Universidade Federal de Minas Gerais
Instituto de Ciências Exatas
Departamento de Química

Rubén Alejandro Garcés Haro

# Novo método para determinação de poluentes orgânicos persistentes (POPs) em água usando DI-SPME-GC/MS e estudo de remediação com eficientes nanomateriais.

Belo Horizonte

2018

UFMG/ICEx/DQ. 1253ª

D. 685ª

Rubén Alejandro Garcés Haro

# Novo método para determinação de poluentes orgânicos persistentes (POPs) em água usando DI-SPME-GC/MS e estudo de remediação com eficientes nanomateriais.

Dissertação apresentada ao Departamento de Química do Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito parcial para a obtenção do grau de Mestre em Química – Química Analítica.

Belo Horizonte

2018

G215n
2018
D

Garcés Haro, Rubén Alejandro
Novo método para determinação de poluentes orgânicos persistentes (POPs) em água usando DI-SPME-GC/MS e estudo de remediação com eficientes nanomateriais [manuscrito] / Rubén Alejandro Garcés Haro. 2018.
[xv], 77 f. : il.

Orientadora: Zenilda de Lourdes Cardeal.
Coorientador: Helvécio Costa Menezes.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Minas Gerais – Departamento de Química.
Inclui bibliografia.

1. Química analítica - Teses 2. Poluentes orgânicos aquáticos - Teses 3. Água - Análise – Teses 4. Cromatografia de gás - Teses 5. Espectrometria de massa – Teses 6. Agua – Purificação - Adsorção – Teses 7. Materiais nanoestruturados - Teses I. Cardeal, Zenilda de Lourdes, Orientadora II. Menezes, Helvécio Costa Menezes, Coorientador III. Título.

CDU 043

UFMG
Programa de Pós-Graduação em Química
Departamento de Química - ICEx

50 anos química pós-graduação-ufmg

# "Novo Método para Determinação de Poluentes Orgânicos Persistentes (POPs) em Água Usando DI-SPME-GC/MS e Estudo de Remediação com Eficientes Nanomateriais"

**Ruben Alejandro Garces Haro**

Dissertação aprovada pela banca examinadora constituída pelos Professores:

Profa. Zenilda de Lourdes Cardeal - Orientadora
UFMG

Prof. Helvécio Costa Menezes - Coorientador
UFMG

Profa. Adriana Ferreira Faria
UFMG

Profa. Mariana Ramos de Almeida
UFMG.

Belo Horizonte, 06 de fevereiro de 2018.

**DEDICATÓRIAS**

*Dedico este trabajo a mi familia, por todo su apoyo y cariño,*
*porque una vez más,*
*sin ustedes sería imposible que pudiera cumplir este sueño.*
*Los amo con toda mi alma.*

*Mas, dessa vez, gostaria dedicar todo este projeto e processo de aprendizagem para todas as pessoas que precisamos em algum momento da nossa vida,*
*sentir que não estamos sós.*

*"Queria morrer"*
*Pensei nessa palavra muitas vezes,*
*é algo difícil de dizer em voz alta*
*e ainda mais assustador quando você sente que pode estar falando sério.*

*Não sabemos com certeza quanto impacto causamos na vida das outras pessoas.*
*Cada ano, mais de 800.000 pessoas morrem por suicídio,*
*sendo a segunda causa de morte entre pessoas de 15 a 29 anos.*

.

*"hay que perdonar, para poder seguir,*
*recuerda que tenemos solo un viaje de ida*
*y hay que darle gracias siempre a la vida"*

*"Puedo verlo. En este momento cuando sabes que no eres una historia triste. Estás vivo.*
*Y te levantas y ves las luces de los edificios y todo lo que te hace pensar.*
*Y escuchas esa canción, y ese paseo con las personas que más amas en este mundo.*
*Y en este momento, lo juro, somos infinitos"*

*Stephen Chbosky, The Perks of Being a Wallflower*

**AGRADECIMENTOS**

*À Universidade Federal de Minas Gerais e em especial ao Departamento de Química, por me permitir formar parte da instituição e me proporcionar às ferramentas necessárias para me desenvolver como profissional da química.*

*À professora Dra. Zenilda de Lourdes Cardeal, pela orientação e a oportunidade de ser parte do grupo de pesquisa, mas principalmente pelo cuidado e apoio que me deu quando mais precisei da sua ajuda.*

*Ao professor Dr. Helvécio Costa Menezes pelo apoio e incentivo durante todo o projeto.*

*À OEA por me permitir a oportunidade de participar do concurso por uma vaga no programa de Mestrado em Química na UFMG e ao programa da CAPES pela outorgarão da bolsa de estudo para à realização do curso.*

*Ao laboratório LATO em especial à Dra. Leiliane Coelho André, por me permitir o uso do laboratório como meu local de trabalho, á Mirna d´Áuriol e Maria José de Nunes Paiva, por seu apoio durante minha estancia no laboratório.*

*À professora Ana Paula de Carvalho Teixeira e ao professor Rochel Monteiro Lago pelo fornecimento dos nanotubos a materiais de adsorção e pela informação de caracterização deles.*

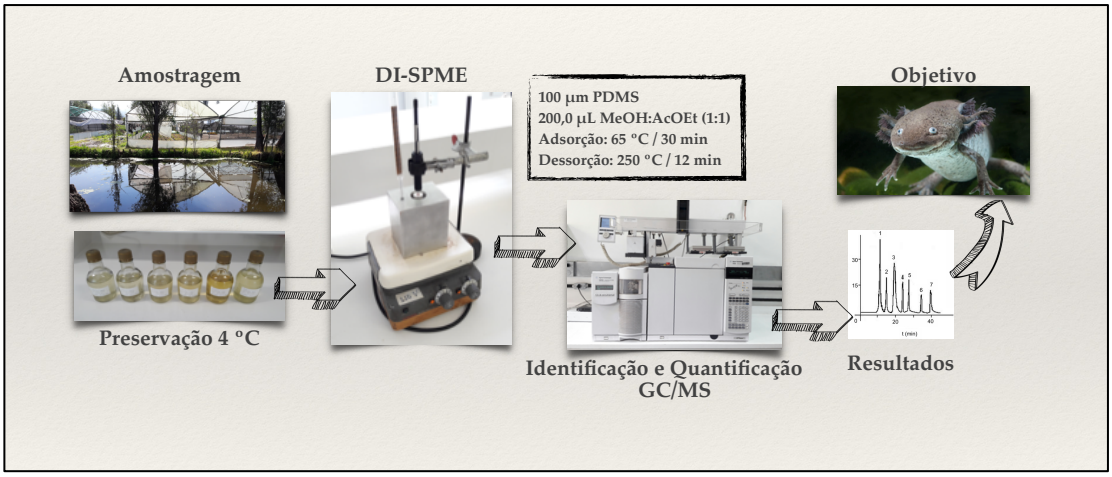
*Aos meus companheiros de laboratório pela boa convivência que tivemos esse tempo juntos.*

*A mi amiga Gabriela, por el cariño y amor que me diste todo este tiempo que estuvimos juntos, porque contigo la experiencia de estar en Brasil fue mejor de lo que esperaba. Te quiero amiga.*

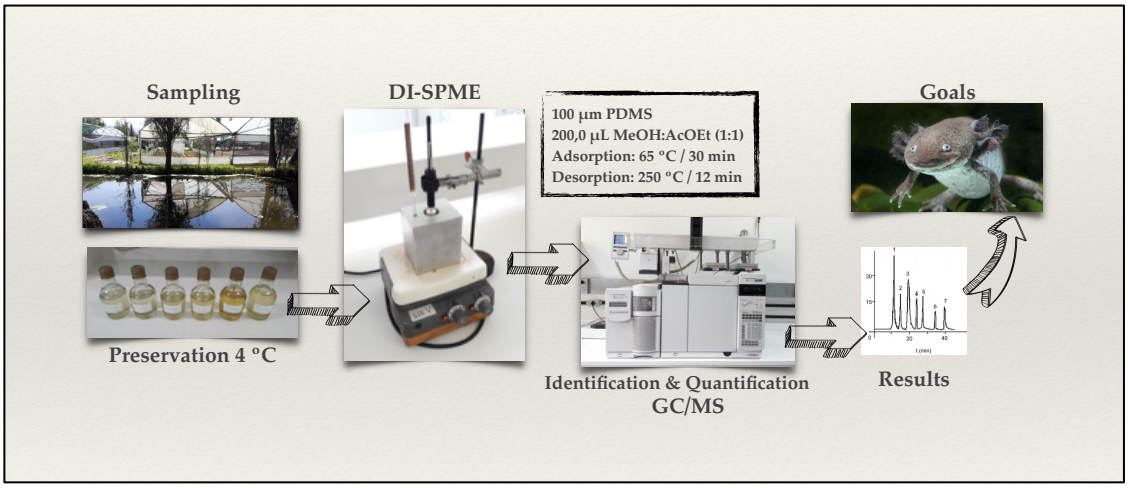
*Aos meus queridos amigos que me acompanharam nessa experiência, agradeço ao Italo, o Erick, o Odilon, a Karla, a Alix e a Sthéfany.*

*A mis amigos de México que estuvieron a mi lado en los momentos más difíciles y por su gran recibimiento durante mis cortas visitas, les agradezco a Hery, Thania, Roberto, Azucena, Ilse e JB, los quiero mucho.*

## RESUMO GRÁFICO




## GRAPHICAL ABSTRACT



## RESUMO

O monitoramento de poluentes orgânicos persistentes (POPs) é um tema muito importante dentro da pesquisa em química ambiental para a busca de novos métodos analíticos que possibilitem avanços e melhorias na sua identificação e quantificação em diferentes matrizes, assim como na procura de novas metodologias e materiais de remediação de boa relação custo-benefício.

O monitoramento de POPs necessita de uma efetiva implementação global de acordo com o Convênio de Estocolmo, sendo que são os participantes da Convenção que devem estabelecer as regras deste monitoramento para permitir a obtenção de dados comparáveis sobre a presença destes poluentes, e assim identificar mudanças em suas concentrações ao longo do tempo e fornecer informações sobre o transporte ambiental.

Este trabalho apresenta o desenvolvimento de um novo método de microextração de fase sólida por imersão direta (DI-SPME), para a extração simultânea de poluentes orgânicos persistentes (POPs), especificamente do agrotóxico endossulfam, e a 2,3,7,8-tetraclorodibenzo-*p*-dioxina (TCDD) presentes em níveis traço em água. Ao nosso conhecimento, não foram relatados trabalhos anteriores relacionados com a extração desses compostos simultaneamente por meio de SPME o que demonstra a relevância deste trabalho. A identificação e quantificação foram realizadas por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (GC/MS). O método foi otimizado por meio de um planejamento fatorial de quatro variáveis $2^4$. O método desenvolvido foi validado de acordo com as recomendações da Eurachem (2014) e mostrou limites de quantificação (LOQs) para o α e β endossulfam de 916,0 e 126,0 ng $L^{-1}$ respectivamente, e para a 2,3,7,8-TCDD de 10,0 ng $L^{-1}$.

Este estudo também teve a finalidade de realizar uma revisão da situação referente aos POPs na América Latina, especialmente no Brasil e México. Foram pesquisadas as instituições e normativas existentes e aplicadas em ambos os países para o regulamento de agrotóxicos como o endossulfam e para o inventariado e regulamento de policlorodibenzo-*p*-dioxinas como a 2,3,7,8-TCDD. Apresentam-se os limites máximos permitidos (LMPs) dos analitos regulados e os inventários mais recentes realizados por cada país. O método desenvolvido foi aplicado a amostras reais de água superficial, coletadas nos canais de Xochimilco, Cidade do México, México e coletadas na Lagoa da Pampulha, Belo Horizonte, Brasil.

Por último, são apresentados os resultados do estudo de remediação desses poluentes em amostras aquosas com diferentes materiais de adsorção (nanotubos de carbono, bentonita modificada e vermiculita modificada) e discutida a eficiência de cada um dos materiais.



Palavras-chave: POPs, agua natural, cromatografia gasosa/espectrometria de massas, remediação, nanomateriais.

**ABSTRACT**

The monitoring of persistent organic pollutants (POPs) is a very important topic on research in environmental chemistry for the search of a new analytical methods that allows advances and improvements in their identification and quantification in different matrix, as well as in the search for new remediation methodologies and materials with good cost-effective improvement.

POPs monitoring needs to be effectively implemented in accordance with the Stockholm Convention and it is the Convention participants who should contribute to these global monitoring mechanisms to obtain comparable data on the presence of these pollutants, identify changes in their concentrations over time, and provide information on environmental transport.

This work presents the development of a new direct immersion solid-phase microextraction method (DI-SPME) for the simultaneous analysis of persistent organic pollutants (POPs), specifically the pesticide endosulfan, and 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-*p*-dioxin (TCDD) present at trace levels in water samples. No previous studies related to the simultaneously extraction of these compounds through SPME have been reported, which demonstrates the relevance of this work. Identification and quantification was performed by gas chromatography coupled to mass spectrometry (GC/MS). The method was optimized through factorial planning of four variables $2^4$. The method was validated based on the recommendations given by Eurachem (2014) and showed limits of quantification (LOQs) for α and β endosulfan of 916,0 and 126,0 ng $L^{-1}$ respectively, and 10.0 ng $L^{-1}$ for 2,3,7,8-TCDD.

Another goal of this study was the review of POPs situation in Latin America, especially in Brazil and Mexico. We searched the institutions and regulations in charge and applied in both countries for the regulation of pesticides such as endosulfan and the inventory and regulation of polychlorodibenzo-*p*-dioxins such as 2,3,7,8-TCDD. The maximum permissible limits (MPLs) of the regulated compounds and the most recent inventories by each country are presented. The method developed was applied to real samples of superficial water, collected in the water channels of Xochimilco, Mexico City, Mexico and collected at Pampulha Lagoon, Belo Horizonte, Brazil.

Finally, the results of the study of remediation of these pollutants in aqueous samples with different adsorption materials (carbon nanotubes, modified bentonite and modified vermiculite) are presented, and the efficiency of each material discussed.

Keywords: POPs, natural water, gas chromatography/mass spectrometry, remediation, nanomaterials.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Estrutura geral de uma CDD. 11
Figura 2. Sistema (GCMS-7890A/5975C) utilizado para a análise de amostras que geraram os resultados que se apresentam neste trabalho. 29
Figura 3. Sistema de extração DI-SPME constituído por agitador magnético, bloco de aquecimento a temperatura controlada e suporte com fibra SPME utilizado neste trabalho. 30
Figura 4. Frascos de 20 mL com padrões de endossulfam e 2,3,7,8-TCDD em contato com nanotubos de carbono. 36
Figura 5. Trajineras em canais de Xochimilco, atrativo turístico da região. Chinampas em canais de Xochimilco para uso agrícola. Patrimônio da Humanidade segundo a UNESCO (1987). 37
Figura 6. Mapa do México indicando a Cidade do México (ampliação), local de amostragem. 38
Figura 7. Mapa da Cidade do México (CDMX) indicando o município de Xochimilco (ampliação), local de amostragem. 38
Figura 8. Pontos de amostragem por número de coleta em canais de Xochimilco, CDMX. 39
Figura 9. Fotos do local de amostragem em Xochimilco, CDMX. 39
Figura 10. Pampulha, Patrimônio Cultural da Humanidade segundo a UNESCO (2016). 40
Figura 11. Mapa do Brasil indicando o Estado de Minas Gerais e sua capital Belo Horizonte (ampliação), local de amostragem. 40
Figura 12. Mapa de Belo Horizonte indicando a Lagoa da Pampulha (ampliação), local de amostragem. 41
Figura 13. Pontos de amostragem por número de coleta em Lagoa da Pampulha, BH. 41
Figura 14. Gráfico de Pareto para o planejamento fatorial $2^4$ para extração. 46
Figura 15. Superfícies de resposta para as variáveis (A) tempo e temperatura de extração e (B) efeito salino e pH, usando a média geométrica das áreas dos analitos pelo modo DI-SPME. 47
Figura 16. Mapas de contorno para as variáveis (A) tempo e temperatura de extração e (B) efeito salino e pH, usando a média geométrica das áreas dos analitos pelo modo DI-SPME. 47
Figura 17. Cromatograma da solução de água natural superficial contendo os analitos: endossulfam I (12,53 min) a 20,00 μg $L^{-1}$, endossulfam II (13,12 min) a 20,00 μg $L^{-1}$ e 2,3,7,8-TCDD (13,63 min) a 0,75 μg $L^{-1}$. 48
Figura 18. Espectro de massas do endossulfam I. O íon molecular aparece numa razão *m/z* de 406. O íon do produto de quantificação aparece numa razão *m/z* de 339 e os íons confirmatórios aparecem numa razão *m/z* de 241 e 195. 49
Figura 19. Espectro de massas do endossulfam II. O íon molecular aparece numa razão *m/z* de 406. O íon do produto de quantificação aparece numa razão *m/z* de 339 e os íons confirmatórios aparecem numa razão *m/z* de 241 e 195. 49

Figura 20. Espectro de massas da 2,3,7,8-tetraclorodibenzo-*p*-dioxina. O íon molecular e produto de quantificação aparecem numa razão *m/z* de 320. Os íons confirmatórios aparecem numa razão *m/z* de 257 e 194. 50
Figura 21. Abundância isotópica relativa dos íons 2,3,7,8-tetraclorodibenzo-*p*-dioxina. 50
Figura 22. Limites de detecção (LOD) e quantificação (LOQ) do método para a análise de (1) endossulfam I, (2) endossulfam II e (3) 2,3,7,8-tetraclorodibenzo-*p*-dioxina. 51
Figura 23. Curva de calibração do endossulfam I com ajuste linear, limites de confiança e barras de erro. Os valores respectivos de $R^2$, m y b são inclusos. 52
Figura 24. Curva de calibração do endossulfam II com ajuste linear, limites de confiança e barras de erro. Os valores respectivos de $R^2$, m y b são inclusos. 52
Figura 25. Curva de calibração da 2,3,7,8-tetraclorodibenzo-*p*-dioxina com ajuste linear, limites de confiança e barras de erro. Os valores respectivos de $R^2$, m y b são inclusos. 53
Figura 26. Desvio padrão da repetitividade ($s_r$) e porcentagem do coeficiente de variação (% CV) do método para a analise de (1) endossulfam I, (2) endossulfam II e (3) 2,3,7,8-tetraclorodibenzo-*p*-dioxina. 54
Figura 27. Imagens de microscopia eletrônica de transmissão das amostras de nanotubos de carbono (A-B) ANT30, (C-D) A15E15, (E-F) E15A15 e (G-H) ENT30. 57
Figura 28. Espectros Raman de nanotubos ANT30, A15E15, E15A15 e ENT30. 58
Figura 29. Gráficos de barras das porcentagens de extração dos nanotubos ANT30 e ENT30 obtidas em diferentes tempos de contato para duas relações nanotubo/solução (0,25-1,00 mg $mL^{-1}$). 60
Figura 30. Gráficos de barras das porcentagens de extração dos nanotubos A15E15 e E15A15 obtidas em diferentes tempos de contato para duas relações nanotubo/solução (0,25-1,00 mg $mL^{-1}$). 61
Figura 31. Comparação da evolução das porcentagens de extração dos diferentes nanotubos para diferentes tempos de contato com a solução. Testes a 1,00 mg $mL^{-1}$. 62
Figura 32. Gráficos de barras das porcentagens de extração da bentonita modificada B3CTA, B7CTA e B15CTA obtidas para cada analito e diferentes relações bentonita/solução (0,25-1,00 mg $mL^{-1}$). 64
Figura 33. Gráficos de barras das porcentagens de extração da vermiculita modificada V3CTA, V7CTA e V15CTA obtidas para cada analito e diferentes relações vermiculita/solução (0,25-1,00 mg $mL^{-1}$). 65
Figura 34. Comparação da evolução das porcentagens de extração dos diferentes materiais para diferentes relações material/solução (0,25-1,00 mg $mL^{-1}$). Testes a 10 min de contato. 67

