A adição da água segue o mesmo procedimento anteriormente descrito para os solventes não aquosos. A única diferença é que na primeira vez em que o cartucho é preenchido o disco

retentor superior é colocado no lugar. Para evitar a formação de bolhas na superfície do disco de PTFE (o disco é hidrofóbico), o mesmo foi umedecido com um mínimo de acetato de etila, até que fique translúcido, molhado. O disco foi colocado no topo do cartucho de forma inclinada, e com um bastão de vidro foi forçado à posição horizontal na parte superior da fase, à medida que a água vai percolando através do cartucho.

2.4.3. Ativação dos Cartuchos

Inicialmente todas as fases foram ativadas com 10 mL de metanol seguidos por 10 mL de água. Entretanto como o acetato de etila é utilizado na eluição e tem uma polaridade menor, é mais indicado para iniciar o condicionamento. Sendo assim, a ativação foi feita com 10 mL de acetato de etila, seguidos por 10 mL de metanol e, finalmente, 20 mL de água Milli-Q.

O condicionamento da C_{18} foi feito com *n*-hexano, que é o solvente de maior afinidade com esta fase totalmente apolar. O procedimento de condicionamento e ativação da C_{18} consistiu na passagem de 10 mL de *n*-hexano através do cartucho, seguidos de 10 mL de acetato de etila, 10 mL de metanol e, por fim, 20 mL de água Milli-Q.

2.4.4. Otimização da SPE

A otimização da SPE foi feita através da determinação da recuperação de cada pesticida. Como era impossível trabalhar com uma curva analítica devido ao grande número de analitos, ao fato de eles serem instáveis, à pouca quantidade de alguns padrões e de ser uma única pessoa para fazer toda a preparação, a opção foi por utilizar as soluções por um período um pouco mais longo. Assim, sempre que uma extração era feita, 1 mL de uma solução em acetato de etila ST1 era preparada, a partir da mesma solução mãe usada para obter a solução aquosa fortificada e com a adição da quantidade adequada de PI. Desta forma ao fim da extração, quando o eluato era concentrado a 1 mL, se a recuperação fosse de 100% as duas áreas relativas obtidas no cromatograma, para um mesmo pesticida deveriam ser iguais. A recuperação da extração é obtida considerando-se a área relativa do pesticida como 100% na solução dos pesticidas em solvente.

Vários foram os fatores otimizados para a extração: a começar pela escolha das melhores fases, definição do solvente de eluição, etc. Tais fatores estão descritos abaixo.

2.4.4.1. Escolha das Fases

Em uma etapa preliminar, as extrações foram feitas em paralelo nas quatro fases (XAD-4, XAD-7, C_{18} e *p*NNPA) escolhidas para teste.

A primeira etapa consistiu em preparar as soluções: SE e SM.

Os cartuchos foram então empacotados com 500 mg de fase. Utilizou-se o empacotamento úmido com ultra-som (20 min) e foi realizado o condicionamento das fases.

A solução aquosa fortificada (ST2) foi preparada com 5,0 mL da solução mãe adicionados à água, para um volume final de 500 mL, dos quais 100 mL foi percolado em cada cartucho. A velocidade de percolação ficou em torno de 3 mL min^{-1} .

O excesso de água foi removido primeiramente através da passagem forçada de ar pelo cartucho (a parte inferior do mesmo é mantida sob pressão reduzida) e em seguida por uma pressão positiva de nitrogênio na parte superior do cartucho.

A eluição foi feita com 10 mL de acetato de etila e mais três porções de 1 mL do mesmo solvente. Com o intuito de secar o eluato em uma coluna de vidro, semelhante a uma pipeta Pasteur, é colocado um pouco de lã de vidro silanizada como material retentor e em seguida 1,2 g de Na_2SO_4 anidro. O eluato (em torno de 13 mL) é seco ao atravessar esta coluna de Na_2SO_4 .

Este eluato é concentrado com um fluxo suave de nitrogênio. Em seguida é transferido para um balão volumétrico de 1 mL. O frasco que continha o eluato é lavado com três pequenas porções de acetato de etila e cada solvente de lavagem é adicionado ao balão de 1 mL. O fluxo de nitrogênio é utilizado para manter o volume ligeiramente abaixo da marca do balão volumétrico. Alguns microlitros da solução de Paration (PI) são adicionados, sendo a concentração final de $5,1 \mu\text{g mL}^{-1}$.

Paralelamente foi preparada a solução ST1 contendo o PI, com exatamente as mesmas concentrações utilizadas na extração. Esta solução é mantida em um frasco escuro fechado, a -20°C até o momento da análise. A recuperação obtida na extração é calculada em relação à média dos valores das áreas relativas obtidas com essa solução.

Em uma segunda etapa, foi feita uma extração em cada uma das fases que estavam sendo utilizadas: XAD-7 (seca e úmida), C₁₈ (velha e nova) e *p*NMPA. Neste momento era necessário purificar mais XAD-7 e utilizar C₁₈ de um novo lote. Assim foi testada a possibilidade de utilizar-se a XAD-7 diretamente do frasco (chamada XAD-7 úmida). A purificação da mesma foi feita durante o processo de condicionamento que é iniciado com água.

As concentrações da solução aquosa (ST2) e da solução dos pesticidas (ST1) em solvente são apresentadas na **Tabela VII**. A velocidade de percolação da amostra foi em torno de 3 mL min⁻¹. Os cartuchos foram secos com fluxo de nitrogênio, colocados em um frasco com sílica para dessecador e guardados no freezer (- 20 °C). A eluição (com 10% *n*-hexano em acetato de etila) só foi feita no dia da análise: C₁₈ foi guardada por dois dias, XAD-7 foi guardada por quatro dias e *p*NMPA por sete dias.

À solução dos pesticidas em solvente puro e ao eluato da extração foi adicionado, em cada solução, 10 µL da solução estoque de Paration (PI), sendo a concentração final do PI de 0,55 µg mL⁻¹.

Tabela VII: Concentração usada para cada pesticida, nas soluções ST1 e ST2, para o GC-ECD.

PESTICIDAS	CONC. DA SOL. ST1 ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	CONC. DA SOL. ST2 ($\text{ng mL}^{-1} \equiv \mu\text{g L}^{-1}$)
Atrazina	0,51	0,51
Captan	0,51	0,51
Clorotalonil	0,056	0,056
Deltametrina	0,12	0,12
Fenitrothion	0,12	0,12
Fipronil	0,03	0,03
Flumioxazin	0,28	0,28
Folpet	0,40	0,40
Forato	0,15	0,15
Iprodiona	0,12	0,12
Malation	0,16	0,16
Metolaclozolo	0,63	0,63
Mevinfós	0,50	0,50
Oxadiazon	0,03	0,03
Paration Metílico	0,20	0,20
Permetrina	0,08	0,08
Procimidone	0,08	0,08
Simazina	0,56	0,56

Observação: Nesta solução de trabalho não foram adicionados os pesticidas que têm um baixo fator de resposta no ECD. São eles: acefato, fention, metalaxil, metamidofós, e vamidotion.

2.4.4.2. Solvente de Eluição

Inicialmente foi testada uma eluição seqüencial. O cartucho foi eluído com *n*-hexano, em seguida foi seco com um baixo fluxo de nitrogênio. O segundo solvente foi o acetato de etila, seguido pela secagem do cartucho e finalmente metanol. O volume de cada eluato foi reduzido, também com um fluxo suave de nitrogênio, em seguida foi transferido quantitativamente para um balão volumétrico de 1 mL. O nível da solução foi mantido abaixo da marca do balão, com nitrogênio, após a transferência de cada porção de solvente de lavagem. Finalmente o volume foi acertado com o respectivo solvente. Os eluatos concentrados a 1 mL foram analisados. Foi observado que a maioria dos resíduos de pesticida eluíam preferencialmente em acetato de etila, com exceção do forato que eluia em *n*-hexano.

Quando os cartuchos eram eluidos com metanol, todos os resíduos de pesticida já haviam sido removidos.

A observação acima resultou na opção pela eluição com uma mistura de solventes. A seqüência de soluções empregada na eluição foi: 10% *n*-hexano em acetato de etila, 20% *n*-hexano em acetato de etila e acetato de etila puro.

2.4.4.3. Adição de Metanol

Segundo a literatura a adição de metanol à amostra melhora a extração [45, 46], embora possa também diminuir a retenção de compostos polares [28]. Por isto, a adição de diferentes quantidades de metanol foi testada. Foi adicionado solvente de modo que as soluções tivessem uma concentração final de 10% e 20% em metanol. Nestes casos foram usadas as condições já otimizadas anteriormente: a seqüência de fases e o solvente de eluição.

2.4.4.4. Quantidade de Fase

Foram feitas extrações com cartuchos empacotados com 500, 350 e 200 mg de fase em cada um. Os cartuchos foram empacotados já pelo procedimento misto. As extrações foram feitas com a seqüência de fases, o solvente de eluição e a adição de metanol definidas previamente.

2.4.4.5. Volume de Amostra

Uma vez definidas as condições anteriores que apresentavam o melhor compromisso nos resultados obtidos, foram feitas extrações com diferentes volumes de amostra: 1000, 500, 250 e 100 mL de amostra.

2.4.4.6. SPE Otimizada

A partir das condições estudadas, foi elaborada a proposta para a extração de pesticidas de águas superficiais por SPE, conforme **Figura 3**.

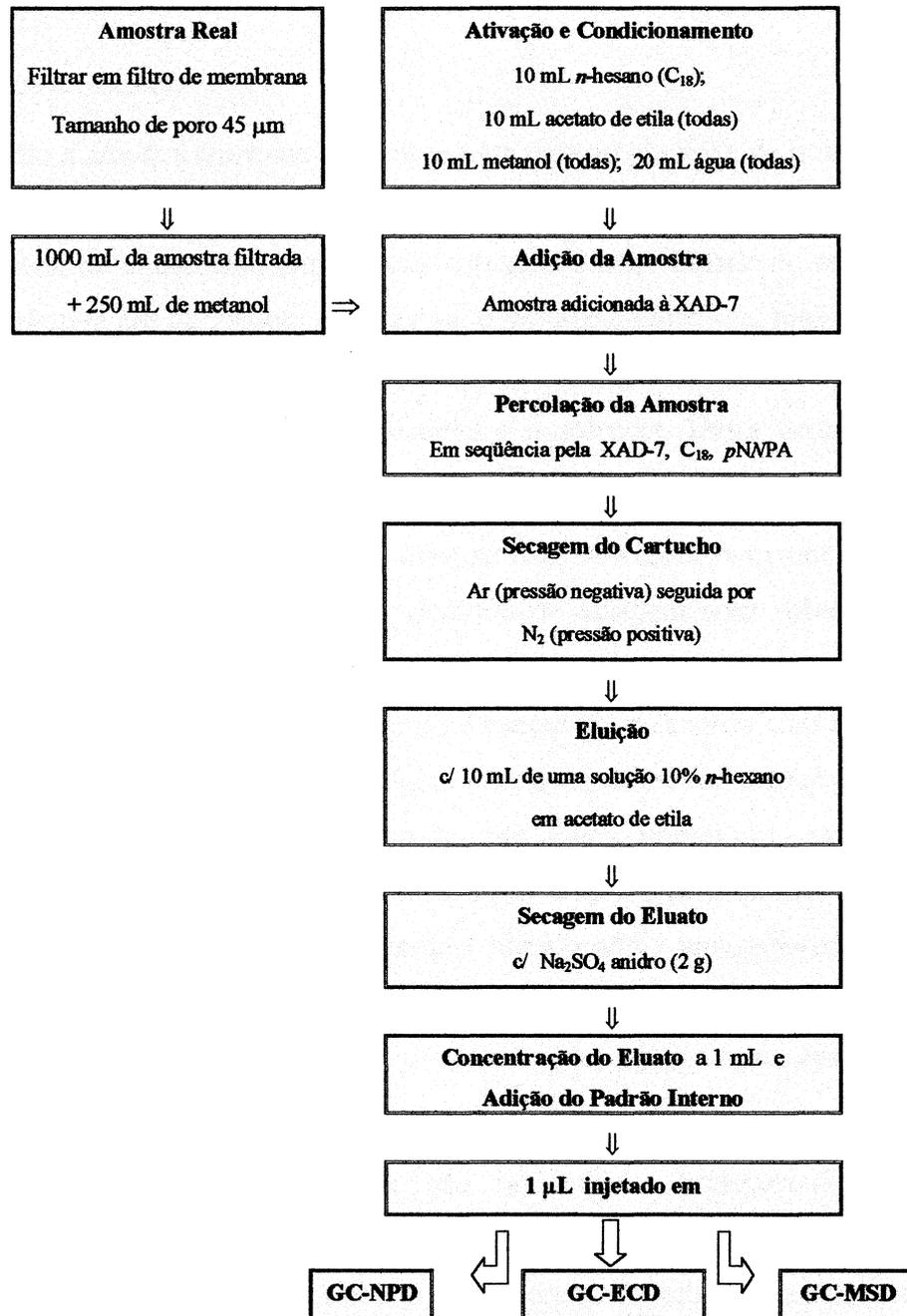


Figura 3: Fluxograma do processo de Análise de Multiclasse/multirresíduo de Pesticidas para aplicar na análise das águas do Rio Cai.

2.5. ANÁLISE CROMATOGRÁFICA

2.5.1. Modos de Injeção

Quando a amostra a ser analisada apresenta uma ampla faixa de ponto de ebulição e ao mesmo tempo uma diversidade de funções químicas, o tipo de injeção (*split* ou *splitless*) bem como a maneira de injetar têm importância crítica na confiabilidade do resultado obtido. Na análise quantitativa em Cromatografia Gasosa, o volume de amostra, medido por uma microseringa, tem que ter a mesma composição do que entra na coluna, ou seja, tem que ser mantida a mesma proporção entre os analitos e o solvente. Desta forma, não deve haver vaporização parcial dentro da agulha, nem discriminação da amostra.

Para minimizar estes problemas deve-se usar solventes com um ponto de ebulição mais alto e como método de injeção, o método de lavagem com solvente [61]. Por este método a agulha da seringa é cheia com solvente (1 μL), em seguida 0,4 μL de ar, 1,0 μL de amostra e por fim ar. Este método de injeção é executado de acordo com o método de agulha fria [61], ou seja, a agulha vazia é inserida no injetor e o êmbolo é empurrado imediatamente. Foi testado também o método de injeção descrito acima, porém com agulha quente. Neste caso a agulha vazia é introduzida no injetor e aguarda-se 5 s para que ela entre em equilíbrio térmico com o injetor. Em seguida o êmbolo é pressionado a uma velocidade constante, mas nem muito rápido, nem muito lento. Desta forma não só o solvente mas toda a amostra vaporiza ao mesmo tempo. Este foi o método de injeção que apresentou a melhor repetibilidade.

Compostos de alta volatilidade são rapidamente transportados para a coluna. Entretanto, os de baixa volatilidade demoram mais e são mais facilmente perdidos pela válvula de *split*, se ela é aberta em pouco tempo após a injeção. Para amostras que contêm compostos cuja massa molecular está distribuída em uma ampla faixa a determinação do tempo ótimo de amostragem (tempo em que a válvula de *split* permanece fechada) deve ser feita. Foram feitas injeções com a válvula fechada pelos seguintes períodos: 0,5, 0,7, 0,9, 1,0, 1,1, 1,3, 1,5 min.

2.5.2 GC-NPD

Utilizou-se o GC-NPD com a finalidade de analisar apenas os compostos que, em princípio, têm uma boa resposta neste detector. São eles: acefato, atrazina, fenitrothion, fention, forato, linuron, malation, metalaxil, metamidofós, mevinfós, paration (PI), paration metílico, simazina, tricolorfon e vamidotion. O tricolorfon e o vamidotion não apresentaram resposta neste detector. As soluções estoque foram preparadas em acetona. Observou-se que, mesmo mantidas a $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$, havia evaporação da acetona, logo, não é possível garantir a concentração das soluções estoque. Posteriormente estas soluções passaram a ser preparadas em acetato de etila e o frasco de estocagem também foi trocado, o problema foi então resolvido. As soluções de trabalho foram preparadas em acetato de etila, na concentração de 10 ou $20\text{ }\mu\text{g mL}^{-1}$.

Embora a resposta do NPD dependa somente da massa de analito que está sendo eluída da coluna, a estabilidade da linha de base depende da vazão de gás. A queima do hidrogênio que sai da coluna juntamente com o que é injetado diretamente no detector, em contato com a pérola ao rubro, forma um plasma em torno da pérola. A fim de que não haja flutuações neste plasma, e conseqüentemente na linha de base, é necessário manter constante a vazão de gás que sai da coluna. Se a pressão na cabeça da coluna é mantida constante (através do controle de pressão), com o aumento da temperatura durante a análise, a vazão de gás (H_2) diminui, já que a densidade do gás diminui. Por todas estas razões ao utilizar-se o NPD é crítico que a programação de temperatura seja acompanhada simultaneamente por uma programação de vazão, que é feita através de alterações crescentes na pressão da cabeça da coluna. Isto porque o instrumento utilizado não permite que o controle de vazão seja feito diretamente.

As condições cromatográficas utilizadas ao final desta fase, foram as seguintes:

- Coluna: CROMA 5 (30 m x 0,25 mm x 0,30 μm) \Rightarrow Cromatograma na Figura 4
- Programação de temperatura do forno: $70\text{ }^{\circ}\text{C}$, a $8\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ até $162\text{ }^{\circ}\text{C}$ (1 min), a $1,3\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ até $192\text{ }^{\circ}\text{C}$ (1 min) e a $15\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ até $280\text{ }^{\circ}\text{C}$ (5 min)
 \Rightarrow Tempo total: 47,44 min
- Programação de pressão do gás de arraste (H_2), na cabeça da coluna: 55 kPa , a $1,8\text{ kPa min}^{-1}$ até 76 kPa (1 min), a $0,3\text{ kPa min}^{-1}$ até 83 kPa (1 min) e a $3,2\text{ kPa min}^{-1}$ até 102 kPa (4,5 min)
- Vazão na coluna (mL min^{-1}): 1,2
- Temperatura do injetor: $250\text{ }^{\circ}\text{C}$
- Split (razão de): 1 : 20
- Temperatura do detector: $280\text{ }^{\circ}\text{C}$
- Velocidade Linear (cm s^{-1}): 35
- Splitless (1 min)
- Volume injetado: $1\text{ }\mu\text{L}$
- Range: 0
- Corrente (pA): 20

2.5.3 GC-ECD

Utiliza-se o GC-ECD com a coluna CROMA 5 para análise e com a coluna CROMA 1701 para confirmação da identidade dos compostos. O desenvolvimento das melhores condições cromatográficas visa obter a melhor resolução no menor tempo de análise. Para isto, além da programação de temperatura acrescentou-se a programação de pressão, para aumentar a vazão. A programação de vazão neste caso não é feita acompanhando a de temperatura. A pressão na cabeça da coluna é aumentada quando já ocorreu a eluição da maioria dos analitos e, como os que faltam estão bem separados, este aumento de pressão acelera a eluição, já que a temperatura está no seu limite. Algumas condições cromatográficas utilizadas ao longo desta fase, foram as seguintes:

- Coluna: **CROMA 1701** (30 m x 0,25 mm x 0,25 μm) \Rightarrow Cromatograma na **Figuras 5**
- Programação de temperatura do forno da coluna: 120 $^{\circ}\text{C}$, a 10 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$ até 180 $^{\circ}\text{C}$ (1 min), a 1,0 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$ até 193 $^{\circ}\text{C}$ (2 min), a 10 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$ até 203 $^{\circ}\text{C}$ (2 min) e a 20 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$ até 250 $^{\circ}\text{C}$ (25 min) \Rightarrow Tempo total: 52,35 min
- Programação de pressão do gás de arraste (H_2), na cabeça da coluna: 91 kPa (25,5 min), a 20 kPa min^{-1} até 128 kPa (25 min) \Rightarrow Tempo total: 52,35 min
- Vazão na coluna (mL min^{-1}): 1,79 Velocidade Linear (cm s^{-1}): 52,18 (120 $^{\circ}\text{C}$)
- Temperatura do injetor: 250 $^{\circ}\text{C}$ Split (razão de): 1:5 Volume injetado (μL): 1
- Temperatura do detetor: 270 $^{\circ}\text{C}$ Range: 1 Corrente (nA): 1

- Coluna: **CROMA 5** (30 m x 0,25 mm x 0,30 μm) \Rightarrow Cromatograma na **Figura 6**
- Programação de temperatura do forno: 120 $^{\circ}\text{C}$ (2 min), a 10 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$ até 180 $^{\circ}\text{C}$ (1 min), a 1,0 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$ até 194 $^{\circ}\text{C}$ (2 min) e a 15 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$ até 280 $^{\circ}\text{C}$ (15 min) \Rightarrow Tempo total: 45,73 min
- Programação de pressão do gás de arraste (H_2), na cabeça da coluna: 96 kPa (25,0 min), a 20 kPa min^{-1} até 119 kPa (19 min) \Rightarrow Tempo total: 45,15 min
- Vazão na coluna (mL min^{-1}): 1,92 Velocidade Linear (cm s^{-1}): 34,98
- Temperatura do injetor: 250 $^{\circ}\text{C}$ Split (razão de): 1:5 Volume injetado (μL): 1
- Temperatura do detetor: 300 $^{\circ}\text{C}$ Range: 1 Corrente (nA): 1

Nos vários testes feitos para estabelecer as melhores condições cromatográficas houve problemas de repetibilidade das áreas. Primeiramente os testes foram desenvolvidos em *split* 1:5 mas não é garantida a repetibilidade para um valor de *split* tão baixo. Foi então, mudado do modo *split* para o modo *splitless*, sem que as concentrações fossem modificadas. Para este tipo de injeção as concentrações de trabalho estavam altas, foram então preparadas três soluções (ST1) com as concentrações apresentadas na Tabela VIII.

Tabela VIII: Concentrações dos pesticidas nas soluções de trabalho (ST1).

PESTICIDAS	CONCENTRAÇÕES DAS SOLUÇÕES DE TRABALHO ($\mu\text{g mL}^{-1}$)		
Acefato	2,0	5,0	10,0
Atrazina	1,2	3,0	6,0
Captan	1,5	3,7	7,4
Clorotalonil	0,1	0,2	0,4
Deltametrina	0,7	1,7	3,5
Fenitrothion	0,4	1,1	2,2
Fention	2,0	5,0	10,0
Fipronil	0,2	0,5	1,0
Flumioxazin	1,5	3,7	7,5
Folpet	1,0	2,5	5,0
Forato	0,5	1,3	2,5
Iprodiona	0,3	0,76	1,51
Malation	0,5	1,2	2,5
Metalaxil	2,0	5,0	10,0
Metamidofós	2,0	5,0	10,0
Metolaclo	1,2	3,0	6,0
Mevinfós	0,5	1,2	2,5
Oxadiazon	0,1	0,3	0,7
Paration Metílico	0,7	1,7	3,5
Permetrina	0,3	0,7	1,5
Procimidone	0,2	0,6	1,3
Simazina	0,2	0,4	0,9
Vamidotion	4	10	20

Nestas análises, uma nova programação de temperatura (e de pressão) foi desenvolvida para investigar a injeção do tipo *splitless*, com a temperatura inicial da coluna abaixo da temperatura de ebulição do solvente acetato de etila (efeito do solvente). O resultado está apresentado na **Figura 7**.

- Coluna: **CROMA 5** (30 m x 0,25 mm x 0,30 μm) \Rightarrow Cromatograma na **Figura 7**
- Programação de temperatura do forno: 60 $^{\circ}\text{C}$ (1 min), a 15 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$ até 180 $^{\circ}\text{C}$ (2 min), a 0,8 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$ até 188 $^{\circ}\text{C}$ (2 min) e a 15 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$ até 280 $^{\circ}\text{C}$ (12,9 min) \Rightarrow Tempo total: 42,03 min
- Programação de pressão do gás de arraste (H_2), na cabeça da coluna: 90 kPa (23 min), a 15 kPa min^{-1} até 105 kPa (28 min) \Rightarrow Tempo total: 42,00 min
- Vazão na coluna (mL min^{-1}): 2,33 Velocidade Linear (cm s^{-1}): 57,87
- Temperatura do Injetor: 250 $^{\circ}\text{C}$ Splitless (0,7 min) Volume injetado (μL): 1
- Temperatura do detetor: 300 $^{\circ}\text{C}$ Range: 1 Corrente (nA): 1

Finalmente foi utilizada uma coluna OV-5 MS e novas condições de análise foram estabelecidas para esta nova coluna.

- Coluna: **OV 5 MS** (30 m x 0,25 mm x 0,25 μm) \Rightarrow Cromatograma na **Figura 8**
- Programação de temperatura do forno : 60 $^{\circ}\text{C}$ (2 min), a 20 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$ até 140 $^{\circ}\text{C}$, a 10 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$ até 180 $^{\circ}\text{C}$ (3 min), a 0,8 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$ até 188 $^{\circ}\text{C}$ e a 15 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$ até 280 $^{\circ}\text{C}$ (10,9 min) \Rightarrow Tempo total: 40.0 min
- Pressão do gás de arraste (H_2), na cabeça da coluna: 80 kPa
- Vazão na coluna (mL min^{-1}): 2,0 Velocidade Linear (cm s^{-1}): 52
- Temperatura do Injetor: 250 $^{\circ}\text{C}$ Splitless (1,3 min) Volume injetado (μL): 1
- Temperatura do detetor: 320 $^{\circ}\text{C}$ Range: 1 Corrente (nA): 1

Estas foram as condições utilizadas para as análises em parte da otimização da SPE.

2.5.3.1. Determinação do Tempo Ótimo de Amostragem

Para a análise de amostras com uma grande faixa de massa molar, envolvendo compostos com alta volatilidade e outros de baixa volatilidade, deve ser feita a determinação do tempo ótimo de amostragem (tempo em que a válvula de *split* permanece fechada). Nos primeiros testes foram feitas injeções com a válvula fechada pelos seguintes períodos: 0,5, 0,7, 0,9, 1,0, 1,1, 1,3, 1,5 min, utilizando a coluna CROMA 5. Os resultados indicaram um

tempo ótimo acima de 1 min. Com a coluna OV 5-MS, as injeções foram feitas nos tempos de amostragem de 0,9 min em diante. Foi preparada uma solução (ST1) cujas concentrações estão na Tabela IX. O procedimento utilizado foi o de fixar um determinado tempo de amostragem no aparelho e em seguida fazer triplicata de injeção. A primeira série de triplicatas foi a de 1 min, seguida pela série de 1,1 min. No outro dia foi feita uma série de 1,3 min, seguida pela de 1,5 min. No próximo dia foram feitas duas injeções com o tempo de amostragem de 1,3 min e finalmente a série de triplicatas de 0,9 min.

Tabela IX: Concentrações dos pesticidas na solução (ST1) utilizada para determinação do tempo ótimo de amostragem, para o GC-ECD.

PESTICIDAS	CONCENTRAÇÃO ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	PESTICIDAS	CONCENTRAÇÃO ($\mu\text{g mL}^{-1}$)
Atrazina	0,50	Iprodiona	0,12
Captan	0,50	Malation	0,16
Clorotalonil	0,090	Metolacoloro	0,32
Deltametrina	0,12	Mevinfós	0,50
Fenitrotion	0,12	Oxadiazon	0,025
Fipronil	0,034	Paration metílico	0,20
Flumioxazin	0,28	Permetrina	0,080
Folpet	0,40	Procimidone	0,080
Forato	0,15	Simazina	0,55

2.5.3.2. Determinação da Faixa de Linearidade

A linearidade do detector foi determinada usando-se seis diluições da solução mãe. Os seis pontos da curva foram então obtidos com 10, 20, 30, 50, 70 e 100 μL de solução mãe, 10 μL da solução de PI de concentração igual a 55 $\mu\text{g mL}^{-1}$, diluídos a 1,0 mL com acetato de etila. A concentração final do PI é 0,55 $\mu\text{g mL}^{-1}$. As concentrações de trabalho dos pesticidas foram definidas, pela capacidade da coluna (concentrações altas), e pelas condições do cromatograma (concentrações baixas).

2.5.3.3. Determinação dos Limites de Detecção e de Quantificação

Experimentalmente S_m foi determinado fazendo-se de 10 a 15 medidas da intensidade do ruído, no intervalo de ± 1 min do tempo de retenção de cada analito. Os dados obtidos foram tratados estatisticamente e obtidos os valores de \bar{S}_b e s_b . Para o limite de detecção (LOD) k foi assumido igual a 3 e para o limite de quantificação (LOQ) foi igual a 10. O valor do sinal nos limites de detecção e de quantificação - S_m , foram convertidos em concentração através da sensibilidade analítica, ou seja, a inclinação da curva analítica.

As condições para as análises cromatográficas com a coluna OV 1701 estão descritas a seguir:

- Coluna: OV 1701 (30 m x 0,25 mm x 0,25 μ m) \Rightarrow Cromatograma na Figura 9
- Programação de temperatura do forno da coluna: 60 $^{\circ}$ C (1 min), a 20 $^{\circ}$ C min^{-1} até 184 $^{\circ}$ C (2 min), a 1,2 $^{\circ}$ C min^{-1} até 200 $^{\circ}$ C, a 15 $^{\circ}$ C min^{-1} até 250 $^{\circ}$ C (29,2 min) \Rightarrow Tempo total: 55,1 min
- Programação de pressão do gás de arraste (H_2), na cabeça da coluna: 110 kPa (25 min), a 20 kPa min^{-1} até 130 kPa (29,1 min) \Rightarrow Tempo total: 55,1 min
- Vazão na coluna (mL min^{-1}): 3,0 Velocidade Linear (cm s^{-1}): 70,4
- Temperatura do Injetor: 250 $^{\circ}$ C Splitless (0,9 min) Volume injetado (μL): 1
- Temperatura do detetor: 270 $^{\circ}$ C Range: 1 Corrente (nA): 1

2.5.4 GC-MSD

Inicialmente o GC/MSD foi utilizado com a finalidade de comprovar a identidade de muitos dos padrões, identificar os produtos de decomposição, ou impurezas, e a existência de isômeros. A baixa sensibilidade do detector de Massas no modo SCAN, quando é feita a varredura dos espectros de massa de cada pico cromatográfico, torna necessário o uso de altas concentrações de cada componente a ser analisado. Injeta-se então em torno de 0,2 a 1,0 μL de cada solução, dependendo da concentração da solução estoque, que varia de 1000 a 3500 $\mu\text{g mL}^{-1}$. Estas soluções foram injetadas separadamente no cromatógrafo. A detecção foi feita pelo espectrômetro de massas, Shimadzu QP 5050A, no modo SCAN, nas seguintes condições de análise:

Na segunda parte do trabalho o GC-MSD, no modo SIM, ou seja, pelo monitoramento de íon selecionado, foi utilizado para quantificar os eluatos obtidos no final da otimização da SPE. A detecção foi feita pelo espectrômetro de massas, Shimadzu QP 5050A, no modo SIM, nas seguintes condições de análise:

- Coluna: OV 5 MS (30 m x 0,25 mm x 0,25 μm) \Rightarrow Cromatograma: Figuras 10, 12 e 13
- Programação de temperatura do forno da coluna: 60 $^{\circ}\text{C}$ (2 min), a 10 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$ até 183 $^{\circ}\text{C}$ (10 min), e a 15 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$ até 280 $^{\circ}\text{C}$ (14,33 min) \Rightarrow Tempo total: 45 min
- Gás de Arraste: He Vazão de gás: 2,0 mL min^{-1}
- Temperatura do Injetor: 250 $^{\circ}\text{C}$ Splitless (1,1 min) Agulha Quente
- Volume injetado (μL): 1 Temperatura do detetor (interface): 300 $^{\circ}\text{C}$
- Energia da multiplicadora de elétrons: 1,8 kV

Tabela XI: Programação de tempo e fragmentos de massa a serem monitorados no modo SIM.

Faixa de Íons	Tempo final	Fragmentos (m/z)				
1	13,50	94	127	136		
2	17,00	75	58	266	201	
3	21,50	109	206	127	278	162
4	26,00	79	76	367	96	87
5	32,50	175	56	183		
6	40,00	354	181			

2.5.4.1. Determinação do Tempo Ótimo de Amostragem

Com a mudança do instrumento utilizado para as análises foi novamente determinado o tempo ótimo de amostragem. Neste caso houve mudança do gás de arraste, para He e do detector, para um MS. As injeções foram feitas com a válvula fechada pelos seguintes períodos: 0,7, 0,9, 1,0, 1,1, 1,3, 1,5 min, utilizando a coluna OV 5-MS. Foi preparada uma solução cujas concentrações estão na Tabela XII. O procedimento utilizado foi o de fazer seis replicatas de medidas, cada uma com o conjunto dos tempos de amostragem definidos anteriormente.