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Classificação dos poluentes orgânicos persistentes listados no Convênio de Estocolmo. __ 3
Tabela 2. Limites Máximos Permitidos (LMPs) de agrotóxicos na água no México, de acordo ao uso do produto. _____ 4
Tabela 3. Agrotóxicos restritos e proibidos no México e agrotóxicos proibidos em outros países, mas autorizados no México. _____ 5
Tabela 4. Valor máximo permitido (VMP) de agrotóxicos na água, segundo a Portaria Nº 518 (2004) do Ministério da Saúde. _____ 6
Tabela 5. Propriedades químicas do endossulfam. _____ 7
Tabela 6. Isômeros ou congêneres CDDs. _____ 11
Tabela 7. Propriedades químicas da 2,3,7,8-TCDD. _____ 11
Tabela 8. Fatores de toxicidade equivalente (TEF) adotados pela OMS (1998/2005). _____ 13
Tabela 9. Emissões de PCDD/PCDF no México no ano 2000 a partir do inventário preliminar. ___ 14
Tabela 10. Lançamentos anuais estimados de dioxinas e furanos no México, segundo categoria de fontes e meio de lançamento, ano-base 2004 (g TEQ/ano). _____ 15
Tabela 11. Lançamentos anuais estimados de dioxinas e furanos no Brasil, segundo categoria de fontes e meio de lançamento, ano-base 2008 (g TEQ/ano). _____ 16
Tabela 12. Liberação absoluta e participação relativa (%) das fontes, na emissão de PCDD/PCDF nas águas, em 2008 (g TEQ/ano). _____ 17
Tabela 13. Descrição de estudos e tendências atuais no preparo de amostras com agrotóxicos. ____ 19
Tabela 14. Descrição de estudos e tendências atuais no preparo de amostras com dioxinas. _____ 20
Tabela 15. Parâmetros para otimização da extração DI-SPME dos analitos. _____ 32
Tabela 16. Valores de concentração para os sete pontos estudados nos intervalos de interesse. ____ 33
Tabela 17. Parâmetros do processo de produção dos nanotubos de carbono. _____ 35
Tabela 18. Otimização do modificador para extração DI-SPME. _____ 44
Tabela 19. Ensaios realizados para a otimização da extração DI-SPME e respectivos valores das médias geométricas das respostas de áreas dos analitos. _____ 45
Tabela 20. Figuras de mérito analítico para o método DI-SPME para a determinação de endossulfam e 2,3,7,8-TCDD em amostras aquosas. _____ 48
Tabela 21. Tabela comparativa de figuras de mérito analítico obtidas por outros estudos para determinação de endossulfam em amostras aquosas. _____ 55
Tabela 22. Tabela comparativa de figuras de mérito analítico obtidas por outros estudos para determinação de 2,3,7,8-TCDD em amostras aquosas. _____ 56
Tabela 23. Resultados da análise das amostras reais coletadas em canais de Xochimilco, CDMX, México. _____ 68
Tabela 24. Resultados da análise das amostras reais coletadas na Lagoa da Pampulha, BH, Brasil. _ 68

## ABREVIAÇÕES E SIGLAS

**AcOEt:** Acetato de Etila.

**ANVISA:** Agencia Nacional de Vigilância Sanitária. (Brasil)

**BCF:** Fator de bioacumulação ou bioconcentração.

**CCA:** Comisión para la Cooperación Ambiental. (México-US-Canadá)

**CDDs:** Clorodibenzodioxinas.

**CENICA:** Centro Nacional de Investigación y Capacitación Ambiental. (México)

**CICOPLAFEST:** Comisión Intersecretarial para el control del proceso y uso de plaguicidas, fertilizantes e sustancias tóxicas. (México)

**COFEPRIS:** Comisión Federal para la Protección contra Riesgos Sanitarios. (México)

**CONAGUA:** Comisión Nacional del Agua. (México)

**CONAMA:** Conselho Nacional do Meio Ambiente. (Brasil)

**CTA:** Cetil trimetilamônio

**CVD:** Deposição de vapor químico.

**DDT:** Dicloro-difenil-tricloroetano.

**DI-SPME:** Microextração em fase sólida modo imersão direta

**EI:** Ionização Eletrônica.

**EURACHEM:** A Focus for Analytical Chemistry in Europe

**FAO:** Food and Agriculture Organization (US)

**GC:** Cromatografia Gasosa

**GMP:** Plano de Monitorização Global

**HRMS:** Espectrometria de Massas de alta resolução.

**HCB:** Hexaclorobenceno

**HBCD:** Hexabromociclododecano

**HS-SPME:** Microextração em fase sólida modo head-space.

**IBAMA:** Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis. (Brasil)

**INE:** Instituto Nacional de Ecología y Cambio Climático. (México)

**IUPAC:** International Union of Pure and Applied Chemistry

**LLE:** Extração líquido-líquido.

**LLME:** Microextração liquido-liquido.

**LMP:** Limites máximos permitidos.

**LOD:** Limite de Detecção.

**LOQ:** Limite de Quantificação.

**LPME:** Microextração em fase líquida.

**MAPA:** Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. (Brasil)

**MeOH:** Metanol.

**MS:** Espectrometria de Massas.

**MSPD:** Dispersão da matriz em fase sólida.

**MWCNT:** Nanotubos de Carbono de Paredes Múltiplas.

**m/z:** Relação massa-carga.

**NTC:** Nanotubos de Carbono.

**OMS:** Organização Mundial da Saúde.

**PCBs:** Bifenilos policlorados.

**PCDDs:** Policlorodibenzo-*p*-dioxinas.

**PCDFs:** Policlorodibenzo-*p*-furanos.

**PLE:** Extração líquida pressurizada.

**PNI:** Plan Nacional de Implementación. (México)

**PNUMA:** Programa das Nações Unidas para o Meio Ambiente.

**PMRA:** Pest Management Regulatory Agency. (Canadá)

**POPs:** Poluentes Orgânicos Persistentes.

**qMS:** Analisador Quadrupolo.

**RED:** Decisão de elegibilidade de re-reinscrição para o Endossulfam.

**SAGARPA:** Secretaria de Agricultura. (México)

**SBSE:** Extração sortiva em barra de agitação.

**SDME:** Microextração em gota única.

**SEMARNAT:** Secretaria de Meio Ambiente e Recursos Naturais. (México)

**SIM:** Monitoramento seletivo de íons.

**SPE:** Extração em fase sólida.

**SPME:** Microextração em fase sólida.

**SWCNT:** Nanotubos de Carbono de Paredes Simples.

**TCDD:** 2,3,7,8-Tetraclorodibenzo-*p*-dioxina.

**TEF:** Fator de Toxicidade Equivalente.

**TEQ:** Toxicidade Equivalente.

**UE:** União Europeia.

**US-EPA:** Environmental Protection Agency. (US)

**VMP:** Valores máximos permitidos.

## CORPO DO TRABALHO

Este trabalho foi estruturado em cinco capítulos:

1. A primeira parte é uma introdução geral do projeto com as técnicas e materiais utilizados nesse trabalho, uma revisão bibliográfica que aborda os problemas atuais relacionados aos poluentes orgânicos persistentes, especialmente no uso atual autorizado de agrotóxicos em culturas, e dos resíduos gerados de policlorodibenzo-*p*-dioxinas a partir da atividade industrial e doméstica. Além disso, apresenta um resumo dos principais aspectos legislativos e regulatórios relacionados ao registro dos produtos, poluição ambiental e situação atual no México e no Brasil.

2. No segundo capítulo se definem os objetivos gerais e específicos do projeto.

3. O terceiro capítulo descreve a metodologia analítica desenvolvida, otimizada e utilizada para a análise de (α e β) endossulfam e a 2,3,7,8-tetraclorodibenzo-*p*-dioxina em amostras de água natural, além dos procedimentos aplicados para a sua validação. Também descreve, de forma geral, a síntese e purificação dos nanotubos e materiais modificados usados durante o projeto.

4. Os resultados da otimização são mostrados junto com os resultados das figuras de mérito da validação no quarto capítulo, incluindo uma seção de discussão dos resultados obtidos. Além do mais, são apresentados os resultados do estudo de remediação desses analitos em amostras aquosas com materiais de adsorção. Inclui-se um estudo comparativo dos materiais. Também são mostrados os resultados da analise de amostras coletadas em Xochimilco na Cidade do México, México e na Lagoa da Pampulha em Belo Horizonte, Brasil.

5. Finalmente, apresentamos as conclusões obtidas no trabalho experimental realizado e a bibliografia consultada e citada ao longo da dissertação.

SUMARIO

AGRADECIMENTOS iv
RESUMO vi
ABSTRACT vii
LISTA DE FIGURAS viii
LISTA DE TABELAS x
ABREVIAÇÕES E SIGLAS xi
CORPO DO TRABALHO xiii

*CAPÍTULO 1* 1
1. INTRODUÇÃO 2
1.1. Poluentes Orgânicos Persistentes 2
1.1.1. Convenção de Estocolmo 2
1.1.2. Bioacumulação e Bioconcentração 3
1.1.3. Agrotóxicos 3
1.1.3.1. Legislação dos agrotóxicos no México 4
1.1.3.2. Legislação dos agrotóxicos no Brasil 6
1.1.3.3. Endossulfam 6
1.1.3.3.1. Toxicidade e vias de exposição 8
1.1.3.3.2. Exposição Não-Ocupacional 9
1.1.3.3.3. Situação do endossulfam na América 9
1.1.4. Clorodibenzo-p-dioxinas (CDDs) 10
1.1.4.1. 2,3,7,8-Tetraclorodibenzo-p-dioxina (TCDD) 11
1.1.4.1.1. Fontes de formação e emissão de CDDs 12
1.1.4.1.2. Toxicidade e vias de exposição 12
1.1.4.1.3. Exposição Ocupacional 13
1.1.4.1.4. Situação das dioxinas na América 14
1.2. Tendências atuais no preparo de amostras 17
1.2.1. Tendências atuais no preparo de amostras aquosas para análise de agrotóxicos 18
1.2.2. Tendências atuais no preparo de amostras para análise de dioxinas 19
1.3. Validação de um método analítico 20
1.3.1. Seletividade 21
1.3.2. Limite de Detecção (LOD) e Limite de Quantificação (LOQ) 21
1.3.3. Intervalo de trabalho e linearidade 22
1.3.4. Precisão 22
1.4. Materiais de adsorção 22
1.4.1. Nanotubos de carbono 22
1.4.1.1. Nanotubos de carbono em Química Analítica 23
1.4.1.2. Funcionalização dos nanotubos de carbono 23
1.4.2. Materiais de adsorção modificados 24
1.4.2.1. Bentonita 24
1.4.2.2. Vermiculita 25

*CAPÍTULO 2* 26
2. OBJETIVOS 27
2.1. Objetivos gerais 27
2.2. Objetivos específicos 27

*CAPÍTULO 3* 28
3. EXPERIMENTAL 29
3.1. Instrumentação 29
3.2. Reagentes e Soluções 30
3.3. Otimização do método de extração DI-SPME e dessorção da fibra PDMS 31
3.3.1. Otimizações univariadas: Dessorção da fibra PDMS e modificador da matriz na extração DI-SPME 31
3.3.2. Otimização multivariada das condições de extração DI-SPME 31
3.4. Validação do Método 32
3.4.1. Seletividade 32
3.4.2. Estimativa de LOD e LOQ 32
3.4.3. Intervalo de trabalho e linearidade 33
3.4.4. Precisão 33
3.5. Estudos de remediação 34
3.5.1. Síntese e purificação de nanotubos 34
3.5.2. Caracterização dos nanotubos 35
3.5.3. Estudos de remediação com nanotubos de carbono 35
3.5.4. Modificação da bentonita e vermiculita 36
3.5.5. Estudos de remediação com bentonita e vermiculita modificadas 36
3.6. Amostragem e aplicação do Método 37
3.6.1. Amostragem em Xochimilco, Cidade do México, México 37
3.6.2. Amostragem em Lagoa da Pampulha, Belo Horizonte, Brasil 40
3.6.3. Aplicação do método em amostras reais 42

*CAPÍTULO 4* 43
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO 44
4.1. Otimização do método de extração e dessorção da fibra PDMS 44
4.1.1. Otimizações univariadas: Dessorção da fibra PDMS e modificador da matriz na extração DI-SPME 44
4.1.2. Otimização multivariada das condições de extração DI-SPME 45
4.2. Validação do método analítico 47
4.2.1. Seletividade 48
4.2.2. LOD e LOQ 51
4.2.3. Intervalo de trabalho e linearidade 51
4.2.4. Precisão 53
4.2.5. Discussão dos resultados com a literatura 54
4.3. Estudos de remediação 56
4.3.1. Caracterização dos nanotubos de carbono 56
4.3.1.1. Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM) 56
4.3.1.2. Espectroscopia Raman 58
4.3.2. Eficiência da remediação com nanotubos de carbono 59
4.3.3. Eficiência da remediação com materiais modificados 63
4.3.4. Discussão dos resultados de adsorção 67
4.4. Análise de amostras reais 68
4.4.1. Cidade do México, México 68
4.4.2. Belo Horizonte, Brasil 68

*CAPÍTULO 5* 70
5. CONCLUSÕES 71

REFERÊNCIAS 73

APÊNDICE I 76

APÊNDICE II 77

# *CAPÍTULO 1*
# *Introdução*

# 1. INTRODUÇÃO

## 1.1. Poluentes Orgânicos Persistentes

Os poluentes orgânicos persistentes (POPs) são compostos orgânicos que, em diferentes níveis, são resistentes à degradação fotolítica, biológica e química. Muitos destes compostos têm sido ou são ainda utilizados em grandes quantidades, e devido à sua persistência no meio ambiente, eles têm a capacidade de bioacumulação e biomagnificação. Os POPs também são conhecidos por sua baixa solubilidade em água, alta solubilidade lipídica e sua semivolatilidade, permitindo que estes compostos tanto na fase de vapor como adsorvidos em material particulado sejam transportados por longas distâncias através da atmosfera [1].

As propriedades de alta persistência e semivolatilidade têm levado à presença destes compostos em todo o mundo. Desde 2007 foi estabelecido um plano de monitoramento global (GMP) para avaliar os níveis de POPs no ambiente, água e amostras de sangue e leite materno [2]. Através deste monitoramento periódico foram encontrados altos níveis de POPs mesmo em regiões remotas onde eles nunca foram usados, como o Ártico e a Antártida, sendo que a única explicação razoável para a sua presença é o transporte à longa distância a partir de outras partes do mundo.

Mudanças nas condições ambientais, tais como o aumento da temperatura média, ou a radiação UV, são susceptíveis de influenciar o comportamento dos POPs, afetando a saúde humana por exposição. Em termos gerais, estima-se que a alteração global irá aumentar as concentrações de POPs no ambiente dentro de um fator multiplicador de 2-3 [3].

### 1.1.1. Convenção de Estocolmo

A Convenção de Estocolmo [4], realizada em maio de 2001, é um tratado global que tem a finalidade de proteger a saúde humana e o meio ambiente dos poluentes orgânicos persistentes (POPs). Atualmente 26 produtos químicos são inclusos no convênio, estes são divididos em três grandes categorias: agrotóxicos; produtos químicos industriais e por último os produzidos de forma involuntária. Na Tabela 1, mostram-se as listas de cada uma das categorias.

Tabela 1. Classificação dos poluentes orgânicos persistentes listados no Convênio de Estocolmo.

| Agrotóxicos | Produtos químicos industriais | Produzidos de forma involuntária |
|---|---|---|
| Aldrin | Hexaclorobenceno (HCB) | Hexaclorobenceno (HCB) |
| Clordano | Pentaclorobenceno | Pentaclorobenceno |
| Clordecano | Hexabromobifenil | Bifenilos policlorados (PCBs) |
| DDT | Hexaclorobutadieno | Naftalenos policlorados |
| Dieldrin | Hexabromodifenil éter | Policlorodibenzo-*p*-dioxinas (PCDDs) |
| Endossulfam (α e β) | Heptabromodifenil éter | Policlorodibenzo-*p*-furanos (PCDFs) |
| Endrín | Bifenilos policlorados (PCBs) | - |
| Heptacloro | Naftalenos policlorados | - |
| Hexaclorobenceno (HCB) | Hexabromociclododecano (HBCD) | - |
| Lindano | Tetrabromodifenil éter | - |
| Mirex | Pentabromodifenil éter | - |
| Hexaclorociclohexano (α e β) | Ácido perfluorooctansulfónico | - |
| Pentaclorofenol e sais | Fluoruro de perfluorooctan sulfonilo | - |
| Toxafeno | - | - |

Fonte: http://www.pops-gmp.org/

### 1.1.2. Bioacumulação e Bioconcentração

A bioacumulação é o termo dado para a acumulação de uma substância num organismo através da respiração, ingestão de alimentos, absorção através da pele, etc. O resultado final é um organismo com uma maior concentração da substância do que a concentração inicial no ambiente. A bioconcentração é a bioacumulação que ocorre quando a absorção é apenas da água; é utilizado o coeficiente de partição octanol-água ($K_{ow}$) da substância para determinar a sua capacidade de bioacumulação [5].

A Convenção de Estocolmo reconhece um produto químico como bioacumulável se possuir um fator de bioacumulação ou bioconcentração (BCF) maior de 5.000 em uma espécie aquática, ou um log $K_{ow}$ maior que 5. A União Europeia (UE) reconhece a bioacumulação quando o BCF é maior do que 2.000 [6].

### 1.1.3. Agrotóxicos

De acordo com a FAO (*Food and Agriculture Organization of the United Nations*) (2017) [7], um agrotóxico é "*qualquer substância, ingrediente ativo ou mistura de substâncias destinadas a prevenir, matar ou controlar qualquer praga (inseticidas, fungicidas, herbicidas, entre outros), incluindo aqueles que foram destinados para controlar danos*

*durante a produção, processamento, armazenamento ou comercialização de alimentos e outros produtos agrícolas (antídotos, inibidores, etc)".*

O poder residual de um agrotóxico, que era considerado uma qualidade do produto nas culturas, passou a ser um problema ambiental e de saúde pública, por gerar grave impacto ecológico, fazendo o produto permanecer no ambiente por longos períodos de tempo e produzindo metabólitos decorrentes de degradação que podem ser mais tóxicos que o próprio precursor.