Tabela XII: Concentrações dos pesticidas na solução (ST1) utilizada para a determinação do tempo ótimo de amostragem no GC-MSD.

PESTICIDAS	CONCENTRAÇÃO ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	PESTICIDAS	CONCENTRAÇÃO ($\mu\text{g mL}^{-1}$)
Acefato	6,2	Malation	14,2
Atrazina	9,7	Metalaxil	14,3
Captan	14,4	Metamidofós	4,2
Clorotalonil	7,3	Metolaclo	5,7
Deltametrina	16,8	Mevinfós	5,6
Fenitroton	7,0	Oxadiazon	7,0
Fention	6,8	Paration metílico	7,1
Fipronil	21,2	Permetrina	5,6
Flumioxazin	21,3	Procimidone	7,3
Folpet	13,9	Simazina	7,1
Forato	5,6	Vamidotion	21,4
Iprodiona	21,3		

2.5.4.2. Determinação da Faixa de Linearidade

A linearidade do detector foi determinada usando-se oito diluições da solução mãe. Os oito pontos da curva foram então obtidos com 20, 40, 60, 80, 100, 120, 150 e 200 μL de solução mãe, 5 μL da solução estoque de PI de concentração igual a $2800 \mu\text{g mL}^{-1}$, diluídos a 1,0 mL com acetato de etila. A concentração final do PI é $14 \mu\text{g mL}^{-1}$.

2.5.4.3. Determinação dos Limites de Detecção e de Quantificação

As mesmas considerações feitas para o ECD foram empregadas aqui, ou seja, a partir dos tratamentos dos dados da curva de linearidade foram obtidos os valores de LOD e LOQ para o MSD.

2.6. COLETA DA AMOSTRA REAL

A coleta de água foi feita no dia 22/11/2003, no Rio Caí, no Distrito de São José do Caí, Município de Nova Petrópolis. O ponto exato da coleta está a 61 m de altitude, na latitude S 29° 19,506' e na longitude W 051° 07,714'. Nas 48 h que antecederam a coleta não ocorreu precipitação pluviométrica. A temperatura da água do rio estava em torno de 22 °C e, na garrafa, no momento do acondicionamento, a temperatura era de 24,6 °C. A temperatura ambiente era de 31,5 °C. A coleta foi efetuada entre 13 h e 55 min e 14 h, horário brasileiro de verão. O pH da água era de 5,5. As garrafas foram mantidas em caixas de isopor com gelo seco. Foram utilizados para a coleta frascos de solvente vazios (4 L e 1 L), de cor âmbar.

No laboratório, os frascos ficaram armazenados em geladeira a 4 °C. Dois dias depois, já completamente descongeladas as amostras foram agitadas manualmente e vertidas para uma proveta. Elas apresentavam uma cor levemente amarelada mas não apresentavam partículas em suspensão que fossem visíveis a olho nu. O pH da amostra era de 5,3. Foram então filtradas em filtro de membrana. O filtro utilizado foi de éster de celulose, 0,45 µm de tamanho de poro, 47 mm de diâmetro, branco e liso.

Após a filtração foram medidas duas amostras com o volume de 1 L cada uma. Uma delas foi fortificada com 100 µL da solução mãe de pesticidas. Nas duas foram adicionados 250 mL de metanol, equivalente a uma solução 20% em metanol. Logo a seguir, foi feita a extração.

A SPE foi feita em seqüência, na seguinte ordem XAD-7, C₁₈ e por fim na pNMPA, cada cartucho contendo 500 mg de fase. A velocidade média de eluição foi de 7,6 mL min⁻¹ para a amostra real e para a amostra real fortificada. Os cartuchos foram secos com ar e em seguida com nitrogênio, embalados em folha de alumínio, colocados em um frasco com sílica para dessecador, fechado e mantido no freezer até a eluição para análise no GC-MSD.

A eluição da amostra real foi feita 3 dias depois da coleta e a análise no dia seguinte. A eluição da amostra real fortificada foi feita 4 dias depois da coleta e a análise no dia seguinte.

Uma amostra de 1 L de água Milli-Q foi submetida a todo o procedimento descrito para as amostras real e fortificada e os resultados obtidos dela assistiram na extração e análise em branco de todos os procedimentos.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Separações Cromatográficas

3.1.1. GC – NPD

Os padrões analisados por GC-NPD foram: organofosforados (acefato, fenitrothion, fention, forato, malation, metamidofós, mevinfós, paration – PI, paration metílico, tricolorfon, vamidotion), triazinas (atrazina, simazina), alalinato (metalaxil) e derivado de uréia (linuron), devido à magnitude do fator de resposta dos mesmos neste tipo de detector. O padrão de linuron já estava com a validade vencida. Por isso em vez de um pico fino ocorre o alargamento da base e ele aparece como um ombro no pico do fenitrothion, tornando impossível a quantificação dos dois. Por isto o linuron foi retirado da lista de pesticidas alvo.

Fez-se a identificação dos analitos através de injeções individuais dos padrões e/ou por adição sucessiva de uma solução padrão à mistura acima, na concentração de $10 \mu\text{g mL}^{-1}$, como pode ser visto através do cromatograma apresentado na **Figura 4**.

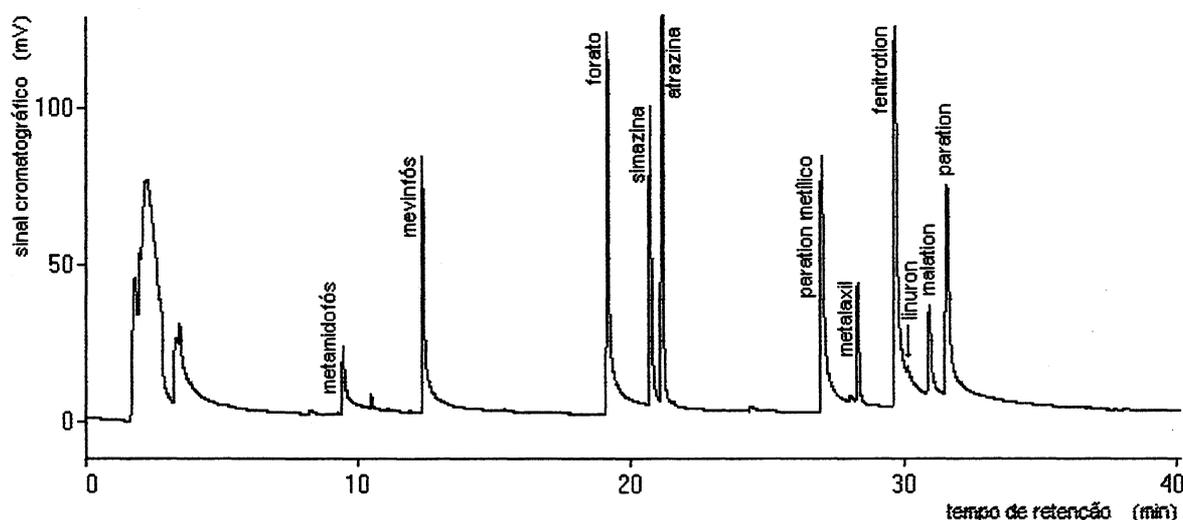


Figura 4. Cromatograma da solução de padrões de pesticidas para o NPD.

Condições: coluna capilar CROMA 5 de 30 m x 0,25 mm (di) x 0,30 μm (ef). Prog. de temperatura do forno da coluna: 70 $^{\circ}\text{C}$, a 8 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$ até 162 $^{\circ}\text{C}$ (1 min), a 1,3 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$ até 192 $^{\circ}\text{C}$ (1 min) e a 15 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$ até 280 $^{\circ}\text{C}$ (5 min). Prog. de pressão do gás de arraste (H_2): 55 kPa, a 1,8 kPa min^{-1} até 76 kPa (1min), a 0,3 kPa min^{-1} até 83 kPa (1 min) e a 3,2 kPa min^{-1} até 102 kPa (4,5 min). Splitless (1min). Outras condições na página 43.

3.1.2. GC – ECD

3.1.2.1. Análise e Confirmação

Na seqüência dos trabalhos foram investigados todos os pesticidas disponíveis (conforme tabela II) e foi empregado o detector ECD. Após testes preliminares com a coluna CROMA 5, foi dado início ao estudo com a coluna CROMA 1701.

O enfoque inicial foi a otimização da separação, a identificação (ordem de eluição e tempo de retenção), e a obtenção dos picos com alturas dentro da metade superior do cromatograma. Fazer este estudo do comportamento cromatográfico de pesticidas com larga faixa de polaridade em uma coluna cuja fase estacionária é cianopropilfenil-dimetil polissiloxano acoplada a um detector ECD, apresenta algumas dificuldades. São muitas as interações entre os analitos, e entre eles e a coluna, o que altera um pouco a forma dos picos, bem como os tempos de retenção, se forem comparadas injeções individuais com a injeção da mistura, dificultando assim a identificação de cada composto. A melhor forma de identificá-los é a co-injeção de padrões individuais de pesticidas partir de uma solução contendo todos os analitos. Deve-se tomar cuidado de co-injetar compostos que apresentam tempos de retenção bastante diferentes, para evitar dúvidas no momento da interpretação dos resultados.

A utilização da coluna cromatográfica que contém o substituinte cianopropil e a necessidade de fortificar a solução de trabalho várias vezes acarretam a contaminação do detector. Quando há sangria da coluna e a solução injetada tem alta concentração de analitos ocorre a perda de sensibilidade do detector fazendo-se necessário o condicionamento periódico do mesmo.

A temperatura limite para esta coluna é de 280 °C. Nas primeiras análises a temperatura final foi de 280 °C. Contudo, posteriormente, passou-se a trabalhar com a temperatura final de 250 °C, tanto para aumentar a vida útil da coluna, bem como para diminuir o problema de contaminação do detector.

Estabelecidas as condições, foi preparada uma solução contendo os padrões em concentrações variadas, para determinar as áreas de cada pico, fazer uma extração, determinar a recuperação e comparar os resultados obtidos na CROMA 1701 com os da CROMA 5.

Os cromatogramas de uma solução de trabalho (ST1) estão apresentados: na **Figuras 5**, usando a coluna CROMA 1701 e na **Figura 6** com a coluna CROMA 5.

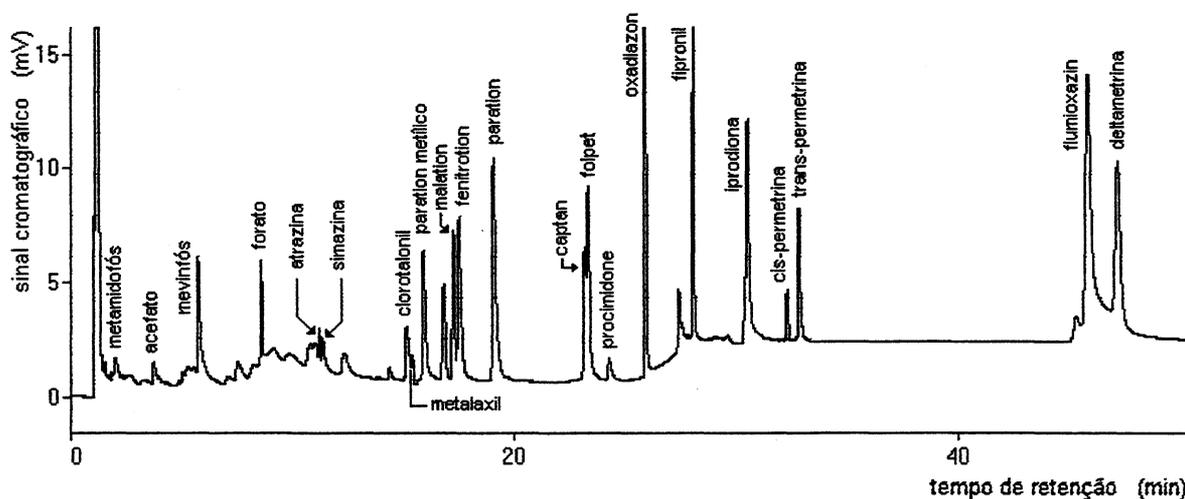


Figura 5. Cromatograma (GC-ECD – CROMA 1701) da solução ST1.

Condições: coluna capilar **CROMA 1701** de 30 m x 0,25 mm (di) x 0,25 μm (ef). Prog. de temperatura do forno da coluna: 120 $^{\circ}\text{C}$, a 10 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$ até 180 $^{\circ}\text{C}$ (1 min), a 1,0 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$ até 193 $^{\circ}\text{C}$ (2 min), a 10 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$ até 203 $^{\circ}\text{C}$ (2 min) e a 20 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$ até 250 $^{\circ}\text{C}$ (25 min). Prog. de pressão do gás de arraste (H_2): 91 kPa, (25,5 min), a 20,0 kPa min^{-1} até 128 kPa (25 min). Split 1:5. Outras condições na página 44.

A coluna CROMA 1701 será usada para a confirmação da presença de alguns dos pesticidas nas amostras analisadas na coluna CROMA 5. Compostos que apresentam picos de pouca intensidade na coluna CROMA 5 muitas vezes nem são visualizados na coluna CROMA 1701. Uma confirmação da quantidade de pesticidas analisada também é difícil. Estes problemas ocorrem devido à perda de sensibilidade do detector durante a realização das análises. Para a confirmação qualitativa, é necessária a utilização de duas colunas com polaridades diferentes e o conhecimento dos respectivos dados de retenção em ambas as colunas, os quais estão apresentados na **Tabela XIII**, para a coluna CROMA 1701.

Tabela XIII: Tempos de retenção dos pesticidas analisados por GC-ECD, na coluna CROMA 1701.

PESTICIDA	TEMPO DE RETENÇÃO (min)	Nº DE DETERMINAÇÕES
Metamidofós	1,84	9
Acefato	3,61	5
Mevinfós	5,73	7
Fention	7,77	1
Forato	8,50	3
Atrazina	11,06	9
Simazina	11,26	7
Clorotalonil	15,05	9
Metalaxil	15,30	9
Paration Metílico	15,81	9
Metolacloro	16,73	9
Malation	17,17	9
Fenitrothion	17,43	9
Paration (PI)	18,91	9
Captan	23,12	7
Folpet	23,25	7
Procimidone	24,20	7
Oxadiazon	25,82	9
Fipronil	27,99	9
Iprodiona	30,45	9
cis-Permetrina	32,27	9
trans-Permetrina	32,80	9
Flumioxazin	45,73	9
Deltametrina	47,12	9

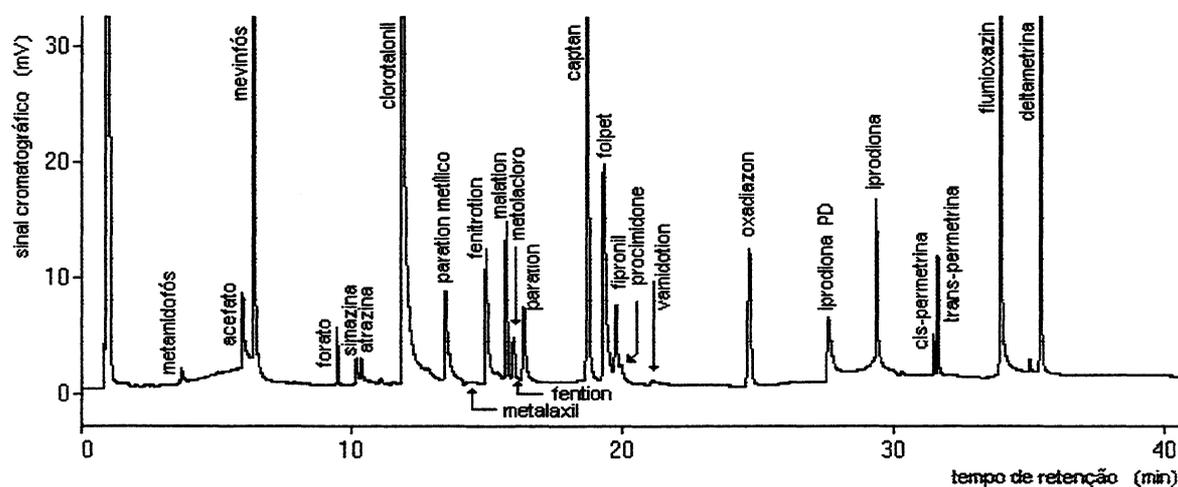


Figura 6. Cromatograma (GC-ECD – CROMA 5) da solução ST1.

Condições: coluna capilar CROMA 5 de 30 m x 0,25 mm (di) x 0,30 μm (ef). Prog. de temperatura do forno da coluna: 120 $^{\circ}\text{C}$ (2 min), a 10 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$ até 180 $^{\circ}\text{C}$ (1 min), a 1,0 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$ até 194 $^{\circ}\text{C}$ (2 min) e a 15 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$ até 280 $^{\circ}\text{C}$ (15 min). Prog. de pressão do gás de arraste (H_2): 96 kPa (25 min), a 20,0 kPa min^{-1} até 119 kPa (19 min). Split 1:5. Outras condições na página 44.

Para analisar uma amostra é necessário, antes de qualquer coisa, dos tempos de retenção dos analitos na coluna de análise, valores estes listados na **Tabela XIV**.

Com o objetivo de executar uma análise quantitativa completa a solução de trabalho.– ST1 – foi analisada em triplicata. A repetibilidade obtida foi insatisfatória. Este tipo problema já havia sido experimentado anteriormente, no estudo com o NPD, mas havia sido creditado à falta de experiência da operadora e às limitações do próprio detector. Tais explicações inválidas neste ponto do trabalho. Uma possível explicação seria a utilização de uma baixa razão de *split* (1:5); voltou-se a utilizar injeção no modo *splitless*. Mas com a válvula permanecendo fechada menos de um minuto. Este baixo tempo foi utilizado para que fossem obtidos picos estreitos. Mas o tempo em que a válvula de *split* permanece fechada (tempo de amostragem) afeta a área dos picos, bem como a largura dos mesmos. Um maior tempo de amostragem leva a um aumento na área e a um alargamento dos picos, enquanto um tempo de amostragem pequeno tem o efeito oposto. O tempo ótimo que a válvula de *split* permanece fechada é o que apresenta o melhor compromisso entre as duas variáveis, e ao mesmo tempo garante a transferência quantitativa da amostra, ou seja, acima de 95% [60]. Assim, para esta amostra específica foi determinado o tempo ótimo de *splitless*, tempo de amostragem.

Tabela XIV: Tempos de retenção dos pesticidas analisados por GC-ECD, na coluna CROMA 5.

PESTICIDA	TEMPO DE RETENÇÃO (min)	Nº DE DETERMINAÇÕES
Metamidofós	3,61	5
Acefato	5,89	5
Mevinfós	6,30	8
Forato	9,35	4
Simazina	10,07	8
Atrazina	10,25	8
Clorotalonil	11,77	10
Paration Metílico	13,38	10
Metalaxil	sem resposta no detector ^(a)	
Fenitrothion	14,88	10
Malation	15,62	10
Metolacoloro	15,90	10
Fention	16,05	1
Paration (PI)	16,26	10
Captan	18,60	10
Folpet	19,23	10
Fipronil	19,67	10
Procimidone	19,85	9
Vamidotion	sem resposta no detector ^(a)	
Oxadiazon	24,59	10
2,3-diclorofenilisocianato ^(b)	27,48	10
Iprodiona	29,25	10
cis-Permetrina	31,43	10
trans-Permetrina	31,58	10
Flumioxazin	33,88	10
Deltametrina	35,37	10

OBSERVAÇÃO: ^(a) Sem resposta no detector significa que estes analitos não são detectados na concentração usada no experimento.

^(b) O composto 2,3-Diclorofenilisocianato é um produto de decomposição da Iprodiona. O seu pico surge e vai aumentando de intensidade com o envelhecimento da solução.

O alargamento dos picos iniciais também é diminuído fazendo-se a condensação de bandas no início da coluna, através do efeito do solvente. Como o solvente utilizado é o acetato de etila (PE = 77 °C), a programação de temperatura do forno é iniciada em 60 °C, permanecendo nesta temperatura por 1 min. A consequência desta modificação é um pequeno aumento no tempo de análise, já que no modo *split* a rampa de aquecimento tinha início a 120 °C.

Com a permanência do problema, foram testadas diferentes maneiras de injetar a amostra. O melhor resultado foi observado com o método de lavagem com solvente utilizando a agulha fria [61], embora não tenha sido testado este método com a agulha quente.

Foram então preparadas soluções com diferentes concentrações com o objetivo de testar a repetibilidade das injeções (Tabela VIII, p. 45). Nas duas soluções mais diluídas houve uma boa repetibilidade das áreas, o mesmo não ocorreu com a solução mais concentrada. A solução de concentração intermediária está no limite da capacidade da coluna, o que está de acordo com a literatura. Investigação feita por Dawes [86] apresenta uma tabela que serve como um indicativo da capacidade de uma coluna capilar, em ng de amostra. Esta capacidade depende, entre outros fatores, da espessura do filme e do diâmetro interno da coluna. Sendo assim, uma coluna com um diâmetro interno de 0,22 mm e uma espessura de filme de 0,25 μm , tem uma capacidade em torno de 50 ng de amostra. Para análises de multiclasse/multirresíduo de pesticidas deve ser utilizada uma coluna com filme mais espesso, que é uma forma de aumentar a capacidade da coluna, já que existe um grande número de analitos.

O cromatograma da solução de concentração intermediária está na Figura 7.

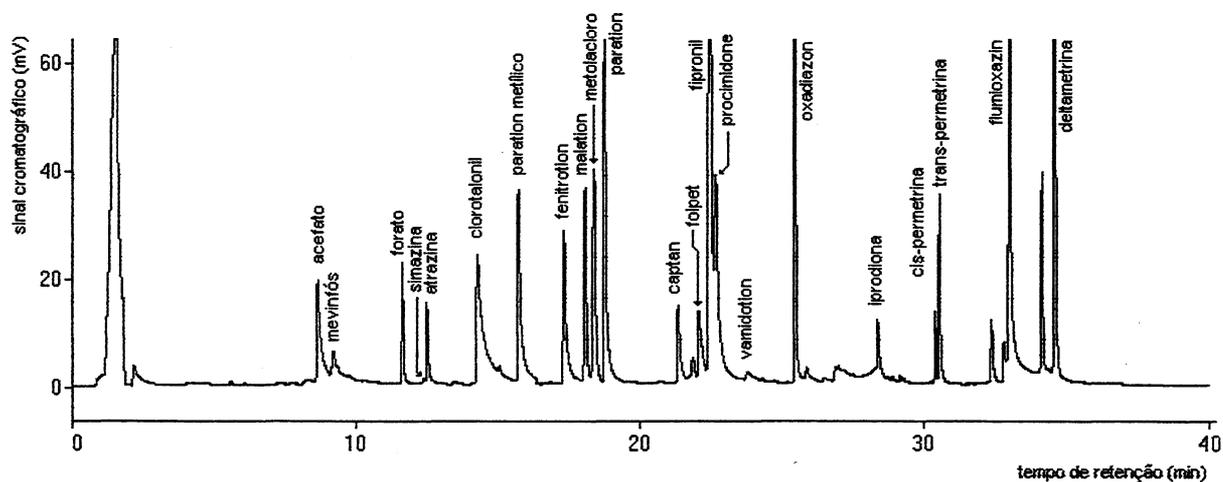


Figura 7. Cromatograma (GC-ECD) da solução de concentração intermediária (coluna do meio da Tabela VIII) de padrões de pesticidas.

Condições: coluna capilar **CROMA 5** de 30 m x 0,25 mm (di) x 0,30 μm (ef). Prog. de temperatura do forno da coluna: 60 $^{\circ}\text{C}$ (1 min), a 15 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$ até 180 $^{\circ}\text{C}$ (2 min), a 0,8 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$ até 188 $^{\circ}\text{C}$ (2 min) e a 15 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$ até 280 $^{\circ}\text{C}$ (12,9 min). Prog. de pressão do gás de arraste (H_2): 90 kPa (23 min), a 15,0 kPa min^{-1} até 105 kPa (28 min). Splitless (0,7 min). Outras condições na página 46.

No processo de otimização da injeção foi feito um teste comparativo da injeção com agulha fria e agulha quente. O resultado é apresentado na **Tabela XV**. Os poucos picos analisados apresentaram uma pequena variação na área relativa mas uma significativa redução no desvio padrão relativo (RSD), com exceção do oxadiazon. Foi feita a opção de injeção com lavagem pelo solvente e agulha quente, também utilizada por Fernandez-Alba [87]. Embora poucos tenham sido os picos analisados nesse teste, a continuação do trabalho corroborou a decisão tomada, uma vez que a repetibilidade das injeções melhorou consideravelmente.

Tabela XV: Influência do tipo de injeção na análise cromatográfica.

	Agulha Fria			Agulha Quente		
	$\bar{\chi}$	SD	RSD	$\bar{\chi}$	SD	RSD
Forato	0,0845	0,0108	12,76	0,0713	0,0059	8,29
Captan	0,3172	0,0818	25,79	0,2959	0,0334	11,31
Oxadiazon	0,4418	0,0201	4,56	0,4149	0,0212	5,12
Deltametrina	0,5968	0,0717	12,01	0,6154	0,0243	3,95

OBSERVAÇÃO: $\bar{\chi}$ é o valor médio da área relativa dos picos ($n = 3$). Agulha Quente 5 s.

Estabelecidas as melhores condições de injeção houve necessidade de trocar as colunas, e a parte final do trabalho foi, então, feita com as colunas OV 5-MS e OV 1701. As condições cromatográficas foram novamente otimizadas e os tempos de retenção determinados. Os resultados são apresentados nas **Figuras 8 e 9** e nas **Tabelas XVI e XVII**.

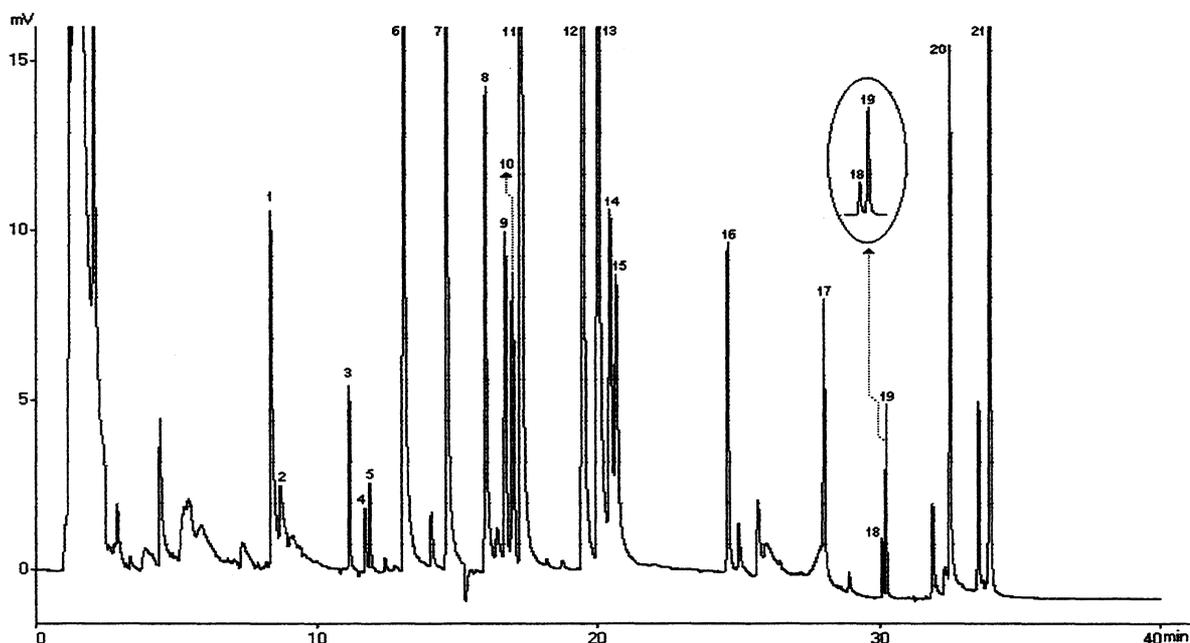


Figura 8. Cromatograma (GC-ECD – OV 5-MS) da solução ST1.

Condições: coluna capilar OV 5-MS de 30 m x 0,25 mm (di) x 0,25 μ m (ef). Prog. de temperatura do forno da coluna: 60 $^{\circ}$ C (2 min), a 10 $^{\circ}$ C min^{-1} até 140 $^{\circ}$ C, a 10 $^{\circ}$ C (2 min), a 1,2 $^{\circ}$ C min^{-1} até 200 $^{\circ}$ C e a 15 $^{\circ}$ C min^{-1} até 250 $^{\circ}$ C (29,2 min). Prog. de pressão do gás de arraste (H_2): 110 kPa (25 min), a 20 kPa min^{-1} até 130 kPa (29,1 min). Splitless (0,9 min). Outras condições na página 46. Identificação dos picos: na Tabela XIV.

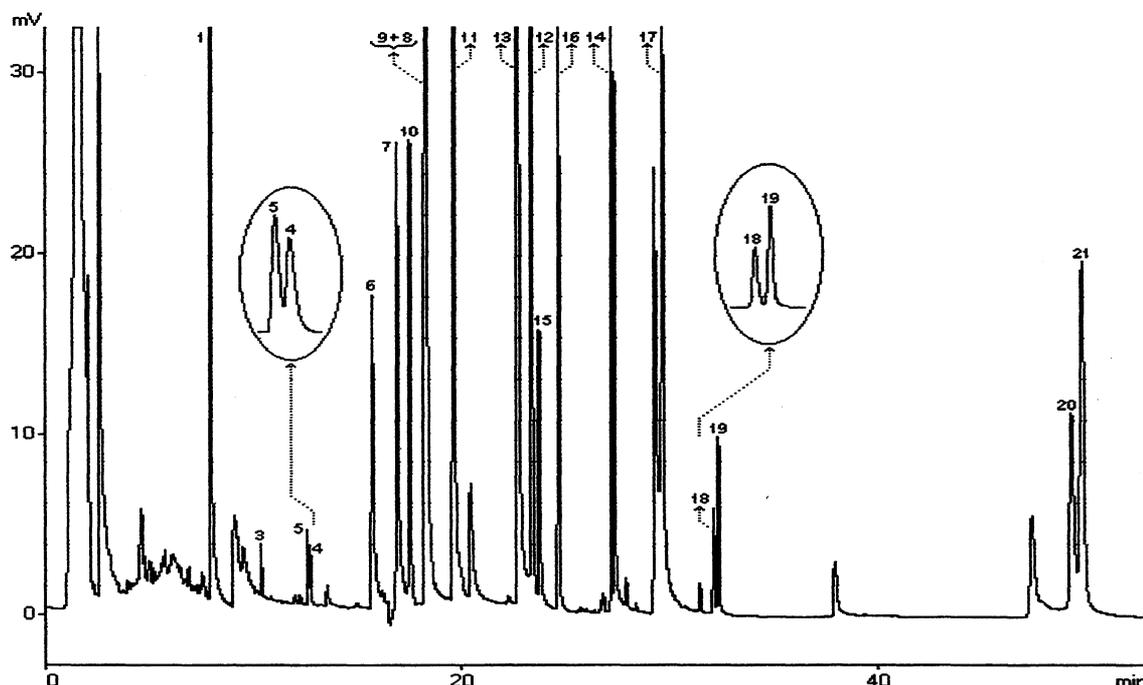


Figura 9. Cromatograma (GC-ECD – OV 1701) da solução ST1.

Condições: coluna capilar OV 1701 de 30 m x 0,25 mm (di) x 0,25 μ m (ef). Prog. de temperatura do forno da coluna: 60 $^{\circ}$ C (1 min), a 20 $^{\circ}$ C min^{-1} até 184 $^{\circ}$ C (2 min), a 1,2 $^{\circ}$ C min^{-1} até 200 $^{\circ}$ C e a 15 $^{\circ}$ C min^{-1} até 250 $^{\circ}$ C (29,2 min). Prog. de pressão do gás de arraste (H_2): 110 kPa (25 min), a 20 kPa min^{-1} até 130 kPa (29,1 min). Splitless (0,9 min). Outras condições na página 48. Identificação dos picos: na Tabela XV.

Tabela XVI: Tempos de retenção dos pesticidas analisados por GC-ECD, na coluna OV 5-MS.

PICO Nº	PESTICIDA	TEMPO DE RETENÇÃO (min)	DESVIO PADRÃO	DESVIO PADRÃO RELATIVO
1	Mevinfós	8,37	0,013	0,16
2	Acefato	8,65	0,004	0,04
3	Forato	11,11	0,003	0,03
4	Simazina	11,69	0,004	0,04
5	Atrazina	11,85	0,004	0,03
6	Clorotalonil	13,089	0,005	0,04
7	Paration Metílico	14,61	0,006	0,04
8	Fenitrothion	16,02	0,006	0,04
9	Malation	16,74	0,007	0,04
10	Metolaclo-ro	16,98	0,007	0,04
11	Paration (PI)	17,28	0,008	0,05
12	Captan	19,52	0,011	0,06
13	Folpet	20,08	0,013	0,06
14	Fipronil	20,51	0,007	0,03
15	Procimidone	20,71	0,008	0,04
16	Oxadiazon	24,59	0,005	0,02
17	Iprodiona	28,01	0,006	0,02
18	cis-Permetrina	30,07	0,003	0,01
19	trans-Permetrina	30,21	0,004	0,01
20	Flumioxazin	32,47	0,006	0,02
21	Deltametrina	33,90	0,007	0,02

OBSERVAÇÃO: O tempo de retenção é o valor médio de 17 determinações.

Tabela XVII: Tempos de retenção dos pesticidas analisados por GC-ECD, na coluna OV 1701.

PICO Nº	PESTICIDA	TEMPO DE RETENÇÃO (min)	PICO Nº	PESTICIDA	TEMPO DE RETENÇÃO (min)
1	Mevinfós	7,85	13	Folpet	22,62
3	Forato	10,25	12	Captan	23,31
5	Atrazina	12,52	15	Procimidone	23,67
4	Simazina	12,62	16	Oxadiazon	24,59
6	Clorotalonil	15,62	4	Fipronil	27,14
7	Paration Metílico	16,80	17	Iprodiona	29,62
10	Metolaclo-ro	17,42	18	cis-Permetrina	32,03
9	Malation	18,21	19	trans-Permetrina	32,25
8	Fenitrothion	18,21	20	Flumioxazin	49,24
11	Paration (PI)	19,54	21	Deltametrina	49,77

3.1.2.2. Determinação do melhor tempo de amostragem

Como já foi dito anteriormente, para a análise de amostras que contêm compostos que abrangem uma grande faixa de massa molar, envolvendo compostos com alta volatilidade e outros de baixa volatilidade, deve ser feita a determinação do tempo ótimo de amostragem (tempo em que a válvula de *split* permanece fechada). O resultado é apresentado sob a forma de área relativa e RSD, na Tabela XVIII. Um cromatograma que exemplifica o trabalho realizado, pode ser visto na Figura 8.

O mevinfós, nesta condição de análise co-elui parcialmente com o acefato, que apresenta um pico de pouca intensidade. Esta co-eluição leva a um pico mal formado e a integrações diferentes em diferentes corridas. E ainda como afirma Ingelse [40], o acefato é termolábil, logo não pode ser analisado por GC, embora outros autores analisem [87, 88]. Assim, é possível que o resultado do mevinfós (diminuição da área e aumento do RSD com o aumento do tempo de amostragem) traduza na verdade a decomposição térmica do acefato devido ao seu maior tempo de permanência na zona de alta temperatura do injetor. Por tudo isto não é possível considerar o seu resultado.

O malation apresenta RSD elevado, especialmente considerando o tipo de pico do cromatograma. Como ele não possui halogênio na sua estrutura, é necessário uma concentração mais alta para que haja uma boa resposta no ECD. Assim, provavelmente está havendo uma deformação no pico, levando a problemas de integração, e a altos valores de RSD.

No caso do captan, o pico apresenta uma cauda (em todas as colunas do tipo 5% fenil – 95% dimetil polissiloxano) visível no cromatograma. Esta má formação do pico leva aos altos valores do desvio padrão, também observado por Vidal [55].

Já para os compostos com menor volatilidade, em geral, os valores do RSD diminuem com o aumento do tempo de amostragem, embora a área relativa média muitas vezes não seja consideravelmente afetada. Com um maior tempo de amostragem há uma maior repetibilidade da quantidade de massa transferida para a coluna. A Iprodiona também não apresenta um pico bem formado, daí os altos valores do RSD.

Considerando tanto a área relativa, como os valores de desvio padrão, um compromisso pode ser obtido com tempo ótimo de amostragem de 1,3 min, para análises no GC-ECD com coluna OV 5-MS (ou Croma 5).

Este estudo não foi feito com as colunas do tipo 1701. Nestas análises foi utilizado o tempo de 0,9 min. Este tempo foi escolhido levando-se em conta a programação de aquecimento do forno, que permanece isotérmica por apenas 1 min, já que a análise com esta coluna é bem mais demorada.

Tabela XVIII: Influência do tempo de amostragem na análise cromatográfica.

PESTICIDA	0,9 min		1,0 min		1,1 min		1,3 min		1,5 min	
	$\bar{\chi}$	RSD								
Mevinfós	0,4656	4,5	0,1941	11,2	0,2398	15,3	0,3377	24,6	0,3550	21,6
Forato	0,0346	10,8	0,0732	3,0	0,0681	5,4	0,0555	19,5	0,0545	3,7
Simazina	0,0418	3,2	0,0472	2,1	0,0449	4,2	0,0437	2,7	0,0431	1,2
Atrazina	0,0904	1,7	0,0994	3,2	0,0966	3,6	0,0943	3,1	0,0897	3,9
Clorotalonil	0,6129	3,7	0,5268	4,2	0,5513	5,5	0,5892	8,1	0,6112	3,4
Paration Metílico	0,3476	0,9	0,3416	1,4	0,3480	2,9	0,3443	2,5	0,3401	3,9
Fenitrotion	0,2795	0,4	0,2610	0,1	0,2684	2,8	0,2680	3,2	0,2726	1,8
Malation	0,1209	5,5	0,0413	16,2	0,0563	8,7	0,0869	33,7	0,0960	8,6
Metolaclo	0,2310	9,9	0,2426	2,8	0,2356	6,2	0,2425	3,7	0,2456	3,7
Captan	0,3913	12,1	0,2056	14,9	0,2457	14,4	0,3373	18,4	0,3599	7,7
Folpet	0,5269	5,9	0,3051	9,2	0,3668	6,9	0,4606	11,4	0,4910	6,2
Fipronil	0,2032	15,4	0,2278	3,6	0,2091	11,1	0,2024	13,5	0,2116	5,2
Procimidone	0,4645	3,7	0,5297	6,3	0,4771	0,8	0,4748	4,3	0,4978	4,3
Oxadiazon	0,3020	1,9	0,3492	3,3	0,3151	2,4	0,3131	3,7	0,3177	3,2
Iprodiona	0,0315	14,6	0,0148	30,5	0,0176	19,3	0,0239	26,4	0,0238	13,5
cis-Permetrina	0,0266	5,7	0,0325	4,5	0,0296	3,8	0,0279	7,2	0,0280	4,2
trans-Permetrina	0,0845	5,4	0,1031	4,4	0,0938	3,6	0,0885	6,9	0,0889	3,8
Flumioxazin	0,1593	14,8	0,1075	27,3	0,1292	11,8	0,1468	14,5	0,1526	6,8
Deltametrina	0,1368	12,6	0,0699	20,9	0,0846	12,8	0,1130	18,4	0,1217	6,3

3.1.2.3. Determinação da Faixa de Linearidade

A curva analítica foi utilizada para determinar a linearidade real do detector (idealmente α , índice de resposta do detector, é igual a 1), bem como a faixa de linearidade de cada pesticida, ou seja, a faixa de concentração em que uma variação na mesma corresponde linearmente a uma variação na resposta do detector. Os resultados da determinação da faixa de linearidade do detector foram obtidos através do gráfico de logaritmo da concentração relativa contra logaritmo da área relativa. Estes resultados estão apresentados na Tabela XIX, como faixa de linearidade de cada pesticida, expressa em valores de concentração absoluta, a equação da reta obtida, o coeficiente de correlação linear e o valor de α , índice de resposta do

detector. Para alguns analitos a solução preparada com 70 μL de solução mãe já estavam fora da faixa de linearidade. Assim a maioria das experiências foram feitas com a solução de trabalho preparada com 50 μL de solução mãe, 10 μL da solução de PI diluídas a 1 mL com acetato de etila. Acefato, metamidofós e vamidotion não puderam ser detectados, na faixa de concentração deste trabalho, usando ECD; é necessário usar ou o NPD ou o FPD.

Tabela XIX: Faixa de linearidade do GC-ECD e figuras de mérito de log concentração relativa versus log área relativa.

Pesticidas	Faixa de Linearidade ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	Equação $\log \varphi = \alpha \log c + \log \psi$	R^2	α
Mevinfós	0,297 – 0,990	$Y = 1,4122 x - 0,3999$	0,9876	1,4122
Forato	0,060 – 0,300	$Y = 0,7748 x + 0,7066$	0,9649	0,7748
Simazina	0,110 – 1,100	$Y = 1,002 x + 1,255$	0,984	1,002
Atrazina	0,100 – 0,700	$Y = 0,9603 x + 1,0662$	0,9893	0,9603
Clorotalonil	0,018 – 0,180	$Y = 0,9942 x + 0,7665$	0,9886	0,9942
Paration metílico	0,040 – 0,400	$Y = 0,931 x + 0,0023$	0,995	0,931
Fenitroton	0,024 – 0,240	$Y = 0,9581 x + 0,0769$	0,9932	0,9581
Malation	0,032 – 0,320	$Y = 1,0055 x + 0,0648$	0,9895	1,0055
Metolacloro	0,063 – 0,441	$Y = 0,8156 x + 0,3848$	0,9921	0,8156
Captan	0,100 – 1,000	$Y = 1,087 x + 0,0761$	0,996	1,087
Folpet	0,080 – 0,800	$Y = 1,1222 x + 0,0194$	0,9966	1,1222
Fipronil	0,0067 – 0,067	$Y = 1,0263 x - 0,8569$	0,9879	1,0263
Procimidone	0,016 – 0,080	$Y = 0,9275 x - 0,5368$	0,9941	0,9275
Oxadiazon	0,005 – 0,025	$Y = 0,8936 x + 0,6772$	0,9938	0,8936
Iprodiona	0,024 – 0,240	$Y = 1,4666 x + 0,2368$	0,9902	1,4666
<i>cis</i> -Permetrina	0,0064 – 0,064	$Y = 0,721 x - 0,628$	0,9637	0,721
<i>trans</i> -Permetrina	0,0096 – 0,048	$Y = 0,883 x - 0,0324$	0,9923	0,883
Flumioxazin	0,056 – 0,558	$Y = 1,0448 x - 0,2596$	0,985	1,0448
Deltametrina	0,024 – 0,241	$Y = 0,9954 x + 0,3145$	0,9918	0,9954

O resultado mostra que para o instrumento utilizado somente simazina, clorotalonil, malation e deltametrina podem ser quantificados ($0,98 < \alpha < 1,02$) [67] sem que seja necessária correção devida a falta de linearidade real do detector.

3.1.2.4. Determinação dos limites de detecção e de quantificação

Para obter os LOD e LOQ é necessário uma série de injeções do branco (somente o solvente). A escala é ampliada e a intensidade do ruído medida, como amplitude do sinal, em uma faixa de tempo, em geral de ± 1 minuto em relação ao tempo de retenção do analito. Faz-se a média (\bar{S}_b) e calcula-se o desvio padrão (s_b). Dependendo do valor adotado para k , igual a 3 nos dá o LOD (menor grau de confiança) ou 10 nos dá o LOQ (maior grau de confiança). O resultado é apresentado na **Tabela XX**.

Tabela XX: Média dos valores de amplitude do ruído nos brancos, LOD e LOQ, injeções de solvente no GC-ECD.

Pesticidas	Média \bar{S}_b	SD s_b	S_m $\bar{S}_b + 3 s_b$	S_m $\bar{S}_b + 10 s_b$	m	LOD ($\times 10^3$) ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	LOQ ($\times 10^3$) ($\mu\text{g mL}^{-1}$)
Mevinfós	0,08063	0,01981	0,14007	0,27876	0,5552	107	357
Forato	0,03583	0,00449	0,04930	0,08074	0,2086	64,6	215
Simazina	0,03583	0,00449	0,04930	0,08074	0,0517	261	868
Atrazina	0,03583	0,00449	0,04930	0,08074	0,0826	163	544
Clorotalonil	0,02961	0,00740	0,05180	0,10357	5,5714	3,98	13,3
Paration metílico	0,04605	0,00682	0,06650	0,11421	1,002	20,4	68,0
Fenitroton	0,04542	0,01108	0,07866	0,15623	1,1813	28,1	93,8
Malation	0,04542	0,01108	0,07866	0,15623	0,82	40,5	135
Metolacoloro	0,04542	0,01108	0,07866	0,15623	0,4073	81,6	272
Captan	0,01192	0,00111	0,01526	0,02304	0,9258	3,60	12,0
Folpet	0,01325	0,00129	0,01711	0,02612	1,0341	3,73	12,4
Fipronil	0,01325	0,00129	0,01711	0,02612	6,4207	0,601	2,00
Procimidone	0,01325	0,00129	0,01711	0,02612	4,0428	0,955	3,18
Oxadiazon	0,01630	4,95E-05	0,01645	0,01680	6,3777	2,33E-02	7,76E-02
Iprodiona	0,01843	0,00250	0,02592	0,04339	1,1614	6,45	21,5
<i>cis</i> -Permetrina	0,03078	0,01679	0,08114	0,19865	0,3372	149	498
<i>trans</i> -Permetrina	0,03078	0,01679	0,08114	0,19865	1,2028	41,9	140
Flumioxazin	0,02663	0,00242	0,03388	0,050811	0,5143	14,1	47,0
Deltametrina	0,02631	0,00124	0,03004	0,03875	1,9274	1,94	6,46

A Tabela XXI foi obtida com os dados da curva de linearidade lançados em gráfico sob a forma de concentração contra área, para ser obtido o m , inclinação da curva. É o valor de m que permite transformar o LOD (ou LOQ) de valor do sinal em concentração do analito.

Tabela XXI: Faixa de linearidade do GC-ECD e figuras de mérito de concentração relativa versus área relativa.

Pesticidas	Faixa de Linearidade ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	Equação $Y = m x + i$	R^2	m
Mevinfós	0,297 – 0,990	$Y = 0,5552 x - 0,1341$	0,9984	0,5552
Forato	0,060 – 0,300	$Y = 0,2086 x + 0,0128$	0,9903	0,2086
Simazina	0,110 – 1,100	$Y = 0,0517 x + 0,0032$	0,9879	0,0517
Atrazina	0,100 – 0,700	$Y = 0,0826 x + 0,0026$	0,9946	0,0826
Clorotalonil	0,018 – 0,180	$Y = 5,5714 x + 0,0447$	0,9916	5,5714
Paration metílico	0,040 – 0,400	$Y = 1,002 x + 0,022$	0,9975	1,002
Fenitrotion	0,024 – 0,240	$Y = 1,1813 x + 0,0161$	0,9938	1,1813
Malation	0,032 – 0,320	$Y = 0,82 x + 0,0088$	0,994	0,82
Metolacloro	0,063 – 0,441	$Y = 0,4073 x + 0,0273$	0,9953	0,4073
Captan	0,100 – 1,000	$Y = 0,9258 x + 0,064$	0,9946	0,9258
Folpet	0,080 – 0,800	$Y = 1,0341 x + 0,0621$	0,9954	1,0341
Fipronil	0,0067 – 0,067	$Y = 6,4207 x + 0,0145$	0,9924	6,4207
Procimidone	0,016 – 0,080	$Y = 4,0428 x + 0,0059$	0,997	4,0428
Oxadiazon	0,005 – 0,025	$Y = 6,3777 x + 0,0144$	0,9939	6,3777
Iprodiona	0,024 – 0,240	$Y = 1,1614 x + 0,0396$	0,9995	1,1614
<i>cis</i> -Permetrina	0,0064 – 0,064	$Y = 0,3372 x + 0,0099$	0,924	0,3372
<i>trans</i> -Permetrina	0,0096 – 0,048	$Y = 1,2028 x + 0,005$	0,9924	1,2028
Flumioxazin	0,056 – 0,558	$Y = 0,5143 x + 0,0092$	0,995	0,5143
Deltametrina	0,024 – 0,241	$Y = 1,9274 x + 0,0283$	0,9861	1,9274

3.1.3. GC – MSD

3.1.3.1. Análise e Confirmação da Identidade dos Pesticidas

Através da utilização do GC-MSD no modo SCAN as soluções estoque foram injetadas individualmente. Assim foi identificado o produto de decomposição da Iprodiona, como 2,3-Diclorofenilisocianato. Já o Clorotalonil apresenta como impureza o pentacloronitrila, cujo pico precede o principal.

O pesticida permetrina é composto por uma mistura de isômeros: 60% *trans* e 40% *cis*, que se apresentaram separados nos cromatogramas. A identificação de cada um deles foi feita comparando-se as intensidades relativas dos fragmentos entre as apresentadas na biblioteca do aparelho e as obtidas com a solução do padrão.

O pesticida deltametrina é composto apenas pelo isômero *cis*. Contudo, o cromatograma da solução do padrão apresenta dois picos. Como a deltametrina possui uma estrutura semelhante à da permetrina também pode apresentar dois isômeros. Mas nas referências consultadas não foi encontrada a identificação do primeiro pico a sair, sendo pouco provável que seja o isômero *trans*. Eles provavelmente sairiam na mesma ordem dos da permetrina. Por outro lado, a intensidade desse pico menor aumenta com o envelhecimento da solução, sugerindo um produto de decomposição.

Os padrões de linuron, naled e triclorfon foram descartados do trabalho por já estarem com o prazo de validade vencidos e por terem a sua decomposição comprovada pelo GC-MSD.

Quando o GC-MSD é utilizado na análise qualitativa e quantitativa e confirmação da identidade de resíduos de pesticidas o modo SIM é o mais indicado. Com a finalidade de aumentar a sensibilidade, a programação é feita em blocos de tempo, com um conjunto de íons para a confirmação e com o íon de maior intensidade para a quantificação. O cromatograma obtido nestas condições (íon de maior intensidade) é apresentado na **Figura 10**.

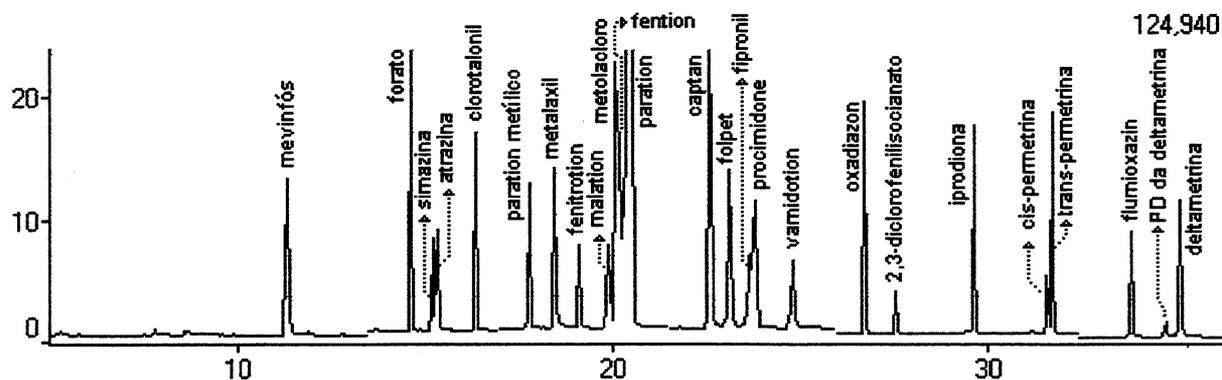


Figura 10. Cromatograma (GC-MSD) da solução de pesticidas (ST1).

Condições: coluna capilar OV 5-MS de 30 m x 0,25 mm (di) x 0,25 μm (ef). Prog. de temperatura do forno da coluna: 60 $^{\circ}\text{C}$ (2 min), a 10 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$ até 183 $^{\circ}\text{C}$ (10 min) e a 15 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$ até 280 $^{\circ}\text{C}$ (14,33 min). Pressão do gás de arraste (He): 122 kPa. Splitless (1,1 min). Outras condições na página 50.

3.1.3.2. Determinação do melhor tempo de amostragem

Uma vez estabelecidas as condições da análise cromatográfica no GC-MSD, foi determinado o tempo ótimo de amostragem. Foram feitas injeções com a válvula fechada pelos seguintes períodos: 0,7, 0,9, 1,0, 1,1, 1,3, 1,5 min, utilizando a coluna OV 5-MS. O resultado é apresentado sob a forma de área relativa e desvio padrão relativo (RSD), na Tabela XXII.

A análise da tabela levou à opção do tempo de amostragem de 1,1 min. Este é o tempo que proporciona a maior transferência de massa para a coluna, embora a repetibilidade esteja melhor com o tempo de amostragem de 1,5 min. Como não existem grandes diferenças nos valores de RSD entre 1,1 e 1,5 min, preferiu-se adotar o tempo de amostragem 1,1 min. O menor tempo leva vantagem porque os analitos permanecem menos tempo no injetor, ficando assim menos sujeito à decomposição térmica

Tabela XXII: Influência do tempo de amostragem na análise cromatográfica no GC-MSD.

PESTICIDA	0,7 min		0,9 min		1,0 min		1,1 min		1,3 min		1,5 min	
	$\bar{\chi}$	RSD	$\bar{\chi}$	RSD	$\bar{\chi}$	RSD	$\bar{\chi}$	RSD	$\bar{\chi}$	RSD	$\bar{\chi}$	RSD
Mevinfós	0,0657	44,7	0,0721	33,9	0,0752	34,1	0,0788	34,0	0,0742	31,2	0,0769	29,8
Forato	0,0757	27,3	0,0805	21,4	0,0814	21,0	0,0833	15,7	0,0796	14,2	0,0813	11,4
Simazina	0,0294	7,43	0,0319	6,70	0,0335	5,57	0,0337	2,49	0,0334	4,11	0,0337	2,34
Atrazina	0,0326	6,65	0,0337	5,24	0,0345	6,09	0,0348	1,65	0,0341	4,69	0,0343	2,76
Clorotalonil	0,0703	36,3	0,0622	6,86	0,0651	4,19	0,0657	3,61	0,0649	3,48	0,0653	4,03
Paration Metílico	0,0458	29,6	0,0508	13,1	0,0503	11,5	0,0521	7,68	0,0510	10,5	0,0516	8,70
Metalaxil	0,0758	13,0	0,0824	9,94	0,0857	12,5	0,0877	8,29	0,0877	7,78	0,0869	7,51
Fenitrotion	0,034	21,5	0,035	13,5	0,0345	12,5	0,0358	8,67	0,0354	11,1	0,0358	9,43
Malation	0,050	24,4	0,0568	16,0	0,0564	17,2	0,0572	16,1	0,0565	14,7	0,0564	13,2
Metolacloro	0,1840	5,68	0,1942	4,51	0,197	5,23	0,1989	5,73	0,1971	6,38	0,2009	1,89
Fention	0,1132	9,87	0,1184	7,97	0,1225	4,67	0,1233	3,51	0,1230	3,46	0,1198	5,82
Captan	0,2099	15,18	0,1974	3,90	0,1999	2,47	0,2062	6,05	0,2022	3,89	0,2035	3,57
Folpet	0,1189	9,60	0,1118	4,70	0,1144	3,70	0,1181	3,66	0,1163	3,73	0,1164	3,05
Fipronil	0,0529	31,3	0,0661	10,9	0,0692	14,6	0,0727	19,2	0,0709	17,5	0,0711	12,3
Procimidone	0,1088	13,0	0,1020	1,98	0,1020	1,37	0,1027	1,60	0,1021	2,62	0,1018	2,53
Vamidotion	0,0744	85,7	0,0760	64,9	0,07667	63,4	0,0842	61,3	0,0755	60,8	0,0773	61,7
Oxadiazon	0,0748	41,3	0,0850	6,02	0,0846	5,17	0,0843	4,68	0,0846	4,17	0,0848	4,50
Iprodiona	0,0634	33,6	0,0632	29,7	0,0661	26,0	0,0716	36,4	0,0670	27,7	0,0685	31,5
cis-Permetrina	0,0191	49,4	0,0206	37,1	0,0209	34,0	0,0212	33,3	0,0203	28,4	0,0203	27,2
trans-Permetrina	0,0629	35,7	0,0720	22,3	0,0735	22,8	0,0749	22,8	0,0735	19,0	0,0734	18,6
Flumioxazin	0,0242	46,4	0,0339	28,7	0,0412	29,7	0,0435	27,2	0,0417	23,5	0,0429	23,2
Deltametrina	0,0640	58,13	0,0748	42,6	0,0827	38,4	0,0885	42,2	0,0822	36,0	0,0853	38,1

3.1.3.3. Determinação da Faixa de Linearidade

Determinado o tempo de amostragem, foi feita uma série de análises com soluções de diferentes concentrações para estabelecer o tempo de retenção de cada pesticida, a curva de linearidade dos pesticidas, a linearidade do detector e os limites de detecção e de quantificação no GC-MSD. Os tempos de retenção estão apresentados na Tabela XXIII.

Tabela XXIII: Tempos de retenção dos pesticidas analisados por GC-MSD, na coluna OV 5-MS.

PESTICIDA	TEMPO DE RETENÇÃO (min)	DESVIO PADRÃO	DESVIO PADRÃO RELATIVO	Nº DE DET.
Metamidofós	sem resposta no detector ^(a)			
Mevinfós	11,47	0,066	0,57	32
Acefato	11,93	0,066	0,05	5
Forato	14,68	0,008	0,05	32
Simazina	15,25	0,013	0,09	32
Atrazina	15,41	0,009	0,06	32
Clorotalonil	16,44	0,011	0,06	32
Paration Metílico	17,89	0,013	0,07	32
Metalaxil	18,56	0,014	0,08	32
Fenitrothion	19,21	0,014	0,07	32
Malation	19,92	0,017	0,08	32
Metolaclo-ro	20,20	0,016	0,08	32
Fention	20,28	0,019	0,09	32
Paration (PI)	20,48	0,017	0,08	32
Captan	22,71	0,032	0,14	32
Folpet	23,26	0,031	0,13	32
Fipronil	23,74	0,024	0,10	32
Procimidone	23,95	0,024	0,10	32
Vamidotion	24,92	0,027	0,11	19
Oxadiazon	26,84	0,010	0,04	32
2,3-Diclorofenilisocianato ^(a)	27,66	0,009	0,03	32
Iprodiona	29,70	0,009	0,03	32
cis-Permetrina	31,64	0,010	0,03	32
trans-Permetrina	31,77	0,010	0,03	32
Flumioxazin	33,88	0,012	0,04	32
Deltametrina	35,20	0,014	0,04	32

OBSERVAÇÃO: ^(a) Sem resposta no detector significa que o analito não é detectado na concentração usada na experiência.

^(b) O composto 2,3-Diclorofenilisocianato é um produto de decomposição da Iprodiona. O seu pico surge e vai aumentando de intensidade com o envelhecimento da solução.

Os resultados da determinação da faixa de linearidade do detector foram obtidos através do gráfico de logaritmo da concentração relativa contra logaritmo da área relativa. Estes resultados estão apresentados na **Tabela XXIV**, como faixa de linearidade de cada pesticida, expressa em valores de concentração absoluta, a equação da reta obtida, o coeficiente de correlação linear e o valor de α (índice de resposta do detector).

Tabela XXIV: Faixa de linearidade do GC-MSD e figuras de mérito de log concentração relativa versus log área relativa.

Pesticidas	Faixa de Linearidade ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	Equação $\log Y = \alpha \log c + \log \psi$	R^2	α
Mevinfós	1,12 – 2,90	$Y = 1,7475 x + 0,4258$	0,9859	1,7475
Forato	0,593 – 5,60	$Y = 1,1231 x + 0,3922$	0,9948	1,1231
Simazina	0,754 – 7,12	$Y = 1,4252 x + 0,1722$	0,9931	1,4252
Atrazina	1,03 – 5,05	$Y = 1,4952 x + 0,2589$	0,9925	1,4952
Clorotalonil (3 pontos)	0,771 – 2,13	$Y = 1,8737 x + 0,5932$	1	1,8737
Paration metílico	0,754 – 7,12	$Y = 1,1597 x + 0,1253$	0,9956	1,1597
Metalaxil	1,52 – 14,3	$Y = 1,2728 x - 0,0792$	0,9987	1,2728
Fenitroton	0,746 – 7,05	$Y = 1,176 x - 0,0535$	0,9951	1,176
Malation (3 pontos)	1,50 – 4,15	$Y = 2,1043 x + 0,0586$	0,9995	2,1043
Metolaclo-ro	0,609 – 5,75	$Y = 1,1157 x + 0,4652$	0,9836	1,1157
Fention	0,720 – 6,80	$Y = 1,4347x + 0,6727$	0,9974	1,4347
Captan	1,52 – 14,4	$Y = 1,2204 x + 0,037$	0,9878	1,2204
Folpet	1,47 – 13,9	$Y = 1,2741 x + 0,0368$	0,998	1,2741
Fipronil	2,25 – 6,22	$Y = 1,527 x - 0,3165$	0,9948	1,527
Procimidone	0,775 – 3,80	$Y = 1,3646 x - 0,6361$	0,9984	1,3646
Oxadiazon	0,746 – 7,04	$Y = 1,2608 x + 0,2473$	0,9943	1,2608
Iprodiona (3 pontos)	2,25 – 6,22	$Y = 1,6974 x - 0,619$	0,998	1,6974
cis-Permetrina	0,239 – 1,17	$Y = 1,1757 x + 0,2046$	0,9944	1,1757
trans-Permetrina	0,359 – 1,76	$Y = 1,3014 x + 0,6062$	0,9966	1,3014
Flumioxazin	2,26 – 31,3	$Y = 1,7815 x - 0,71$	0,9768	1,7815
Deltametrina (3 pontos)	3,37 – 6,72	$Y = 0,2088 x - 0,0332$	0,99	0,2088

Os resultados mostram que para o instrumento utilizado, a quantificação de qualquer um dos analitos necessita de correção devido à falta de linearidade real do detector ($0,98 > \alpha > 1,02$). Embora a linearidade de cada pesticida (R^2) esteja melhor do que as obtidas no GC-ECD (**Tabela XIX**).

3.1.3.4. Determinação dos limites de detecção e de quantificação

Para obter os LOD e LOQ é necessário uma série de injeções do branco (somente o solvente). A escala é ampliada e a intensidade do ruído medida em cada bloco de tempo da programação do modo SIM. Foi feita a média (\bar{S}_b) e calculado o desvio padrão (s_b), os resultados estão apresentado na **Tabela XXV**.

Tabela XXV: Média dos valores de amplitude do ruído nos brancos, LOD e LOQ, injeções de solvente no GC-MSD.

Pesticidas	Média	SD	S_m	S_m	m	LOD	LOQ
	\bar{S}_b	s_b	$\bar{S}_b + 3 s_b$	$\bar{S}_b + 10 s_b$		($\mu\text{g mL}^{-1}$)	($\mu\text{g mL}^{-1}$)
Mevinfós	4,5628	2,2973	11,4546	27,5356	1,0265	6,71	22,4
Forato	2,5472	0,6691	4,5545	9,2383	2,3928	0,839	2,80
Simazina	2,5472	0,6691	4,5545	9,2383	1,1419	1,75	5,84
Atrazina	2,5472	0,6691	4,5545	9,2383	0,5549	3,62	12,1
Clorotalonil	2,5472	0,6691	4,5545	9,2383	1,0086	1,99	6,63
Paration metílico	2,4221	1,0507	5,5743	12,9295	1,2245	2,57	8,58
Metalaxil	2,4221	1,0507	5,5743	12,9295	0,8753	3,60	12,0
Fenitrothion	2,4221	1,0507	5,5743	12,9295	0,7879	4,00	13,3
Malation	2,4221	1,0507	5,5743	12,9295	0,4201	7,50	25,0
Metolacloro	2,4221	1,0507	5,5743	12,9295	2,4258	1,30	4,33
Fention	2,4221	1,0507	5,5743	12,9295	3,4955	0,902	3,01
Captan	3,8051	1,2951	7,6905	16,7562	1,0104	3,84	12,8
Folpet	3,8051	1,2951	7,6905	16,7562	1,1383	3,41	11,4
Fipronil	3,8051	1,2951	7,6905	16,7562	-	-	-
Procimidone	3,8051	1,2951	7,6905	16,7562	2,9021	1,34	4,46
Oxadiazon	2,9951	0,7607	5,2772	10,6022	1,4126	1,62	5,38
Iprodiona	3,1380	0,8629	5,7267	11,7671	0,1706	15,2	50,6
<i>cis</i> -Permetrina	3,1380	0,8629	5,7267	11,7671	1,0677	2,42	8,08
<i>trans</i> -Permetrina	3,1380	0,8629	5,7267	11,7671	2,3628	1,10	3,65
Flumioxazin	1,6774	0,5531	4,0502	7,9216	0,2384	6,96	23,2
Deltametrina	1,6774	0,5531	4,0502	7,9216	0,2088	7,95	26,5

A **Tabela XXVI** foi obtida com os dados da curva de linearidade lançados em gráfico sob a forma de concentração contra área, para ser obtido o m , inclinação da curva. É o valor de m que permite transformar o LOD (ou LOQ) de valor do sinal em concentração do analito.