#### 1.1.3.1. Legislação dos agrotóxicos no México

Os agrotóxicos são regulamentados no México pela Comissão Inter-Secretaria para o Controle e uso de Agrotóxicos, Fertilizantes e Substâncias Tóxicas (CICOPLAFEST), constituída em 1987. Esta Comissão inclui a Secretaria de Agricultura (SAGARPA), a Secretaria de Meio Ambiente e Recursos Naturais (SEMARNAT) a Secretaria de Saúde e a Secretaria de Economia [8–10].

Tabela 2. Limites máximos permitidos (LMPs) de agrotóxicos na água no México, de acordo ao uso do produto. Fonte: CONAGUA, 2016. [13]

| **Agrotóxico** | **LMP (µg $L^{-1}$) Uso 1** | **LMP (µg $L^{-1}$) Uso 2** | **LMP (µg $L^{-1}$) Uso 3** | **LMP (µg $L^{-1}$) Uso 4** |
|---|---|---|---|---|
| Aldrin | 1 | 20 | 0,3 | 7,4 |
| Clordano (isômeros) | 3 | 3 | 2 | 0,09 |
| 2,4 D | 100 | - | - | - |
| Dieldrin | 1 | 20 | 2 | 0,9 |
| DDD, DDE e DDT | 2 | 40 | 11 | 0,21 |
| Endossulfam (α e β) | 70 | - | 0,2 | 0,03 |
| Endrin | 0,5 | - | 0,02 | 0,04 |
| Heptacloro | 0,1 | 20 | 0,5 | 0,5 |
| Hexaclorociclohexano | - | - | 1 | 0,004 |
| Hexaclorobenzeno | 0,05 | - | 2,5 | 1,6 |
| Lindano (γ-BHC) | 3 | - | 0,3 | 7,4 |
| Metoxicloro | 30 | - | 0,005 | 0,44 |
| Pentaclorofenol | 30 | - | 0,5 | 0,5 |
| Toxafeno | 5 | 5 | 0,2 | 0,2 |

Uso 1 : Fonte de abastecimento para uso urbano
Uso 2: Para uso agrícola
Uso 3: Água doce
Uso 4: Aguas costeiras e estuários

O Catálogo Oficial de Agrotóxicos [11] e o Catálogo de Agrotóxicos da Comissão Federal para a Proteção contra os Riscos Sanitários (COFEPRIS) (2016) [12] são ferramentas importantes para conhecer o uso e gerenciamento de agrotóxicos no país. Os produtos são listados por: tipo, classe, cultura, uso, limites máximos permitidos (LMPs) autorizados para cada produto (Tabela 2) [13], entre outras informações.

A Tabela 3 [11,14] mostra as listas de produtos proibidos e restritos no México, além de uma lista com os produtos que foram proibidos em outros países, mas permitidos na atualidade no México. Destaca-se que produtos como DDT, lindano, endossulfam e pentaclorofenol que formam parte dos POPs inclusos no convênio de Estocolmo, são atualmente usados em culturas de vegetais, ornamentos e gramado no México; portanto, esses produtos colhidos podem apresentar restrições para o mercado de exportação. Não haveria restrições para o mercado interno, desde que os regulamentos de registro e autorização sejam respeitados para uma cultura específica e não ultrapassem os LMPs estabelecidos para cada produto.

Tabela 3. Agrotóxicos restritos e proibidos no México e agrotóxicos proibidos em outros países, mas autorizados no México. (CICOPLAFEST, RAPAM).

| **Restritos** | **Proibidos** | **Proibidos em outros países e autorizados no México** |
|---|---|---|
| Aldicarb | Acetato de Fenil | Alaclor (48) |
| BHC | Ácido 2,4,5-T | Atrazina (33) |
| DDT | Aldrin | Captafol (64) |
| 1,3-Dicloropropeno | Cianofós | Carbarilo (33) |
| Dicofol | Cloranil | Carbofurán (49) |
| Endossulfam | Clordecano | 2,4,D (3) |
| Forato | DBCP | DDT (71) |
| Lindano | Dialifor | 1,3-Dicloropropeno (29) |
| Metoxicloro | Dieldrin | Endossulfam (75) |
| Mevinfós | Dinoseb | Forato (37) |
| Paraquat | Endrin | Fosfamidón (49) |
| Pentaclorofenol | Erbon | Linurón (2) |
| Quintozeno | Formotión | Maneb (31) |
| - | Fluoracetato de sódio | Metamidofós (49) |
| - | Fumisel | Metidatión (34) |
| - | Mercúrio | Metoxicloro (36) |
| - | Mirex | Mevinfós (37) |
| - | Monurón | Monocrotofós (60) |
| - | Nitrofén | Ometoato (32) |
| - | Schradán | Paratión metílico (59) |
| - | Triamifos | Paraquat (38) |
| - | Toxafeno | Pentaclorofenol (62) |
| - | - | Quintozeno (38) |
| - | - | Tridemorf (28) |

(Número) Países onde o agrotóxico é proibido

### 1.1.3.2. Legislação dos agrotóxicos no Brasil

No Brasil, a legislação federal vigente na matéria de "classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento e condições e padrões de lançamento de efluentes de agrotóxicos" é dada por meio da Resolução Nº 357 do CONAMA (2005) [15] alterada e complementada pela Resolução Nº 430 (2011) [16]; e dada também pela Portaria Nº 518 do Ministério da Saúde (2004) [17] e na esfera do Estado de Minas Gerais, regulado por meio da Lei Nº 10.545 (1991) e aprovado por meio do Decreto Estadual Nº 41.203 (2000).

A Portaria Nº 518, de 25 de março de 2004 do Ministério da Saúde, estabelece a qualidade da água para consumo humano e o seu padrão de potabilidade, admitindo o Valor Máximo Permitido (VMP) para agrotóxicos conforme indicado na Tabela 4.

Tabela 4. Valor máximo permitido (VMP) de agrotóxicos na água, segundo a Portaria Nº 518 (2004) do Ministério da Saúde.

| **Agrotóxico** | **VMP ($\mu g\ L^{-1}$)** | **Agrotóxico** | **VMP ($\mu g\ L^{-1}$)** |
|---|---|---|---|
| Alaclor | 20 | Hexaclorobenzeno | 1 |
| Aldrin e Dieldrin | 0,03 | Lindano (γ-BHC) | 2 |
| Atrazina | 2 | Metolacloro | 10 |
| Bentazona | 300 | Metoxicloro | 20 |
| Clordano (isômeros) | 0,2 | Molinato | 6 |
| 2,4 D | 30 | Pendimentalina | 20 |
| DDT (isômeros) | 2 | Pentaclorofenol | 9 |
| Endossulfam | 20 | Permetrina | 20 |
| Endrin | 0,6 | Propanil | 20 |
| Glifosato | 500 | Simazina | 2 |
| Heptacloro e Heptacloro Epóxido | 0,03 | Trifluralina | 20 |

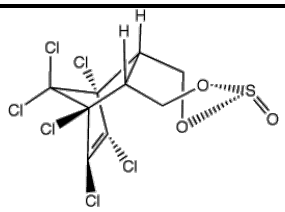
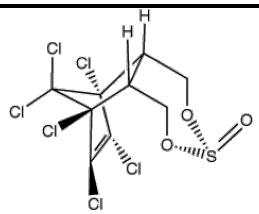
### 1.1.3.3. Endossulfam

O endosulfam é um inseticida (agrotóxico) do grupo dos organoclorados e subgrupo dos clorociclodienos, com classe toxicológica I (extremamente tóxico). Juntamente com o aldrin, dieldrin, endrin, heptacloro e clordano, o endossulfam ainda é registrado para uso em uma

grande variedade de vegetais, frutas, algodão, soja, café e chá, bem como arbustos ornamentais, plantas ornamentais e árvores. Foi banido em mais de 55 países devido à sua alta toxicidade para humanos e outros organismos e por sua persistência no meio ambiente.

O endossulfam foi desenvolvido e introduzido por F. Hoechst em 1954, sendo parte do desenvolvimento de diversos compostos organoclorados introduzidos na década de 40 do século XX a partir do dicloro-difenil-tricloroetano (DDT). O endossulfam é nomeado pela IUPAC como 6,7,8,9,10,10-hexacloro-1,5,5a,6,9,9a-hexahidro-6,9-metano-2,4,3-benzodioxatiepin-3-óxido e tem número de registro CAS: 115-29-7. O endossulfam comercial é constituído por uma mistura de dois estereoisômeros biologicamente ativos, o isômero endossulfam I (α) e o isômero endossulfam II (β); deve conter pelo menos 94 % dos isômeros de endossulfam, segundo especificações da FAO [18], sendo aproximadamente numa proporção de 60 % - 75 % do isômero α e 25 % - 40 % do isômero β. Essa proporção se deve a que o α-endossulfam é assimétrico enquanto que o β-endossulfam é simétrico e pode ser facilmente convertido ao α-endossulfam, mas a recíproca não se aplica. O endossulfam tem uma solubilidade em água que varia de insolúvel até aproximadamente 0,33 mg $L^{-1}$ a 25 °C.

Tabela 5. Propriedades químicas do endossulfam.

| Propriedade | α-Endossulfam | β-Endossulfam |
|---|---|---|
| Estrutura |  |  |
| Fórmula Molecular | $C_9H_6Cl_6O_3S$ | $C_9H_6Cl_6O_3S$ |
| Massa Molecular | 406.93 g $mol^{-1}$ | 406.93 g $mol^{-1}$ |
| No. Registro CAS | 959-98-8 | 33213-65-9 |
| Ponto de fusão | 108-110 °C | 208-210 °C |
| Pressão de vapor | 3.0 x $10^{-6}$ mm Hg | 7.2 x $10^{-7}$ mm Hg |
| Momento Dipolar | 1.02 | 3.18 |
| Log $K_{ow}$ | 4.65 | 4.34 |
| BCF | 10.994 | 9.908 |

O principal metabólito do endossulfam, o sulfato de endossulfam, pode se encontrar no meio ambiente como resultado da fotólise do endossulfam ou mediante oxidação por microrganismos. Outros produtos de degradação incluem: diol de endossulfam, lactona de

endossulfam, éter de endossulfam, hidroxieter de endossulfam e ácido carboxílico de endossulfam.

#### 1.1.3.3.1. Toxicidade e vias de exposição

A US-EPA (US Environmental Protection Agency) no documento RED [19] (Decisão de elegibilidade de re-inscrição para o endossulfam) adverte sobre a alta toxicidade do endossulfam. Indica uma toxicidade aguda quando é ingerido por via oral e por inalação, assim como uma leve toxicidade por vias dérmicas.

A principal via de exposição ao endossulfam para humanos é a ingestão de alimentos com resíduos desse agrotóxico, especialmente das culturas de abóbora, melão, tomate, batata, batata doce e brócolis. Outra fonte de exposição é o consumo de produtos de tabaco contaminados com endossulfam, assim como a distribuição de sprays aéreos para comunidades vizinhas às culturas.

Estudos apresentados pela US-EPA (Califórnia) [20] relatam que após uma única administração de endossulfam em ratos por via oral, a eliminação dos isômeros α e β foi de 75 % nas fezes e 13 % na urina em um período de 120 h. A excreção de endossulfam na urina humana foi também avaliada em um estudo com um trabalhador agrícola após o uso de endossulfam em condições de estufa. Os resultados mostraram que o isômero α foi excretado mais rápido do que o isômero β, com vidas media de 1,35 e 1,67 dias, respectivamente.

Embora o endossulfam não seja catalogado como mutagênico nem carcinogênico pela US-EPA, PMRA e a OMS [19, 24, 20], ele afeta principalmente o sistema nervoso, sistema endócrino e em alguns casos o sistema reprodutivo [20]. Seus efeitos tóxicos foram observados em animais e em alguns casos em humanos por exposição ocupacional ou intencional. No entanto, são necessárias investigações mais aprofundadas para determinar o impacto dessas descobertas na saúde pública.

Por outra parte o endossulfam é extremamente tóxico para a vida aquática e seu uso resulta na interrupção da cadeia alimentar aquática. A US-EPA [21] classificou o endossulfam como altamente tóxico para todos os organismos aquáticos, demonstrando que

baixas concentrações de endossulfam (0,1-1,7 μg $L^{-1}$) pode matar até 50 % da população de algumas espécies de peixe, após 48 ou 96 h de exposição.

#### 1.1.3.3.2. Exposição Não-Ocupacional

No ano de 2008 foi apresentado um documento preparado pelo Dr. Meriel Watts [22] para o *Pesticide Action Network Asia and the Pacific* onde se relatam os casos de exposição de endossulfam mais recentes na época. Por exemplo, se relata que entre 2001 e 2006 foi encontrado em óleo, morangos, pimentas e pepino em Barcelona, Espanha; em pimenta vermelha e berinjela na Itália e em vegetais e uvas em Chipre. O endossulfam também foi encontrado na Nova Zelândia, 32 % dos tomates amostrados continham endossulfam com níveis até 972 μg $kg^{-1}$. Foi encontrado em vegetais em El Salvador, Colômbia e Argentina e em tomates no Brasil.

Nesse documento [22], também se apresentaram os casos específicos na água potável, sendo que foi encontrado nas Filipinas, Marrocos, Índia, Paquistão, EUA, China (Reservatório de Pequim Guanting) e Argentina. Na Colômbia foi encontrado em concentrações de 116,6 μg $L^{-1}$ e na Malásia, em 2003, em níveis de 1,85 μg $L^{-1}$ em amostras de água do rio Selangor, que é usado para abastecimento.

#### 1.1.3.3.3. Situação do endossulfam na América

Nos Estados Unidos, a US-EPA finalizou em 2008 [23] uma reavaliação dos pesticidas incluindo o endossulfam para garantir que atendam às normas científicas e regulamentares atuais, concluiu que o mesmo trata-se de um resíduo perigoso que pode apresentar riscos agudos e crônicos para a saúde humana e organismos terrestres e aquáticos principalmente. Segundo avaliação da agência americana, os usos do endossulfam na agricultura apresentam riscos ocupacionais e ecológicos que constituem efeitos adversos ao meio ambiente.

Em fevereiro de 2011 [24], a agência reguladora canadense, *Pest Management Regulatory Agency* (PMRA), anunciou a eliminação progressiva do inseticida endossulfam desde a data da sua publicação até dezembro de 2016, quando os registros de todos os produtos de endossulfam no Canadá expiraram.

No México, o Instituto Nacional de Ecologia (INE) publicou um "*Diagnóstico sobre la situación del Endosulfán en México"* [25] que consiste numa revisão detalhada da situação deste país, incluindo: usos e toxicidade; quantidades importadas e exportadas; e uma avaliação da problemática no México.

O México foi um dos países que apoiou a recomendação do Comitê para a Revisão de Substâncias Químicas da Convenção de Estocolmo, ele firmou este convênio em 2001 e no ano 2003 ratificou o compromisso, sendo o primeiro país da América Latina em fazê-lo. Assim, o México e todos os países participantes poderiam exercer o direito de restringir o uso ou evitar as importações indesejadas de endossulfam e outros agrotóxicos. Em 2013, a COFEPRIS cancelou as licenças de registro e importação do endossulfam e emitiu o prazo para a comercialização no país, dezembro de 2014.

No Brasil o endossulfam tinha uso autorizado nas culturas de algodão, cacau, café, cana-de-açúcar e soja até 2008 segundo a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) [26]. Em 2008, a ANVISA [26] reavaliou o uso de 14 substâncias utilizadas na fabricação de agrotóxicos, assim, numa decisão conjunta da ANVISA, do Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis (IBAMA) e o Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA)**,** o endossulfam foi banido por razões ambientais e evidências de problemas reprodutivos e endócrinos em trabalhadores agrícolas expostos.

### 1.1.4. Clorodibenzo-*p*-dioxinas (CDDs)

A estrutura básica das CDDs é uma molécula de dibenzo-*p*-dioxina composta por dois anéis de benzeno unidos através de duas pontes de oxigênio em carbonos adjacentes em cada um dos anéis de benzeno (Figura 1). Desde compostos monoclorados até octaclorados, cada classe de CDDs contém um ou mais isômeros ou congêneres, completando uma família de 75 congêneres no total (Tabela 6). O nome de cada CDD indica o número e as posições dos átomos de cloro na molécula. Por exemplo, a 2,3,7,8-tetraclorodibenzo-*p*-dioxina ou 2,3,7,8-TCDD indica que contém quatro átomos de cloro nas posições 2, 3, 7 e 8 na molécula de dioxina.

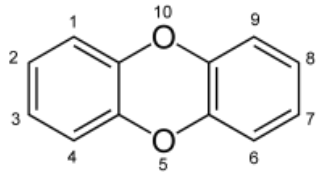



Figura 1. Estrutura geral de uma CDD.
Os números (1-4 e 6-9) indicam as posições dos átomos de cloro na estrutura.

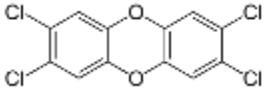
Tabela 6. Isômeros ou congêneres CDDs.

| **Clorodibenzo-*p*-dioxinas (CDDs)** | **Acrônimos** | **Número de isômeros** |
|---|---|---|
| monoclorodibenzo-*p*-dioxinas | MCDD | 2 |
| diclorodibenzo-*p*-dioxinas | DCDD | 10 |
| triclorodibenzo-*p*-dioxinas | TrCDD | 14 |
| tetraclorodibenzo-*p*-dioxinas | TCDD | 22 |
| pentaclorodibenzo-*p*-dioxinas | PeCDD | 14 |
| Hexaclorodibenzo-*p*-dioxinas | HxCDD | 10 |
| Heptaclorodibenzo-*p*-dioxinas | HpCDD | 2 |
| Octaclorodibenzo-*p*-dioxina | OCDD | 1 |

### 1.1.4.1. 2,3,7,8-Tetraclorodibenzo-*p*-dioxina (TCDD)

Os sete congêneres substituídos nas posições 2, 3, 7 e 8 são os congêneres mais tóxicos da família, sendo a 2,3,7,8-TCDD (Tabela 7) a mais tóxica e a mais estudada delas, e consequentemente serve de parâmetro de estudo para todas as dioxinas.

Tabela 7. Propriedades químicas da 2,3,7,8-TCDD. [27]

| Propriedade | 2,3,7,8-TCDD |
|---|---|
| Estrutura |  |
| Fórmula Molecular | $C_{12}H_4Cl_4O_2$ |
| Massa Molecular | 322.0 g $mol^{-1}$ |
| No. Registro CAS | 1746-01-6 |
| Ponto de fusão | 305 °C |
| Pressão de vapor | 1.6 x $10^{-6}$ Pa |
| Solubilidade em água | 1,9 x $10^{-7}$ mol $m^{-3}$ |

#### 1.1.4.1.1. Fontes de formação e emissão de CDDs

Elas podem ser produzidas de três formas diferentes, a primeira delas é a produção natural a partir da combustão incompleta de material orgânico, como por exemplo, incêndios florestais ou atividade vulcânica. A segunda forma é a produção involuntária por processos de incineração e combustão industriais, municipais e domésticos e por último está a fabricação intencional pela indústria para fins de pesquisa [28]. As principais fontes de liberação das CDDs para o meio ambiente são a combustão de combustíveis fósseis (carvão, petróleo e gás natural) e de madeira, e a incineração de resíduos sólidos municipais, resíduos médicos e outros resíduos perigosos. Também são formadas nos processos de produção e recuperação de metais e centrais térmicas [29].