Tabela XXVI: Faixa de linearidade do GC-MSD e figuras de mérito de concentração relativa versus área relativa.

Pesticidas	Faixa de Linearidade ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Equação $Y = m x + i$	R^2	m
Mevinfós	1,12 – 2,90	$Y = 1,0265 x - 0,0519$	0,9963	1,0265
Forato	0,593 – 5,60	$Y = 2,3928 x - 0,061$	0,9825	2,3928
Simazina	0,754 – 7,12	$Y = 1,1449 x - 0,0612$	0,9839	1,1449
Atrazina	1,03 – 5,05	$Y = 0,5549 x - 0,0051$	0,9347	0,5549
Clorotalonil	0,771 – 2,13	$Y = 1,0086 x - 0,0417$	0,9862	1,0086
Paration metílico	0,754 – 7,12	$Y = 1,2245 x + 0,0318$	0,9921	1,2245
Metalaxil	1,52 – 14,3	$Y = 0,8753 x + 0,0744$	0,9928	0,8753
Fenitrotion	0,746 – 7,05	$Y = 0,7879 x - 0,019$	0,9928	0,7879
Malation	1,50 – 4,15	$Y = 0,4201 x - 0,0385$	0,9707	0,4201
Metolacoloro	0,609 – 5,75	$Y = 2,4258 x - 0,0006$	0,9911	2,4258
Fention	0,720 – 6,80	$Y = 3,4955 x - 0,1747$	0,9947	3,4955
Captan	1,52 – 14,4	$Y = 1,0104 x - 0,0264$	0,991	1,0104
Folpet	1,47 – 13,9	$Y = 1,1383 x - 0,0951$	0,9917	1,1383
Fipronil	2,25 – 6,22	Não linear		
Procimidone	0,775 – 3,80	$Y = 2,9021 x - 0,0908$	0,9977	2,9021
Oxadiazon	0,746 – 7,04	$Y = 1,4126 x - 0,0366$	0,9984	1,4126
Iprodiona	2,25 – 6,22	$Y = 0,1706 x - 0,0174$	0,9983	0,1706
<i>cis</i> -Permetrina	0,239 – 1,17	$Y = 1,0677 x - 0,0052$	0,9956	1,0677
<i>trans</i> -Permetrina	0,359 – 1,76	$Y = 2,3628 x - 0,0325$	0,9894	2,3628
Flumioxazin	2,26 – 31,3	$Y = 0,2384 x - 0,0455$	0,993	0,2384
Deltametrina	3,37 – 6,72	$Y = 0,2088 x - 0,0332$	0,9999	0,2088

3.1.4. Considerações gerais

Com exceção da análise cromatográfica feita com a coluna OV 1701, todas as outras ficaram dentro de um tempo de análise considerado bom para controle de pesticidas, ou seja em torno de 30-40 min [87].

A dificuldade em analisar o metamidofós, o acefato e o vamidotion pode ser explicada pelo fato de serem compostos termolábeis e muito polares [40]. O que os leva a se degradar, ou com a alta temperatura ou ainda pela presença de sítios ativos no sistema de injeção [57]. Lacorte [46] afirma que “o vamidotion não elui de uma coluna DB 5, o que pode ser explicado por sua polaridade e/ou sua estabilidade térmica. Este composto requer uma coluna de polaridade mediana como a DB1701”. O pico que foi obtido e identificado como vamidotion, no GC-MSD, é um pico baixo e arredondado. A faixa de concentração utilizada no estudo ficou entre 2,26 e 21,4 $\mu\text{g mL}^{-1}$ e o pico descrito anteriormente só aparece quando

as concentrações são mais altas. Sendo as concentrações utilizadas muito altas, provavelmente uma parte do que foi injetado acaba eluindo da coluna.

3.2. EXTRAÇÃO EM FASE SÓLIDA

3.2.1 Empacotamento dos cartuchos

O procedimento desenvolvido para empacotar os cartuchos é particularmente vantajoso no caso de resinas poliméricas, já que elas possuem diferentes graus de inchamento em diferentes solventes. Assim elas só serão compactadas no momento do condicionamento, quando é feita a adição do último solvente, o qual é de natureza semelhante à da amostra. Como as partículas de fase estão livres nas trocas de solventes as bolhas que se formam são facilmente eliminadas, evitando a formação de caminhos preferenciais.

3.2.2. Escolha das Fases

3.2.2.1. Primeira Extração em Paralelo

Para desenvolver um método sensível de análise multiclasse/multirresíduo de pesticidas para a quantificação dos analitos é necessário um estudo de SPE com diferentes adsorventes para a etapa de pré-concentração e eliminação de interferentes, antecedendo a determinação cromatográfica.

Assim, nessa etapa, com a coluna CROMA 5 e as condições cromatográficas iniciais, foi feito um estudo preliminar comparativo da eficiência de retenção entre fases à base de sílica quimicamente modificada (C₁₈ e *p*NMPA) e fases poliméricas (XAD-4 e XAD-7), eluídas ou por uma seqüência de solventes em ordem crescente de polaridade (*n*-hexano, acetato de etila e metanol) ou apenas pelo acetato de etila.

O forato eluiu preferencialmente em *n*-hexano, quando a eluição é feita com seqüência de solventes. Os outros analitos foram eluídos preferencialmente em acetato de etila. Entretanto quando se usou somente acetato de etila, o forato não foi recuperado em nenhuma das fases, enquanto os outros foram recuperados com diferentes eficiências nas diferentes fases.

Os resultados são semi-quantitativos porque não foram feitos em triplicata e algumas medidas apresentam diferenças acima de 10%. Estes resultados foram obtidos através do

GC-ECD e estão apresentados, em ordem de eluição, com a fase em que houve a maior recuperação, com o respectivo valor da mesma. Os resultados apresentados nas Tabelas XXVII e XXVIII se referem às análises nas colunas CROMA 5 e CROMA 1701, respectivamente.

Tabela XXVII: Resultado em termos de recuperação (%) dos pesticidas em diferentes fases, na análise por GC-ECD, usando a coluna CROMA 5.

MASSA MOLAR (Da)	PESTICIDA	K _{ow} (log P) ^(a)	FASE COM MAIOR RECUPERAÇÃO	RECUPE-RAÇÃO (%)
141,12	Metamidofós	- 0,8	XAD-7	78,5
183,16	Acefato	0,13	XAD-4	37,6
224,16	Mevinfós	1,34	Não recuperou (XAD-4)	14,1
260,40	Forato	3,92	Não recuperou (pNMPA)	10,8
201,67	Simazina	2,1	XAD-7	82,2
215,68	Atrazina	2,5	XAD-7	99,5
265,89	Clorotalonil	2,89	XAD-7	91,6
263,23	Paration Metílico	3,0	XAD-7	95,2
279,35	Metalaxil	1,75	sem resposta no detector ^(b)	
277,25	Fenitrothion	3,43	XAD-7	85,4
330,36	Malation	2,75	XAD-7	106,5
283,81	Metolacloro	2,9	XAD-7	101,8
278,34	Fention	4,84	sem resposta no detector ^(b)	
300,57	Captan	2,54	C ₁₈	89,6
296,58	Folpet	3,11	C ₁₈	77,3
437,15	Fipronil	4,0	pNMPA (C ₁₈)	116,3 (93,2)
284,14	Procimidone	3,14	C ₁₈	105,5
287,36	Vamidotion	0,12	sem resposta no detector ^(b)	
345,22	Oxadiazon	4,80	pNMPA	93,6
187	2,3 Diclorofenilisocianato ^(c)		XAD-4 (XAD-7)	101,7 (79,0)
230,16	Iprodiona	3,00	pNMPA	102,5
391,29	Cis-Permetrina	6,1	pNMPA	59,6
391,29	Trans-Permetrina	6,1	pNMPA	60,5
354,35	Flumioxazin	2,55	pNMPA	112,2
505,22	Deltametrina	4,6	pNMPA	57,7

^(a) P é o coeficiente de partição n-octanol/água

^(b) Sem resposta no detector significa que estes analitos não são detectados na concentração usada no experimento.

^(c) O composto 2,3-Diclorofenilisocianato é um produto de decomposição da Iprodiona. O seu pico surge e vai aumentando de intensidade com o envelhecimento da solução.

Embora o resultado não seja quantitativo (apenas uma determinação), ele indica uma tendência. Os pesticidas eluídos no início da corrida, ou seja, os de massa molecular abaixo de 300 Da e com log P (P é o coeficiente de partição n-octanol / água) abaixo de 3,0 (os mais polares), têm melhor recuperação em XAD-7. Logo em seguida, eluem os compostos moderadamente polares, de massa molecular entre 250 e 450 Da e log P entre 2,5 e 5. Estes

pesticidas apresentam melhores resultados na C_{18} enquanto os de maior massa molar e log P acima de 4,5, os menos polares, possuem as melhores recuperações em $pNNPA$. Esta tendência fica mais clara através do resultado da análise na coluna apolar (CROMA 5) mas ela é até certo ponto corroborada pelo resultado obtido com a coluna medianamente polar (CROMA 1701).

Tabela XXVIII. Resultado em termos de recuperação (%) dos pesticidas em diferentes fases, na análise por GC-ECD, usando a coluna CROMA 1701.

MASSA MOLAR (Da)	PESTICIDA	K_{ow} (log P) ^(a)	FASE COM MAIOR RECUPERAÇÃO	RECUPE-RAÇÃO (%)
141,12	Metamidofós	- 0,8	resultado não confiável	
183,16	Acéfato	0,13	resultado não confiável	
224,16	Mevinfós	1,34	XAD-4	66,8
260,40	Forato	3,92	não foi detectado	
201,67	Simazina	2,1	Não recuperou ($pNNPA$)	10,3
215,68	Atrazina	2,5	XAD-7	83,9
265,89	Clorotalonil	2,89	XAD-7	113,9
263,23	Paration Metílico	3,0	XAD-7	171,9
279,35	Metalaxil	1,75	XAD-7	133,1
277,25	Fenitroton	3,43	XAD-7	103,4
330,36	Malation	2,75	XAD-7	97,5
283,81	Metolacoloro	2,9	$pNNPA$ (XAD-7)	102,9 (102,7)
278,34	Fention	4,84	XAD-7	96,8
300,57	Captan	2,54	XAD-7	54,8
296,58	Folpet	3,11	XAD-7	66,8
437,15	Fipronil	4,0	XAD-7	98,8
284,14	Procimidone	3,14	$pNNPA$	92,6
287,36	Vamidotion	0,12	$pNNPA$	117,8
345,22	Oxadiazon	4,80	XAD-7 ($pNNPA$)	109,6 (108,2)
187	2,3diclorofenilisocianato ^(b)		$pNNPA$	59,2
230,16	Iprodiona	3,00	$pNNPA$	59,3
391,29	Cis-Permetrina	6,1	$pNNPA$	115,1
391,29	Trans-Permetrina	6,1	$pNNPA$	54,0
354,35	Flumioxazin	2,55		
505,22	Deltametrina	4,6		

^(a) P é o coeficiente de partição n -octanol/água

^(b) O composto 2,3-Diclorofenilisocianato é um produto de decomposição da Iprodiona.. O seu pico surge e vai aumentando de intensidade com o envelhecimento da solução.

Os limites acima não são rígidos, mas a iprodiona é uma exceção já que, se forem considerados apenas a sua massa molecular e o valor de log P, ela deveria apresentar uma melhor recuperação na XAD-7. O seu comportamento excepcional pode ser explicado pela sua estrutura, pois ela possui um grupo amina secundário que é capaz de formar pontes de hidrogênio. Se a iprodiona (log P = 3,00) for comparada com o paration metílico

(log P = 3,00), o comportamento esperado seria o de uma melhor recuperação na mesma fase que o paration metílico, porém este não forma ponte de hidrogênio

De acordo com a literatura [28], na extração de compostos com uma ampla faixa de polaridade, o foco deve estar nos analitos polares que são mais difíceis de serem retidos e que podem, por isto, ser perdidos durante a etapa de extração. Neste caso as fases poliméricas altamente entrecruzadas são as mais indicadas. Segundo Liska [30], a alta polaridade dos acrilatos melhora a recuperação de compostos mais polares.

Neste trabalho os três primeiros analitos foram recuperados em diferentes percentagens (em XAD-7 ou em XAD-4). A opção pela XAD-7 foi feita levando em conta o que foi citado por Liska [30] e porque é a mais indicada para um maior número de analitos. Entretanto ainda é necessário ajustar os outros parâmetros envolvidos na SPE para que seja feita uma extração eficiente. A interação entre esses compostos mais polares e esta fase estacionária é principalmente do tipo dipolo permanente-dipolo permanente.

A adsorção de compostos moderadamente polares é comandada por interações do tipo van der Waals (entre dipolos instantâneos) e ocorre principalmente com a fase sólida C₁₈ “end capped”, apolar.

Já a adsorção dos menos polares na fase *p*NNPA (Figura 1, pág. 17), semelhante ao que foi observado por Kiseleva [89], é governada por interações hidrofóbicas através do grupo espaçador – propil. Entretanto também envolve outros mecanismos como interações π - π com as nuvens eletrônicas deslocalizadas. No caso da iprodiona ainda pode ocorrer ponte de hidrogênio envolvendo os hidrogênios da amina secundária da fase com a da iprodiona.

3.2.2.2. Segunda Extração em Paralelo

Na segunda fase do trabalho, com as condições cromatográficas da coluna OV 5-MS, o solvente de eluição e adição de metanol à amostra otimizados, foi feita uma nova extração em paralelo, em cada uma das fases (XAD-7, C₁₈, e *p*NNPA) que estavam sendo utilizadas. Os resultados estão apresentados na Tabela XXIX.

Tabela XXIX: Resultado em termos de recuperação (%) dos pesticidas em diferentes fases, na análise por GC-ECD, usando a coluna OV 5-MS.

MASSA MOLAR (Da)	PESTICIDA	K _{ow} (log P) ^(a)	XAD-7 seca	XAD-7 úmida	C ₁₈ lote #1	C ₁₈ lote #2	pNNPA
224,16	Mevinfós	1,34	87,92	54,30	107,15	73,74	19,78
260,40	Forato	3,92	86,84	49,42	—	—	56,82
201,67	Simazina	2,1	84,07	58,33	87,79	87,53	—
215,68	Atrazina	2,5	85,00	62,57	86,45	82,35	27,88
265,89	Clorotalonil	2,89	86,63	70,66	87,46	85,12	44,90
263,23	Paration Metílico	3,0	103,11	84,97	85,80	86,82	80,72
277,25	Fenitrocion	3,43	96,24	82,79	82,77	84,87	82,34
330,36	Malation	2,75	106,93	93,02	116,09	128,39	84,81
283,81	Metolacoloro	2,9	99,74	84,73	94,00	100,21	88,09
300,57	Captan	2,54	117,69	92,70	66,20	105,06	32,64
296,58	Folpet	3,11	108,44	85,76	91,28	98,93	49,86
437,15	Fipronil	4,0	98,65	84,98	84,66	89,20	83,39
284,14	Procimidone	3,14	93,79	76,86	82,37	77,22	80,02
345,22	Oxadiazon	4,80	105,86	76,52	74,55	76,70	79,60
230,16	Iprodiona	3,00	102,35	83,11	104,68	101,82	75,24
391,29	<i>cis</i> -Permetrina	6,1	34,30	17,30	—	25,08	22,73
391,29	<i>trans</i> -Permetrina	6,1	41,49	20,78	12,72	30,75	26,26
354,35	Flumioxazin	2,55	99,57	90,36	93,17	95,87	81,00
505,22	Deltametrina	4,6	43,37	15,92	12,52	36,06	22,21

^(a) P é o coeficiente de partição *n*-octanol/água

3.2.3. Solvente de Eluição

Nos testes iniciais, observou-se que o melhor solvente foi o acetato de etila, embora o forato não tenha eluído com ele. Levando-se em consideração que dos pesticidas alvo ele é o mais tóxico, foi necessário descobrir alguma forma de eluí-lo. Como o forato foi recuperado na eluição com *n*-hexano, optou-se por executar a eluição através de uma mistura de solventes. Levando-se em conta as recuperações obtidas e a toxicidade do *n*-hexano, a escolha óbvia foi por uma mistura que contivesse predominantemente acetato de etila com um mínimo de *n*-hexano. Foram executadas extrações em que a eluição foi feita com uma mistura de com 0%, 10% e 20% de *n*-hexano em acetato de etila. O resultado é apresentado na Tabela XXX.

Tabela XXX: Recuperações obtidas com SPE seqüencial na eluição com diferentes proporções de *n*-hexano : acetato de etila.

PESTICIDA	0%	10%	10%	20%	20%
Mevinfós	89,25	106,01	73,63	65,03	47,47
Forato	49,98	60,82	51,88	45,41	40,80
Simazina	100,60	93,36	123,02	118,00	105,84
Atrazina	93,40	97,97	–	92,00	94,85
Clorotalonil	58,64	66,83	84,79	69,97	71,44
Paration Metílico	81,64	92,36	86,21	79,41	91,40
Fenitrothion	81,59	91,33	87,88	79,38	88,63
Malation	107,56	128,27	109,20	100,39	112,36
Metolacoloro	95,49	100,52	90,56	85,11	100,24
Captan	83,23	100,82	109,40	76,82	106,69
Folpet	75,26	89,34	95,14	78,76	101,66
Fipronil	79,71	84,77	85,76	74,28	96,48
Procimidone	73,68	79,28	68,50	67,96	82,06
Oxadiazon	66,98	80,12	62,45	49,41	83,72
Iprodiona	85,30	106,03	153,56	108,07	110,31
<i>cis</i> -Permetrina	13,93	23,41	–	–	55,52
<i>trans</i> -Permetrina	15,93	26,41	20,72	5,45	57,55
Flumioxazin	89,20	88,50	86,60	95,87	109,07
Deltametrina	18,34	32,57	28,99	3,28	76,40

Os resultados levam à tendência de que a eluição com uma solução 10% de *n*-hexano em acetato de etila recupera um pouco melhor os analitos. Uma maior quantidade de *n*-hexano favorece os analitos que são eluídos mais ao final da corrida. O melhor compromisso se dá com uma solução 10% de *n*-hexano em acetato de etila.

Os resultados obtidos até este ponto chamavam a atenção pela baixa recuperação dos piretróides (permetrina e deltametrina).

3.2.4. Adição de Metanol

A adição de um modificador de polaridade (metanol), afeta a extração de diferentes formas. A recuperação pode ser melhorada porque a presença de metanol melhora a interação entre analito e fase sólida e elimina o fenômeno de adsorção dos analitos nas paredes dos frascos e tubos de conexão. Mas por outro lado diminui a retenção dos compostos polares. Sendo assim foi adicionado metanol à amostra, obtendo-se uma concentração de 10% em uma solução e 20% na outra. O resultado está apresentado na Tabela XXXI.

Tabela XXXI: Recuperações obtidas com SPE sequencial nas extrações em que foi adicionado metanol à amostra.

PESTICIDA	log P ^(a)	0%	10%	20%
Metamidofós	- 0,8	-	-	-
Mevinfós	1,34	106,01	86,79	60,19
Acefato	0,13	-	-	-
Forato	3,92	60,82	95,07	79,79
Simazina	2,1	93,36	129,50	120,20
Atrazina	2,5	97,97	116,07	101,82
Clorotalonil	2,89	66,83	72,43	80,34
Paration Metílico	3,0	92,36	94,31	94,08
Fenitroton	3,43	91,33	88,39	87,96
Malation	2,75	128,27	104,10	103,43
Metolacloro	2,9	100,52	96,32	93,02
Captan	2,54	100,82	111,78	111,49
Folpet	3,11	89,34	87,78	67,87
Fipronil	4,0	84,77	90,53	91,05
Procimidone	3,14	79,28	86,38	82,70
Oxadiazon	4,80	80,12	85,20	83,73
Iprodiona	3,00	106,03	88,20	94,99
<i>cis</i> -Permetrina	6,1	23,41	23,54	82,58
<i>trans</i> -Permetrina	6,1	26,41	28,11	82,25
Flumioxazin	2,55	88,50	93,80	97,87
Deltametrina	4,6	32,57	24,20	111,08

^(a) P é o coeficiente de partição *n*-octanol/água

O melhor compromisso foi obtido com uma solução da amostra com 20% em metanol. O principal objetivo era melhorar a recuperação dos piretróides, que estava abaixo do valor aceitável, e a Tabela XXXI deixa claro que este objetivo foi atingido.

Sabe-se que a baixa recuperação de compostos com alta hidrofobicidade (alto valor de K_{ow} em log P), se deve à eluição incompleta, a qual pode ser melhorada através da adição da quantidade apropriada de metanol à amostra [90]. Isto ocorre porque a água que fica retida no sorvente dificultando o contato entre o solvente de eluição e o analito. O metanol é o terceiro solvente (o primeiro é a água e o outro é o solvente de eluição), de polaridade intermediária, que então faz a ponte neste contato.

Por outro lado, a adição de metanol deve aumentar a partição dos analitos menos hidrofóbicos (menor valor de log P) na solução da amostra, causando retenção incompleta destes compostos, o que restringe o volume de amostra a ser extraído.

Assim, a quantidade de metanol tem que ser apropriadamente ajustada levando em conta o sorvente, com sua capacidade de retenção, e a hidrofobicidade (valores de K_{OW} log P) dos analitos. Nakamura utilizou uma solução 40% de metanol na amostra [90] entretanto uma maneira de utilizar menos metanol é secar o cartucho com um fluxo suave de N_2 após a percolação da amostra. Pihlström [91] afirma que a etapa de secagem é necessária devido à imiscibilidade entre a água e o solvente de eluição. Ele argumenta que com a remoção da água melhora a interação do analito com o solvente de eluição (de polaridade mais baixa).

Portanto, utilizando-se as duas estratégias é possível obter o melhor rendimento que cada uma oferece, não sendo necessário empregar concentrações muito altas de metanol para diminuir as perdas dos analitos polares.

3.2.5. Quantidade de Fase

O estudo da influência da quantidade de fase na extração foi feito com 500 (quantidade utilizada em todas as experiências), 350 e 200 mg em cada cartucho. Os resultados estão expressos na **Tabela XXXII**.

As recuperações diminuíram quando se utilizou 350 mg e voltaram a aumentar com 200 mg, indicando problema com a extração usando 350 mg. Provavelmente para 100 mL de amostra não existe diferença significativa, pode ser utilizada uma menor quantidade de fase por cartucho. Mas para grandes volumes de amostra (1000 mL) a opção foi permanecer com 500 mg.

Tabela XXXII: Recuperações obtidas nas extrações com SPE seqüencial com diferentes massas de fase sólida nos cartuchos.

PESTICIDA	500 mg	350 mg	200 mg
Metamidofós	—	—	—
Mevinfós	26,44	7,24	15,90
Acefato	391,88	—	—
Forato	90,89	38,44	110,12
Simazina	70,59	43,64	49,26
Atrazina	85,98	57,84	58,96
Clorotalonil	91,89	57,56	77,90
Paration Metílico	117,85	62,30	99,89
Metalaxil	106,03	71,66	81,71
Fenitrothion	115,81	64,38	112,91
Malation	173,94	58,28	133,75
Metolacloro	126,57	75,83	123,33
Fention	90,94	54,89	98,05
Captan	87,59	47,92	45,15
Folpet	72,35	35,83	38,83
Fipronil	113,28	70,00	178,92
Procimidone	92,61	73,92	90,49
Oxadiazon	90,79	79,09	108,48
Iprodiona	162,51	93,92	129,38
<i>cis</i> -Permetrina	142,94	43,34	91,76
<i>trans</i> -Permetrina	84,97	37,21	75,48
Flumioxazin	151,27	60,99	130,29
Deltametrina	122,81	41,11	70,59

3.2.6. Volume de Amostra

O procedimento definido pelos fatores anteriormente otimizados foi aplicado a quatro volumes diferentes de amostra. A recuperação foi obtida por comparação das áreas obtidas nas análises com as áreas obtidas na ST1. O resultado é apresentado na Tabela XXXIII.

Tabela XXXIII: Recuperações obtidas nas extrações com SPE seqüencial de diferentes volumes de amostras aquosas fortificadas.

PESTICIDA	log P ^(a)	1000 mL	500 mL	250 mL	100 mL
Metamidofós	-- 0,8	71,21	—	—	—
Mevinfós	1,34	—	3,59	7,83	26,44
Accfato	0,13	172,38	157,42	323,21	391,88
Forato	3,92	23,14	60,71	73,45	90,89
Simazina	2,1	17,15	50,50	46,20	70,59
Atrazina	2,5	23,75	60,45	64,29	85,98
Clorotalonil	2,89	19,63	88,99	80,80	91,89
Paration Metílico	3,0	27,69	95,37	108,35	117,85
Metalaxil	1,75	34,56	72,13	70,90	106,03
Fenitroton	3,43	29,21	95,36	108,51	115,81
Malation	2,75	25,73	179,86	139,30	173,94
Metolacoloro	2,9	71,38	145,53	121,20	126,57
Fention	4,84	29,32	91,30	84,95	90,94
Captan	2,54	6,64	84,93	67,09	87,59
Folpet	3,11	—	32,34	52,98	72,35
Fipronil	4,0	40,97	138,79	113,43	113,28
Procimidone	3,14	45,25	100,04	90,97	92,61
Vamidotion	0,12	54,62	—	—	—
Oxadiazon	4,80	57,27	106,40	115,29	90,79
Iprodiona	3,00	57,38	332,78	153,80	162,51
<i>cis</i> -Permetrina	6,1	47,39	51,01	72,88	142,94
<i>trans</i> -Permetrina	6,1	43,98	49,60	67,06	84,97
Flumioxazin	2,55	53,86	359,01	163,30	151,27
Deltametrina	4,6	32,18	156,75	64,47	122,81

^(a) P é o coeficiente de partição *n*-octanol/água

Segundo Pichon [28] na extração de compostos pertencentes a uma larga faixa de polaridade, os maiores problemas estão nos extremos dessa faixa. Os analitos polares ($\log P < 1,7$) apresentam baixa recuperação devido a perdas na etapa de extração (ou não são retidos ou ficam adsorvidos em frascos e tubos de conexão) e os analitos apolares ($\log P > 4$), com baixa solubilidade na água não podem ser recuperados devido à dessorção incompleta por causa da forte retenção desses compostos no sorvente.

Ainda segundo Pichon [28], quando é feito um gráfico de recuperação versus volume de amostra (volume pré-concentrado) três tipos de comportamento são observados. Para os compostos mais polares uma recuperação quantitativa é encontrada apenas para pequenos volumes. Para compostos moderadamente polares recuperações quantitativas são encontradas em toda a faixa de volume (10 –100 mL). Para os compostos mais hidrofóbicos as recuperações lentamente aumentam com o volume de amostra, porque uma fração do analito é adsorvida pelo sistema de pré-concentração.

O trabalho aqui desenvolvido utilizou uma faixa de volume 10 vezes maior (100 –1000 mL) que a citada por Pichon. Para minimizar o problema da não dessorção dos analitos apolares, foi utilizado o metanol como modificador de polaridade. Para manter o volume de metanol no mínimo necessário foi feita a secagem do cartucho com um fluxo suave de nitrogênio.

O resultado obtido (**Figura 12**) no estudo da recuperação em função do volume de amostra extraído apresentou alguns problemas. Primeiro o volume de 1000 mL apresentou valores de recuperação consistentemente baixos. Embora as curvas apresentem uma tendência a uma menor recuperação com o aumento do volume de amostra, o valor de recuperação para 1000 mL de amostra está abaixo do recomendado pela *U.S. Environmental Protection Agency* (EPA). Uma explicação provável para isto é que os analitos tenham sofrido decomposição. Terminada a extração, foi feita a eluição e redução do volume do eluato para ser injetado no GC-MSD. Como o aparelho apresentou defeito na ocasião, a análise não pode ser executada. A solução dos analitos em *n*-hexano (10%) e acetato de etila foi mantida a $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 10 dias, até ser analisada. As outras extrações (500, 250 e 100 mL) não foram eluídas, os pesticidas ficaram nos cartuchos que por sua vez foram conservados a $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$. A eluição e concentração do eluato foram executadas imediatamente antes da análise.

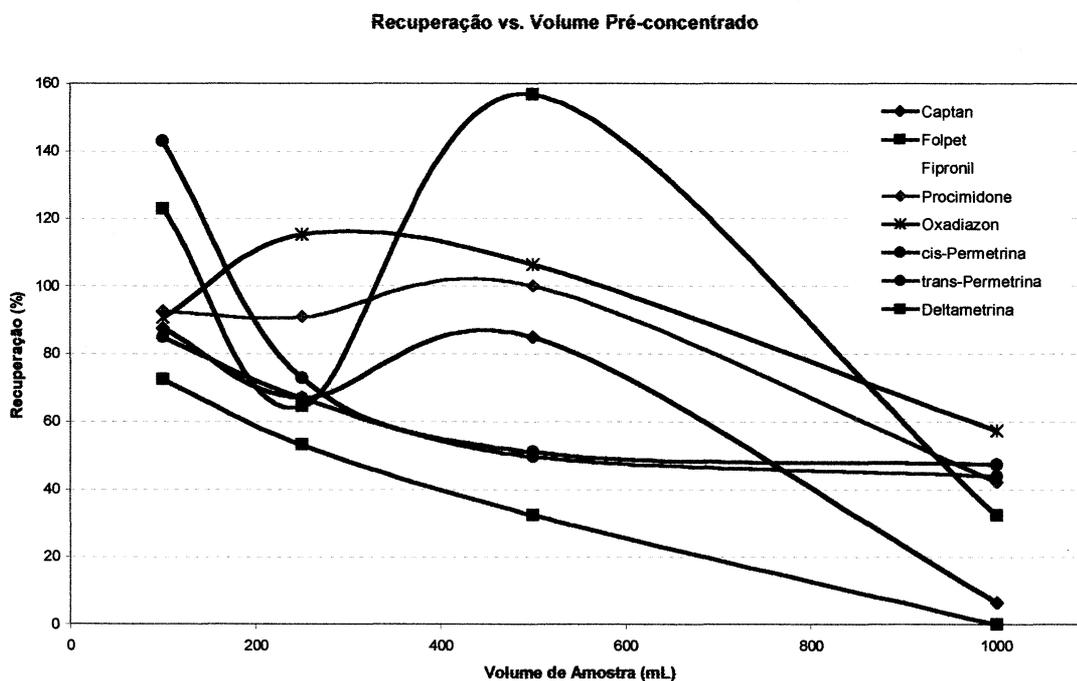
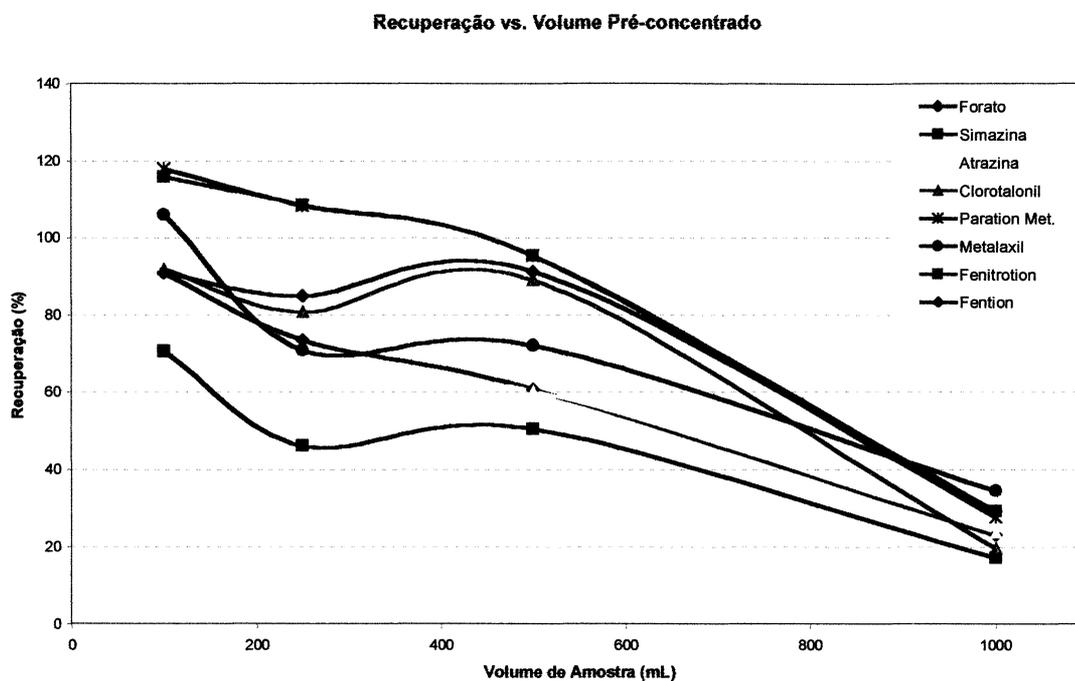


Figura 11. Gráficos de Recuperação contra Volume de Solução Pré-concentrada.