Em geral, a queima de qualquer tipo de material que contenha compostos clorados ou na presença de cloro, como resíduos tratados com agrotóxicos, resíduos plásticos, madeira tratada com pentaclorofenol e até mesmo papel descolorido podem produzir CDDs.

#### 1.1.4.1.2. Toxicidade e vias de exposição

As dioxinas podem entrar no corpo em três vias diferentes. A primeira delas é a inalação que representa entre um 2-3 % da ingestão total de dioxinas de um individuo. A segunda via é o contato dérmico direto que normalmente se vinculam com acidentes de manipulação dos CDDs. Por último a terceira via e a mais importante delas, a ingestão oral, que representa mais de um 95 % da ingestão total de dioxinas, sendo os alimentos contaminados, especialmente aqueles com alto teor de gorduras, as principais fontes, por exemplo, carnes, ovos, peixe, leite e outros produtos lácteos. [30]

Uma vez dentro do corpo, as CDDs podem ser encontradas na maioria dos tecidos com altas quantidades de gordura como o fígado e o tecido adiposo. As CDDs podem ser armazenadas por até sete anos antes de serem eliminadas do corpo.

As CDDs são compostos altamente tóxicos em concentrações muito baixas. A exposição em curto prazo de níveis elevados destes compostos pode causar em seres humanos desde obscurecimento da pele, até uma doença grave semelhante à acne, chamada cloracné [31]. A

exposição a longo prazo pode gerar problemas mais graves como alterações no sistema imunológico, nervoso, endócrino e em funções reprodutivas. A US-EPA classificou a 2,3,7,8-TCDD como um possível carcinógeno humano (Grupo B2) [32]. De acordo com os resultados dos seus estudos em humanos, mostraram associação entre a 2,3,7,8-TCDD e sarcomas de tecidos moles, linfomas e carcinomas de estômago.

Para caracterizar a toxicidade relativa entre os compostos foi adotada internacionalmente a Toxicidade Equivalente (TEQ), com o uso de Fatores de Toxicidade Equivalente (TEF). Esse valor de TEQ é obtido pelo somatório do produto entre a quantidade de cada congênere e o respectivo TEF como indica a seguinte expressão. Os valores TEF são apresentados na Tabela 8.

$$TEQ = \sum_{i=1}^{n} (c_i * TEF_i)$$

Tabela 8. Fatores de toxicidade equivalente (TEF) adotados pela OMS (1998/2005) [33].

| PCDD | TEF (OMS) [1998] | TEF (OMS) [2005] |
|---|---|---|
| 2,3,7,8-TCDD | 1 | 1 |
| 1,2,3,7,8-PeCDD | 1 | 1 |
| 1,2,3,4,7,8-HxCDD | 0,1 | 0,1 |
| 1,2,3,6,7,8-HxCDD | 0,1 | 0,1 |
| 1,2,3,7,8,9-HxCDD | 0,1 | 0,1 |
| 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD | 0,01 | 0,01 |
| OCDD | 0,0001 | 0,0003 |

#### 1.1.4.1.3. Exposição Ocupacional

Os primeiros casos de intoxicação foram relatados em 1949, numa fábrica da Monsanto em Nitro, Virgínia. A fábrica produtora do herbicida 2,4,5-triclorofenol a partir de tetraclorobenzeno funcionava com condições não controladas no reator. A formação de 2,3,7,8-TCDD resultou em aproximadamente 228 trabalhadores afetados com afecções cutâneas, dores inexplicáveis em pernas e articulações, fraqueza no corpo e nervosismo. No entanto, foi só em 1957 que esses sintomas foram atribuídos as dioxinas. Um segundo acidente semelhante aconteceu em 1963, envolvendo 106 trabalhadores na unidade Philips-Duphar em Amsterdã, Países Baixos. [29]

Um dos cenários de contaminação mais conhecidos foi o relacionado com a guerra de Vietnã. Durante a guerra foram utilizados diferentes herbicidas, sendo o agente laranja o principal herbicida utilizado (91.000 toneladas). O agente laranja era uma mistura (1:1) de 2,4,5-triclorofenol (2,4,5-T) e 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D) contaminado com 2,3,7,8-TCDD. Calcula-se que foram dispersos ao redor de 170,0 kg de dioxina, contaminando um milhão de hectares. [30]

#### 1.1.4.1.4. Situação das dioxinas na América

Desde 1999 o México junto com os Estados Unidos e Canadá formaram o "Grupo de Trabalho sobre Dioxinas, Furanos e Hexaclorobenzeno" por meio da Comissão para a Cooperação Ambiental (CCA) da América do Norte. Como parte dessa estratégia o México colocou em operação uma "Rede Mexicana de Monitoramento de Dioxinas e Furanos no Ambiente" e em 2001 foi elaborado o inventario preliminar de emissões pelo Centro Nacional de Investigação e Capacitação Ambiental (CENICA) [34], no qual foram inclusas as fontes mais importantes e as estimativas de emissões geradas de PCDDs e PCDFs por cada uma das fontes, tomando como referência a base de dados elaborada pela US-EPA em 1998. Na Tabela 9 mostra-se os resultados publicados no inventario preliminar.

Tabela 9. Emissões de PCDD/PCDF no México no ano 2000 a partir do inventário preliminar.

| Fonte | Emissões (g TEQ/ano) | Contribuição (%) |
|---|---|---|
| Incêndios florestais | 49.2 | 1,35 |
| Queima de resíduos agrícolas | 1163 | 31,8 |
| Incineração de resíduos hospitalários | 33.6 | 0,92 |
| Incineração de resíduos perigosos | 725 | 19,5 |
| Queima de lixo doméstico | 667 | 18,3 |
| Queima de lixões a céu aberto | 825 | 22,6 |
| Queima de biogás | 0,005 | 0,00 |
| Queima incontrolada de pneus | 0,256 | 0,01 |
| Fornos de tijolos | 0,887 | 0,02 |
| Produção de cimento | 4,18 | 0,11 |
| Produção metalúrgica | 181 | 4,95 |
| Produção de papel e polpa | 1,34 | 0,04 |
| Produção de PVC/VCM | 2,66 | 0,07 |
| Emissões totais | 3.653 | 100 |

Em 2007, o México elaborou o Plano Nacional de Implementação (PNI) do Convênio de Estocolmo que incluía um Inventario Nacional de emissões de dioxinas e furanos com base na versão 2005 do Programa das Nações Unidas para o Meio Ambiente (PNUMA) e com dados de 2004. Depois dessa data, foram realizadas duas revisões do inventário, a primeira em 2010 e a segunda em 2012 [35] (Tabela 10). A diferença principal das três versões do inventário é a cobertura, sendo a última versão a única completa de todas as fontes (75 fontes) inclusas no PNUMA.

Tabela 10. Lançamentos anuais estimados de dioxinas e furanos no México, segundo categoria de fontes e meio de lançamento, ano-base 2004 (g TEQ/ano).

| N° | Descrição | Lançamentos Anuais (g TEQ/ano) | | | | | | Contribuição por categoria (%) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | Ar | Água | Solo | Produto | Resíduo | Total por categoria | |
| 1 | Incineração de resíduos | 87,8 | - | - | - | 33,0 | 120,8 | 1,2 |
| 2 | Produção de metais ferrosos e não-ferrosos | 137,7 | 0,4 | - | - | 103,9 | 241,8 | 2,5 |
| 3 | Geração de calor e energia | 63,2 | - | - | - | 21,6 | 84,8 | 0,9 |
| 4 | Produção de produtos minerais não metálicos | 34,9 | - | - | 1,1 | 0,5 | 36,5 | 0,4 |
| 5 | Transportes | 4,7 | - | - | - | - | 4,7 | 0,05 |
| 6 | Queima a céu aberto | 855,9 | - | 187,6 | - | 1.395,9 | 2.439,4 | 25,1 |
| 7 | Produção de produtos químicos e bens de consumo | 0,5 | 1,1 | - | 6.749,7 | 5,9 | 6.757,2 | 69,5 |
| 8 | Varias | 1,4 | - | - | 0,02 | 0,7 | 2,1 | 0,02 |
| 9 | Disposição de efluentes e resíduos | - | 2,1 | 33,0 | - | - | 35,1 | 0,4 |
| 1-9 | Total | 1.186,1 | 3,4 | 220,6 | 6.750,8 | 1.561,5 | 9.722,4 | 100,0 |
| Contribuição de cada meio (%) | | 12,2 | 0,04 | 2,3 | 69,4 | 16,1 | 100,0 | |

O Brasil faz parte da Convenção de Estocolmo desde 7 de maio de 2004, quando o Senado Federal promulgou o Decreto N° 204, que aprova o texto do Convênio. Em 2013, foi publicado o mais recente Inventário Nacional de Fontes e Estimativa de Emissões de Dioxinas e Furanos no Brasil [36], nele, apresentam-se os resultados das estimativas de lançamentos anuais de dioxinas e furanos no Brasil (Tabela 11).

Tabela 11. Lançamentos anuais estimados de dioxinas e furanos no Brasil, segundo categoria de fontes e meio de lançamento, ano-base 2008 (g TEQ/ano).

| **N°** | **Descrição** | **Lançamentos Anuais (g TEQ/ano)** | | | | | | **Contribuição por categoria (%)** |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | **Ar** | **Água** | **Solo** | **Produto** | **Resíduo** | **Total por categoria** | |
| 1 | Incineração de resíduos | 72,8 | - | - | - | 38,7 | 111,5 | 5,0 |
| 2 | Produção de metais ferrosos e não-ferrosos | 557,4 | 0,4 | - | - | 296,8 | 854,6 | 38,2 |
| 3 | Geração de calor e energia | 41,6 | - | - | - | 11,6 | 53,2 | 2,4 |
| 4 | Produção de produtos minerais não metálicos | 54,4 | - | - | 9,1 | 7,2 | 70,7 | 3,2 |
| 5 | Transportes | 8,3 | - | - | - | - | 8,3 | 0,4 |
| 6 | Queima a céu aberto | 430,0 | - | 79,0 | - | - | 509,0 | 22,8 |
| 7 | Produção de produtos químicos e bens de consumo | 2,7 | 10,5 | - | 356,4 | 21,3 | 390,8 | 17,5 |
| 8 | Miscelâneas | 0,9 | - | - | - | 2,7 | 3,7 | 0,2 |
| 9 | Disposição de efluentes e resíduos | - | 12,1 | - | 53,1 | 168,0 | 233,2 | 10,4 |
| 1-9 | Total | 1.168 | 23 | 79 | 419 | 546 | 2.235 | 100,0 |
| Contribuição de cada meio (%) | | 52,3 | 1,0 | 3,5 | 18,7 | 24,4 | 100,0 | |
| Emissão per capita (µg-TEQ/ano) | | 6,1 | 0,1 | 0,4 | 2,2 | 2,9 | 11,8 | |

No mesmo inventário [36] é também apresentada uma desagregação das categorias de fontes da tabela anterior, mostrando as fontes principais de dioxinas e furanos, especificamente na água (Tabela 12).

Tabela 12. Liberação absoluta e participação relativa (%) das fontes, na emissão de PCDD/PCDF nas águas, em 2008 (g TEQ/ano).

| Ordem | Fonte | g TEQ/ano | % |
|---|---|---|---|
| 1 | Produção de celulose e papel | 10,1 | 43,9 |
| 2 | Disposição de efluentes não tratados em águas superficiais | 9,9 | 43,2 |
| 3 | Tratamento e disposição de esgoto tratado | 1,8 | 8,0 |
| 4 | Produção de coque | 0,4 | 1,8 |
| 5 | Indústria química | 0,4 | 1,7 |
| 6 | Chorume de aterros | 0,3 | 1,4 |
| | Total | 23,0 | 100,0 |

## 1.2. Tendências atuais no preparo de amostras

A preparação prévia de uma amostra pode ser um dos passos mais importantes na análise química de contaminantes, devido à variedade e complexidade das matrizes e ao baixo nível de concentração dos compostos a serem estudados. Um preparo de amostra ideal pode exigir múltiplas etapas de extração para diferentes tipos de matrizes e o analista deve ser capaz de selecionar a combinação certa de condições e consumíveis para o tratamento dessas matrizes.

As tendências atuais no preparo de amostras são direcionadas para automação, alto rendimento, miniaturização e metodologia de extração com pouco ou nenhum consumo de solventes, *Green Chemistry*. Em 2003, Pawliszyn [37] descreveu os principais aspectos da extração de uma amostra necessários para o desenvolvimento de diferentes métodos, especialmente considerando extrações *on-site* e *in situ*, para permitir análises em tempo real e no local da amostragem. Smith [38] forneceu muitos exemplos para extração e concentração de analitos em diferentes matrizes sólidas, líquidas e gasosas, além de muitos métodos de extração seletiva. Em 2008, Chen e colaboradores [39] publicaram uma revisão de 481 estudos com uma visão geral dos métodos de preparação de amostras desenvolvidos e o potencial desta área de conhecimento.

Com a finalidade de proteger a saúde dos ecossistemas aquáticos e a saúde humana, os POPs devem ser monitorados e quantificados, neste contexto, existem várias técnicas de preparo de amostras descritas na literatura para a determinação desses poluentes na água, mas em todos os casos, cada classe de analito é analisada separadamente.

### 1.2.1. Tendências atuais no preparo de amostras aquosas para análise de agrotóxicos

Os limites de quantificação dos métodos analíticos (LOQs) para agrotóxicos e outros poluentes orgânicos ainda são elevados, estando ao redor de dezenas e centenas de μg $L^{-1}$. Portanto, para realizar a quantificação em amostras ambientais, é necessária a procura de melhores métodos de preparo da amostra.

A extração líquido-líquido (LLE) e a extração em fase sólida (SPE) foram técnicas amplamente exploradas [40–41]. No entanto, nos últimos anos, técnicas de preparo de amostras simples e miniaturizadas foram relatadas como alternativas a esses procedimentos convencionais. Assim podemos encontrar na literatura diversos estudos de microextração em fase sólida (SPME), no modo *headspace*, HS-SPME [42–45] e no modo imersão direta, DI-SPME [46–50] assim como combinações de ambos os modos (DI-HS-SPME) [51], também encontramos estudos com extração sortiva em barra de agitação (SBSE) [52–53], microextração em fase líquida (LPME) [54], microextração em gota única (SDME) [55], entre outros [56]. Na Tabela 13 apresentam-se em detalhe alguns estudos realizados para a análise de agrotóxicos com diferentes técnicas de preparo.

Além disso, a automação dessas técnicas de extração é um objetivo mais explorado nos últimos anos, pois reduz o tempo empregado na preparação da amostra, bem como sua manipulação, evitando perda de analitos e contaminação da amostra. A automação geralmente melhora a qualidade dos dados, diminui a quantidade da amostra, diminui os custos e melhora a produtividade do pessoal e dos instrumentos [57].

Tabela 13. Descrição de estudos e tendências atuais no preparo de amostras com agrotóxicos.

| Autor e ano | Técnica de preparo | Analitos estudados | Resumo do estudo-inovação |
|---|---|---|---|
| Shamspur, M; (2016) [40] | SPE-DLLME | DDT, aldrín, etión, etc. | Método de pré-concentração para a extração e determinação de pesticidas por SPE-DLLME-GC/MS. |
| Bonansea, R; (2013) [41] | SPE-SPME | Endossulfam, atrazina e acetoclor | Método combinado utilizando SPE seguido de SPME para concentrar diferentes pesticidas em amostras de água de rio. |
| Sakamoto, M; (2004) [43] | HS-SPME | 174 agrotóxicos | Avaliação do efeito da temperatura na determinação de 174 agrotóxicos em água por HS-SPME. |
| Beceiro-González, E; (2007) [46] | DI-SPME | Alaclor, paratión metílico, endossulfam, dieldrin, endrín, DDT, etc. | Foi desenvolvido um método para a análise simultânea de 46 pesticidas em água potável e superficial. A fibra PDMS/DVB mostrou melhores resultados. |
| Merib, J; (2013) [51] | DI-HS-SPME | Trihalometanos e agrotóxicos (aldrin, dieldrin, lindano) | Desenvolveram uma extração simultânea de compostos voláteis e semi-voláteis em de água por DI-HS-SPME |
| Hou, L; (2003) [54] | LPME | PCB, HCB, aldrin, dieldrin, lindano, etc. | Um estudo de LPME dinâmica avaliada para extração de agrotóxicos em água. A micro-seringa foi utilizada como dispositivo de microextração, bem como o dispositivo de introdução de amostras para análise de GC/MS. |
| De Souza, A; (2015) [55] | SDME | Dimetoato, paratión metílico, etión e permetrin | Desenvolveram uma nova técnica SDME seguida de GC/MS para determinar organofosfatos e piretróides em amostras de água. |

### 1.2.2. Tendências atuais no preparo de amostras para análise de dioxinas

O método de extração por Soxhlet foi adotado como o método padrão na análise de contaminantes perigosos, como as policlorodibenzo-*p*-dioxinas (PCDDs) e os policlorodibenzofuranos (PCDFs) em amostras ambientais [58]. Porém, o método de extração

Soxhlet apresenta algumas limitações, por exemplo, requer-se mais de 18 h e uma grande quantidade de solvente para realizar a extração.

Como alternativa a esse método, vários outros métodos de extração foram desenvolvidos, incluindo a extração líquida pressurizada (PLE), que tem sido utilizada nos últimos anos com o objetivo de reduzir a quantidade de solvente e o tempo de preparo da amostra [59–60]. Outras metodologias reportadas na literatura são a extração em fase sólida (SPE) [61–62], e microextração liquido-liquido (LLME) [63]. Na Tabela 14 apresentam-se em detalhe alguns estudos realizados para a análise de dioxinas com diferentes técnicas de preparo.

Tabela 14. Descrição de estudos e tendências atuais no preparo de amostras com dioxinas.

| **Autor e ano** | **Técnica de preparo** | **Analitos estudados** | **Resumo do estudo-inovação** |
|---|---|---|---|
| US-EPA; (1994) [58] | Soxhlet | Tetra-octa-CDDs e CDFs | Para a determinação específica de isômeros das PCDDs e PCDFs em matrizes aquosas, sólidas e de tecido por diluição de isótopos, HRGC/HRMS. |
| Antunes, P; (2008) [59] | PLE | Dioxinas, furanos e PCBs | O estudo demonstra a aplicação da PLE, aplicando três ciclos de extração, temperatura e pressão, e melhorando a eficiência da extração em comparação com a extração Soxhlet. |
| Choi, J; (2007) [61] | SPE | PCDDs e PCDFs | Método de extração SPE para a extração de dioxinas e furanos em água natural e água da torneira. Sistema com semi-automação. |

### 1.3. Validação de um método analítico

Em cada etapa envolvida na análise química, há uma incerteza associada. É necessário que a qualidade dessas medidas seja rastreável e comparável; isso permite que no final de qualquer análise química, os resultados atendam a um requisito exigido, como por exemplo, regulamentos nacionais e internacionais. Assim, a validação permite que seja demonstrado que um método é adequado para o uso pretendido.

Validar um método consiste em realizar uma série de testes analíticos juntamente com estudos estatísticos com critérios estabelecidos. A Eurachem fornece o guia de referencia

"*The Fitness for Purpose of Analytical Methods*" de 2014, para avaliar os principais parâmetros de desempenho: seletividade, limite de detecção, limite de quantificação, intervalo de trabalho, linearidade e precisão.

### 1.3.1. Seletividade

De acordo com a IUPAC [64], a seletividade refere-se ao *"grau em que um método pode ser usado para determinar analitos particulares em misturas ou matrizes sem interferência de outros componentes de comportamento similar"*.

Assim, a seletividade do método é um parâmetro relacionado à capacidade de detectar um analito específico em um método particular e avalia o nível de interferência que existe na análise desse analito em uma amostra particular. Geralmente, é o primeiro passo no desenvolvimento de uma validação metodológica e é avaliado pelo estudo da capacidade de medir o analito de interesse em amostras às quais foram adicionadas interferências intencionalmente consideradas prováveis nas amostras.

### 1.3.2. Limite de Detecção (LOD) e Limite de Quantificação (LOQ)

A IUPAC [65] define limite de detecção como *"a medida mínima de concentração que pode ser detectada com alguma precisão para um determinado procedimento de análise"*. A Eurachem [66] define o limite de quantificação como *"o nível mínimo de analito que pode ser determinado com desempenho aceitável"*.

Tanto LOD quanto LOQ são geralmente calculados multiplicando um desvio padrão ($s'_0$) por um fator adequado. Amostras adequadas para estimar LOD e LOQ são amostras de teste com concentrações de analito próximas ou abaixo do LOQ esperado. Essas amostras podem ser preparadas fortificando uma amostra branco, ou pode ser feita usando soluções brancos de reagente, que são analisados com o método otimizado e calculados através da curva de calibração.

### 1.3.3. Intervalo de trabalho e linearidade

Para qualquer método de quantificação com uma faixa de concentrações de analito para as quais ele quer ser aplicado, existe um intervalo de trabalho, como o próprio nome indica, é um intervalo no qual o método produz resultados com incerteza aceitável. Dentro desse intervalo, uma resposta linear pode ser associada, onde a resposta do analito será proporcional à propriedade analisada.

### 1.3.4. Precisão

A precisão da medição é um parâmetro que indica a proximidade dos resultados uns aos outros. É representada por duas medidas: repetibilidade ou precisão inter e intra-ensaio e reprodutibilidade da medida. A precisão é expressa por estatísticas, comumente um desvio padrão relativo dos resultados obtidos a partir da repetição de uma medida em certas condições.

A repetibilidade é uma medida que em teoria geraria a menor variação dos resultados, uma vez que é realizada pelo mesmo analista, o mesmo equipamento analítico e em um curto intervalo de tempo. A reprodutibilidade, no entanto, geraria uma maior variação em relação à repetibilidade, porque é uma medida da variabilidade entre laboratórios, o que significa o uso de diferentes equipamentos com diferentes analistas.

## 1.4. Materiais de adsorção

### 1.4.1. Nanotubos de carbono

O primeiro estudo sobre nanotubos de carbono (NTC) foi publicado em 1991 por Sumio Lijima [67–68], onde se relata a preparação do um novo tipo de estrutura de carbono consistindo em tubos tipo agulha, produzidos usando um método de evaporação de descarga de arco semelhante ao usado para a síntese de fulereno. Os NTC podem ser classificados como nanotubos de carbono de paredes simples (SWCNTs), formados a partir de uma única folha de grafeno e com diâmetros na faixa de 1 a 2 nm; e como nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWCNTs), formados de várias folhas de grafeno e com diâmetros de 5 a

50 nm [69]. Ao longo das últimas duas décadas, os NTC, sejam como SWCNTs ou MWCNTs, tem sido parte de uma ampla gama de extensas pesquisas e revisões por causa de suas propriedades e aplicações [70–71].

Como se sabe, a maioria dos nanotubos de carbono são sintetizados por métodos como deposição de vapor químico (CVD) [72], o método de descarga de arco [73] e os métodos de vaporização com laser ou ablação por laser [74], que permitem sintetizar, quando possível, quantidades elevadas de NTC com um número relativamente preciso de camadas.

#### 1.4.1.1. Nanotubos de carbono em Química Analítica

Os NTC tem um papel importante em Química Analítica [75], em particular no preparo de amostras. A utilização de técnicas baseadas em adsorventes tornou-se muito importante [76–80], como resultado da alta capacidade de extração e seletividade dos NTC. Em princípio, a extração em fase sólida (SPE), a dispersão da matriz em fase sólida (MSPD), a microextração em fase sólida (SPME) e extração por barras magnéticas (SBSE) são as técnicas mais usadas, em que foram aplicados os NTC.

No entanto, existem outras aplicações interessantes para os nanotubos de carbono, podem se encontrar estudos onde os nanotubos funcionam como suporte catalítico [81–82], para adsorção de gases [83–84], e para armazenamento de hidrogênio [85–86].

#### 1.4.1.2. Funcionalização dos nanotubos de carbono

A funcionalização de nanotubos de carbono permite a modificação das suas propriedades físicas e químicas, a fim de alterar sua seletividade ou mesmo melhorar sua dispersão em solventes [87]. Por exemplo, a presença de átomos de nitrogênio na estrutura dos NTC foi recentemente proposta [88] e introduz várias propriedades físico-químicas importantes, como uma melhora na dispersão na fase líquida, aumenta a polaridade da matriz e tem-se maior reatividade em relação a diferentes moléculas.

Em 2015, Purceno e colaboradores [89] produziram NTCs anfifílicos híbridos, que continham no mesmo nanotubo duas seções diferentes: um segmento não dopado hidrofóbico

e ligado a ele outro segmento hidrofílico N-dopado. Essa combinação de seções hidrofóbicas-hidrofílicas traz algumas vantagens: em primeiro lugar elas podem interagir com meios polares e apolares ao mesmo tempo, em segundo lugar, são magnéticas devido à presença de partículas de catalisador de Fe residuais na estrutura.

Esses NTCs foram produzidos por uma reação de duas etapas num catalisador suportado por ferro, o primeiro passo usando etileno puro para o crescimento do segmento não dopado e o segundo passo usando acetonitrila como fonte C/N para produzir no mesmo tubo o segmento dopado.

Nos processos de adsorção, especialmente de compostos orgânicos em meio aquoso, o segmento hidrofílico permite uma boa dispersão dos NTCs na água, enquanto a parte hidrofóbica adsorve eficientemente diversas moléculas orgânicas.

### 1.4.2. Materiais de adsorção modificados

#### 1.4.2.1. Bentonita

Na literatura e na indústria, a montmorillonita (base da bentonita) tem sido objeto de uma maior quantidade de estudos e aplicações em comparação com outros adsorventes minerais. Nos últimos anos, a bentonita têm sido amplamente utilizada e explorada no tratamento de águas residuais, especialmente no tratamento de corantes em águas residuais da indústria têxtil como uma alternativa ao carbono ativado, devido a boa relação custo-benefício [90–92].

A bentonita é um mineral de argila não metálico, baseado principalmente em montmorillonita, que é constituído por tetraedros de silicato ($SiO_4$), ligados a uma camada de alumina tipo 2:1 de estrutura de cristal octaédricos. A estrutura lamelar de montmorillonita contém alguns cátions, como $Na^+$, $K^+$, $Mg^{2+}$, $Cu^{2+}$. No entanto, esses cátions são mais fáceis de serem substituídos por outros cátions, portanto, a bentonita tem bom desempenho na adsorção de contaminantes catiônicos por troca catiônica [93].

Um dos cátions mais usados para preparar a bentonita modificada são cátions de cetil trimetilamônio ($CTA^+$), inseridos entre as camadas de bentonita e a superfície externa. Estudou-se o desempenho da bentonita modificada com brometo de cetil trimetilamônio (CTAB) e os resultados mostraram que o espaçamento da camada de bentonita modificada era maior e teve uma maior capacidade de adsorção de corantes [94], portanto, a bentonita modificada pode também ter resultados promissores para outros tipos de poluentes orgânicos.

#### 1.4.2.2. Vermiculita

No entanto, a vermiculita tem uma vantagem significativa comparada com a montmorillonita, as camadas na vermiculita têm uma maior densidade de cátions, um parâmetro importante que permite a incorporação de modificadores orgânicos para gerar maior espaçamento entre camadas [95–96].

A vermiculita é um mineral de filossilicato hidratado de estrutura de camadas 2:1 com capacidade de armazenar cátions permutáveis entre camadas. Tipicamente esses cátions presentes na vermiculita bruta são $Mg^{2+}$, $Al^{2+}$ e $Fe^{2+}$, coordenados octaedricamente, e $Si^{2+}$ e $Al^{2+}$, coordenados tetraedricamente.

A vermiculita também pode ser modificada por intercalação com cátions orgânicos [97–98] para a adsorção de compostos orgânicos. Existem alguns estudos de síntese dessas vermiculitas organofílicas, no entanto, encontra-se pouca informação na literatura, referente a adsorção de contaminantes orgânicos usando essas vermiculitas modificadas.

# CAPÍTULO 2
# Objetivos

# 2. OBJETIVOS

## 2.1. Objetivos gerais

1.- Desenvolver um método de determinação simultânea de POPs em amostras aquosas por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (GC/MS).
2.- Avaliar novos materiais de adsorção para a remoção de POPs em meio aquoso como um método de remediação.

## 2.2. Objetivos específicos

1.- Avaliar a situação dos agrotóxicos e CDDs no Brasil e no México e pesquisar as instituições e normativas (LMPs) encarregadas e aplicadas em ambos países para o regulamento destes contaminantes.
2.- Desenvolver um método de microextração em fase sólida por imersão direta (DI-SPME) para a determinação simultânea do (α+β) endossulfam e da 2,3,7,8-tetraclorodibenzo-*p*-dioxina em amostras aquosas por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (GC/MS). Otimizar os parâmetros de extração (DI-SPME) e validar o método analítico desenvolvido de acordo com as recomendações da Eurachem (2014).
3.- Avaliar os nanotubos de carbono polares, apolares e anfifílicos, assim como a bentonita e vermiculita modificadas para a remoção do (α+β) endossulfam e da 2,3,7,8-TCDD como um método de remediação em meio aquoso.
4.- Aplicar o método analítico desenvolvido em amostras reais de água naturais nos canais de Xochimilco, Cidade do México, México e na Lagoa da Pampulha, Belo Horizonte, Brasil.

# *CAPÍTULO 3*
# *Experimental*

# 3. EXPERIMENTAL

## 3.1. Instrumentação

Para este estudo usou-se um cromatógrafo da Agilent GC-7890 (EUA) equipado com um injetor split/splitless e acoplado a um espectrômetro de massas MS-5975C (EUA) de baixa resolução com uma fonte de ionização por impacto eletrônico (EI-) e analisador quadrupolo (qMS) como mostra a Figura 2. O cromatógrafo foi equipado com uma coluna DB-5MS (30 m × 0.25 mm ID × 0.25 μm) fabricada pela Agilent J&W (EUA). Foi utilizado hélio ultrapuro (99,999 %) da Air Liquide (Contagem, MG, Brasil) a 1,3 mL $min^{-1}$ como gás de arraste.



Figura 2. Sistema (GCMS-7890A/5975C) utilizado para a análise de amostras que geraram os resultados que se apresentam neste trabalho.

Para o desenvolvimento do método, a temperatura do injetor foi ajustada a 250 ºC e a temperatura da fonte de íons a 280 ºC. O programa de temperatura do forno usado foi: 50 ºC por 1 min, 25 ºC $min^{-1}$ até 150 ºC, 10 ºC $min^{-1}$ até 200 ºC, 35 ºC $min^{-1}$ até 270 ºC permanecendo por 5 min (tempo total da corrida: 17 min). A injeção foi realizada no modo splitless e a aquisição dos dados no modo Scan/SIM.

O sistema de extração consistiu em um agitador magnético e um bloco de aquecimento com temperatura controlada (Figura 3). A fibra SPME de polidimetilsiloxano (PDMS) 100 μm, obtida da Supelco® (Bellefonte, PA, EUA); o tempo de dessorção da fibra SPME foi fixado em 12 min.

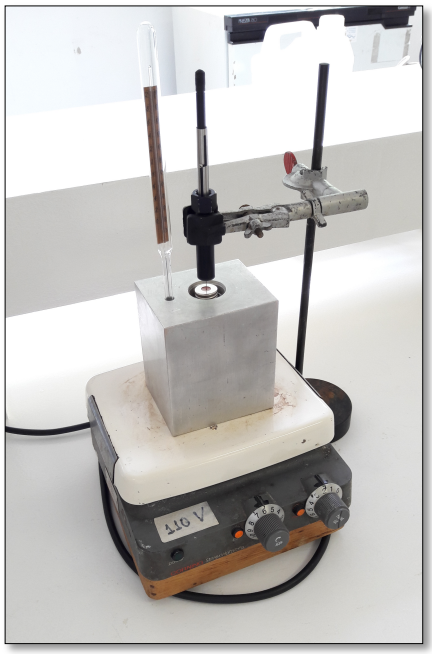



Figura 3. Sistema de extração DI-SPME constituído por agitador magnético, bloco de aquecimento a temperatura controlada e suporte com fibra SPME utilizado neste trabalho.

### 3.2. Reagentes e Soluções

O padrão de Endossulfam α e β foi obtido da Sigma–Aldrich® (Munich, Alemanha). Preparou-se uma solução estoque de endossulfam a 1000,0 mg $L^{-1}$ em metanol a partir do padrão sólido e se prepararam soluções de trabalho em diferentes concentrações (10,0; 1,0; 0,1 mg $L^{-1}$) em metanol. A solução padrão de 2,3,7,8-tetraclorodibenzo-*p*-dioxina a 10,0 μg $mL^{-1}$ em tolueno foi obtida da Sigma–Aldrich® (Bellefonte, PA, EUA). Preparou-se uma solução estoque a 1,0 mg $L^{-1}$ em acetato de etila e uma solução de trabalho a 0,1 mg $L^{-1}$ no mesmo solvente.

O cloreto de sódio foi da Merck® (Darmstadt, Alemanha), o metanol grau HPLC de Scharlau® (Barcelona, Espanha), acetato de etila UV/HPLC-Espectroscópico da Vetec

Química Fina® (RJ, Brasil), acetona da Alphatec® (RJ, Brasil). A água ultrapura (MiliQ) foi obtida do sistema de purificação da Millipore (Molsheim, França). Todas as extrações foram conduzidas em frascos (*headspace*) de 20 mL, contendo soluções aquosas sob agitação magnética.

### 3.3. Otimização do método de extração DI-SPME e dessorção da fibra PDMS

#### 3.3.1. Otimizações univariadas: Dessorção da fibra PDMS e modificador da matriz na extração DI-SPME

A primeira etapa consistiu numa otimização univariada do tempo de dessorção da fibra PDMS utilizada na extração. Foram avaliados tempos de dessorção na faixa de 5, 7, 10, 12, 15 e 17 min consecutivamente. Em seguida, foi realizada uma otimização univariada do modificador da matriz. Foram avaliados: metanol, acetato de etila, acetona e isopropanol. Soluções aquosas com padrões de calibração foram preparadas em 100,00 μg $L^{-1}$ para endossulfam I e endossulfam II e 1,00 μg $L^{-1}$ para 2,3,7,8-tetraclorodibenzo-*p*-dioxina junto com 100,0 μL do modificador. Foram realizados testes únicos para cada modificador, após determinados os modificadores com resultados promissores foram feitos testes de reprodutibilidade com duplicata para estes modificadores. Além disso, foi realizado um teste de reprodutibilidade de uma mistura (1:1) dos modificadores que mostraram melhor resultado.

#### 3.3.2. Otimização multivariada das condições de extração DI-SPME

Em uma segunda etapa foi feita uma otimização multivariada de outros parâmetros de extração no modo DI-SPME. As variáveis tempo de extração (20-30 min), temperatura de extração (50-70 °C), pH da solução (4,0-6,0), e o efeito salino através de porcentagem (% m $v^{-1}$) de NaCl (1,0-5,0 %) foram estudadas através do planejamento fatorial $2^4$, como mostra a Tabela 15. Os ensaios foram realizados em duplicata e o ponto central em triplicata, totalizando 35 experimentos.

Tabela 15. Parâmetros para otimização da extração DI-SPME dos analitos.

| Parâmetros | Limite inferior | Ponto central | Limite superior |
|---|---|---|---|
| Temperatura (°C) | **50** | 60 | **70** |
| Tempo (min) | **20** | 25 | **30** |
| pH | **4,0** | 5,0 | **6,0** |
| Efeito salino (% $mv^{-1}$) | **1,0** | 3,0 | **5,0** |

## 3.4. Validação do Método

A validação do método foi desenvolvida conforme o guia "*The Fitness for Purpose of Analytical Methods*" da Eurachem, 2014 [66], avaliando os seguintes parâmetros de desempenho: seletividade, limite de detecção (LOD), limite de quantificação (LOQ), intervalo de trabalho, linearidade e precisão.

### 3.4.1. Seletividade

A seletividade do método foi avaliada em duas etapas. Na primeira etapa, a corrida cromatográfica foi otimizada para a separação dos compostos presentes na solução. Nesta fase, além da separação dos compostos de interesse, também foi necessário separar esses analitos de impurezas comuns presentes na matriz de análise. A segunda etapa consistiu na obtenção dos espectros de massa dos analitos e da respectiva identificação dos íons quantificadores e dos íons de confirmação de cada um deles.

### 3.4.2. Estimativa de LOD e LOQ

Foram realizadas 10 medidas repetidas de amostras branco de reagente, ou seja, matrizes que não continham quantidades detectáveis do analito. O desvio padrão relativo ($s_0$) das áreas integradas foi calculado. Calculamos $s'_0$ a partir de $s_0$ pela fórmula:

$$s'_0 = \frac{s_0}{\sqrt{n}}$$

LOD foi calculado como:

$$LOD = Área + 3\ (s'_0)$$

LOQ foi calculado como:

$$LOQ = Área + 10\,(s'_0)$$

Após a obtenção dos resultados das áreas correspondentes aos LOD e LOQ, estas foram convertidas em unidades de concentração usando a curva de calibração de cada analito.

### 3.4.3. Intervalo de trabalho e linearidade

Para determinar o intervalo de concentrações de trabalho, foi feita uma investigação inicial dos valores de concentração normalmente encontrados para os analitos na matriz estudada e com base nos VMP (valores máximos permitidos) de cada analito. Uma vez determinado o intervalo, para obter a curva analítica, amostras de água natural superficial adicionadas com os analitos de interesse foram analisadas em triplicata em 7 níveis de concentração uniformemente espaçados e avaliadas visualmente para identificar a secção linear nesse intervalo. Na Tabela 16 apresentam-se os valores atribuídos de concentração para cada nível.