O segundo problema encontrado foi a obtenção de recuperações muito altas. Compostos que apresentam picos cromatográficos mal formados (malation, metolacoloro, iprodiona, flumioxazin) apresentaram valores de recuperação acima dos 130% permitidos [78]. Esses valores refletem os problemas de integração das áreas dos picos, já que

o trabalho foi desenvolvido com padrões e não há problemas de co-eluição, exceto com o metolacoloro onde há uma co-eluição parcial com o fention.

3.3. Validação Parcial do Método

Foi feita uma validação parcial do método através da determinação da faixa de linearidade, sensibilidade, LOD, LOQ, exatidão (através da realização de ensaios de recuperação), bem como precisão e repetitividade das análises cromatográficas (medidas através do desvio padrão relativo).

3.4. Análise da Amostra Real

A partir dos resultados obtidos anteriormente foram definidas as melhores condições para aplicar na amostra real, amostra real fortificada e branco. Apesar do resultado obtido com diferentes volumes de amostra, foi feita a opção por analisar 1000 mL de água do Rio Cai. A decisão teve como base o fato de que os pesticidas devem estar em baixas concentrações e necessitam de um grande fator de concentração. Para a amostra fortificada e o branco foram utilizados os mesmos volumes. Os cromatogramas a seguir foram obtidos usando faixas de íons selecionados, razão pela qual não apresentam uma linha de base contínua. Os cromatogramas do branco e da amostra real estão na **Figura 12**, e o da amostra real fortificada na **Figura 13**. As recuperações obtidas com a amostra fortificada estão apresentadas na **Tabela XXXIV**.

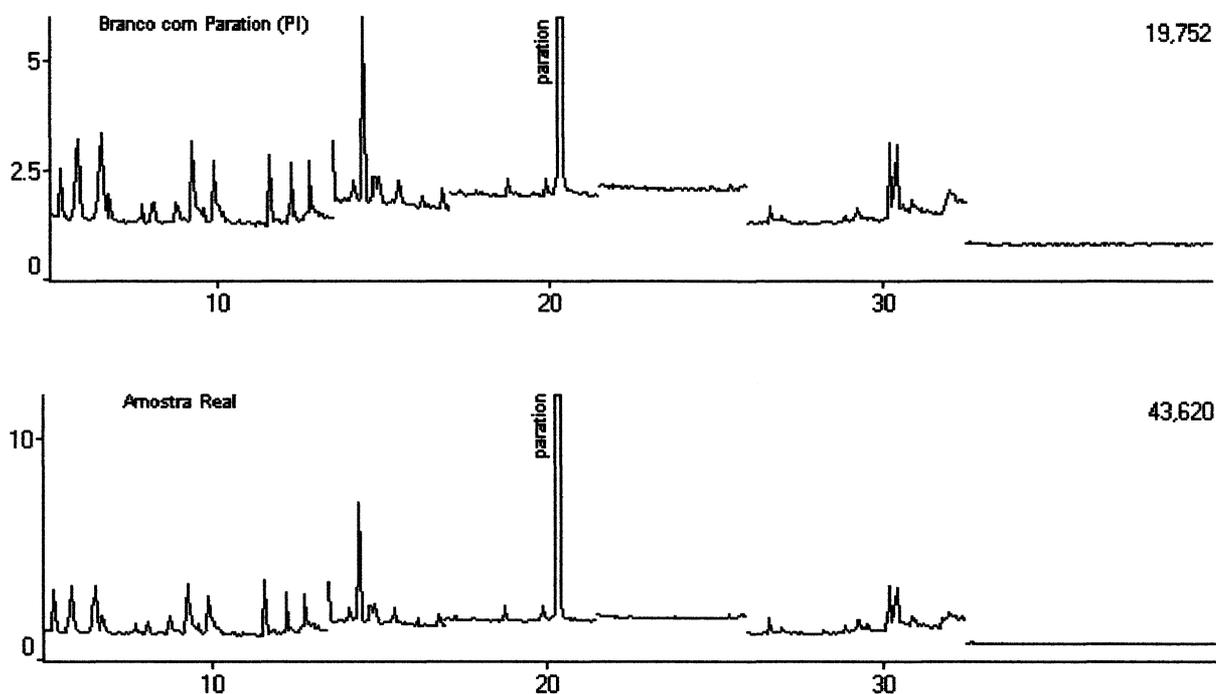


Figura 12. Cromatograma (GC-MSD) do branco e da amostra real, medido com janela de íons. Condições: coluna capilar OV 5-MS de 30 m x 0,25 mm (di) x 0,25 μm (ef). Prog. de temperatura do forno da coluna: 60 $^{\circ}\text{C}$ (2 min), a 10 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$ até 183 $^{\circ}\text{C}$ (10 min) e a 15 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$ até 280 $^{\circ}\text{C}$ (14,33 min). Pressão do gás de arraste (He): 122 kPa. Splitless (1,1 min). Outras condições na página 50.

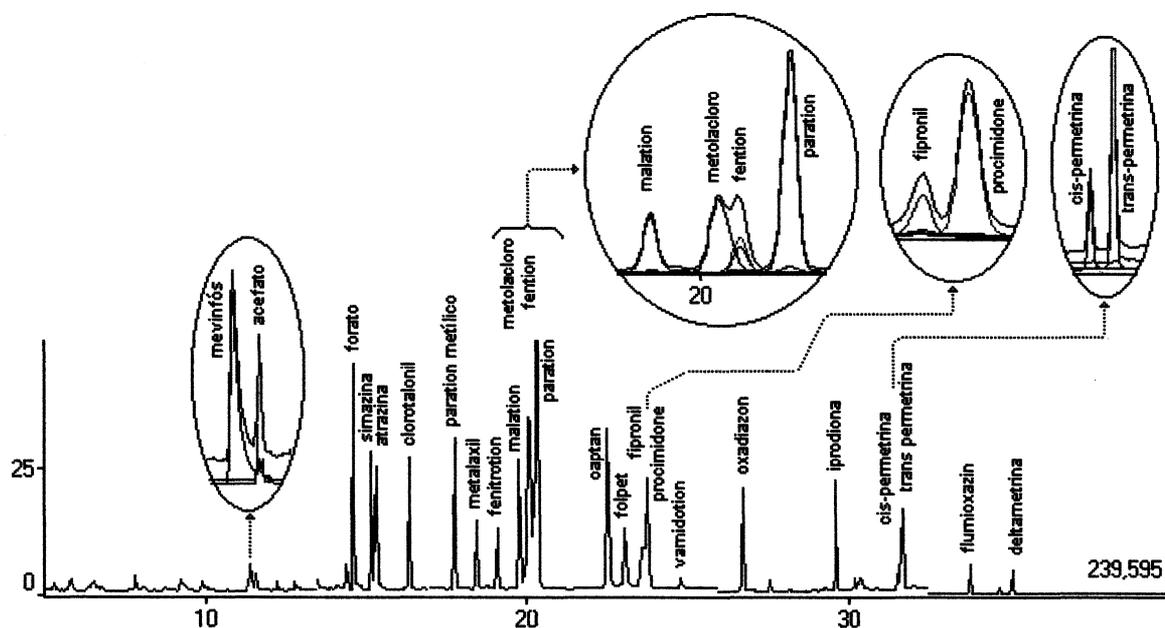


Figura 13. Cromatograma (GC-MSD) da amostra real fortificada, medido com janela de íons. Condições: coluna capilar OV 5-MS de 30 m x 0,25 mm (di) x 0,25 μm (ef). Prog. de temperatura do forno da coluna: 60 $^{\circ}\text{C}$ (2 min), a 10 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$ até 183 $^{\circ}\text{C}$ (10 min) e a 15 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$ até 280 $^{\circ}\text{C}$ (14,33 min). Pressão do gás de arraste (He): 122 kPa. Splitless (1,1 min). Outras condições na página 50.

Tabela XXXIV: Recuperações obtidas na amostra real fortificada.

PESTICIDAS	RECUPERAÇÃO (%)	PESTICIDAS	RECUPERAÇÃO (%)
Metamidofós	–	Fention	99,86
Mevinfós	27,45	Captan	63,23
Acefato	–	Folpet	55,22
Forato	84,35	Fipronil	101,58
Simazina	95,98	Procimidone	92,88
Atrazina	102,56	Vamidotion	27,57
Clorotalonil	114,51	Oxadiazon	115,86
Paration Metílico	103,05	Iprodiona	201,23
Metalaxil	132,61	<i>cis</i> -Permetrina	85,99
Fenitroton	94,41	<i>trans</i> -Permetrina	116,17
Malation	125,40	Flumioxazin	92,37
Metolaclo	117,27	Deltametrina	91,54

Aplicando os resultados obtidos nesse estudo a uma amostra real fortificada observou-se que o método de extração e análise desenvolvido é capaz de recuperar a maioria dos resíduos de pesticidas dentro de valores aceitos pelo EPA para este tipo de análise. As exceções (metamidofós, mevinfós, acefato, captan, folpet e vamidotion) ou não foram extraídos ou se decompõem nas altas temperaturas do injetor ou podem ainda apresentar um pico mal formado. A iprodiona e o metalaxil apresentaram recuperações maiores do que o permitido por causa de mal formação dos picos cromatográficos. Estes compostos apresentam uma cauda no pico cromatográfico, que é muito suscetível ao ruído do instrumento. Desta forma a má formação do pico aliada às flutuações do ruído levam a uma área falsamente superior. Não foi observado efeito de matriz nessa análise.

O enfoque deste estudo foi nas etapas de pré-concentração e análise. Entretanto, o mesmo cuidado emprestado a estas etapas deve acompanhar a coleta das amostras. A amostragem de águas superficiais, visando a dosagem de resíduo de pesticidas polares, exige cuidados especiais para que não haja perda e/ou degradação dos mesmos. Barceló [92] apresenta uma revisão com aspectos gerais, normas para controle de qualidade, um guia para o planejamento da amostragem e a melhor maneira de coletar amostras em diferentes tipos de águas superficiais.

A amostra real utilizada neste estudo não foi coletada com todo o planejamento e cuidados necessários para uma análise que visa o controle de qualidade da água superficial. No caso em estudo o objetivo era obter uma amostra real para testar a aplicabilidade da metodologia em desenvolvimento.

Como foi visto na descrição experimental, a amostra foi filtrada em filtro de membrana e em seguida fortificada. Foi utilizado um filtro de 45 μm que elimina partículas coloidais maiores, já que são consideradas partículas coloidais os aglomerados com tamanho entre 10 e 100 μm . Elas possuem cargas superficiais e poros, o que as tornam “fases sólidas”, ou seja elas podem remover alguns pesticidas dissolvidos na água, que assim ficam retidos na matriz eliminada pelo filtro.

Barceló [92] faz um estudo comparativo entre diferentes tipos de filtro submetidos a diferentes tratamentos. Ele mostra que a recuperação é afetada até por filtros semelhantes mas de fabricantes diferentes. Todos os filtros comparados têm diâmetro de poro abaixo de 10 μm , portanto capazes de eliminar todas as partículas coloidais.

A questão da presença de dispersões coloidais leva a um questionamento sobre o momento em que é feita a fortificação da amostra real. Salau [93] primeiro fortifica a amostra enquanto Azevedo [78] e Öllers [94] filtram para só então fortificar. É possível que efetuando-se a fortificação antes da filtração, a recuperação, pelo menos de alguns pesticidas, seja menor. Sendo assim, em cada grupo de pesticidas alvo deve ser feito um estudo para que seja decidido o melhor momento para a fortificação. Uma outra recomendação feita por Barceló [92] é de que seja adquirida uma quantidade de filtro suficiente para o completo programa de monitoramento a ser desenvolvido, já que os resultados são afetados pelo filtro utilizado.

CONCLUSÕES

4. CONCLUSÕES

O estudo permitiu concluir que:

O empacotamento do próprio cartucho, embora exija mais cuidado para evitar contaminação, permitiu a utilização de fase não disponível comercialmente, conferindo assim maior flexibilidade nesse tipo de estudo.

A técnica de injeção cromatográfica, que apresentou a melhor repetibilidade das áreas, foi a combinação da técnica de lavagem com solvente com a agulha quente, associada a uma alta vazão de gás de arraste (igual ou acima de 2 mL min⁻¹). Assim a amostra é rapidamente volatilizada e transferida para a coluna.

O método multiclasse/multirresíduo estudado é viável e permite a análise de muitos pesticidas. Os resultados obtidos no estudo desenvolvido, levaram à conclusão de que as condições mais indicadas para análise de resíduo de pesticidas em águas superficiais são:

- Adição de metanol à amostra, a fim de obter uma solução 20% em metanol;
- SPE seqüencial onde a amostra atravessa primeiro um leito de XAD-7, em seguida C₁₈ e finalmente *p*-NNPA, com 500 mg de fase em cada etapa;
- Eluição dos analitos, de cada cartucho individualmente, com uma solução 10% de *n*-hexano em acetato de etila; e
- Análise feita por Cromatografia Gasosa, usando ECD ou MSD.

Este método permite a análise dos pesticidas citados, com resposta no ECD, com a faixa de recuperação entre 79,8 % para o forato e 120,2 % para a simazina, ficando abaixo apenas o mevinfós (60,2 %) e o folpet (67,0 %). Enquanto no GC-MSD a faixa de recuperação obtida foi de 71 % para a simazina a 127 % para o metolacoloro. Ficaram fora da faixa exigida de recuperação os compostos que apresentam picos mal formados, o que leva a um alto desvio padrão relativo nas medidas das áreas, como malation, iprodiona, flumioxazin e cis-permetrina. O mevinfós e o acefato, que co-eluem, também têm a análise dificultada.

Os LOD determinados estão em uma faixa que varia de 2,3 x 10⁻⁵ para o oxadiazon a 0,261 µg mL⁻¹ para a simazina, no GC-ECD e de 0,839 para o forato a 15,2 µg mL⁻¹ para a Iprodiona, no GC-MSD. Os LOQ variam de 7,8 x 10⁻⁵ para o oxadiazon a 0,868 para a simazina, no GC-ECD e de 2,8 para o forato a 50,6 µg mL⁻¹ para a iprodiona, no GC-MSD.

As faixas de linearidade variaram de 5 a 25 ng mL⁻¹ para o oxadiazon até 297 a 990 ng mL⁻¹ para o mevinfós, no GC-ECD. Enquanto no GC-MSD as faixas encontradas foram de 593 a 5600 ng mL⁻¹ para o forato até a de 3370 a 6720 ng mL⁻¹ para a deltametrina.

A SPE em série, a adição de modificador de polaridade à amostra e a eluição com solução binária de solventes ampliam a faixa de polaridade de compostos que podem ser analisados em uma única marcha analítica.

O método estudado e otimizado é aplicável para a análise de águas superficiais. O que foi comprovado aplicando-o a uma amostra coletada no Rio Caí, em novembro de 2003. Embora esta amostra não tenha apresentado contaminação por resíduo dos pesticidas nos níveis estudados, com a amostra real fortificada, analisada pela mesma metodologia, foram obtidas recuperações dentro dos níveis aceitáveis (entre 84,4 e 116,2%), na maioria dos pesticidas, para uma metodologia multiclasse-multirresíduo. As exceções foram metamidofós, mevinfós, acefato, captan, folpet e vamidotion (baixas recuperações) e ainda metalaxil e iprodiona (altas recuperações).

BIBLIOGRAFIA

5. BIBLIOGRAFIA

- [1] Weber, E., et al. *Levantamento dos Principais Usos do Solo e da Água na Bacia Hidrográfica do Rio Cai*. FEPAM 1997, 1, 1 - 33.
- [2] Resolução CONAMA Nº 20, de 18 de junho de 1986. Disponível em <<http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res86/res2086.html>>. Acesso em 02/05/2003.
- [3] Portaria Federal GM/36 de 19 de janeiro de 1990. Disponível em <<http://www.ecolabor.com.br/legislacao/port36.htm>>. Acesso em 11/01/2002.
- [4] Portaria Nº 1469, de 29 de dezembro de 2000. Disponível em <<http://www.funasa.gov.br>>. Acesso em outubro/2001.
- [5] Padrões de Potabilidade. Disponível em <<http://www.ambiental-lab.com.br/tab1.html>>. Acesso em 16/09/2001.
- [6] Barceló, D.; *J. Chromatogr. A* 1993, 643, 117.
- [7] Quintana, J.; Martí, I.; Ventura, F.; *J. Chromatogr. A* 2001, 938, 3.
- [8] Aguilar, C., Borrull, F., Marcé, R. M.; *J. Chromatogr. A* 1997, 771, 221.
- [9] Lara, W. H.; Batista, G.C.; *Química Nova* 1992, 15, 161.
- [10] U.S. Food and Drug Administration; Center for Food Safety and Applied Nutrition; Office of Plant and Dairy Foods and Beverages; Pesticides Analytical Manual (PAM I), 1994, Updated October, 1999. Disponível em <<http://www.cfsan.fda.gov/~frf/pami3.html>>. Acesso em 04/02/2004.
- [11] Benfenati, E.; Tremolada, P.; Chiappeta, L.; Frassanito, R.; Bassi, G.; Toro, N. DI; Fanelli, R.; Stella, G.; *Chemosphere* 1990, 21, 1411.
- [12] Nélieu, S.; Stobiecki, M.; Einhorn, J.; *J. Chromatogr. A* 2000, 866, 195.
- [13] Sabik, H., Cooper, S., Lafrance, P.; *Talanta* 1995, 42, 717.
- [14] Dabrowska, H.; Dabrowski, L.; Biziuk, M.; Gaca, J.; Namiesnik, J.; *J. Chromatogr. A* 2003, 1003, 29.
- [15] Namiesnik, J.; Gorecki, T.; Biziuk, M.; Torres, L.; *Anal. Chim. Acta* 1990, 237, 1.
- [16] Balinova, A.; *J. Chromatogr. A* 1996, 754, 125.

- [17] Gonçalves, C.; Alpendurada, M.F.; *J. Chromatogr. A* **2002**, *968*, 177.
- [18] Lambropoulou, D.A.; Konstantinou, I.K.; Albanis, T.A.; *J. Chromatogr. A* **2000**, *893*, 143.
- [19] Beltran, J.; López, F.J.; Hernández, F.; *J. Chromatogr. A* **2000**, *885*, 389.
- [20] Lord, H.; Pawliszyn, J.; *J. Chromatogr. A* **2000**, *885*, 153.
- [21] Dugay, J.; Miège, C.; Hennion, M.-C.; *J. Chromatogr. A* **1998**, *795*, 27.
- [22] Miège, C.; Dugay, J.; *Analisis Magazine* **1998**, *26*, M137.
- [23] Poole, C.F.; Gunatilleka, A.D.; Sethuraman, R.; *J. Chromatogr. A* **2000**, *885*, 17.
- [24] Burnham, A. K.; Calder, G.V.; Fritz, J.S.; Junk, G. A.; Svec, H.J.; Willis, R.; *Anal. Chem.* **1972**, *44*, 139.
- [25] Junk, G. A.; Richard, J. J.; Grieser, M. D., Witiak, D.; Arguello, M. D.; Vick, R.; Svec, H. J.; Fritz, J. S.; Calder, G. V.; *J. Chromatogr.* **1974**, *99*, 745.
- [26] Hennion, M. C.; *J. Chromatogr. A* **1999**, *856*, 3.
- [27] Fritz, J.S; *Analytical Solid-Phase Extraction*: Wiley – VCH: New York, 1999.
- [28] Pichon, V.; *J. Chromatogr. A* **2000** , *885*, 195.
- [29] Dean, J. R.; *Extraction Methods for Environmental Analysis*: John Wiley & Sons Ltd.: Chichester, 1998.
- [30] Liska, I.; *J. Chromatogr. A* **2000**, *885*, 3.
- [31] Huck, C.W.; Bonn, G.K.; *J. Chromatogr. A* **2000**, *885*, 51.
- [32] Hennion, M.-C.; *J. Chromatogr. A* **2000**, *885*, 73.
- [33] Wells, M.J.M.; Yu, L.Z.; *J. Chromatogr. A* **2000**, *885*, 237.
- [34] Carson, M.C.; *J. Chromatogr. A* **2000**, *885*, 343.
- [35] Fritz, J. S.; Macka, M.; *J. Chromatogr. A* **2000**, *902*, 137.
- [36] Poole, C. F.; *Trends Anal. Chem.* **2003**, *22*, 362.
- [37] Hennion, M. C.; Pichon, V.; *Environm. Sci. Technol.* **1994**, *28*, 576A.
- [38] Fritz, J.S.; Masso, J.J.; *J. Chromatogr. A* **2001**, *909*, 79.
- [39] Font, G., Mañes, J., Moltó, J.C. Picó, Y.; *J. Chromatogr. A* **1993**, *642*, 135.

- [40] Ingelse, B.A., van Dam, R.C.J., Vreeken, R.J., Mol, H.C.J., Steijger, O.M.; *J. Chromatogr. A* **2001**, *918*, 67.
- [41] Tölgyessy, P.; Liska, I.; *J. Chromatogr. A* **1999**, *857*, 247.
- [42] Jain, C.K., Ali, I.; *Int. J. Environ. Anal. Chem.* **1997**, *68*, 83.
- [43] Pizzolato, T. M.; *Desenvolvimento de metodologia analítica para a determinação de compostos orgânicos, por cromatografia gasosa utilizando extração em fase sólida*. Tese de Doutorado, PPGEM, UFRGS, 1997.
- [44] Gritti, F., Guiochon, G.; *Anal. Chem.* **2003**, *75*, 5726.
- [45] Albanis, T.A., Hela, D.G.; *J. Chromatogr. A* **1995**, *707*, 283.
- [46] Lacorte, S., Molina, C., Barceló, D.; *Anal. Chim. Acta* **1993**, *281*, 71.
- [47] Koester, C.J., Simonich, S.L., Esser, B.K.; *Anal. Chem.* **2003**, *75*, 2813.
- [48] Aguilar, C., Ferrer, I., Borrull, F., Marcé, R.M., Barceló, D.; *Anal. Chim. Acta* **1999**, *386*, 237.
- [49] Pichon, V., Coumes, C.C.D., Chen, L., Guenu, S., Hennion, M.-C.; *J. Chromatogr. A* **1996**, *737*, 25.
- [50] Tolosa, I., Readman, J.W., Mee, L.D.; *J. Chromatogr. A* **1996**, *725*, 93.
- [51] Dressler, M.; *J. Chromatogr. A* **1979**, *165*, 167.
- [52] Kobayashi, H., Ohyama, K., Tomiyama, N., Jimbo, Y., Matano, O., Gato, S.; *J. Chromatogr.* **1993**, *643*, 197.
- [53] Hoff, G.R. van der, Pelusio, F., Brinkman, U.A.Th., Baumann, R.A., Zoonen, P. van; *J. Chromatogr. A* **1996**, *719*, 59.
- [54] Baéz, M.E., Rodriguez, M., Lastra, O., Contreras, P.; *J. High Resol. Chromatogr.* **1997**, *20*, 11.
- [55] Vidal, J.L.M., Espada, M.C.P., Frenich, A.G., Arrebola, F.J.; *J. Chromatogr. A* **2000**, *867*, 235.
- [56] Onodera, S.; Nagatsuka, A., Rokuhara, T.; Asakura, T.; Hirayama, N.; Suzuki, S.; *J. Chromatogr. A* **1993**, *642*, 185.
- [57] Hoff, G.R. van der; Zoonen, P.; *J. Chromatogr. A* **1999**, *843*, 301.
- [58] Liska, I., Slobodnik, J.; *J. Chromatogr. A* **1996**, *733*, 235.

- [59] Geerdink, R.B., Niessen, W.M.A., Brinkman, U.A.Th.; *J. Chromatogr. A* **2002**, *970*, 65.
- [60] Grob Jr., K. Romann, A.; *J. Chromatogr.* **1981**, *214*, 118.
- [61] Grob, K.; *Classical Split and Splitless Injection in Capillary Gas Chromatography*. Dr. Alfred Hüthig Verlag: Heidelberg, 1986.
- [62] Klick, S.; *J. Pharm. Biomed. Anal.* **1995**, *13*, 563.
- [63] Berezkin, V.G.; Viktorova, E.N.; *J. Chromatogr. A* **2003**, *985*, 3.
- [64] Berezkin, V.G.; Zagainov, V.F.; Ivanov, P.B.; *J. Chromatogr. A* **2003**, *985*, 57.
- [65] Berezkin, V.G.; Lapin, A.B.; Malyukova, I.V.; *J. Chromatogr. A* **2001**, *919*, 357.
- [66] Tipler, A., em Gaugh, P.J. (Ed.); *Gas Chromatography: a practical approach*; Oxford University Press Inc.: New York, 1993, p.23.
- [67] Scott, R.P.W.; *Techniques and Practice of Chromatography*. Chromatographic science series. Marcel Dekker, Inc. New York, 1995, v 70, p 192.
- [68] Skoog, D.A.; Holler, F.J.; Nieman, T.A.; *Principles of Instrumental Analysis*. Brooks/Cole Thomson Learning, United States, 1998, p 13.
- [69] Shimadzu Corporation; *Electron capture detector. ECD – 17 Ver. 2. User's Manual*, **1995**.
- [70] Shimadzu Corporation; *Flame thermionic detector. FTD – 17 Ver. 2. User's Manual*. **1995**.
- [71] Saradhi, U. V. R. V.; Suryanarayana, M.V.S.; Gupta, A. K.; Semwal, R. P.; Jayaram, B.; *J. Chromatogr. A* **2001**, *911*, 63.
- [72] Snijders, H.; Janssen, H.-G.; Cramers, C.; *J. Chromatogr. A* **1996**, *732*, 51.
- [73] Conte, E.D.; Barry, E. F.; *J. Chromatogr. A* **1993**, *644*, 349.
- [74] Brazhnikov., V. V.; Shmidel, E. B.; *J. Chromatogr.* **1976**, *122*, 527.
- [75] Okumura, T.; Nishikawa, Y.; *J. Chromatogr. A* **1995**, *709*, 319.
- [76] Louter, A.J.H.; van Beekvelt, C.A.; Montanes, P.C.; Slobodnik, J.; Vreuls, J.J.; Brinkman, U.A.Th.; *J. Chromatogr. A* **1996**, *725*, 67.
- [77] Aguilar, C.; Peñalver, S.; Pocurull, E.; Borrull, F.; Marcé, R.M.; *J. Chromatogr. A* **1998**, *795*, 105.

- [78] Azevedo, D. de A.; Lacorte, S.; Vinhas, T.; Viana, P.; Barceló, D.; *J. Chromatogr. A* **2000**, *879*, 13.
- [79] Richardson, S.D.; *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 211.
- [80] Tomkins, B.A.; Ilgner, R.H.; *J. Chromatogr. A* **2002**, *972*, 183.
- [81] Stajnbaher, D.; Zupancic-Kralj, L.; *J. Chromatogr. A* **2003**, *1015*, 185.
- [82] Barceló, D.; *Anal. Chim. Acta* **1992**, *263*, 1.
- [83] Foschiera, J. L.; Pizzolato, T. M.; Benvenuti, E. V.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2001**, *12*, 159.
- [84] Ohlweiler, O.A.; *Teoria e Prática da Análise Quantitativa Inorgânica*. Editora Universidade de Brasília, 1968, v 2, p 337.
- [85] Doong, R.-A.; Chang, S.-M.; Sun, Y.-C.; *J. Chromatogr. A* **2000**, *879*, 177.
- [86] Dawes, P.A. In *Gas Chromatography: a practical approach*; Baugh, P.J. (Ed); IRL Press at Oxford University Press: Oxford, 1993, p 87.
- [87] Fernandez-Alba, A.R.; Agüera, A.; Contreras, M.; Peñuela, G.; Ferrer, I.; Barceló, D.; *J. Chromatogr. A* **1998**, *823*, 35.
- [88] Sicbaldi, F.; Sarra, A.; Mutti, D.; Bo, P.F.; *J. Chromatogr. A* **1997**, *765*, 13.
- [89] Kiseleva, M.G.; Nesterenko, P.N.; *J. Chromatogr. A* **2000**, *898*, 23.
- [90] Nakamura, M.; Suzuki, T.; Amano, K.; Yamada, S.; *Anal. Chim. Acta* **2001**, *428*, 219.
- [91] Pihlström, T.; Hellström, A.; Axelsson, V.; *Anal. Chim. Acta* **1997**, *356*, 155.
- [92] Barceló, D., Hennion, M.C.; *Anal. Chim. Acta* **1997**, *338* 3.
- [93] Salau, J.S.; Alonso, R.; Batlló, G.; Barceló, D.; *Anal. Chim. Acta* **1994**, *293*, 109.
- [94] Öllers, S.; Singer, H.P.; Fässler, P.; Müller, S.R.; *J. Chromatogr. A* **2001**, *911*, 225.

ANEXOS

ANEXO A

AGROTÓXICOS UTILIZADOS NAS PRINCIPAIS CULTURAS DA BACIA HIDROGRÁFICA DO RIO CAÍ (SEGUNDO LEVANTAMENTO PELO SISTEMA IPAN DA EMATER-RS)

1. CULTURAS OBJETO DA PESQUISA:

- Alho
- Batata
- Citros (bergamota, laranja e limão)
- Milho
- Morango
- Tomate

2. MUNICÍPIOS PESQUISADOS

- Barão (batata, milho)
- Bom Princípio (morango)
- Brochier (citros, milho)
- Carlos Barbosa (batata)
- Caxias do Sul (alho, batata, tomate)
- Farroupilha (alho, batata, morango, tomate)
- Feliz (morango)
- Harmonia (citros, milho)
- Ivoti (citros, tomate)
- Maratá (milho)
- Montenegro (citros, milho)
- Nova Petrópolis (batata, milho, tomate)
- Portão (milho)
- São Francisco de Paula (batata, milho)
- São José do Hortêncio (batata, milho, morango)
- São Pedro da Serra (milho)
- São Sebastião do Caí (citros, milho, morango, tomate)
- Tupandi (citros, milho)

3. AGROTÓXICOS POR CULTURA (EM ORDEM DE MAIOR UTILIZAÇÃO)

A – ALHO

- a) Fungicidas: Mancozeb, Cúpricos (oxicloreto de cobre, sulfato de cobre), Tebuconazole, Benomil
- b) Inseticidas: Vamidotion, Metamidofos, Abamectin
- c) Herbicidas: Linuron, Ionixil, Fluazifope-*p*-butil, Oxadiazon, Flumioxazin.

B – BATATA

- a) Fungicidas: Mancozeb, Metalaxil, Cúpricos, Iprodiona, Cimoxanil, Captan, Clorotalonil
- b) Inseticidas: Deltametrina, Pirimicarb, Forato, Acefato, Paration metílico, Metamidofos, Malation, Sulfluramid (formicida)
- c) Herbicidas: Glifosato, Paraquat, Sethoxydim.

C – CITROS

- a) Fungicidas / Bactericidas: Benomil, Cúpricos, Enxofre, Clorotalonil
- b) Inseticidas / Acaricidas: Sulfluramid (formicida), Malation, Fention, Abamectin, Óleo Mineral, Fipronil (formicida)
- c) Herbicidas: Glifosato.

D – MILHO

- a) Fungicidas: não informados/utilizados
- b) Inseticidas: Sulfluramid (formicida), Malation, Deltametrina, Triclorfon, Paration Metílico, Fipronil (formicida)
- c) Herbicidas: Atrazina, Glifosato, Metolacoloro, Simazina.

E – MORANGO

- a) Fungicidas: Procimidone, Tiofanato metílico, Iprodiona, Captan, Folpet, Benomil, Oxicloreto de cobre, Mancozeb.
- b) Inseticidas/Acaricidas: Abamectin, Cyhexatin, Fenpropatrin, Propargita, Malation, Imidacloprid, Deltametrina, Mevinfos, Naled
- c) Herbicidas: não informados/utilizados.

F – TOMATE

- a) Fungicidas:, Cúpricos, Clorotalonil, Metalaxil, Mancozeb, Benomil, Captan
- b) Inseticidas: Metamidofos, Deltametrina, Fenitrothion, Malation, Abamectin, Mevinfos, Permetrina, Fipronil (formicida)
- c) Herbicidas: não informados/utilizados.

Fonte: EMATER – RS

Elaboração: Eng^o Agr^o Valdir A. Secchi

Divisão Técnica – Maio/2000

ANEXO B

INFORMAÇÕES SOBRE USO, PROPRIEDADES QUÍMICAS, PROPRIEDADES FÍSICAS E TOXICIDADE DE ALGUNS PESTICIDAS, EM ESPECIAL AQUELES ANALISADOS NESTE TRABALHO

INIBIDORES DA ACETILCOLINESTERASE

Os organofosforados e carbamatos são produtos de larga utilização e com um potencial tóxico elevado. Na medicina eles são estudados em conjunto devido ao mesmo mecanismo e ao mesmo sítio de ação no organismo humano (transmissão dos impulsos nervosos), sendo inibidores da atividade da acetilcolinesterase [95]. A condução dos estímulos através do sistema nervoso ocorre por transmissão de um sinal elétrico do nervo até um terminal, através do chamado canal iônico do receptor nicotínico da acetilcolina. Este canal então abre, em resposta ao neurotransmissor acetilcolina [96].

A acetilcolina liberada por um neurônio excitado difunde uns poucos micrometros através da fenda sináptica ou da junção neuromuscular para o neurônio pós-sináptico ou para o miócito (fibras musculares), onde interage com o receptor de acetilcolina, disparando a excitação elétrica (despolarização) dessa célula. O receptor de acetilcolina é uma proteína alostérica (proteína que possui, geralmente, mais de uma subunidade com múltiplos sítios de ligação para o substrato), com dois sítios ligantes de alta afinidade por acetilcolina. A ligação das duas moléculas de acetilcolina causa uma mudança da conformação e, dessa forma, o canal iônico que estava inicialmente fechado abre-se permitindo a passagem de Na^+ ou Ca^{2+} . O fluxo destes íons para dentro da célula despolariza a membrana plasmática, iniciando o evento subsequente que varia com o tipo de tecido: uma ação potencial no neurônio pós-sináptico ou, na junção neuromuscular, a despolarização da fibra muscular dispara a contração muscular. Normalmente a concentração de acetilcolina na fenda sináptica é rapidamente diminuída pela enzima acetilcolinesterase presente na fenda. Quando os níveis de acetilcolina permanecem por mais do que alguns milisegundos, ocorre insensibilização. Neste caso, o canal receptor é convertido a uma terceira conformação em que ele é fechado e a acetilcolina fica fortemente ligada. A liberação lenta da acetilcolina do sítio ligante eventualmente permite que o

receptor retorne ao seu estado de descanso, ou seja, fechado e ressensibilizado aos níveis de acetilcolina [96].

Assim, uma vez que a acetilcolina tenha provocado a resposta, ela deve ser removida para permitir a recuperação do receptor para um estímulo futuro e para evitar respostas repetidas e descontroladas após um estímulo único. Esta remoção é feita pela hidrólise do composto com a formação de colina e ácido acético, reação catalizada pela ação da acetilcolinesterase [95].

O grupo de agrotóxicos inibidores da acetilcolinesterase atua no centro ativo dessa enzima, incapacitando-a a desdobrar a acetilcolina. Dessa forma, tem-se uma quantidade excessiva dessa substância e, por conseqüência, uma resposta repetida e descontrolada da célula estimulada [95].

Os organofosforados e os carbamatos podem ser absorvidos pela pele (principal meio), por via oral ou respiratória. As manifestações dependem da relação entre a toxicidade do produto e a quantidade absorvida. Os fosforados possuem pequena “margem de alarme”, podendo provocar envenenamento grave assintomático, ou com sintomas de fraca intensidade. Além disto, nem sempre todos os sintomas estão presentes simultaneamente, sendo necessário buscar informações de possível contato para que o diagnóstico correto seja feito. Outro fator a considerar é que quando a intoxicação ocorre por carbamatos, habitualmente os sinais e sintomas são de menor intensidade do que nos casos em que o agente é organofosforado, mas nem por isso, menos grave. Também deve ser citado que os intoxicados por um ou outro grupo ficam sensibilizados, apresentando sintomas com doses menores de produto semelhante. As manifestações clínicas são subdivididas conforme o tipo de receptores mais afetados, ou seja, efeitos muscarínicos (no aparelho respiratório – aumento das secreções nasal e pulmonar, tosse, edema pulmonar, falta de ar e opressão torácica; no aparelho cardiovascular – diminuição da frequência cardíaca, diminuição da tensão arterial, choque, bloqueio na condução dos estímulos no músculo cardíaco; no sistema visual – pupilas diminuídas e visão borrada; no aparelho urinário – necessidade de micção freqüente e perda do controle da urina; nas glândulas exócrinas – lacrimejamento, salivação abundante, sudorese), efeitos nicotínicos (sensação de fadiga, fraqueza muscular, contrações rápidas e involuntárias dos músculos, câimbras e paralisias dos membros inferiores ou dos quatro membros) e efeitos no sistema nervoso central (dor de cabeça, tonturas, convulsões, tremores, sensação de formigamento, irregularidade respiratória, parada respiratória, confusão mental, sonolência, coma, soluços, desequilíbrio à marcha, tensão emocional, ansiedade, sono inquieto, sonhos e pesadelos, dificuldades de concentração e de raciocínio, lentidão de reações, apatia e depressão) [95].

A confirmação laboratorial da intoxicação é verificada através de um exame de sangue em que é feita a dosagem de acetilcolinesterase plasmática para intoxicações agudas e da acetilcolinesterase eritrocitária no caso de intoxicações crônicas (segundo o Centro de Informações Toxicológicas do Rio Grande do Sul). Segundo a MSDS do forato, organofosforado, cedido pela Cyanamid, um programa de exame de sangue para dosagem de acetilcolinesterase deve ser seguido por quem trabalha com organofosforados. É imperativo que o programa de monitoramento tenha início quatro meses antes da exposição para que uma linha de base seja estabelecida. Os resultados desses exames devem ser analisados por um médico da área de medicina do trabalho, com conhecimento na área de pesticidas organofosforados.

INFORMAÇÕES SOBRE USO, PROPRIEDADES QUÍMICAS, PROPRIEDADES FÍSICAS E TOXICIDADE DE ALGUNS PESTICIDAS

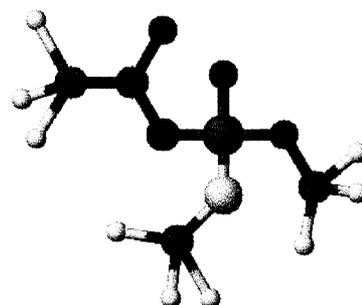
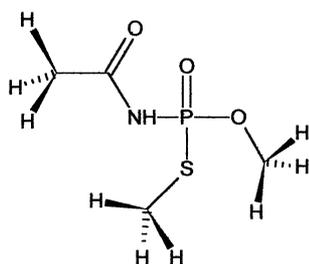
As informações sobre os pesticidas, em especial os analisados neste trabalho, foram organizadas nas páginas seguintes. Os pesticidas estão em ordem alfabética, listados pelos nomes comuns. Após o nome de cada um deles, segue-se um código alfanumérico da monografia do Ministério da Agricultura.

ABREVIATURAS

a	ano
d	dia
DT ₅₀	tempo para degradação de 50%, ou seja, meia vida
K _{ow}	constante de partição do soluto entre octanol e água
K _{ow} log P	logaritmo da constante de partição do soluto entre octanol e água
MSDS	Material Safety Data Sheet

ACEFATO (A – 02)

Fórmula Estrutural [97,98]:



Fórmula Molecular: $C_4H_{10}NO_3PS$ [99,100]

CAS N° 30560-19-1 [99-101]

Massa Molar: 183,16 Da [100]

P. Vapor: 0,226 mPa (24 °C) [102]

Aparência física: Sólido branco [100]

Pt° de Fusão: 64–68 °C (impuro) [100]

Nome químico: Acetilamidotiofosfato de *O,S*-dimetila [97] (IUPAC)

Acetilfosforoamidotionato de *O,S*-dimetila [99]

Sinonímia: Orthene[®], Orthene 75 [99]

Classe: inseticida e acaricida fitossanitário sistêmico, do grupo químico organofosforado [99]

Classificação toxicológica: classe III (do produto técnico) [99]

LD₅₀ (do princípio ativo): 700 mg kg⁻¹ (oral em ratos) [100, 101]

Persistência e degradação no meio ambiente: curta, decompondo-se por processo biológico [99]

Deslocamento no ambiente: apresenta deslocamento para as regiões vizinhas [99]

Solubilidade: muito solúvel em água; moderadamente solúvel em acetona e etanol;
baixa solubilidade em solventes aromáticos [100]

Informações químicas e físicas: Relativamente estável à hidrólise; DT₅₀ (40 °C): 60 h (pH 9);
710 h (pH 3) [102].

K_{ow} log P = 0,13 [102]

Metabólito: metamidofós [101,103]

Cuidado: INIBIDOR DA ATIVIDADE DA ACETILCOLINESTERASE [100]

ATRAZINA (A – 02)

Fórmula Estrutural [97,98]:



Fórmula Molecular: $C_8H_{14}ClN_5$ [99,100]

CAS N° 1912-24-9 [99-101]

Massa Molar: 215,68 Da [100]

P. Vapor: 0,039 mPa (25 °C) [102]

Aparência física: Cristais [100]

Pt° de Fusão: 171–174 °C [100]

Nome químico: *N*-Etil-*N*'-isopropil-1,3,5-triazina-2,4-diamina [97, 98] (IUPAC)

2-Cloro-4-etilamino-6-isopropilamino-*S*-triazina [99]

Sinonímia: Gesaprin® [99]

Classe: herbicida, do grupo químico triazina [99]

Classificação toxicológica: classe III (do produto técnico) [99]

LD₅₀ (do princípio ativo): 1 750 mg kg⁻¹ (oral em comundongos) [100]

Persistência e degradação no meio ambiente: média, é degradado pelos microorganismos do solo [99]

Deslocamento no ambiente: apresenta deslocamento para as regiões vizinhas [99]

Solubilidade: Em água, 33 mg L⁻¹ (20 °C) [97], 70 mg L⁻¹ (25 °C); 12 000 mg L⁻¹ em éter; 52 000 mg L⁻¹ em clorofórmio; 18 000 mg L⁻¹ em metanol [100]

Solúvel em acetona [104]

Informações químicas e físicas: Relativamente estável em meios neutro, fracamente ácido ou fracamente básico [100, 102]

Rapidamente hidrolizável ao derivado hidróxi inativo, por bases ou ácidos fortes e a 70 °C em meio neutro [100, 102]

K_{ow} log P = 2,5 (25 °C) [102]

pK_a = 1,7 [105]

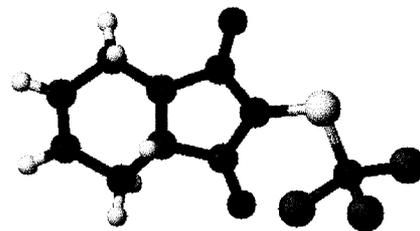
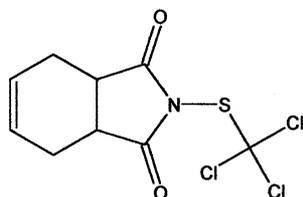
Metabólito: Atraton; Des-etil atrazina; 2-cloro-4,6-diamino-1,3,5-triazina;

Des-etil-2-hidroxi atrazina; Des-etil des-isopropil-2-hidroxi atrazina;

Des-isopropil atrazina; 2-hidroxi atrazina [101, 103].

CAPTAN (C – 02)

Fórmula Estrutural [97, 98]

Fórmula Molecular: $C_9H_8Cl_3NO_2S$ [99, 100]

CAS N° 133-06-2 [100, 103]

Massa Molar: 300,57 Da [100]

P. Vapor: < 1,3 mPa [102]

Aparência física: cristais sem odor, cristalizado em CCl_4 [100] Pt° de Fusão: 178 °C [100]Nome químico: 2-[(Triclorometil)tio]-3a,4,7,7a-tetrahydro-1H-isoindol-1,3(2H)-
diona [97, 98] (IUPAC)1,2,3,4-Tetrahydro-*N*-(triclorometiltio)-ftalimida [99]*cis-N*-(Triclorometil) tio-4-ciclohexeno-1,2-dicarboximida [99]

Sinonímia: Orthocide®; Merpan® [89], SR 406 [106]

Classe: fungicida, do grupo químico ftalimida [99]

Classificação toxicológica: classe IV (do produto técnico) [99]

LD₅₀ (do princípio ativo): 9 000 mg kg⁻¹ (oral em ratos) [100, 101]

Persistência e degradação no meio ambiente: curta [99]

Deslocamento no ambiente: pequeno deslocamento para as regiões vizinhas [99]

Solubilidade a 26°C em (g 100 mL⁻¹): clorofórmio, 7,78; tetracloretoano, 8,15;

ciclohexanona, 4,96; dioxano, 4,70; benzeno, 2,13;

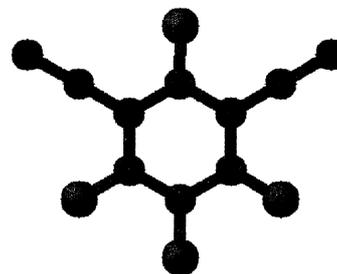
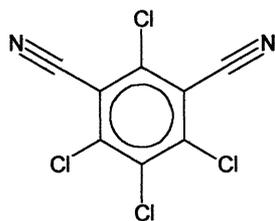
tolueno, 0,69; heptano, 0,04, etanol, 0,29;

éter, 0,25 [100]

Praticamente insolúvel em água (3,3 mg L⁻¹) [103]Informações químicas e físicas: Hidrolisa-se lentamente à temperatura ambiente estabilidade
térmica: DT₅₀: > 4 a (80 °C); 14,2 d (120 °C) [102, 104].Hidrolisa-se lentamente em pH neutro e rapidamente em
bases [102, 103].K_{ow} log P = 2,54 [107, 108]Metabólito: *cis*-1, 2, 3, 6-Tetrahydroftalimida [101, 103]

CLOROTALONIL (C – 18)

Fórmula Estrutural [97, 98]:



Fórmula Molecular: $C_8Cl_4N_2$ [99, 100]

CAS N° 1897-45-6 [100, 101, 103]

Massa Molar: 265,89 Da [100]

P. Vapor: 0,076 mPa (25 °C) [102]

Aparência física: Cristais incolores e inodoros [100, 102] Pt° de Fusão: 250–251 °C [100]

Nome químico: 2,4,5,6-Tetracloroisofaltonitrila [97, 98] (IUPAC)

Tetracloroisofaltonitrila [99]

m-Tetracloroftalodinitrila [100]

2,4,5,6-Tetracloro-1,3-benzenodicarbonitrila [104]

Sinonímia: Daconil 2787[®] [103]; Bravo[®] [103]; Bravonil [99], TCIN; mTCPN; . TPN; DS2787 [106]

Classe: fungicida, do grupo químico ftalonitrila [99]

Classificação toxicológica: classe III (do produto técnico) [99]

LD₅₀ (do princípio ativo): > 10,0 g kg⁻¹ (oral em ratos) [100]

Persistência e degradação no meio ambiente: curta [99]

Deslocamento no ambiente: pequeno [99]

Solubilidade em água a 25 °C, em (mg L⁻¹): 0,9 [102], praticamente insolúvel [104]

Solubilidade a 25 °C, em (g kg⁻¹): xileno, 80; ciclohexanona, 30; dimetilformamida, 30; acetona, 20; dimetilsulfóxido, 20; querosene, <1% [102]

Informações químicas e físicas: Termicamente estável até 210 °C [100].

Estável à luz ultravioleta em meio aquoso e no estado cristalino,

Estável em soluções aquosas ácidas e moderadamente alcalinas.

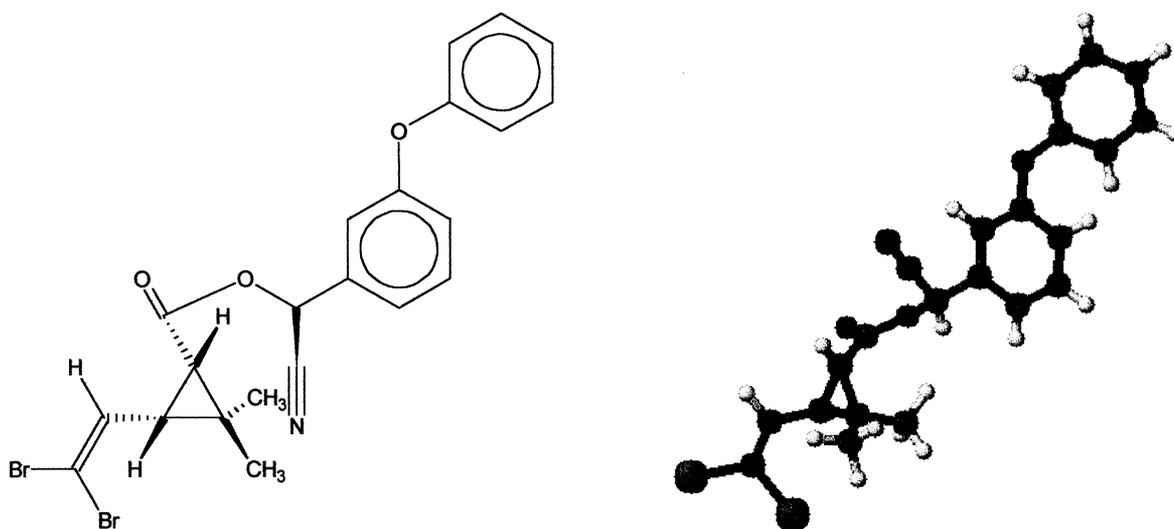
Hidrólise lenta a pH 9 [102].

$K_{ow} \log P = 2,89$ [102]

Metabólito: não reportado nas referências consultadas.

DELTAMETRINA (D – 06)

Fórmula Estrutural [97, 98]:



Fórmula Molecular: $C_{22}H_{19}Br_2NO_3$ [100]

CAS N° 52918-63-5 [100, 103]

Massa Molar: 505,22 Da [100]

P. Vapor: $< 1,33 \times 10^{-5}$ Pa (25 °C) [102]

Aparência física: Cristais [100]

Pt° de Fusão: 98 – 101 °C [100]

Nome químico: 3-(2,2-Dibromovinil)-2,2-dimetilciclopropanocarboxilato de (S)-ciano
(3-fenoxifenil)metil [97, 98] (IUPAC)

d-cis-3-(2,2-Dibromovinil) 2,2-dimetilciclopropanocarboxilato de α -ciano-*m*-
fenoxibenzila [99]

(S)- α -Ciano-*m*-fenoxibenzila (1R, 3R)-3-(2,2-dibromo-vinil)-2,2-
dimetilciclopropanocarboxilato [99]

Sinonímia: Decamethrin, Butox [101], Decis®; K-Obiol; K-Othrine [99]; NRDC 161;
RU-22974 [106]

Classe: inseticida fitossanitário, do grupo químico piretróides sintéticos (éster do ácido
crisântemo) [99]

Classificação toxicológica: classe III (do produto técnico) [99]

LD₅₀ (do princípio ativo): 31 mg kg⁻¹ (oral em ratos fêmeas) [100]

Persistência e degradação no meio ambiente: curta [99]

Deslocamento no ambiente: não apresenta deslocamento para as regiões vizinhas [99]

Solubilidade: insolúvel em água ($< 0,2 \mu\text{g L}^{-1}$ a $25 \text{ }^\circ\text{C}$);

em g L^{-1} a 20°C : dioxano, 900; ciclohexanona, 750; diclorometano, 700;
acetona, 500; benzeno, 450; dimetilsulfóxido, 450; xileno, 250; etanol, 15;
isopropanol, 6 [102].

Informações químicas e físicas: Extremamente estável quando exposto ao ar [102]

Estável $\leq 190 \text{ }^\circ\text{C}$ [102]

Sob radiação UV e à luz sol ocorre a isomerização cis-trans,
com quebra da ligação éster, e ocorre perda de bromo [102].

É mais estável em meio ácido do que em meio básico,

DT_{50} 2,5 d (pH 9) ($25 \text{ }^\circ\text{C}$) [102].

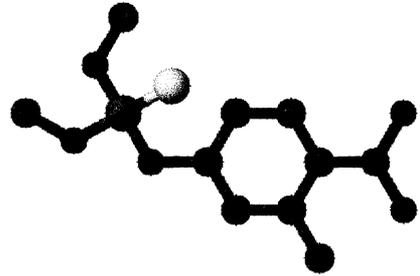
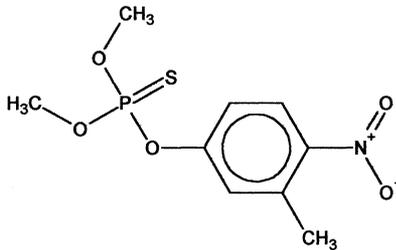
$K_{ow} \log P = 4,6$ ($25 \text{ }^\circ\text{C}$) [102]

Metabólito: não reportado nas referências consultadas.

Cuidado: *HIPERSENSIBILIZANTE. IRRITANTE DAS MUCOSAS. PODE PROVOCAR
DERMATOSE E INTENSA SALIVAÇÃO (SIALORRÉIA)* [99]

FENITROTION (F – 05)

Fórmula Estrutural [97, 98]:



Fórmula Molecular: C₉H₁₂NO₅PS [100]

CAS N° 122-14-5 [100, 101, 103]

Massa Molar: 277,25 Da [90]

P. Vapor: 18 mPa (20 °C) [102]

Aparência física: Óleo amarelo [90]

Pt° de Ebulição (0,05 mmHg): 118 °C [100]

Nome químico: Tiofosfato de *O,O*-dimetil-*O*-(3-metil-4-nitrofenila) [98, 99] (IUPAC)

Fosfotionato de *O,O*-dimetil-*O*-(3-metil-4-nitrofenila) [99]

Tiofosfato de *O,O*-dimetil-*O*-4-nitro-*m*-tolila [99]

Sinonímia: Folithion®; Sumithion® [99]; S-5660 [106]

Classe: inseticida fito e zoossanitário, do grupo químico organofosforado [99]

Classificação toxicológica: classe II (do produto técnico) [99]

LD₅₀ (do princípio ativo): 250 mg kg⁻¹ (oral em ratos) [100, 103]

Persistência e degradação no meio ambiente: curta [99]

Deslocamento no ambiente: pequeno deslocamento para as regiões vizinhas [99]

Solubilidade: praticamente insolúvel em água (14 mg L⁻¹) [104];

baixa solubilidade em hidrocarbonetos alifáticos, solúvel na maioria dos solventes orgânicos [100].

Informações químicas e físicas: Relativamente estável à hidrólise sob condições normais:

DT₅₀ (estimada) 108,8 d (pH 4), 84,3 d (pH 7),

75 d (pH 9) (22 °C) [102].

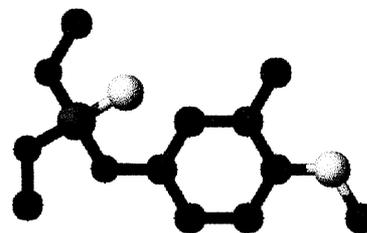
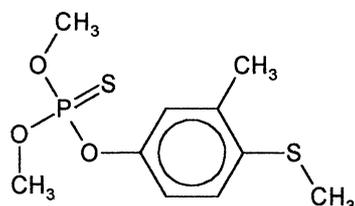
K_{ow} log P = 3,43 (20 °C) [102]

Metabólito: Fenitrothion-*O*-análogo; 3-Metil-4-nitrofenol [103]

Cuidado: INIBIDOR DA ATIVIDADE DA ACETILCOLINESTERASE [100]

FENTION (F – 07)

Fórmula Estrutural [97, 98]:



Fórmula Molecular: C₁₀H₁₅O₃PS₂ [100]

CAS N° 55-38-9 [100, 101, 103]

Massa Molar: 278,34 Da [100]

P. Vapor: 0,37 mPa (20 °C); 0,74 mPa (25 °C);
5,1 mPa (40 °C) [102]

Aparência física: Líquido com leve odor de alho [100]

Pt° de Ebulição (0,01mmHg): 87 °C [100]

Nome químico: Tiofosfato de *O,O*-dimetil-*O*-[3-metil-4-(metiltio)fenila] [97,98] (IUPAC)

Tiofosfato de *O,O*-dimetil-*O*-(4-(metil-mercapto)-3-metilfenila) [99]

Fosforotioato de *O,O*-dimetil-*O*-3-metil-4-(metiltio)fenila [99]

Sinonímia: Lebaycid® [99]; DMTP; MPP; OMS2; S1752 [106]

Classe: inseticida e acaricida fitossanitário, do grupo químico organofosforado [99]

Classificação toxicológica: classe II (do produto técnico) [99]

LD₅₀ (do princípio ativo): 215 mg kg⁻¹ (oral, rato macho); 245 mg kg⁻¹ (oral, rato fêmea) [100]

Persistência e degradação no meio ambiente: curta [99]

Deslocamento no ambiente: não apresenta deslocamento para as regiões vizinhas [99]

Solubilidade: praticamente insolúvel em água (55 mg L⁻¹); solúvel em metanol, etanol, éter, acetona e muitos outros solventes orgânicos, especialmente os hidrocarbonetos clorados [100].

Informações químicas e físicas: Estável à luz [102].

Termicamente estável até 210 °C [100, 102].

Relativamente estável em condições ácidas e moderadamente estável em condições alcalinas, ou seja, resistente a álcalis até pH 9, DT₅₀ (22 °C) 223 d (pH 4); 200 d (pH 7); 151 d (pH 9) [100, 102].

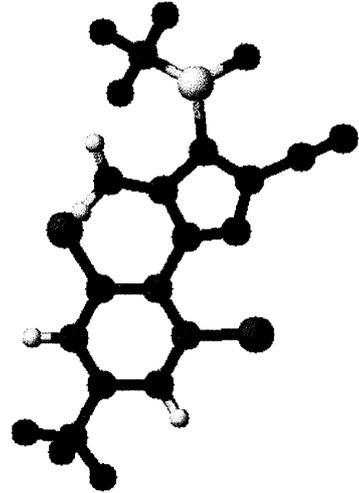
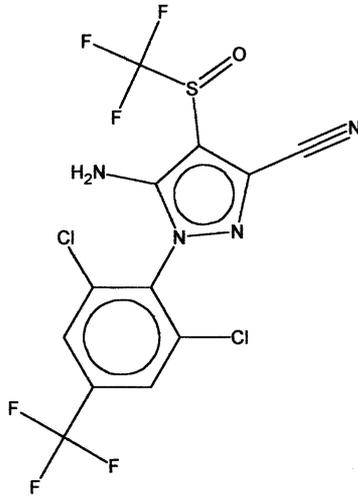
$K_{ow} \log P = 4,84$ [102]

Metabólito: Fention-sulfona; Fention sulfóxido (Mensulfenfos); Fention-O (análogo) [101, 103].

Cuidado: *INIBIDOR DA ATIVIDADE DA ACETILCOLINESTERASE* [100]

FIPRONIL (F – 43)

Fórmula Estrutural [97, 98]:



Fórmula Molecular: $C_{12}H_4Cl_2F_6N_4OS$ [99, 100]

Massa Molar: 437,15 Da [100]

Aparência física: Sólido branco [100]

Nome químico: 5-Amino-1-[2,6-dicloro-4-(trifluorometil)fenil]-4-[(trifluorometil)sulfinil]-1*H*-pirazol-3-carbonitrila [97, 98] (IUPAC)

5-Amino-1-(2,6-dicloro- α, α, α -trifluor-*p*-tolil)-4-trifluormetil sulfinilpirazol-3-carbonitrila [99]

Sinonímia: MB 46030; Regent[®] [99], Klap[®], Standak[®]

Classe: inseticida, do grupo químico fenil pirazol [99]

Classificação toxicológica: classe II (do produto técnico) [99]

LD₅₀ (do princípio ativo): 100 mg kg⁻¹ (oral, ratos); > 2000 mg kg⁻¹ (dérmica, ratos) [100]

Persistência e degradação no meio ambiente: não reportado nas referências consultadas.

Deslocamento no ambiente: não reportado nas referências consultadas.

Solubilidade: em água, 2 mg L⁻¹; acetona >50%; óleo de milho >10 000 mg L⁻¹ [100].

Informações químicas e físicas: K_{ow} log P = 4,0 [100, 102]

Metabólito: não reportado nas referências consultadas.

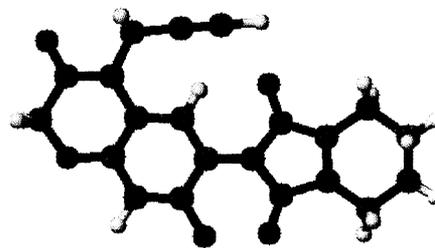
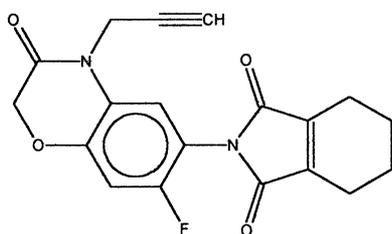
CAS N° 120068-37-3 [100, 103]

P. Vapor: 370 nPa (20 °C) [102]

Pt° de Fusão: 200,5–201 °C [100]

FLUMIOXAZIN (F – 46)

Fórmula Estrutural [97, 98]:



Fórmula Molecular: $C_{19}H_{15}FN_2O_4$ [99]

CAS N° 103361-09-7 [102]

Massa Molar: 354.35 Da [102]

P. Vapor 0,32 mPa (22 °C) [102]

Aparência física: pó amarelo amarronzado [102]

Pt° de Fusão: 201–204 °C [102]

Nome químico: 2-(7-Fluoro-3-oxo-4-prop-2-ínil-3,4-dihidro-2*H*-1,4-benzoxazin-6-il)-4,5,6,7-tetrahidro-1*H*-isoindol-1,3(2*H*)diona [97, 98] (IUPAC)

7-Fluoro-6-[(3,4,5,6-tetrahidro)ftalimida]-4-(2-propínil)-1,4-benzoxazin-3-(2*H*)ona [99]

Sinonímia: S – 53482; Sumisoya; Flumy [99]

Classe: herbicida, do grupo químico ftalimida [99]

Classificação toxicológica: classe IV (do produto técnico) [99]

LD₅₀ (do princípio ativo): >5 000 mg kg⁻¹ (oral, ratos) [102]

Persistência e degradação no meio ambiente: não reportado nas referências consultadas.

Deslocamento no ambiente: não reportado nas referências consultadas.

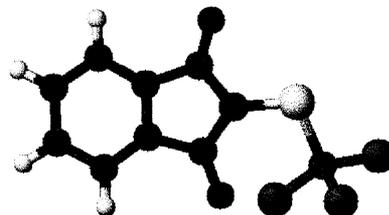
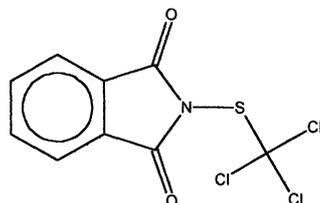
Solubilidade em água a 25 °C: 17,8 g L⁻¹. Solúvel nos solventes orgânicos comuns [102].

Informações químicas e físicas: K_{ow} log P = 2,55 [109]

Metabólito: não reportado nas referências consultadas.