Tabela 16. Valores de concentração para os sete pontos estudados nos intervalos de interesse.

| Ponto | Endossulfam I ($\mu g\ L^{-1}$) | Endossulfam II ($\mu g\ L^{-1}$) | 2,3,7,8-TCDD ($\mu g\ L^{-1}$) |
|---|---|---|---|
| 1 | 1,00 | 1,00 | 0,05 |
| 2 | 5,00 | 5,00 | 0,10 |
| 3 | 10,00 | 10,00 | 0,25 |
| 4 | 15,00 | 15,00 | 0,40 |
| 5 | 20,00 | 20,00 | 0,50 |
| 6 | 25,00 | 25,00 | 0,75 |
| 7 | 30,00 | 30,00 | 1,00 |

### 3.4.4. Precisão

A avaliação de precisão foi realizada com medidas repetidas no ponto central da curva de calibração de cada analito. O Guia Eurachem indica um intervalo entre 6 e 15 repetições como valores típicos para a realização deste teste para cada material de estudo (analito); foi

tomado um valor de 10 repetições no ponto central da curva de calibração para endossulfam I e endossulfam II e 7 repetições no ponto central da curva de calibração para 2,3,7,8-tetraclorodibenzo-*p*-dioxina.

As respostas observadas das repetições foram coletadas e o desvio padrão relativo da repetitividade ($s_r$) foi calculado para cada analito. Uma vez calculado o $s_r$, foi obtido o % CV mediante a fórmula:

$$\% \, CV = \frac{s_r}{Média} \; x \, 100$$

### 3.5. Estudos de remediação

#### 3.5.1. Síntese e purificação de nanotubos

A síntese dos nanotubos foi realizada pelo grupo da Dra. Ana Paula C. Teixeira e colaboradores (Purceno, 2015) pelo método de deposição química em fase de vapor (CVD). Foram sintetizados quatro nanotubos com diferentes estruturas e polaridades a partir de etileno como fonte de carbono e acetonitrila como fonte de carbono e nitrogênio, sobre uma superfície de MgO-Fe,Mo.

O primeiro nanotubo (ANT30) foi sintetizado durante 30 min usando como fonte de carbono e nitrogênio, acetonitrila, permitindo ter átomos de nitrogênio intercalados na estrutura e gerando uma mudança na polaridade do nanotubo. O segundo nanotubo (ENT30) foi sintetizado em tempo de 30 min usando como fonte de carbono o etileno, gerando uma estrutura com presença de carbono exclusivamente. O terceiro e quarto nanotubo foram preparados usando as duas fontes de carbono para gerar nanotubos anfifílicos, o primeiro deles (A15E15) foi gerado passando acetonitrila por 15 min para logo gerar um segundo segmento com etileno durante outros 15 min, o último nanotubo (E15A15) foi gerado invertendo a ordem das fontes, como mostra a Tabela 17.

Tabela 17. Parâmetros do processo de produção dos nanotubos de carbono.

| | Tempo (min) | | | |
|---|---|---|---|---|
| Fonte | ANT30 | ENT30 | A15E15 | E15A15 |
| Etileno | - | 30 | 15 | 15* |
| Acetonitrila | 30 | - | 15* | 15 |

* Primeira fonte de carbono

A purificação dos nanotubos foi realizada com o objetivo de remoção do suporte, de acordo com o seguinte procedimento: em um balão de fundo redondo foram adicionados, 1,0 g de nanotubo e uma mistura de 100,0 mL de $H_2O$ e 100,0 mL de $H_2SO_4$ concentrado. Foi montado um sistema de refluxo com banho em óleo a 140 ºC durante 3 h. Ao fim do processo a amostra foi filtrada e lavada com água quente (80 ºC) para a remoção do excesso de ácido. Finalmente, as amostras foram secas em estufa a 100 ºC por 24 h.

### 3.5.2. Caracterização dos nanotubos

A caracterização dos nanotubos foi realizada pelo grupo da Dra. Ana Paula C. Teixeira e colaboradores e os resultados são apresentados nesse trabalho. Os estudos de caracterização realizados foram: microscopia eletrônica de transmissão (TEM) e espectroscopia Raman.

### 3.5.3. Estudos de remediação com nanotubos de carbono

Primeiramente foi realizado um "branco de remediação" que consistiu numa solução aquosa de agua MiliQ preparada com os analitos em 15,00 μg $L^{-1}$ para endossulfam I e endossulfam II e 0,25 μg $L^{-1}$ para 2,3,7,8-tetraclorodibenzo-*p*-dioxina. O branco passou por todas as etapas do procedimento de remediação por triplicata.

Para a etapa de avaliação dos nanotubos de carbono, amostras com padrões de calibração foram preparadas em 15,00 μg $L^{-1}$ para endossulfam I e endossulfam II e 0,25 μg $L^{-1}$ para 2,3,7,8-tetraclorodibenzo-*p*-dioxina. Foram estudados quatro tipos de nanotubos (ANT30, A15E15, E15A15, ENT30) e avaliadas duas variáveis: tempo de contato do nanotubo em agitação com a solução aquosa (5, 10 e 15 min) e a quantidade de nanotubo por volume de solução aquosa (0,25 e 0,10 mg $mL^{-1}$). Realizaram-se 6 experimentos para cada um dos nanotubos, totalizando 24 experimentos.



Figura 4. Frascos de 20 mL com padrões de endossulfam e 2,3,7,8-TCDD em contato com nanotubos de carbono.

### 3.5.4. Modificação da bentonita e vermiculita

A modificação dos materiais de argila (bentonita e vermiculita) mediante a inserção de cátions de $CTA^+$ foi realizada pelo grupo de pesquisa do Dr. Rochel M. Lago. Forneceram três tipos de bentonita (B3CTA, B7CTA, B15CTA) e três tipos de vermiculita (V3CTA, V7CTA, V15CTA) onde o numero na sigla representa a porcentagem (% $mm^{-1}$) de $CTA^+$ inserida na estrutura do material de adsorção.

### 3.5.5. Estudos de remediação com bentonita e vermiculita modificadas

Primeiramente foi realizado um "branco de remediação" que consistiu numa solução aquosa de agua MiliQ preparada com os analitos em 15,00 μg $L^{-1}$ para endossulfam I e endossulfam II e 0,25 μg $L^{-1}$ para 2,3,7,8-tetraclorodibenzo-*p*-dioxina. O branco passou por todas as etapas do procedimento de remediação por triplicata.

Para a etapa de avaliação da bentonita e vermiculita modificadas, amostras com padrões de calibração foram preparadas em 15,00 μg $L^{-1}$ para endossulfam I e endossulfam II e 0,25 μg $L^{-1}$ para 2,3,7,8-tetraclorodibenzo-*p*-dioxina. Foram estudadas as bentonitas (B3CTA, B7CTA, B15CTA) e vermiculitas (V3CTA, V7CTA, V15CTA) variando a quantidade do material adsorvente por volume de solução aquosa (0,25 e 0,10 mg $mL^{-1}$) e fixando o tempo de contato do material em agitação com a solução aquosa em 10 min. Realizaram-se dois ensaios para cada um dos materiais, totalizando 12 experimentos.

## 3.6. Amostragem e aplicação do método

### 3.6.1. Amostragem em Xochimilco, Cidade do México, México




Figura 5. Trajineras em canais de Xochimilco, atrativo turístico da região. Chinampas em canais de Xochimilco para uso agrícola. Patrimônio da Humanidade segundo a UNESCO (1987). Fonte: whc.unesco.org/es/list/412

Para a amostragem no México (Figura 6) foi escolhida o município de Xochimilco na CDMX (Figura 5 e 7), uma região conhecida por ser um atrativo turístico da cidade por seus canais e passeios em trajineras (canoas). Porém, é também uma das regiões mais importantes na produção agrícola da cidade; as chinampas são uma das formas mais comuns de agricultura na região, que consiste em loteamentos de terra entre os canais, especialmente funcionais para produção de ornamento, gramado e alguns vegetais [99]. Essa zona de canais (como mostra o mapa na Figura 8) compartilha o uso turístico, doméstico e agrícola, por esse motivo é local de interesse para conhecer a situação da região referente ao uso do endossulfam e provável presença de dioxinas.

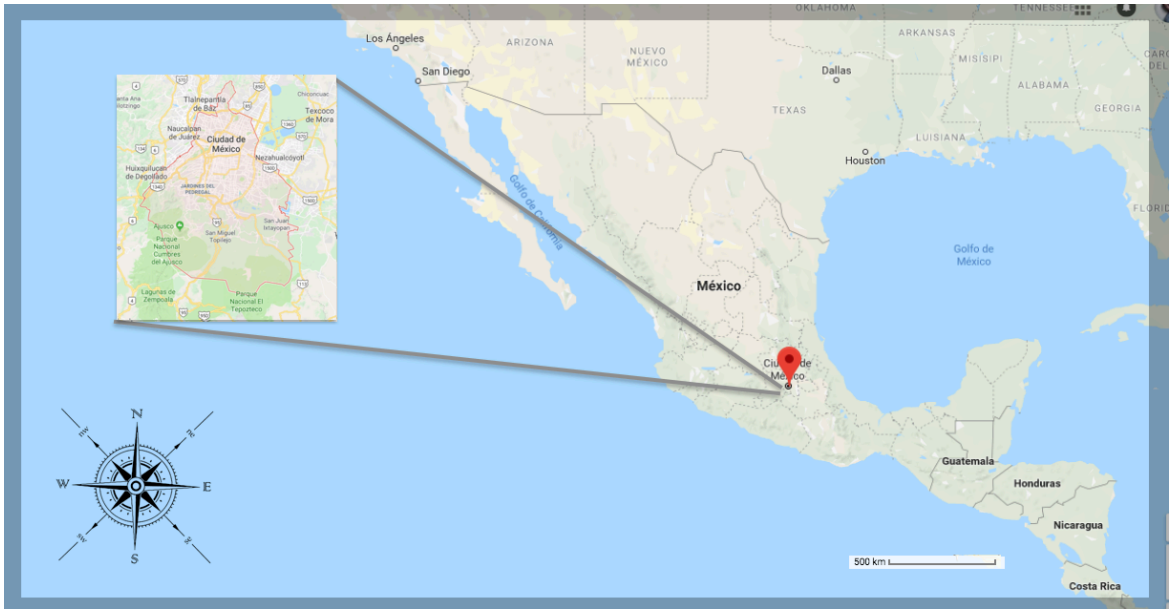



Figura 6. Mapa do México indicando a Cidade do México (ampliação), local de amostragem. Fonte: Google Maps.

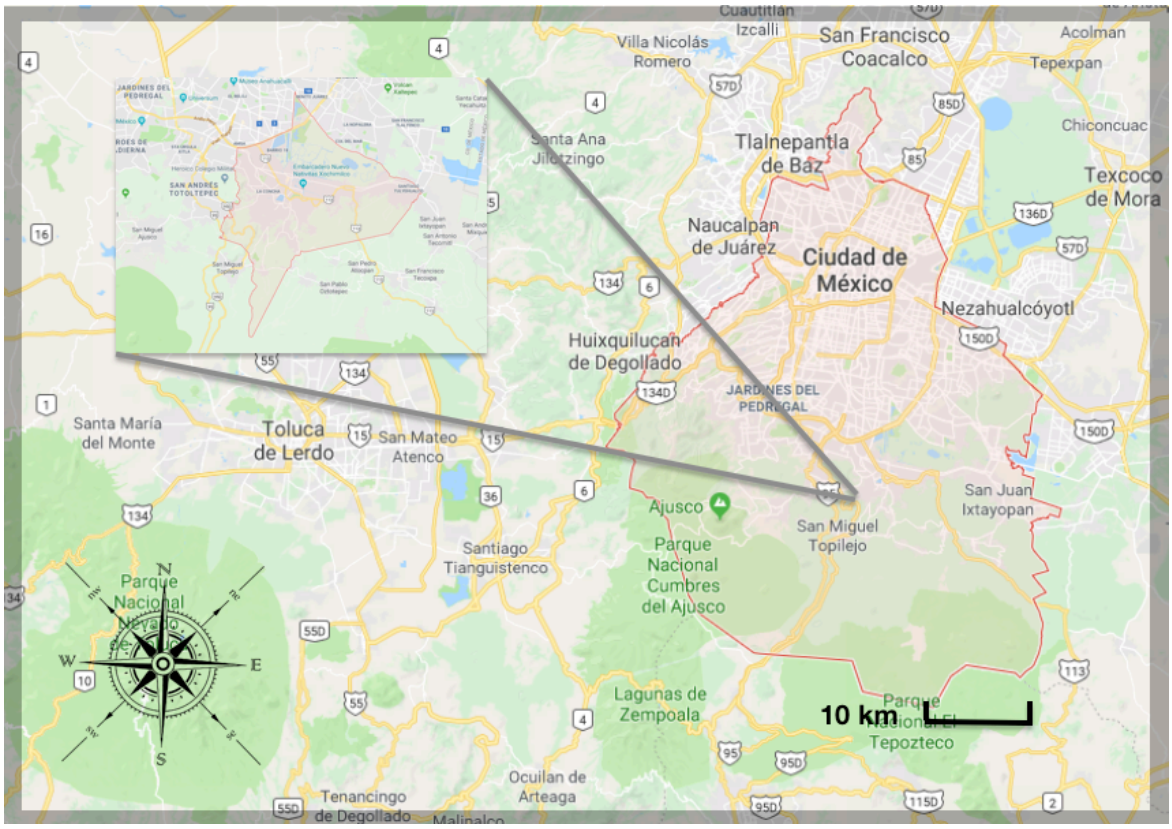



Figura 7. Mapa da Cidade do México (CDMX) indicando o município de Xochimilco (ampliação), local de amostragem. Fonte: Google Maps.

A amostragem foi realizada em seis pontos diferentes dentro dos canais de Xochimilco (Figura 8). A precipitação média para o período de amostragem foi de 0,6 mm com temperatura média de 16,2 ºC (Fonte: smn.cna.gob.mx; CONAGUA). A coleta foi realizada no mesmo dia em frascos de vidro âmbar de 200 mL. Após a coleta as amostras foram mantidas sob refrigeração a 4 ºC até o momento da análise no laboratório em Belo Horizonte.




Figura 8. Pontos de amostragem por número de coleta em canais de Xochimilco, CDMX. Fonte: Google Maps.



Figura 9. Fotos do local de amostragem em Xochimilco, CDMX.

### 3.6.2. Amostragem em Lagoa da Pampulha, Belo Horizonte, Brasil



Figura 10. Pampulha, Patrimônio Cultural da Humanidade segundo a UNESCO (2016). Fonte: whc.unesco.org

Para a amostragem no Brasil (Figura 11) foi escolhida a Lagoa da Pampulha na cidade de Belo Horizonte (Figura 12-13), uma região conhecida por ser um atrativo turístico e receber uma elevada carga de poluentes de origem doméstica e industrial. Por esse motivo, este local foi selecionado para realização das coletas.




Figura 11. Mapa do Brasil indicando o Estado de Minas Gerais e sua capital Belo Horizonte (ampliação), local de amostragem. Fonte: Google Maps.

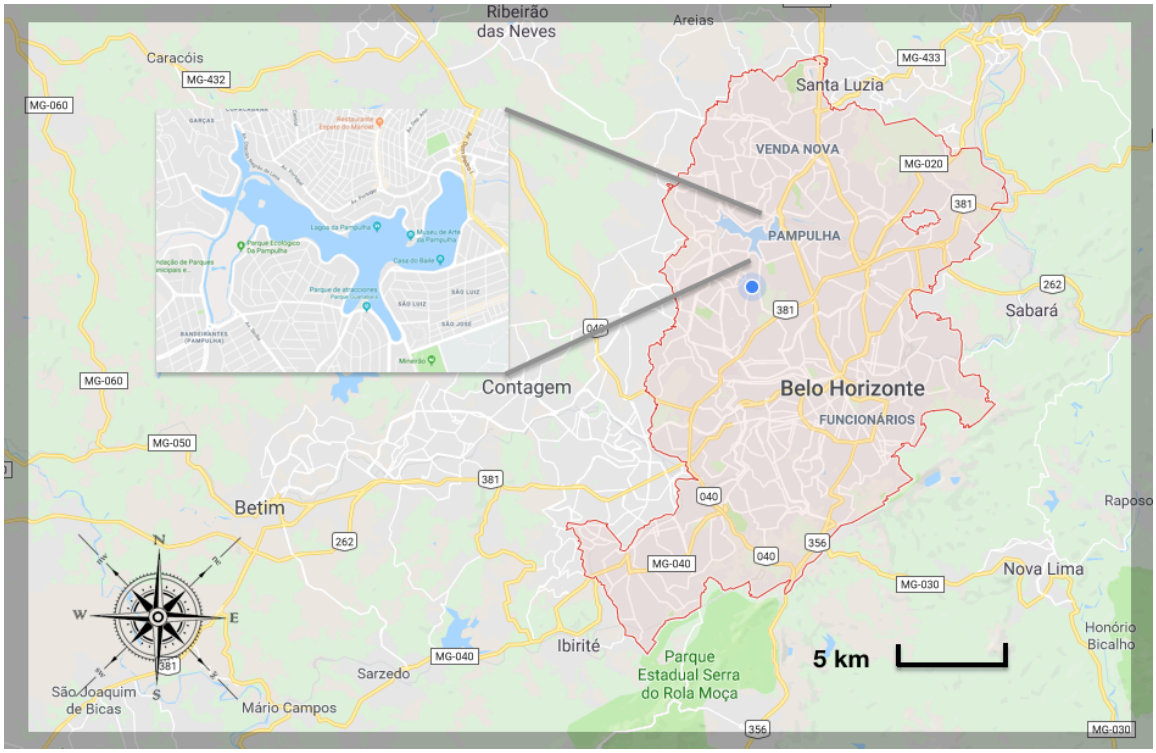



Figura 12. Mapa de Belo Horizonte indicando a Lagoa da Pampulha (ampliação), local de amostragem. Fonte: Google Maps.

A amostragem foi realizada em cinco pontos distintos no perímetro da lagoa como mostra a Figura 13. No período da coleta, a precipitação média foi de 242 mm com temperatura média de 25,0 ºC (Fonte: www.climatempo.com.br). Todas as amostras foram coletadas no mesmo dia, tomando um volume de 100 mL de amostra em frascos de vidro âmbar, e estas mantidas sob refrigeração até o momento da análise.

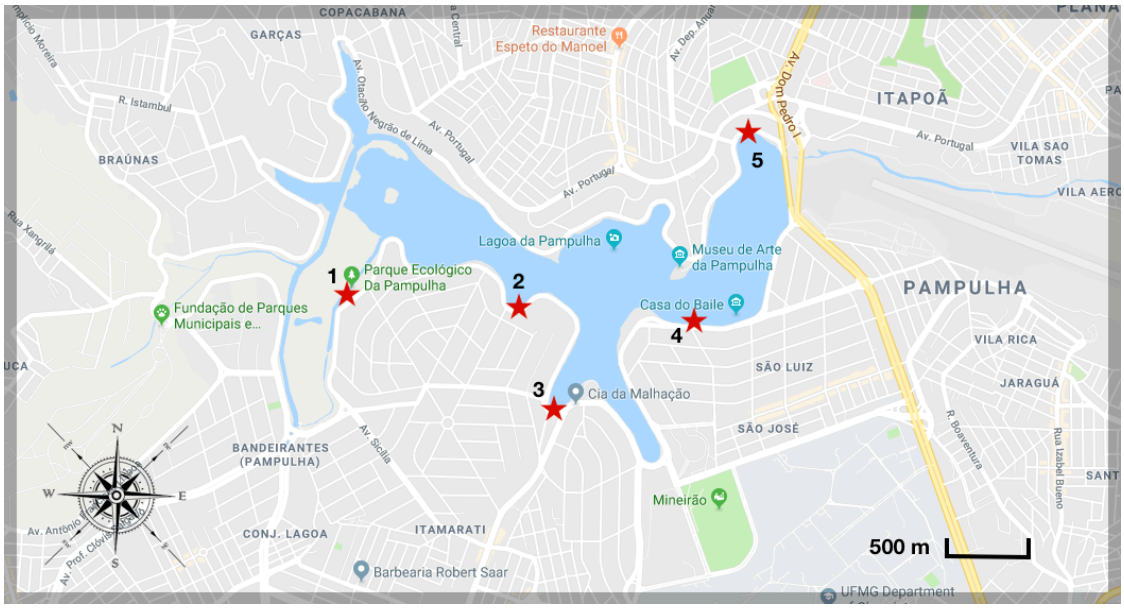



Figura 13. Pontos de amostragem por número de coleta em Lagoa da Pampulha, BH. Fonte: Google Maps.

### 3.6.3. Aplicação do método em amostras reais

Uma vez feita a coleta, as amostras foram levadas para o laboratório, o pH foi ajustado a 6,0 ± 0,2 e, em seguida, foram armazenadas a 4º C até o momento da análise. Antes de realizar a análise no laboratório, as amostras foram homogeneizadas e esperou-se até chegar a temperatura ambiente, foram tomados 20,0 mL e transferidos para frascos (*headspace*) de 20 mL, adicionou-se 100,0 μL de metanol e 100,0 μL de acetato de etila. O frasco foi fechado e colocado no sistema de extração.

# *CAPÍTULO 4*
# *Resultados e Discussão*

# 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

## 4.1. Otimização do método de extração e dessorção da fibra PDMS

### 4.1.1. Otimizações univariadas: Dessorção da fibra PDMS e modificador da matriz na extração DI-SPME

Uma das etapas importantes no uso da SPME como método de extração é a dessorção da fibra, é necessário estabelecer um tempo adequado para conseguir uma dessorção completa e minimizar o efeito de memória. A primeira etapa consistiu em uma otimização univariada do tempo de dessorção, avaliaram-se tempos na faixa de 5 a 17 min, sendo que no tempo de 12 min conseguiu-se uma dessorção completa.

Foi avaliado também o efeito dos solventes modificadores de matriz (metanol, acetato de etila, acetona e isopropanol). Nos testes únicos para cada modificador, observou-se que o metanol (MeOH) mostrou melhor resultado para o endossulfam e o acetato de etila para a 2,3,7,8-TCDD, foram realizadas duplicatas destes modificadores, mostrando pouca reprodutibilidade. Foi preparada uma mistura de MeOH-AcOEt proporção (1:1) para conseguir respostas otimizadas e reprodutíveis para ambos os analitos. Os resultados se apresentam na Tabela 18.

Tabela 18. Otimização do modificador para extração DI-SPME.

| Modificador | Volume (µL) | Endossulfam I (Área) | Endossulfam II (Área) | 2,3,7,8-TCDD (Área) |
|---|---|---|---|---|
| Metanol | 100,0 | 358274* | 156637* | 74184* |
| Acetato de Etila | 100,0 | 331727* | 133580* | 257989* |
| Isopropanol | 100,0 | 307327 | 123418 | 82410 |
| Acetona | 100,0 | 341948 | 134590 | 87624 |
| MeOH-AcOEt (1:1) | 200,0 | 352741* | 153308* | 218396* |

* Média das duplicatas das áreas

### 4.1.2. Otimização multivariada das condições de extração DI-SPME

Em uma segunda etapa as variáveis tempo de extração (20-30 min), temperatura de extração (50-70 °C), pH da solução (4,0-6,0) e o efeito salino através de porcentagem (% $mv^{-1}$) de NaCl (1,0-5,0 %) foram simultaneamente otimizados em um planejamento fatorial ($2^4$). Foram estudados dois níveis de cada variável por duplicata, totalizando 35 experimentos, incluindo uma triplicata de um ponto central (Tabela 19).

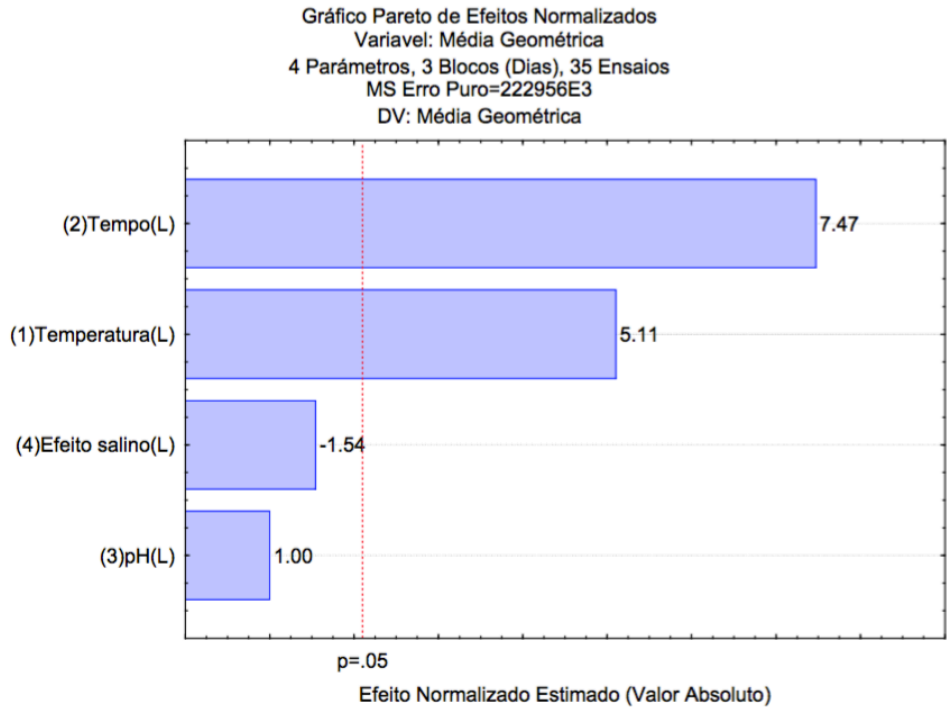
Tabela 19. Ensaios realizados para a otimização da extração DI-SPME e respectivos valores das médias geométricas das respostas de áreas dos analitos.

| Ensaio | Temperatura (°C) | Tempo (min) | pH | Efeito salino (% $mv^{-1}$) | 1º Ensaio* | 2º Ensaio* | 3º Ensaio* |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1-2 | **50** | **20** | **4,0** | **1,0** | 81792,5 | 59831,0 | - |
| 3-4 | **70** | **20** | **4,0** | **1,0** | 78341,1 | 56990,4 | - |
| 5-6 | **50** | **30** | **4,0** | **1,0** | 92974,9 | 86149,1 | - |
| 7-8 | **70** | **30** | **4,0** | **1,0** | 136378,0 | 145153,9 | - |
| 9-10 | **50** | **20** | **6,0** | **1,0** | 54418,8 | 76684,5 | - |
| 11-12 | **70** | **20** | **6,0** | **1,0** | 63697,5 | 52819,7 | - |
| 13-14 | **50** | **30** | **6,0** | **1,0** | 79504,4 | 60612,4 | - |
| 15-16 | **70** | **30** | **6,0** | **1,0** | 114119,5 | 147779,1 | - |
| 17-18 | **50** | **20** | **4,0** | **5,0** | 54622,2 | 31881,8 | - |
| 19-20 | **70** | **20** | **4,0** | **5,0** | 50792,5 | 51863,4 | - |
| 21-22 | **50** | **30** | **4,0** | **5,0** | 59501,0 | 65205,0 | - |
| 23-24 | **70** | **30** | **4,0** | **5,0** | 98619,0 | 129660,8 | - |
| 25-26 | **50** | **20** | **6,0** | **5,0** | 65929,2 | 72371,0 | - |
| 27-28 | **70** | **20** | **6,0** | **5,0** | 73784,9 | 80615,7 | - |
| 29-30 | **50** | **30** | **6,0** | **5,0** | 80079,6 | 84846,6 | - |
| 31-32 | **70** | **30** | **6,0** | **5,0** | 103869,4 | 153154,3 | - |
| 33-35 | **60** | **15** | **5,0** | **3,0** | 99685,1 | 97718,9 | 123236,8 |

*Media geométrica da área dos analitos
**Limite superior**, **Limite inferior**, **Ponto central**

O resultado utilizado como valor de entrada no programa Statistica® 8.0 foi a média geométrica das áreas dos picos correspondentes aos analitos.

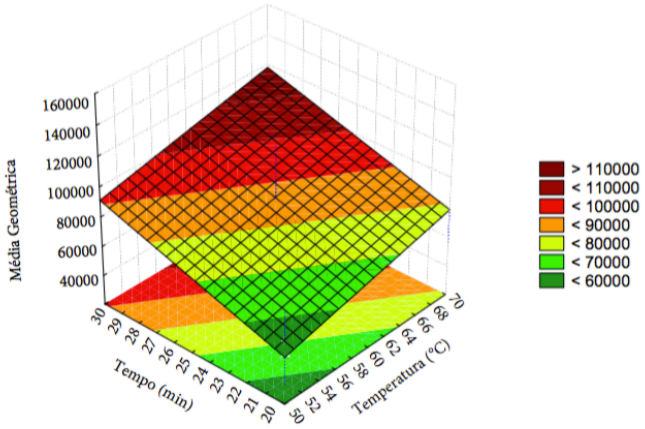
A análise do gráfico de Pareto (Figura 14) permitiu avaliar a importância de cada uma das variáveis em um nível de confiança de 95 %. As variáveis significativas foram tempo e temperatura, sendo pH e o efeito salino variáveis não significativas.



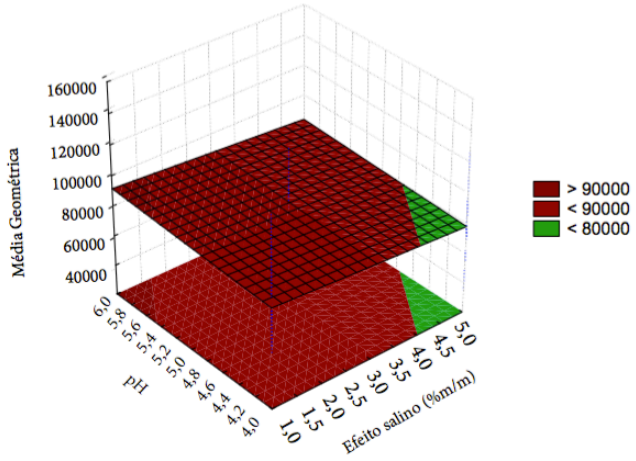

(L) Linear

Figura 14. Gráfico de Pareto para o planejamento fatorial $2^4$ para extração.

Após conhecer as variáveis significativas, foram plotadas as superfícies de resposta e mapas de contorno (Apêndice I) com ajuste linear. Foram determinados os valores ótimos para cada variável. A Figura 15 mostra as superfícies de resposta das relações (A) tempo e temperatura de extração e (B) efeito salino e pH. A Figura 16 mostra os mapas de contorno das mesmas variáveis para poder visualizar melhor os resultados ótimos. Na superfície (A) e no mapa de contorno (A) pode-se observar máximos em 30 min de extração e entre 65 e 70 °C, na superfície (B) e no mapa de contorno (B) pode-se observar uma melhora na extração diminuindo a concentração do sal e pode-se observar também que valores próximos a pH 6,0 apresenta melhores resultados.




(A)




(B)

Figura 15. Superfícies de resposta para as variáveis (A) tempo e temperatura de extração e (B) efeito salino e pH, usando a média geométrica das áreas dos analitos pelo modo DI-SPME.

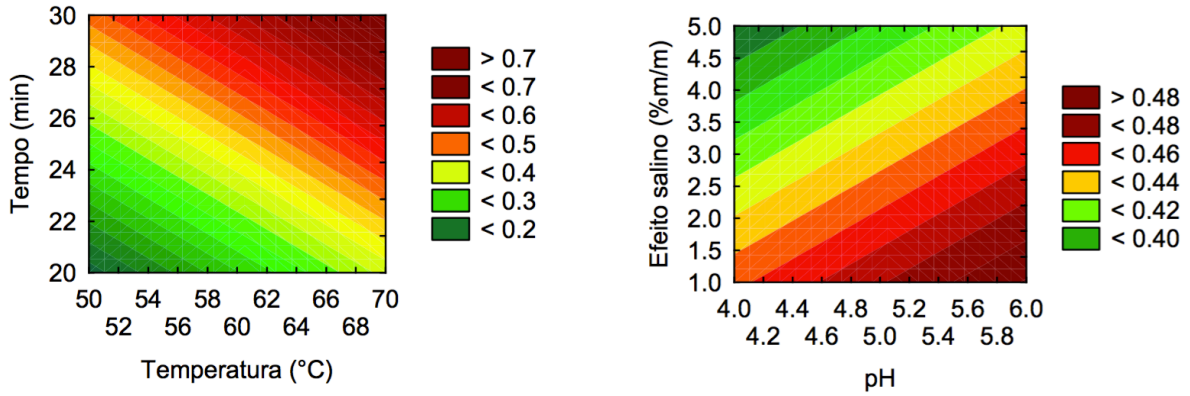



Figura 16. Mapas de contorno para as variáveis (A) tempo e temperatura de extração e (B) efeito salino e pH, usando a média geométrica das áreas dos analitos pelo modo DI-SPME.

De acordo aos resultados do planejamento fatorial, determinamos os valores otimizados para cada parâmetro de extração estudado, sendo: temperatura de extração (65 ºC), tempo de extração (30 min), pH da solução (próximo ao 6,0), sem adição de NaCl.

### 4.2. Validação do método analítico

O método DI-SPME proposto nesse estudo foi validado obtendo as principais figuras de mérito como mostrado em resumem na Tabela 20. Foram determinados os limites de detecção e quantificação. Foi obtida a curva de calibração no intervalo linear de cada analito. A precisão (% CV) foi avaliada com resultados satisfatórios.

Tabela 20. Figuras de mérito analítico para o método DI-SPME para a determinação de endossulfam e 2,3,7,8-TCDD em amostras aquosas.

| Analito | Intervalo linear (µg $L^{-1}$) | $R^2$ | LOD (ng $L^{-1}$) | LOQ (ng $L^{-1}$) | *CV (%) |
|---|---|---|---|---|---|
| Endossulfam I | 1,00 – 25,00 | 0,9995 | 533,0 | 916,0 | 6,0 |
| Endossulfam II | 1,00 – 25,00 | 0,9923 | 88,0 | 126,0 | 5,9 |
| 2,3,7,8-TCDD | 0,05 – 0,50 | 0,9187 | 6,0 | 10,0 | 7,6 |

(*) CV medido no ponto meio do intervalo linear.

### 4.2.1. Seletividade

A seletividade do método foi avaliada através da análise de uma solução com padrões de analitos preparados em agua natural. Na Figura 17 pode se observar a corrida cromatográfica obtida usando o método desenvolvido.

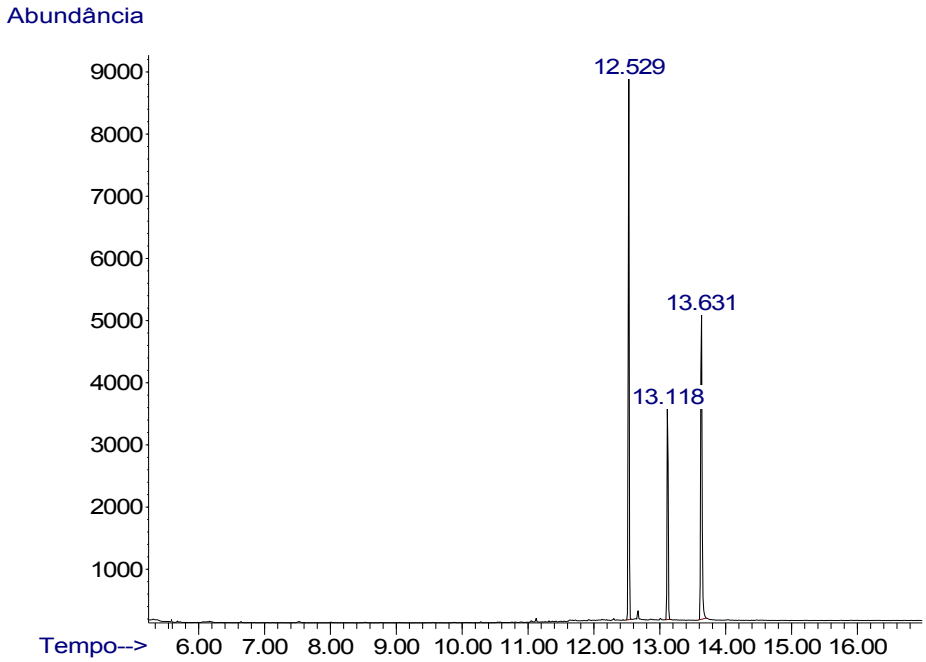



Figura 17. Cromatograma da solução de água natural contendo os analitos: endossulfam I (12,53 min) a 20,00 µg $L^{-1}$, endossulfam II (13,12 min) a 20,00 µg $L^{-1}$ e 2,3,7,8-TCDD (13,63 min) a 0,75 µg $L^{-1}$.

No segundo estágio se obtiveram os espectros de massa e se determinaram os íons de quantificação e confirmação de cada um dos analitos, tomando em consideração identificar íons característicos das moléculas, com a maior razão *m/z* possível. Nas Figuras 18-20, apresentam-se os espectros de massa dos analitos.