FOLPET (F – 14)

Fórmula Estrutural [97, 98]:



Fórmula Molecular: $C_9H_4Cl_3NO_2S$ [100]

CAS N° 133-07-3 [100, 101, 103]

Massa Molar: 296,58 Da [100]

P. Vapor: 1,3 mPa (20 °C) [102]

Aparência física: Cristaliza a partir de uma solução de benzeno [100]

Pt° de Fusão: 177 °C [100]

Nome químico: 2-[(Triclorometil)tio]-1*H*-isoindol-1,3-(2*H*)-diona [97,98] (IUPAC)

N-(Triclorometiltio)ftalimida [99]

Sinonímia: Phaltan® [99], Thiophal® [103]

Classe: fungicida, do grupo químico ftalimida [99]

Classificação toxicológica: classe IV (do produto técnico) [99]

LD₅₀ (do princípio ativo): 5 000 mg kg⁻¹ (oral, ratos adultos machos e fêmeas) [99]

Persistência e degradação no meio ambiente: curta, degradação por hidrólise [99]

Deslocamento no ambiente: pequeno deslocamento para as regiões vizinhas [99]

Solubilidade: praticamente insolúvel em água, à temperatura ambiente (1 mg L⁻¹);

pouco solúvel em solventes orgânicos, a 20 °C em (g L⁻¹): clorofórmio, 87;

benzeno, 22; isopropanol, 12,5 [102].

Informações químicas e físicas: Estável em estado seco. Lentamente hidrolisado por umidade à temperatura ambiente [102].

Resistente a álcalis até pH 9, hidrolisa rapidamente em meio básico concentrado [102].

Termicamente estável até 210 °C, hidrolisa rapidamente em temperatura elevada [102]

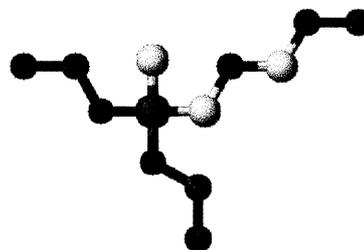
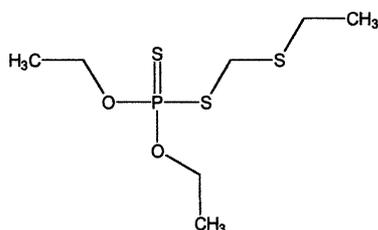
K_{ow} = 1279 [102]. log K_{ow} P = 3,11

Metabólito: Ácido ftalâmico; Ftalimida; Ácido ftálico [103].

Cuidado: PODE IRRITAR AS MUCOSAS SUPERFICIAIS [100].

FORATO (F – 15)

Fórmula Estrutural [97, 98]:



Fórmula Molecular: $C_7H_{17}O_2PS_3$ [100]

CAS N° 298-02-2 [100, 101, 103]

Massa Molar: 260,40 Da [100]

P. Vapor: 85 mPa (25 °C) [102]

Aparência física: Líquido límpido [100]

Pt° de Ebulição (0,1 mmHg): 75–78 °C [100]

Nome químico: Ditiófosfato de *O,O*-dietil-*S*-[(etiltio)metila] [97-99] (IUPAC)

Fosforotioionato de dietil-*S*-(etiltio)metila [99]

Sinonímia: Thimet[®], Granutox [99]; EI3911; CL35,024; AC35024 [106]

Classe: acaricida e inseticida, do grupo químico organofosforado [99]

Classificação toxicológica: classe I (do produto técnico) [99]

LD₅₀ (do princípio ativo): 1,1 mg kg⁻¹ (oral, ratos fêmeas),

2,3 mg kg⁻¹ (oral, ratos machos),

2,5 mg kg⁻¹ (dérmica, ratos fêmeas),

6,2 mg kg⁻¹ (dérmica, ratos machos) [100].

Persistência e degradação no meio ambiente: não reportado nas referências consultadas.

Deslocamento no ambiente: não reportado nas referências consultadas.

Solubilidade: 50 mg L⁻¹ em água [100]

Miscível com xileno; tetracloreto de carbono; dioxano; metil Cellosolve (éter monometílico do etilenoglicol); Ftalato de dibutila; óleos vegetais [100].

Informações químicas e físicas: Estável em condições normais de estocagem por pelo menos 2 anos. Estável à temperatura ambiente [100].

Em solução aquosa é degradado pela luz. (DT₅₀ 1,1 d) [102].

Estabilidade à hidrólise é ótima na faixa de pH 5 – 7,

DT₅₀ 3,2 d (pH 7), 3,9 d (pH 9) [102].

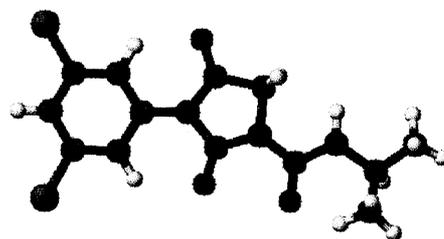
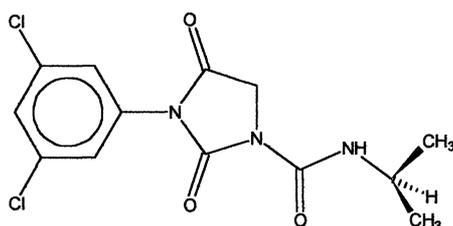
K_{ow} = 8410 [102] log K_{ow} P = 3,92

Metabólito: Forato-oxon; Forato-sulfona; Forato-sulfóxido [101, 103]

Cuidado: INIBIDOR DA ATIVIDADE DA ACETILCOLINESTERASE [100].

IPRODIONA (I – 05)

Fórmula Estrutural [97, 98]:



Fórmula Molecular: $C_{13}H_{13}Cl_2N_3O_3$ [100]

CAS N° 36734-19-7 [100, 101, 103]

Massa Molar: 330,16 Da [100]

P. Vapor: 5×10^{-7} Pa (25 °C) [102]

Aparência física: Cristais incolores [100]

Pt° de Fusão: ~136 °C [100]

Nome químico: 3-(3,5-Diclorofenil)-*N*-isopropil-2,4-dioxoimidazolidina-1-Carboxamida [97-99] (IUPAC)

3-(3,5-Diclorofenil)-1-isopropilcarbamoilhidantoína [99]

Sinonímia: Rovral® [99]; Glycophene [106]

Classe: fungicida fitossanitário, do grupo químico carbamoilhidantoína [99]

Classificação toxicológica: classe IV (do produto técnico) [99]

LD₅₀ (do princípio ativo): 3 500 mg kg⁻¹ (oral, camundongos), 4 000 mg kg⁻¹ (oral, ratos) [100]

Persistência e degradação no meio ambiente: média [99]

Deslocamento no ambiente: pequeno [99]

Solubilidade a 20°C em: água: 13 mg L⁻¹, etanol: 25 g L⁻¹, metanol: 25 g L⁻¹,
acetona: 300 g L⁻¹, diclorometano: 500 g L⁻¹,
dimetilformamida (DMF): 500 g.L⁻¹ [100].

Informações químicas e físicas: Relativamente estável em meio ácido mas é decomposto em meio alcalino. DT₅₀ 1–7 d (pH 7), < 1 h (pH 9) [102].

Em solução aquosa é degradado pela luz UV [102].

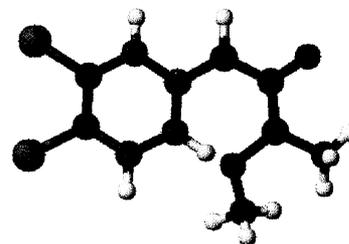
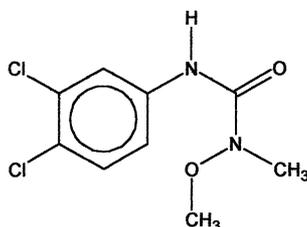
K_{ow} = 975 (pH 3), 1 010 (pH 5) [102]

log K_{ow} P = 2,99 (pH 3) log K_{ow} P = 3,00 (pH 5)

Metabólito: 3,5-Dicloroanilina [101, 103]

LINURON (L – 02)

Fórmula Estrutural [97, 98]:



Fórmula Molecular: $C_9H_{10}Cl_2N_2O_2$ [100]

CAS N° 330-55-2 [100, 101, 103]

Massa Molar: 249,11 Da [100]

P. Vapor: 0,051 mPa (20 °C) [102]

Aparência física: Sólido cristalino branco [100]

Pt° de Fusão: 93–94 °C [100]

Nome químico: *N*-(3,4-Diclorofenil)-*N*-metoxi-*N*-metiluréia [97, 98] (IUPAC)

3-(3,4-Diclorofenil)-1-metoxi-1-metiluréia [99]

Metoxidiuron [100]

Sinonímia: Afalon[®], Linurex[®]; LoroX[®] [99]; Methoxydiuron [106]

Classe: herbicida fitossanitário, derivado da uréia [99]

Classificação toxicológica: classe III (do produto técnico) [99]

LD₅₀ (do princípio ativo): 1 500 mg kg⁻¹ (oral aguda, ratos) [100]

Persistência e degradação no meio ambiente: média, degradando-se por processos bioquímicos e fotoquímicos [99].

Degradação microbiana em solo úmido [99].

Deslocamento no ambiente: não apresenta deslocamento [99]

Solubilidade: em água: 75 mg L⁻¹ [90], 81 mg L⁻¹ (25 °C) [105]

parcialmente solúvel em acetona, álcool, benzeno, tolueno, xileno [100].

Informações químicas e físicas: Estável no ponto de fusão e em solução aquosa em pHs 5, 7 e 9.

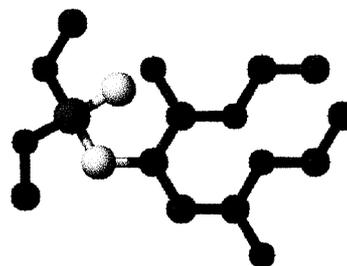
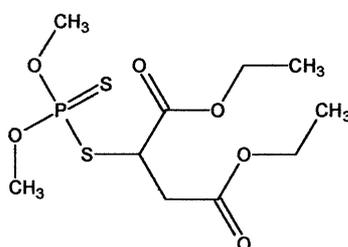
DT₅₀ (nos três valores de pH) 945 d [102].

K_{ow} = 1 010 [96], log K_{ow} P = 3.0 [105].

Metabólito: 2,4-Dicloroanilina; 3,4-Dicloroanilina; 3-(4-Clorofenil)metiluréia [101, 102]

MALATION (M - 01)

Fórmula Estrutural [97,98]:



Fórmula Molecular: $C_{10}H_{19}O_6PS_2$ [100]

CAS N° 121-75-5 [100, 101, 103]

Massa Molar: 330,36 Da [100]

P. Vapor: 5,3 mPa (30 °C) [102]

Aparência física: Líquido amarelo a marrom, com odor característico [100]

Pt° de Fusão: 2,9 °C [100]

Pt° de Ebulição (0,7 mmHg): 156–157 °C [100]

Nome químico: 2-[(Dimetoxifosforotioil)tio]succinato de dietila [97, 98] (IUPAC)

Fosforoditioato de *O,O*-dimetil-*S*-1,2-bis-(etoxicarbamoil)-etila [99]

O,O-Dimetil-ditiofosfato de mercaptosuccinato de dietila [99]

Sinonímia: Carbafos [99]; Mercaptothion [99]; Sumitox [101]

Classe: inseticida e acaricida fitossanitário, do grupo químico organofosforado [99]

Classificação toxicológica: classe III (do produto técnico) [99]

LD₅₀ (do princípio ativo): 1 375 mg kg⁻¹ (oral, rato macho) [100]

1 000 mg kg⁻¹ (oral, rato fêmea) [100]

Persistência e degradação no meio ambiente: curta [99]

Deslocamento no ambiente: pequeno deslocamento para as regiões vizinhas [99]

Solubilidade: levemente solúvel em água (145 mg L⁻¹); miscível com vários solventes orgânicos incluindo álcoois, ésteres, cetonas, éteres, hidrocarbonetos aromáticos, hidrocarbonetos aromáticos alquilados e óleos vegetais.

Solubilidade limitada em certos hidrocarbonetos parafínicos [100]

Informações químicas e físicas: Decomposto por ácidos e bases [102], sofre hidrólise em pH >7,0 ou < 5,0 [100]. Relativamente estável em meio aquoso neutro [102], é estável em solução aquosa tamponada em pH 5,26 [100].

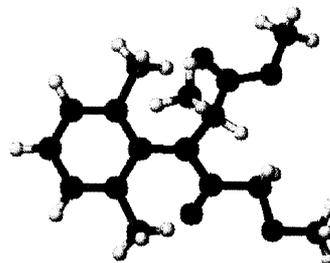
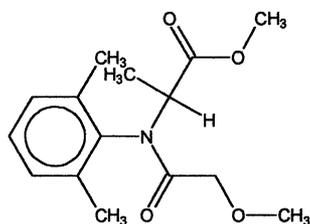
$$K_{ow} = 560 [102] \quad \log K_{ow} P = 2,75$$

Metabólito: Isomalation; Ácido monocarboxílico do malation;
Análogo *O*-malation (Malaoxon) [101, 103]

Cuidado: *INIBIDOR DA ATIVIDADE DA ACETILCOLINESTERASE [100].
SINTOMAS SEMELHANTES AOS PROVOCADOS PELOS OUTROS
ORGANOFOSFORADOS, EMBORA SEJA CONSIDERADO MENOS TÓXICO [100]*

METALAXIL (M – 08)

Fórmula Estrutural [97, 98]:



Fórmula Molecular: $C_{15}H_{21}NO_4$ [100]

CAS N° 57837-19-1 [100, 101, 103]

Massa Molar: 279,35 Da [100]

P. Vapor: 0,75 mPa (25 °C) [102]

Aparência física: Cristais esbranquiçados [100]

Pt° de Fusão: 71–72 °C [100]

Nome químico: 2-[(2,6-Dimetilfenil)(metoxiacetil)amino] propanoato de metila [97, 98]
(IUPAC)

D,L-N-(2,6-Dimetilfenil)-*N*-(2'-metoxiacetil) alalinato de metila [99]

Sinonímia: Ridomil® [99], Subdue® [101, 103], Apron® [101, 103]

Classe: fungicida sistêmico, do grupo químico alalinato [99]

Classificação toxicológica: classe III (do produto técnico) [99]

LD₅₀ (do princípio ativo): 669 mg kg⁻¹ (oral, ratos) [103]

Persistência e degradação no meio ambiente: não reportado na bibliografia consultada.

Deslocamento no ambiente: pequeno para as regiões vizinhas [99]

Solubilidade: Solúvel em água a 20°C, 7,1 g L⁻¹; prontamente solúvel na maioria dos solventes orgânicos [100], diclorometano, 750 g L⁻¹ [104], metanol, 650 g L⁻¹ [104].

Informações químicas e físicas: Estável até 300°C [102]. Estável à temperatura ambiente [102].

Estável em meio neutro e ácido. Hidrólise DT₅₀ (calculada)

(20 °C) >200 d em pH 1, 115 d em pH 9,

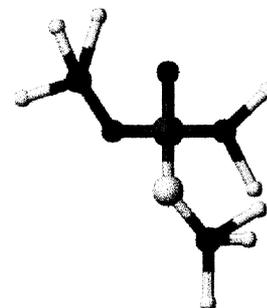
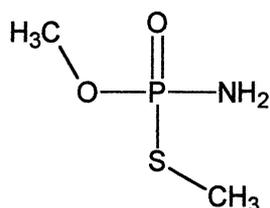
12 d em pH 10 [102].

K_{ow} log P = 1,75 (água destilada, 25 °C) [102].

Metabólito: não reportado nas referências consultadas.

METAMIDOFÓS (M – 10)

Fórmula Estrutural [97, 98]:



Fórmula Molecular: $C_2H_8NO_2PS$ [100]

CAS N° 10265-92-6 [100, 101, 103]

Massa Molar: 141,12 Da [100]

P. Vapor: 2,3 mPa (20 °C); 4,7 mPa (25 °C) [102]

Aparência física: Cristais a partir de éter etílico [100]

Pt° de Fusão: 54 °C [100]

Nome químico: Amidotiophosphato de *O,S*-dimetila [97, 98] (IUPAC)

Fosforamidotioato de *O,S*-dimetila [99]

Fosforoamidotioato-*O,S*-dimetilico [99]

Sinonímia: Tamaron® [99, 103]; Ortho Hamidop® [99]; Monitor® [103];

Classe: inseticida e acaricida, do grupo químico organofosforado [99]

Classificação toxicológica: classe I (do produto técnico) [99]

LD₅₀ (do princípio ativo): 25 mg kg⁻¹ (oral, rato adulto macho),

27 mg kg⁻¹ (oral, rato adulto fêmea) [100]

Persistência e degradação no meio ambiente: curta [99]

Deslocamento no ambiente: pequeno deslocamento para as regiões vizinhas [99]

Solubilidade: solúvel em água (> 2 kg L⁻¹) [103] e etanol [100];

moderadamente solúvel em clorofórmio (a 20 °C: 20 a 25 g L⁻¹) [110],

em benzeno (a 20 °C: menor que 100 g L⁻¹) [110].

Informações químicas e físicas: Estável à temperatura ambiente mas se decompõe com aquecimento sem entrar em ebulição [102].

Estável na faixa de pH 3–8. Hidrolisado em ácidos e bases [102].

Fotodegradação é de menor importância [102].

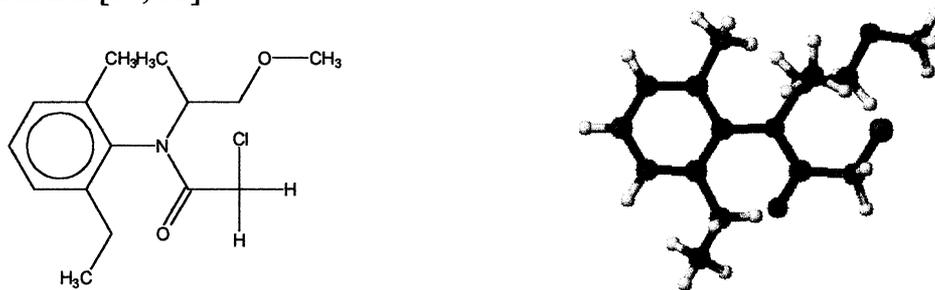
$K_{ow} \log P = -0,8$ [102]

Metabólito: não reportado nas referências consultadas.

Cuidado: *INIBIDOR DA ATIVIDADE DA ACETILCOLINESTERASE* [100]

METOLACLORO (M – 10)

Fórmula Estrutural [97, 98]:



Fórmula Molecular: $C_{15}H_{22}ClNO_2$ [100]

CAS N° 51218-45-2 [100, 101, 103]

Massa Molar: 283,81 Da [100]

P. Vapor: 4,2 mPa (25 °C) [102]

Aparência física: Líquido límpido, sem odor [100]

Pt° de Ebulição (0,001 mmHg): 100 °C [100]

Nome químico: 2-Cloro-*N*-(2-etil-6-metilfenil)-*N*-(2-metoxi-1-metiletil)acetamida [97, 98]

(IUPAC)

2-Etil-6-metil-2-metoxietilcloroacetanilida [99]

2-Cloro-6'-etil-*N*-(2-metoxi-metiletil)aceto-*O*-toluidina [99]

Sinonímia: Metetilacloro; Dual® [99]; CGA24705 [106]

Classe: herbicida, do grupo químico acetanilida (cloroacetanilida) [99]

Classificação toxicológica: classe III (do produto técnico) [99]

LD₅₀ (do princípio ativo): 2 780 mg kg⁻¹ (oral, ratos) [100]

3 170 mg kg⁻¹ (dérmica, ratos) [104]

Persistência e degradação no meio ambiente: curta [99]

Deslocamento no ambiente: pequeno deslocamento para as regiões vizinhas [99]

Solubilidade: em água a 20 °C: 530 mg L⁻¹ [100]; solúvel na maioria dos solventes orgânicos [100].

Informações químicas e físicas: Estável até 300 °C [102].

Hidrolisado por bases fortes e ácidos minerais fortes. Hidrólise

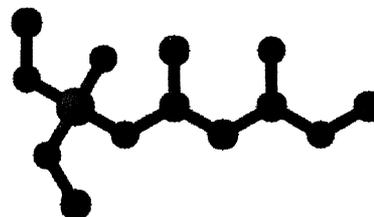
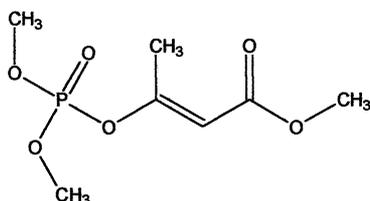
(20 °C) DT₅₀ (calculada) > 200 d (2 ≤ pH ≤ 10) [102].

K_{ow} log P = 2,9 (25°C) [102].

Metabólito: 2-[(2-Etil-6-metilfenil)amino]-1-propanol [103]

MEVINFÓS (M – 20)

Fórmula Estrutural [97, 98]:



Fórmula Molecular: C₇H₁₃O₆P [100]

CAS N° 7786-34-7 [100, 101, 103]

Massa Molar: 224,16 Da [100]

P. Vapor: 17 mPa (20 °C) [102]

Aparência física: Líquido amarelo (produto comercial é uma mistura dos isômeros

cis (ou E) e trans (ou Z) [100]. Pt° de Ebulição (0,01mmHg): 87 °C [100]

Nome químico: (2E)-3-[(Dimetoxifosforil)oxi]but-2-enoato de metila [97, 98] (IUPAC)

Fosfato de 2-carbometoxi-1-metilvinildimetila [99]

Fosfato de dimetil-2-metoxicarbonil-1-metilvinila [99]

Fosfato de dimetilmetocarbonilpropenila [99]

Sinonímia: Phosdrin® [99]

Classe: inseticida e acaricida fitossanitário sistêmico, do grupo químico organofosforado [99]

Classificação toxicológica: classe I (do produto técnico) [99]

LD₅₀ (do princípio ativo): 6,1 mg kg⁻¹ (oral, rato macho) [100]

3,7 mg kg⁻¹ (oral, rato fêmea) [100]

4,7 mg kg⁻¹ (dérmica, rato macho) [100]

4,2 mg kg⁻¹ (dérmica, rato fêmea) [100]

Persistência e degradação no meio ambiente: média [99]

Deslocamento no ambiente: não reportado nas referências consultadas.

Solubilidade: miscível com água, acetona, benzeno, tetracloreto de carbono, clorofórmio, álcoois etílico e isopropílico, tolueno e xileno [100].

1 g dissolve em 20 mL de dissulfeto de carbono e 20 mL de querosene [100]

Praticamente insolúvel em hexano [100]

Informações químicas e físicas: Estável em temperatura ambiente.

Hidrolisa em solução aquosa alcalina [102], portanto é incompatível com produtos de reação alcalina [100].

DT₅₀ 120 d (pH 6); 35 d (pH 7); 3 d (pH 9);
1,4 h (pH 11) [102].

O isômero cis é em torno de 100 vezes mais potente, como inseticida, que o isômero trans [100].

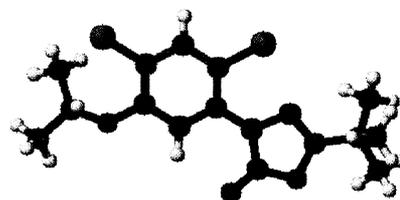
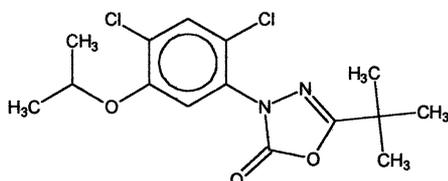
K_{ow} log P = 1,34 [102]

Metabólito: não reportado nas referências consultadas.

Cuidado: *INIBIDOR DA ATIVIDADE DA ACETILCOLINESTERASE* [100].

OXADIAZON (O - 06)

Fórmula Estrutural [97, 98]:



Fórmula Molecular: $C_{15}H_{18}Cl_2N_2O_3$ [100]

CAS N° 19666-30-9 [100, 101, 103]

Massa Molar: 345,22 Da [100]

P. Vapor: 0,1 mPa (20 °C) [102]

Aparência física: Cristais brancos, inodoros, não higroscópicos [100]

Pt° de Fusão: 88–90 °C [100]

Nome químico: 5-*tert*-Butil-3-(2,4-dicloro-5-isopropoxifenil)-1,3,4-oxadiazol-2(3*H*)-ona [97, 98] (IUPAC)

2-Tertiobutil-4-(2,4-dicloro-5-isopropiloxifenil)-1,3,4-oxadiazolina-5-ona [99]

Sinonímia: Ronstar® [99]

Classe: herbicida, do grupo químico oxadiazola [99]

Classificação toxicológica: classe III (do produto técnico) [99]

LD₅₀ (do princípio ativo): 3 500 mg kg⁻¹ (oral, rato) [100]

Persistência e degradação no meio ambiente: média [99]

Deslocamento no ambiente: pequeno deslocamento para a região vizinha [99]

Solubilidade a 20 °C: em água 0,7 mg L⁻¹ [100]

em etanol 100 g L⁻¹; em acetona 600 g.L⁻¹;

em benzeno 1 000 g L⁻¹ [100]

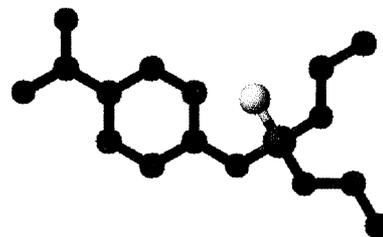
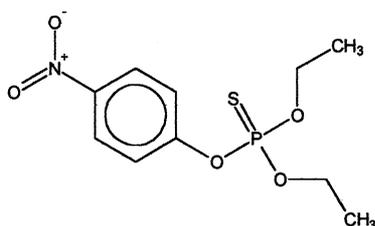
Informações químicas e físicas: Estável sob condições normais de estocagem [102]

$K_{ow} = 63\ 100$ [102] $\log K_{ow} P = 4,80$

Metabólito: Hidroxi-oxadiazon [101, 103]

PARATION (P – 02)

Fórmula Estrutural [97, 98]:



Fórmula Molecular: $C_{10}H_{14}NO_5PS$ [100]

CAS N° 56-38-2 [100, 101, 103]

Massa Molar: 291,27 Da [90]

P. Vapor: 0,89 mPa (20 °C) [102]

Aparência física: Líquido amarelo claro [90]

Pt° de Ebulição (760 mmHg): 375 °C [100]

Nome químico: *O*-(4-nitrofenil)tiofosfato de *O,O*-dietila [97, 98] (IUPAC)

Dietiltiofosfato de *p*-nitrofenila [99]

O-4-Nitrofenilfosforotioato de *O,O*-dietila [99]

Sinómia: Paration etílico [99]; Dietilparation [99]; Bladan [101]

Classe: inseticida e acaricida fitossanitário, do grupo químico organofosforado [99]

Classificação toxicológica: classe I (do produto técnico) [99]

LD₅₀ (do princípio ativo): 13 mg kg⁻¹ (oral, rato macho) [100]

3,6 mg kg⁻¹ (oral, rato fêmea) [100]

21 mg kg⁻¹ (dérmica, rato macho) [100]

6,8 mg kg⁻¹ (dérmica rato fêmea) [100]

Persistência e degradação no meio ambiente: curta [99]

Deslocamento no ambiente: não apresenta deslocamento para a região vizinha [99]

Solubilidade: Solúvel em álcoois, ésteres, éteres, cetonas, hidrocarbonetos aromáticos [100]

Praticamente insolúvel em água (20 mg L⁻¹), éter de petróleo, querosene [100].

Informações químicas e físicas: Hidrolisa muito lentamente em meio ácido (pH 1–6), mais rapidamente em meio alcalino [102] Logo, é incompatível com substâncias em pH acima de 7,5 [99]. DT₅₀ (22 °C) 272 d (pH 4); 260 d (pH 7); 130 d (pH 9) [102].

Isomerisa com aquecimento acima de 130 °C ao isômero *O, S*-dietil [102].

$K_{ow} \log P = 3,83$ [102]

Metabólito: 4-Nitrofenol; Paraoxon; Fosfato de dimetil *p*-nitrofenila [101, 103]

Cuidado: *INIBIDOR DA ATIVIDADE DA ACETILCOLINESTERASE* [100].

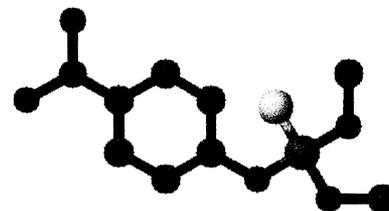
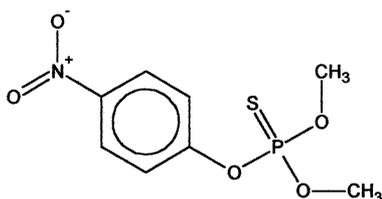
– *EFEITO CUMULATIVO* [100].

NO FÍGADO O PARATION ETÍLICO TRANSFORMA-SE EM PARAOXON, QUE É MUITO MAIS TÓXICO [100]

É NECESSÁRIO CUIDADO ESPECIAL PARA PREVENIR A INALAÇÃO E A CONTAMINAÇÃO DA PELE [100]

PARATION METÁLICO (P – 03)

Fórmula Estrutural [97, 98]:



Fórmula Molecular: $C_8H_{10}NO_5PS$ [100]

CAS N° 298-00-0 [100, 103]

Massa Molar: 263,23 Da [100]

P. Vapor: 0,2 mPa (20 °C) [102]

0,41 mPa (25 °C) [102]

Aparência física: Cristais, a partir de metanol frio [100]

Pt° de Fusão: 37–38 °C [100]

Nome químico: *O*-(4-Nitrofenil) tiofosfato de *O,O*-dimetila [97, 98] (IUPAC)

Dimetiltiofosfato de *p*-nitrofenila [99]

O-p-Nitrofenilfosforotioato de *O,O*-dimetila [99]

O-p-Nitrofeniltiofosfato de *O,O*-dimetila [99]

p-Nitrofeniltionofosfato de dimetila [99]

p-Nitrofenilfosforotioato de dimetila [99]

Sinonímia: Folidol-M® [99]; Metacide® [103]

Classe: inseticida e acaricida fitossanitário, do grupo químico organofosforado [99]

Classificação toxicológica: classe I (do produto técnico) [99]

LD₅₀ (do princípio ativo): 14 mg kg⁻¹ (oral, rato macho) [100]

24 mg kg⁻¹ (oral, rato fêmea) [100]

67 mg kg⁻¹ (dérmica, ratos machos, ratos fêmeas) [100]

Persistência e degradação no meio ambiente: curta [99]

Deslocamento no ambiente: pequeno deslocamento no ambiente [99]

Solubilidade: Em água de 50 mg L⁻¹; solúvel na maioria dos solventes orgânicos [100]

Informações químicas e físicas: Hidrolisa em meio básico (por isso é incompatível com agrotóxicos de reação alcalina) e ácido, *c.* 5× mais rapidamente que o paration; DT₅₀ (25 °C) 68 d (pH 5); 40 d (pH 7); 33 d (pH 9) [102].

Isomerisa, com aquecimento, ao análogo *O, S*-dimetil [102].

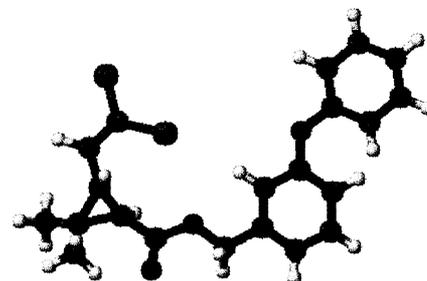
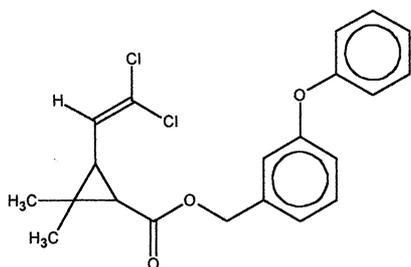
K_{ow} log P = 3,0 [102]

Metabólito: 4-Nitrofenol; Fosfato de dimetil *p*-nitrofenila [101, 103]

Cuidado: *INIBIDOR DA ATIVIDADE DA ACETILCOLINESTERASE* [100]

PERMETRINA (P – 06)

Fórmula Estrutural [97, 98]:



Fórmula Molecular: $C_{21}H_{20}Cl_2O_3$ [100]

CAS N° 52645-53-1 [100, 101, 103]

Massa Molar: 391,29 Da [100]

P. Vapor: 0,045 mPa (25 °C) [102]

cis – 0,0025 mPa (20 °C) [40]

trans – 0,0015 mPa (20 °C) [40]

Aparência física: Material técnico é uma mistura de aproximadamente 60% trans e 40% cis.

Cristais incolores a um líquido viscoso amarelo claro [100]

Pt° de Fusão: ~35 °C [100]

Pt° de Ebulição (0,05 mmHg): 220 °C [100]

Nome químico: 3-(2,2-Diclorovinil)-2,2-dimetilciclopropanocarboxilato de 3-fenoxibenzila [97, 98] (IUPAC)

(+) cis,trans-3-(2,2-Diclorovinil)2,2-dimetilciclopropano carboxilato de 3-fenoxibenzila [99]

Sinónmia: Ambush®; Pounce® [99]; MP79; NIA-33297; WL43479; PP557 [106]

Classe: inseticida fitossanitário, do grupo químico piretróide sintético [99]

Classificação toxicológica: classe III (do produto técnico) [99]

LD₅₀ (do princípio ativo): 3 800 mg kg⁻¹ (oral, rato fêmea) [100]

430 mg kg⁻¹ (oral, ratos) p/ cis-trans [103]

800 mg kg⁻¹ (oral, ratos) p/ trans [103]

Persistência e degradação no meio ambiente: curta [99]

Deslocamento no ambiente: pequeno deslocamento para as regiões vizinhas [99]

Solubilidade: Em água $< 1 \text{ mg L}^{-1}$; solúvel ou miscível com solventes orgânicos, exceto etilenoglicol [100].

Informações químicas e físicas: É mais estável à luz e pelo menos tão ativo quanto as piretrinas naturais [100]. Em estudos de laboratório foi observada degradação fotoquímica [104] mas os dados de campo indicam que isto não afeta de forma adversa a performance biológica [102].

É estável ao calor [102].

É mais estável em meio ácido que em meio alcalino, com estabilidade ótima *c.* pH 4 [102].

$K_{ow} \log P = 6,1$ (20 °C) [102]

Metabólito: Álcool *m*-fenoxibenzil; Ácido 3-fenoxibenzóico [101, 103].

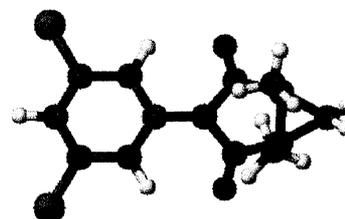
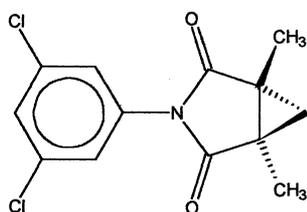
Cuidado: *LEVEMENTE IRRITANTE À PELE E AOS OLHOS* [100]

BAIXA TOXICIDADE PARA MAMÍFEROS [100]

TÓXICO PARA ABELHAS E PEIXES [100]

PROCIMIDONE (P – 33)

Fórmula Estrutural [97, 98]:



Fórmula Molecular: $C_{13}H_{11}Cl_2NO_2$ [100]

CAS N° 32809-16-8 [100, 103]

Massa Molar: 284,14 Da [100]

P. Vapor: 10,5 mPa (20 °C);

18 mPa (25 °C) [102]

Aparência física: Sólido cristalino [100]

Pt° de Fusão: 165–167 °C [102]

Nome químico: (1*R*,5*R*)-3-(3,5-Diclorofenil)-1,5-dimetil-3-azobicyclo[3.1.0]hexano-2,4-diona [97, 98] (IUPAC)

N-(3,5-Diclorofenil)-1,2-dimetilciclopropano-1,2-dicarboxamida [99]

Sinonímia: S-7131; Sumilex®; Sumisclex®; Sialex [99, 103]

Classe: fungicida sistêmico, do grupo químico dicarboximida [99]

Classificação toxicológica: classe IV (do produto técnico) [99]

LD₅₀ (do princípio ativo): 6 800 mg kg⁻¹ (oral, rato macho), 9 100 mg.kg⁻¹ (oral, rato fêmea), >10 000 mg.kg⁻¹ (dérmica, rato macho) [100]

Persistência e degradação no meio ambiente: não reportado nas referências consultadas.

Deslocamento no ambiente: não reportado nas referências consultadas.

Solubilidade: em água a 25 °C, 4,5 g L⁻¹. Altamente solúvel em: acetonitrila, acetona, éter, clorofórmio. Moderadamente solúvel em benzeno, tolueno [100]

Informações químicas e físicas: Instável em meio alcalino [100]. Estável em solventes [100].

Estável sob condições normais de estocagem [102].

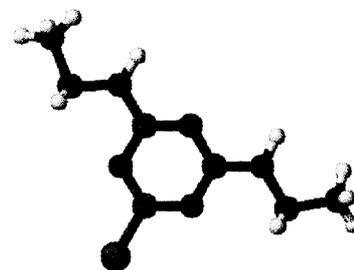
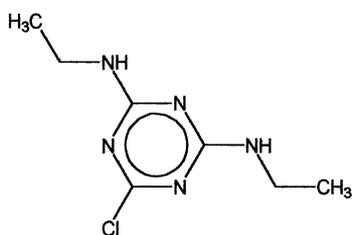
Estável à luz, ao calor e à umidade [102]

$K_{ow} = 1\ 380$ (26 °C) [102] $\log K_{ow} P = 3,14$

Metabólito: não reportado nas referências consultadas.

SIMAZINA (S – 03)

Fórmula Estrutural [97, 98]:



Fórmula Molecular: $C_7H_{12}ClN_5$ [100]

CAS N° 122-34-9 [101, 103]

Massa Molar: 201,67 Da [100]

P. Vapor: 2,94 μ Pa (25 °C) [102]

Aparência física: Cristais, a partir de etanol ou Metil Cellosolve [90]

Pt° de Fusão: 226–227 °C [100]

Nome químico: 6-Cloro-*N,N'*-dietil-1,3,5-triazina-2,4-diamina [97, 98] (IUPAC)

2-Cloro-4,6-bis-(etilamino)-*S*-triazina [99]

Sinonímia: Gesatop® [99]

Classe: herbicida, do grupo químico triazina [99]

Classificação toxicológica: classe III (do produto técnico) [99]

LD₅₀ (do princípio ativo): 5 000 mg kg⁻¹ (oral, rato macho) [100, 104]

Persistência e degradação no meio ambiente: média [99]

Deslocamento no ambiente: pequeno deslocamento no meio ambiente [99]

Solubilidade: Em água a 20 °C, 3,5 mg L⁻¹ [104]; levemente solúvel em: dioxano,

Etil Cellosolve (éter monoetílico do etilenoglicol) [100]

Informações químicas e físicas: Estável em meio neutro, fracamente ácido e fracamente alcalino, mas é hidrolisado por ácidos e bases fortes [102].

Sofre decomposição por radiação UV (*c.* 90% em 96 h) [102].

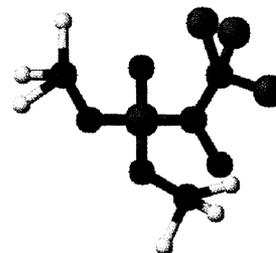
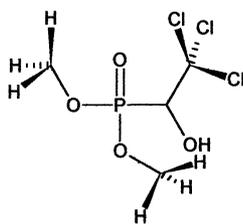
$K_{ow} \log P = 2,1$ (25 °C) [102]

$pK_a = 1,7$ [97]; $pK_b = 12,3$ [102]

Metabólito: Atrazina des-isopropil; Hidróxi de simazina, 2-Cloro-4,6-diamino-1,3,5-triazina, Des-etil desisopropil-2-hidroxi de atrazina [101, 103].

TRICLORFON (T – 21)

Fórmula Estrutural [97, 98]:



Fórmula Molecular: $C_4H_8Cl_3O_4P$ [100]

CAS N° 52-68-6 [100, 103]

Massa Molar: 257,44 Da [100]

P. Vapor: 0,21 mPa (20 °C) [102]

0,5 mPa (25 °C) [102]

Aparência física: Cristais brancos [100]

Pt° de Fusão: 83–84 °C [100]

Nome químico: 2,2,2-Tricloro-1-hidroxietilfosfonato de dimetila [97, 98] (IUPAC)

1-Hidroxi-2,2,2-tricloroetilfosfonato de dimetila [99]

2,2,2-Tricloro-1-hidroxietilfosfonato de dimetila [99]

(1-Hidroxi-2,2,2-tricloroetil)fosfonato de *O,O*-dimetila [99]

Sinonímia: Dylox [101], Dipterex[®]; Tugon[®]; Neguvon[®] [99]; DEP; DETF; TCF [106]

Classe: inseticida fitossanitário, bernicida e vermífugo zoossanitário, do grupo químico organofosforado [99]

Classificação toxicológica: classe II (do produto técnico) [99]

LD₅₀ (do princípio ativo): 630 mg kg⁻¹ (oral, rato macho), 560 mg kg⁻¹ (oral, rato fêmea) [100]

Persistência e degradação no meio ambiente: curta [99]

Deslocamento no ambiente: pequeno deslocamento para as regiões vizinhas [99]

Solubilidade a 25 °C em (g 100 mL⁻¹): em água, 15,4; em clorofórmio, 75; em éter, 17;

em benzeno, 15,2. Muito pouco solúvel em pentano e em hexano [100].

Informações químicas e físicas: Sujeito à hidrólise e deidrocloração [102].

É decomposto por álcalis, logo é incompatível com caldas de reação alcalina [100]. Neste caso é convertido a Diclorvos que é então hidrolisado: DT_{50} (22 °C) 510 d (pH 4); 46 h (pH 7); < 30 min (pH 9) [102]. A decomposição ocorre mais rapidamente com aquecimento e acima de pH 6 [102].

Fotólise é lenta [102].

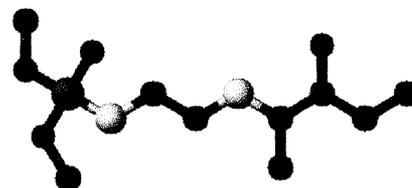
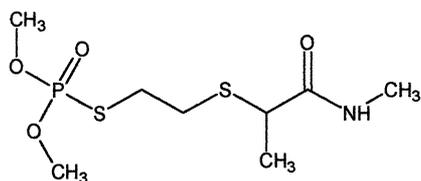
K_{ow} log P = 0,43 [102, 108]

Metabólito: Diclorvos [101, 103]

Cuidado: *INIBIDOR DA ATIVIDADE DA ACETILCOLINESTERASE* [100]

VAMIDOTION (V – 01)

Fórmula Estrutural [97, 98]:



Fórmula Molecular: $C_8H_{18}NO_4PS_2$ [99]

CAS N° 2275-23-2 [103]

Massa Molar: 287,36 Da [103]

P. Vapor: negligenciável (20 °C) [102]

Aparência física: Agulhas incolores [102]

Pt° de Fusão: c. 43 °C [102]

Nome químico: *S*-(2-{{1-Metil-2-(metilamino)-2-oxoetil}tio}etil) tiofosfato de *O,O*-dimetila [97, 98] (IUPAC)

S(2(1-Metilcarbamoil)etiltioetil)tiofosfato de *O,O*-dimetila [99]

S(2(1-Metil-2metilamino)-2-oxoetil)tioetilfosforotioato de *O,O*-dimetila [99]

Sinonímia: Kilval®; Rhodiamida® [99]

Classe: inseticida e acaricida fitossanitário sistêmico, do grupo químico organofosforado [99]

Classificação toxicológica: classe II (do produto técnico) [99]

LD₅₀ (do princípio ativo): 64 mg kg⁻¹ (oral em ratos) [103]

Persistência e degradação no meio ambiente: curta [99]

Deslocamento no ambiente: não reportado nas referências consultadas.

Solubilidade: em água: 4 kg L⁻¹ [102,104]

solúvel em solventes orgânicos: benzeno, tolueno, metiletilcetona, acetato de etila, acetonitrila, diclorometano, ciclohexanona, clorofórmio (todos c. 1 kg L⁻¹); quase insolúvel em ciclohexano e éter de petróleo [102].

Informações químicas e físicas: Sofre uma pequena decomposição à temperatura

ambiente [102, 104] mas em soluções de solventes orgânicos (metiletilcetona, ciclohexanona) são estáveis [102].

Decompõe-se em meio fortemente ácido ou básico [102].

log K_{ow} P = 0,12 [40]

Metabólito: não reportado nas referências consultadas.

BIBLIOGRAFIA DO ANEXO B

- [40] Ingelse, B.A.; van Dam, R.C.J.; Vreeken, R.J.; Mol, H.G.J.; Steijger, O.M.; *J. Chromatogr. A*, **2001**, *918*, 67.
- [95] N6vak, E. M.; Follador, F. R.; *Pesticidas: revista técnico-científica*, **1992**, *2*,37.
- [96] Nelson, D. L.; Cox, M. M.; *Lehninger principles of biochemistry*; 3. ed Worth Publisher: Nova Yorque:, 2000, p 426, 427, 443.
- [97] ACD/ChemSketch. Versao 5.0 freeware para Microsoft Windows. *Drawing chemical structures*. Advanced Chemistry Development, 2001.
- [98] ACD/3D Viewer Versao 5.0 freeware para Microsoft Windows. *Viewing 3D structures and calculating their structural parameters*. Advanced Chemistry Development, 2001.
- [99] Ministério Da Agricultura E Do Abastecimento, *Monografias*. Disponível em <<http://www.anvisa.gov.br/alimentos/tox/mono/index.htm>>. Acesso entre 15/05/00 e 26/05/00.
- [100] *The Merck Index*. 12 ed Rahway, Merck, 1996.
- [101] SUPELCO: *Pesticides and Pesticide Metabolites: product specification*. Bellefonte, PA, T497031. 16p.
- [102] Tomlin, Clive (ed.). *The pesticide manual: a world compendium*. 10. ed. The British Crop Protection Council, 1995.
- [103] ChemService: *Pesticide and Metabolite Standards Catalog*. West Chester, PA, PS 2001 – 2004. 126p.
- [104] Guimaroes, G. A. R., Zandoni Filho, A., Rubini, C. P. L., Schl6gel, E. M., Fugmann, H. A. J., Pinheiro, L. (Elaboradores) *Pesticidas: métodos de análises e informaoes técnicas*. Curitiba: Ministério da Agricultura, Laboratório Nacional de Referência Vegetal. Universidade do Paraná. Centro de Pesquisa e Processamento de Alimentos, 1988. v. I.
- [105] Pichon, V.; Charpak, M.; Hennion, M.-C.; *J. Chromatogr. A*, **1998**, *795*, 83.
- [106] <http://www.anvisa.gov.br/AGROSIA/asp/frm_dados_ingrediente.asp?>. Acesso em 06/04/2004.
- [107] Wells, D.; Grayson, B. T.; Langner, E.; *Pestic. Sci.*, **1986**, *17*, 473.

- [108] Noble, A.; *J. Chromatogr. A*, **1993**, *642*, 3.
- [109] Disponível em < <http://www.epa.gov/opprd001/factsheets/flumioxazin.pdf>>. Acesso em 14/02/04.
- [110] Guimarães, G. A. R., Zandoni Filho, A., Rubini, C. P. L., Schlögel, E. M., Fugmann, H. A. J., Pinheiro, L. (Elaboradores) *Pesticidas: métodos de análises e informações técnicas*. Curitiba: Ministério da Agricultura, Laboratório Nacional de Referência Vegetal. Universidade do Paraná. Centro de Pesquisa e Processamento de Alimentos, 1988. v. II.

ANEXO C

**LEVANTAMENTO DAS TÉCNICAS DE ANÁLISE DOS PESTICIDAS UTILIZADOS
NA REGIÃO DA BACIA HIDROGRÁFICA DO RIO CAÍ
(Segundo fontes bibliográficas)**

Função Química	Agrotóxico	Cromatografia Gasosa	Cromatografia Líquida	Refer.
•Acetamidas: (Derivado da uréia)	Cymoxanil	GC-ECD		88
•Acetanilida: (Cloroacetanilida)	Metolacoloro	GC-NPD; GC-ECD; GC	LC-MS	42; 111; 112
•Ácido arilfenoxipro- piônico (APPA)	Fluazifope butílico	GC c/ derivatização	LC-MS; HPLC	88; 112
•Alalinatos	Metalaxyl	GC-NPD; GC-MS GC-IT-MS		88; 113; 87
•Benzimidazol	Tiofanato metílico	Não pode ser deter- minado por GC		88
	Benomil	Não pode ser deter- minado por GC	LC-MS ⁿ	88; 114
•Carbamato	Pirimicarb	GC-NPD	LC-MS ⁿ	88; 114; 115
•Ditiocarbamato	Mancozeb			
•Carbamoil-hidantoína	Iprodiona	GC-IT-MS; GC-ECD		87; 88
•Ciclohexeno	Setoxydin	Não pode ser deter- minado por GC		88
•Dicarboximida	Procimidone	GC-IT-MS; GC-ECD	LC-DAD	87; 88
•Dipiridílios (sal de amônio quaternário)	Paraquat		LC-ESI-MS LC-ESI-MS-MS LC-UV	116 117 118; 119
•Éster de benzonitrila	Ioxinil octanoato			112; 120
•Fenil pirazol	Fipronil	GC-ECD; GC-MSD		121; 122
•Ftalimidas	Captan	GC-ECD; GC-IT-MS	LC-DAD	87; 88; 113
	Flumioxazim			
	Folpet	GC-ECD; GC-IT-MS		87; 88; 113
•Fenoxi-ciclohexil	Propargita	Não pode ser deter- minado por GC		88
•Ftalonitrila	Clorotalonil	GC-ECD; GC-IT-MS	LC-DAD	87; 88; 113
•Glicinato	Glifosato	GC-CI-MS (c/ derivat.)	LC	123
•Halogeno fosforado	Naled	GC-ECD; GC-IT-MS		87; 113

•Organofosforado	Mevinfos	GC-IT-MS; GC-NPD	LC-DAD	87; 88
Fosforotionato	Fenitrothion	GC-NPD GC-IT-MS; GC-MS	LC-DAD	87; 88; 113; 115; 124
	Fention	GC-NPD; GC-IT-MS	LC-DAD	87; 88; 115; 125
	Paration metílico	GC-NPD GC-IT-MS	LC-DAD	87; 88; 111; 113
Fosforoditionatos	Forato	GC-NPD	GC-MS	46; 88
	Malation	GC-NPD; GC-ECD; GC-IT-MS; GC-MS;GC-MS-SIM	LC-PB-MS LC-APCI-MS	87; 88; 111; 115; 124; 126 128
Organofosforado	Vamidotion	Termolábil GC é menos recomendável GC-NPD	LC-PB-MS	40; 88; 124;
	Acefato	Termolábil GC é menos recomendável GC-NPD; GC-IT-MS		40 87; 88;
	Metamidofos	Termolábil GC é menos recomendável GC-NPD; GC-IT-MS		40 87; 88
	Triclorfon	GC-NPD		88
•Nitroguanidina ou (Cloronicotinil)	Imidacloprid	Não pode ser determi- nado por GC		88
•Organoestanho	Cyhexatin	Não pode ser determi- nado diretamente por GC. Derivatizado com tetraetil borato de sódio GC-MS		88; 129
•Oxadiazolas	Oxadiazon	GC-MS-SIM; GC-MS		52; 127
•Piretróide sintético	Deltametrina	GC-ECD; GC-IT-MS		87; 88; 53
	Fenpropratrín	GC-ECD; GC-IT-MS		53; 87; 88
	Permetrina	GC-MSD; GC-ECD		42; 53; 88
•Triazina	Atrazina	GC-NPD; GC-MS	LC-DAD LC-ISP-MS	88; 111; 112; 120; 124; 125; 128; 131
	Simazina	GC-NPD GC-TSD GC-MS	LC-DAD	88; 111; 112; 115; 120; 124; 155; 128;130; 131
•Triazóis	Tebuconazole	GC-TSD; GC-IT-MS		87; 88
•Derivado da Uréia	Linuron	GC-TSD	LC-DAD LC-MS LC-ISP-MS	87; 112; 120; 131

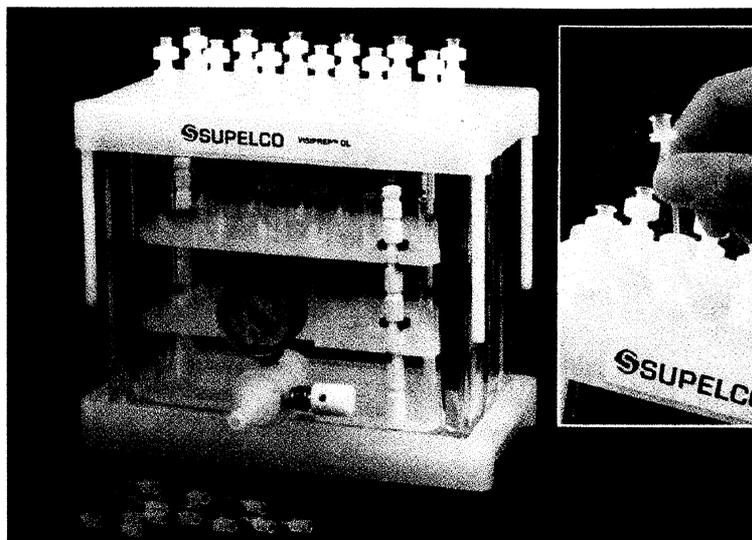
BIBLIOGRAFIA do ANEXO C

- [40] Ingelse, B.A., van Dam, R.C.J., Vreeken, R.J., Mol, H.C.J., Steijger, O.M.; *J. Chromatogr. A* **2001**, 918, 67.
- [42] Jain, C.K., Ali, I.; *Int. J. Environ. Anal. Chem.* **1997**, 68, 83.
- [46] Lacorte, S.; Molina, C.; Barceló, D.; *Anal. Chim. Acta* **1993**, 281, 71.
- [52] Kobayashi, H., Ohyama, K., Tomiyama, N., Jimbo, Y., Matano, O., Gato, S.; *J. Chromatogr.* **1993**, 643, 197.
- [53] Hoff, G.R. van der, Pelusio, F., Brinkman, U.A.Th., Baumann, R.A., Zoonen, P. van; *J. Chromatogr. A* **1996**, 719, 59.
- [87] Fernandez-Alba, A.R.; Agüera, A.; Contreras, M.; Peñuela, G.; Ferrer, I.; Barceló, D.; *J. Chromatogr. A* **1998**, 823, 35.
- [88] Sicbaldi, F.; Sarra, A.; Mutti, D.; Bo, P.F.; *J. Chromatogr. A* **1997**, 765, 13.
- [111] Albanis, T. A.; Hela, D. G.; Sakellarides, T. M.; Konstantinou, I. K.; *J. Chromatogr. A* **1998**, 823, 59.
- [112] D'Ascenzo, G. D.; Gentili, A.; Marchese, S.; Marino, A.; Perret, D.; *Chromatographia* **1998**, 48, 497.
- [113] Oubiña, A.; Martinez, E.; Gascón, J.; Barceló, D.; De Alleluia, I. B.; *Intern. J. Environ. Anal. Chem.* **1998**, 701, 75.
- [114] Baglio, D.; Kotzias, D.; Larsen, B.R.; *J. Chromatogr. A* **1999**, 854, 207.
- [115] La Colina, C. De; Heras, A. P.; Cancela, G. D.; Rasero, F. S.; *J. Chromatogr. A* **1993**, 655, 127.
- [116] Grey, L.; Nguyen, B.; Yang, P.; *J. Chromatogr. A* **2002**, 958, 25.
- [117] Castro, R.; Moyano, E.; Galceran, M.T.; *J. Chromatogr. A* **2001**, 914, 111.
- [118] Carneiro, M.C.; Puignou, L.; Galceran, M.T.; *Anal. Chim. Acta* **2000**, 408, 263.
- [119] Ibáñez, M.; Picó, Y.; Mañes, J.; *J. Chromatogr. A* **1998**, 823, 137.
- [120] Pichon, V.; Charpak, M.; Hennion, M.-C.; *J. Chromatogr. A* **1998**, 795, 83.
- [121] Bobé, A.; Cooper, J.-F.; Coste, C.M.; Muller, M.-A.; *Pestic. Sci.* **1998**, 52, 275.
- [122] Vílchez, J.L.; Prieto, A.; Araujo, L.; Navalón, A.; *J. Chromatogr. A* **2001**, 919, 215.

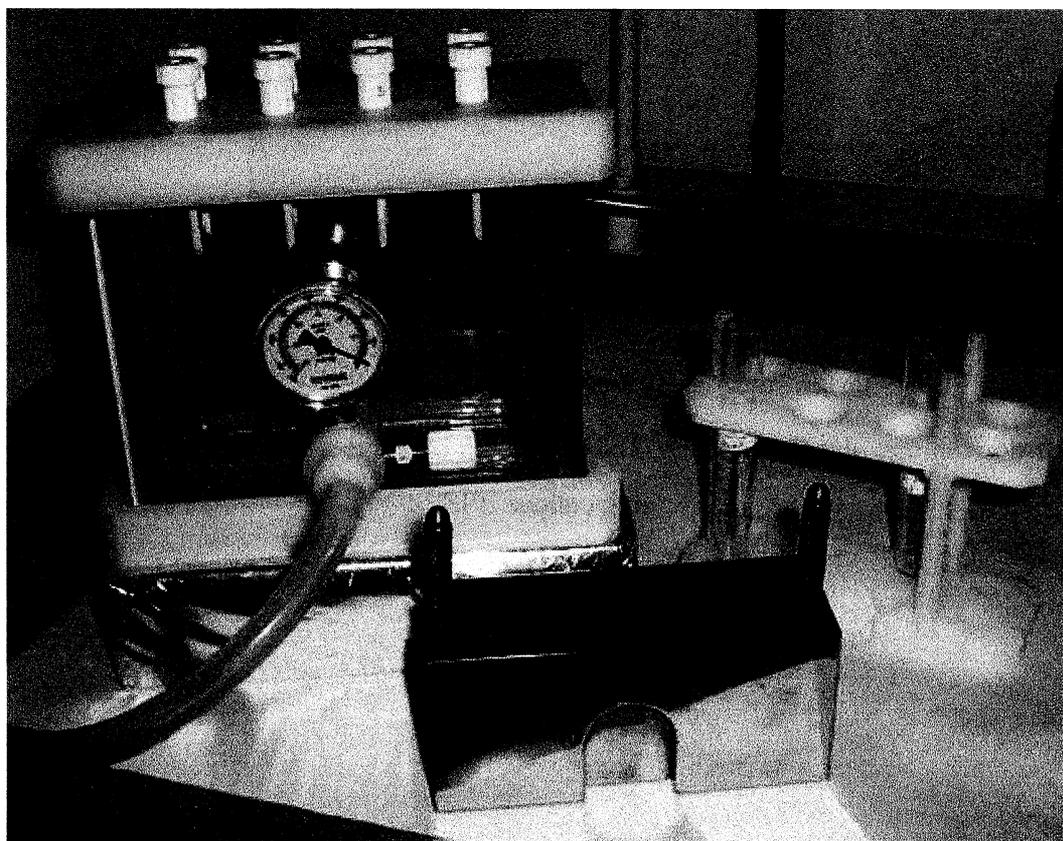
- [123] Kudzin, Z.H.; Gralak, D.K.; Drabowicz, J.; Luczak, J.; *J. Chromatogr. A* **2002**, *947*, 129.
- [124] Pocurull, E.; Aguilar, C.; Borrull, F.; Marcé, R. M.; *J. Chromatogr. A* **1983**, *818*, 85.
- [125] Psathaki, M.; Manoussaridou, E.; Stephanou, E.G.; *J. Chromatogr. A* **1994**, *667*, 241.
- [126] Aguilar, C.; Borrull, F.; Marcé, R.M.; *J. Chromatogr. A* **1998**, *805*, 127.
- [127] Navalón, A.; Prieto, A.; Araujo, L.; Vilchez, J.L.; *J. Chromatogr. A* **2002**, *946*, 239.
- [128] Aguilar, C.; Borrull, F.; Marcé, R.M.; *J. Chromatogr. A* **1997**, *771*, 221.
- [129] Ikonomou, M.G.; Fernandez, M.P.; He, T.; Cullon, D.; *J. Chromatogr. A* **2002**, *975*, 319.
- [130] Holthuis, J.-U.; Baumbach, R.; Friebe, S.; Kraus, G.-J.; *Intern. J. Environ. Anal. Chem.* **1997**, *66*, 269.
- [131] Giraud, D.; Ventura, A.; Camel, V.; Bermond, A.; Arpino, P.; *J. Chromatogr. A* **1997**, *777*, 115.

ANEXO D

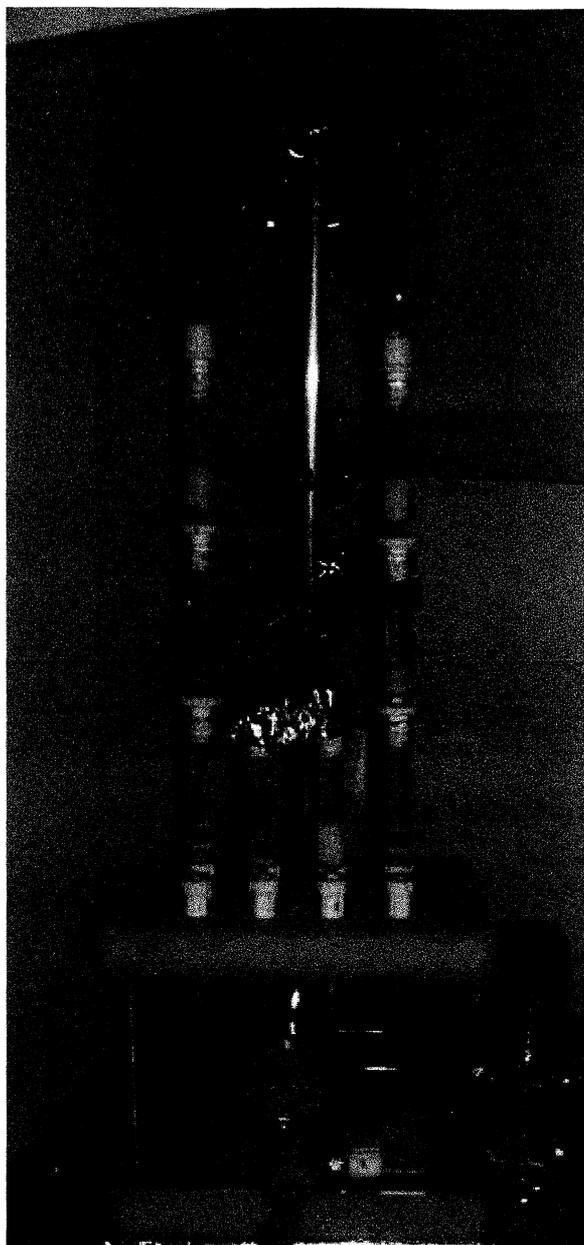
FOTOS DE DISPOSITIVOS UTILIZADOS NO DESENVOLVIMENTO DO ESTUDO.



Dispositivo para extração em fase sólida, da Supelco.

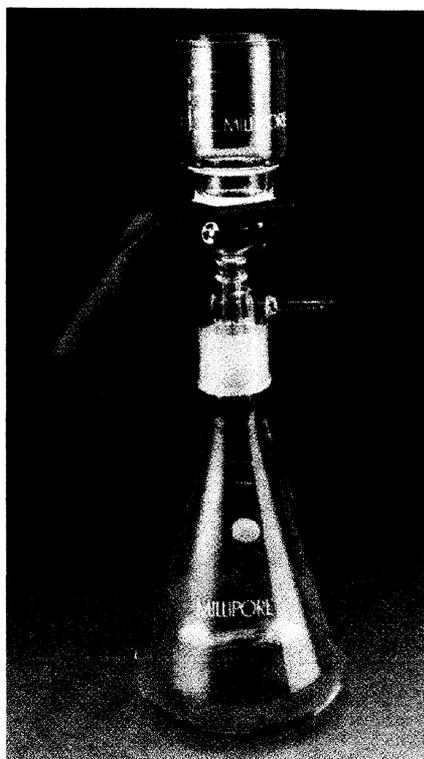


Dispositivo para extração em fase sólida, com válvulas de agulha, *home made*.



Utilização do dispositivo para extração em fase sólida, com válvulas de agulha, home made.

SPE seqüencial



Suporte de filtro *All-Glass* da Millipore
(para filtros de 47 mm)

ANEXO E

SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS

- Ampliar a faixa de pesticidas estudados.
- Completar a validação.
- Executar o monitoramento do Rio Cai.