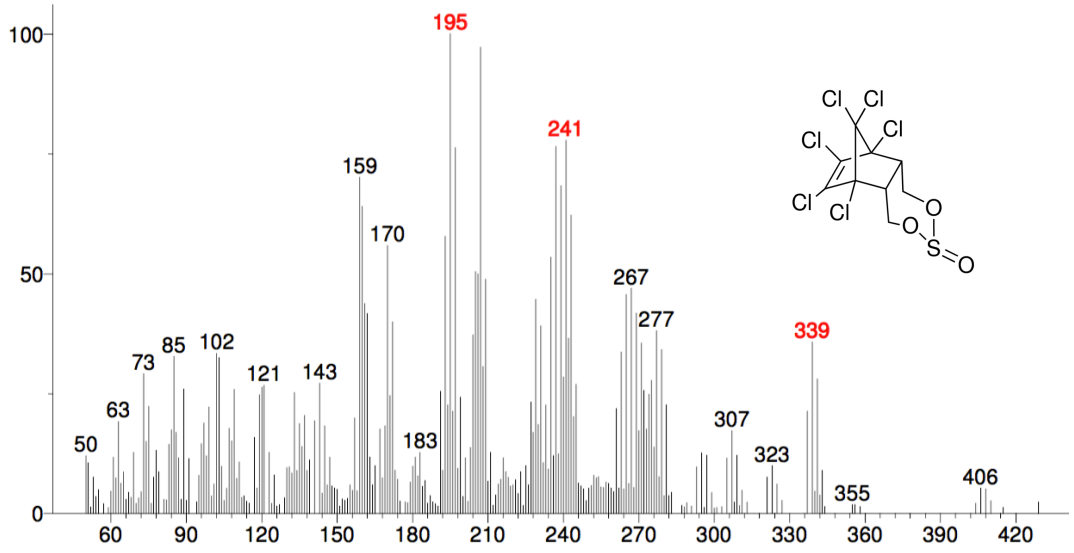



Figura 18. Espectro de massas do endossulfam I. O íon molecular aparece numa razão *m/z* de 406. O íon do produto de quantificação aparece numa razão *m/z* de 339 e os íons confirmatórios aparecem numa razão *m/z* de 241 e 195.

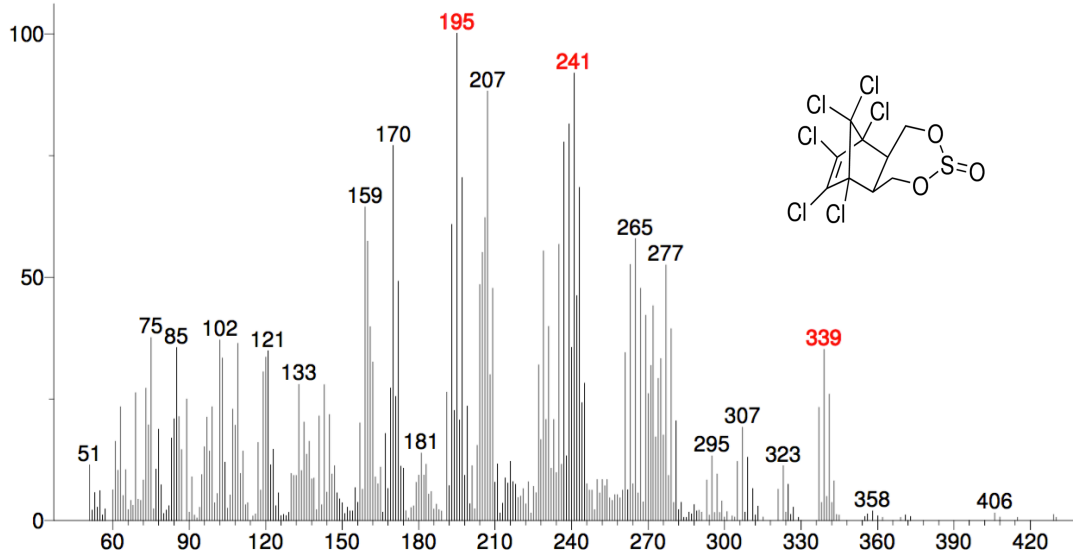



Figura 19. Espectro de massas do endossulfam II. O íon molecular aparece numa razão *m/z* de 406. O íon do produto de quantificação aparece numa razão *m/z* de 339 e os íons confirmatórios aparecem numa razão *m/z* de 241 e 195.

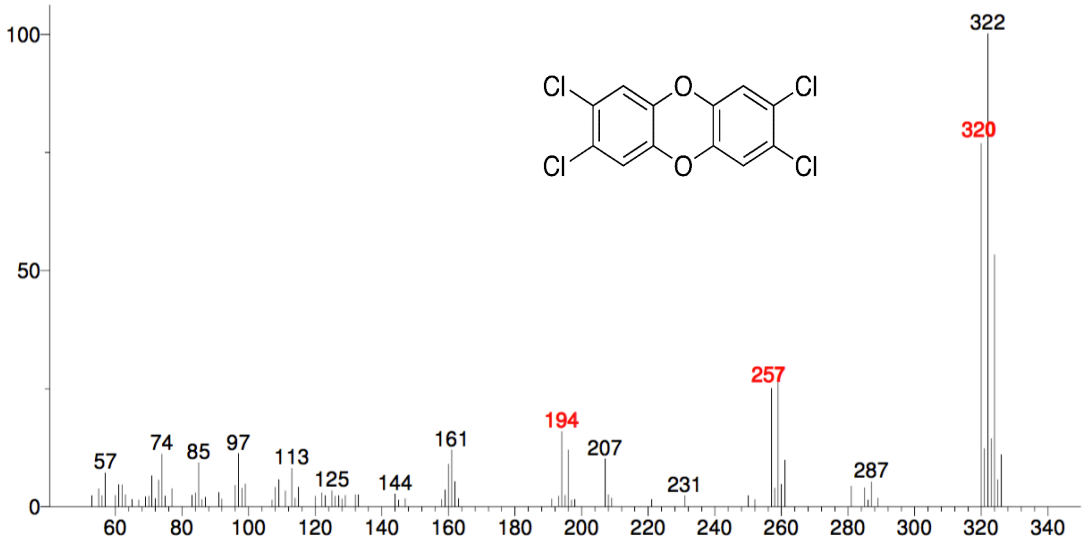



Figura 20. Espectro de massas da 2,3,7,8-tetraclorodibenzo-*p*-dioxina. O íon molecular e produto de quantificação aparecem numa razão *m/z* de 320. Os íons confirmatórios aparecem numa razão *m/z* de 257 e 194.

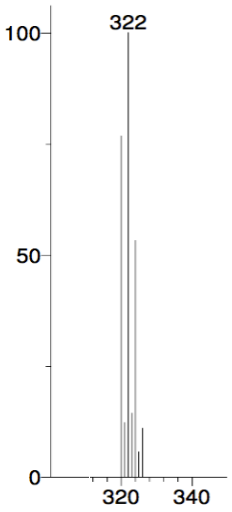



Figura 21. Abundância isotópica relativa dos íons 2,3,7,8-tetraclorodibenzo-*p*-dioxina.

No espectro de massa da 2,3,7,8-TCDD podemos observar que o íon com relação *m/z* 322 está presente com maior abundância do que o íon molecular com razão *m/z* 320 (Figura 21). Este é um comportamento típico de um composto tetraclorado devido às abundâncias isotópicas relativas de íons contendo quatro átomos de Cl na sua estrutura.

### 4.2.2. LOD e LOQ

Foram determinados os limites de detecção (LOD) e quantificação (LOQ) na faixa de 6,0-916,0 ng $L^{-1}$. Abaixo apresenta-se uma figura com os resultados para cada analito.

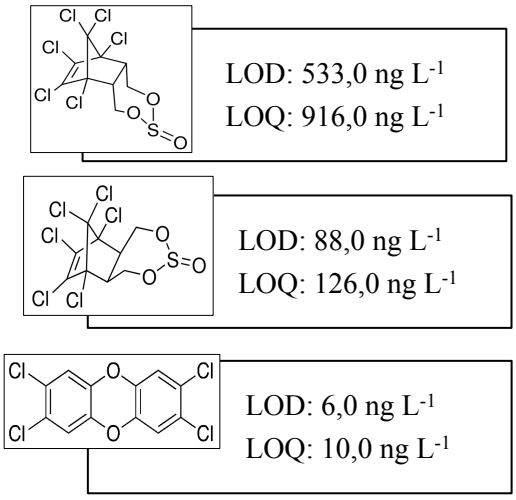



Figura 22. Limites de detecção (LOD) e quantificação (LOQ) do método para a análise de (1) endossulfam I, (2) endossulfam II e (3) 2,3,7,8-tetraclorodibenzo-*p*-dioxina.

### 4.2.3. Intervalo de trabalho e linearidade

A faixa de concentração de endossulfam I e II foi definida como: 1,00 a 30,00 μg $L^{-1}$ e a faixa de concentração da 2,3,7,8-TCDD foi definida como: 0,05 - 1,00 μg $L^{-1}$.

As respostas observadas (Tabelas A-C; Apêndice II) foram plotadas e o gráfico obtido foi avaliado visualmente para identificar o intervalo linear aproximado e os limites superior e inferior do intervalo de trabalho do método.

As curvas de calibração obtidas dentro do intervalo linear para os três analitos são mostradas (Figuras 23-25). Cada uma das curvas é apresentada com ajuste linear, limites de confiança de 95 % e barras de erro, e inclui os valores respectivos de $R^2$, inclinação (m) e ordenada ao origem (b).

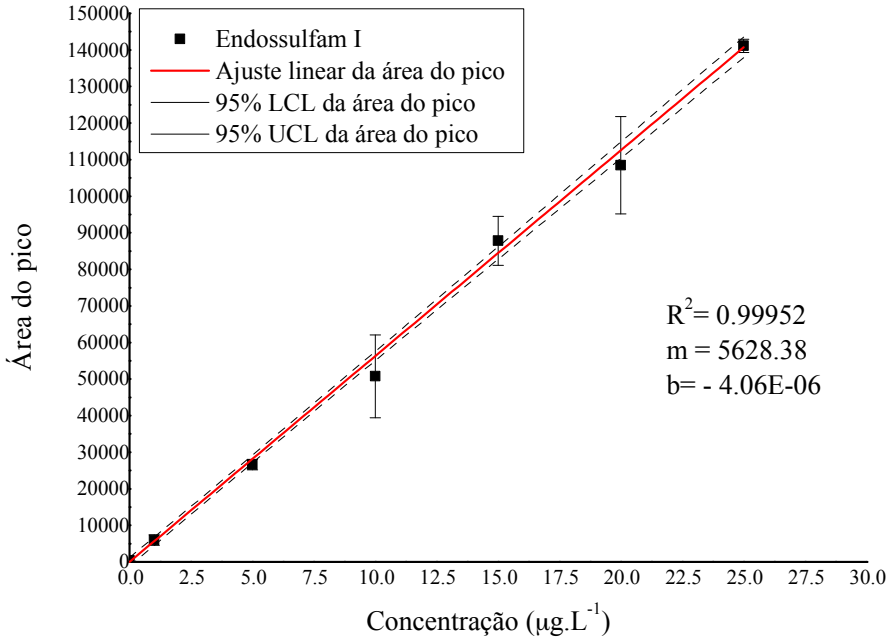



Figura 23. Curva de calibração do endossulfam I com ajuste linear, limites de confiança e barras de erro. Os valores respectivos de $R^2$, m e b são inclusos.

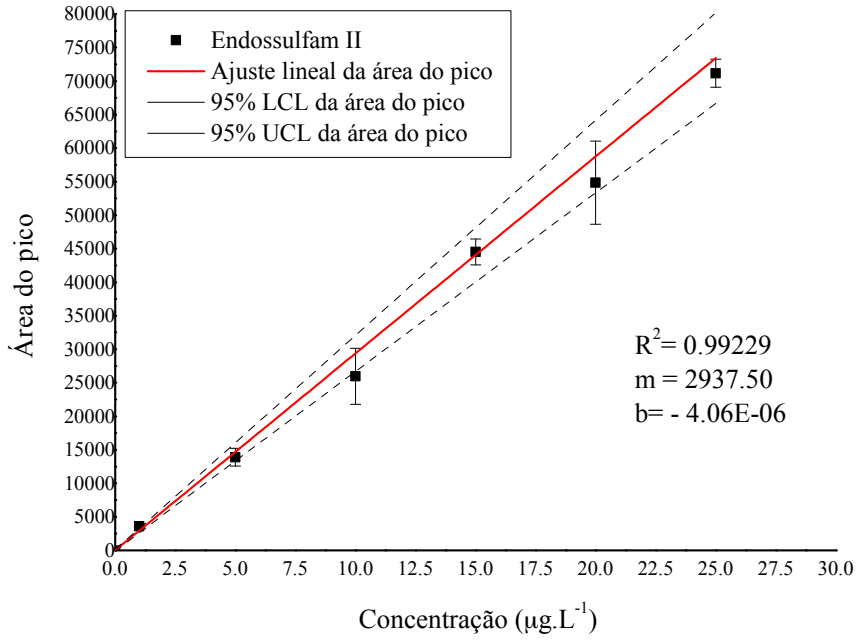



Figura 24. Curva de calibração do endossulfam II com ajuste linear, limites de confiança e barras de erro. Os valores respectivos de $R^2$, m e b são inclusos.

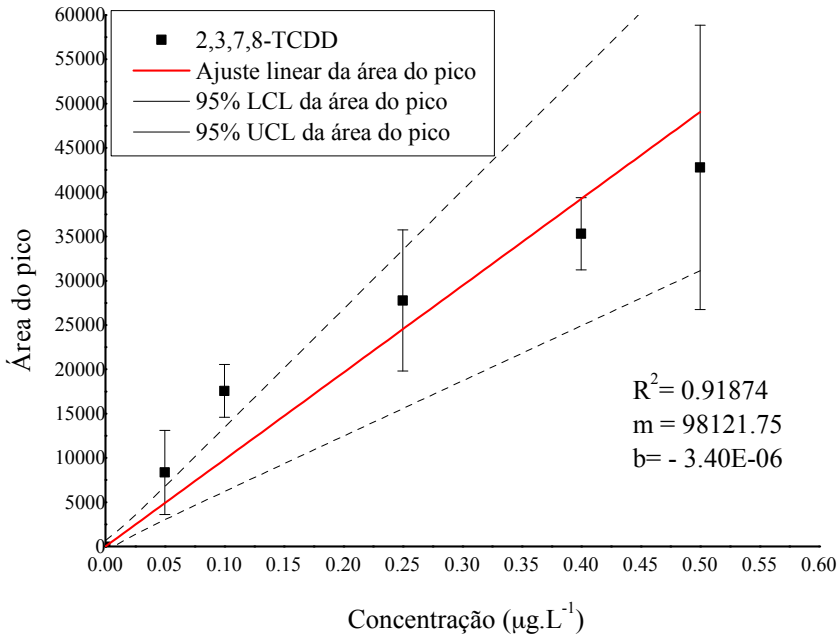



Figura 25. Curva de calibração da 2,3,7,8-tetraclorodibenzo-*p*-dioxina com ajuste linear, limites de confiança e barras de erro. Os valores respectivos de $R^2$, m e b são inclusos.

As curvas de calibração foram construídas mediante o software OriginPro 9.0 para valores heterocedásticos. Obtiveram-se curvas com bons coeficientes de determinação para endossulfam I e endossulfam II, no entanto, a curva de calibração gerada para a 2,3,7,8-TCDD não apresentou o mesmo comportamento e os limites de confiança são altos. Foi testado realizar o ajuste linear mediante uma equação de segundo grau, sem melhorias.

### 4.2.4. Precisão

Conforme mencionado acima, a precisão do método é avaliada por duas medidas diferentes de precisão, a primeira delas é a repetibilidade e a segunda é a reprodutibilidade. Para este trabalho, foi realizada apenas a avaliação da repetibilidade com ensaios intra-dia, pois cumpre com o requisito deste trabalho. As repetições foram independentes, o que significa que ao longo do processo de medição, incluindo as etapas de preparação e extração da amostra, todas as etapas foram repetidas.

Para realizar as análises de repetibilidade intra-dia, foram necessários alguns requisitos; as análises foram realizadas no mesmo laboratório, equipamento, analista e em um curto período de tempo. Amostras com padrões de calibração foram preparadas em 15,00 μg $L^{-1}$ para endossulfam I e II e 0,25 μg $L^{-1}$ para 2,3,7,8-tetraclorodibenzo-*p*-dioxina.

As respostas observadas para as repetições foram coletadas e calculados os $s_r$ e % CV para cada analito. Os resultados se apresentam na Figura 26.

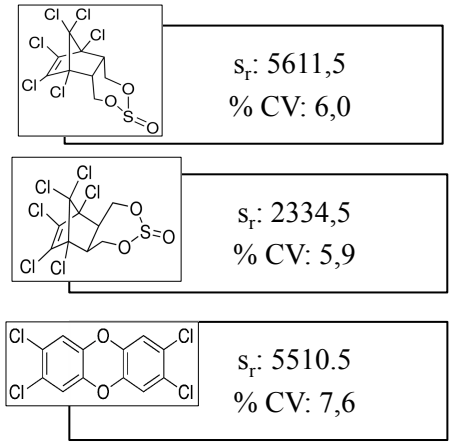



Figura 26. Desvio padrão da repetitividade ($s_r$) e porcentagem do coeficiente de variação (% CV) do método para a análise de (1) endossulfam I, (2) endossulfam II e (3) 2,3,7,8-tetraclorodibenzo-*p*-dioxina.

### 4.2.5. Discussão dos resultados com a literatura

Na Tabela 21 apresentam-se os resultados que obtiveram outros pesquisadores na determinação de endossulfam (α e β) em água mediante microextração em fase sólida (SPME). Boussahel e colaboradores [50], em 2002, determinaram endossulfam e outros agrotóxicos clorados mediante DI-SPME, em banho ultrassônico. Em 2007, Beceiro e colaboradores [46] determinaram endossulfam mediante DI-SPME usando uma fibra PDMS/DVB com um tempo de extração de 45 min. Por último mostramos os resultados do estudo feito, em 2013, por Bonansea e colaboradores [41] que determinaram endossulfam entre outros agrotóxicos combinando as metodologias SPE e SPME.

Em todos os casos os LODs e LOQs são menores que os obtidos pelo método desenvolvido. No entanto é importante ressaltar que todos os estudos se diferenciam na aplicação do método de extração (SPME), alguns estudos utilizam outras ferramentas na extração e outros estudos precisam de um tempo de extração maior. Nosso método apresenta a vantagem de ser um método desenvolvido para a análise simultânea de duas classes de poluentes POPs atendendo a legislação de ambos os países (Brasil e México).

Tabela 21. Tabela comparativa de figuras de mérito analítico obtidas por outros estudos para determinação de endossulfam em amostras aquosas.

| **Autor (Ano)** | **Método** | **Endossulfam** | **LOD (ng $L^{-1}$)** | **LOQ (ng $L^{-1}$)** | **Intervalo linear (ng $L^{-1}$)** | **$R^2$** | ***RSD (%)** |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Boussahel (2002) | DI-SPME-GC/MS | α | 5,0 | - | 50 – 50.000 | 0,957 | 8,4 |
| | | β | 5,0 | - | 50 – 50.000 | 0,967 | 13,1 |
| Beceiro (2007) | DI-SPME-GC/MS | α | 23,0 | 69,0 | 5 – 250 | 0,995 | 19,2 |
| | | β | 18,0 | 54,0 | 25 – 250 | 0,997 | 13,4 |
| Bonansea (2013) | SPE-SPME-GC/MS | α | 0,1 | 0,5 | - | - | - |
| | | β | 0,1 | 0,2 | - | - | - |
| **(2017)** | **DI-SPME-GC/MS** | **α** | **533,0** | **916,0** | **1.000 – 25.000** | **0,999** | **6,0** |
| | | **β** | **88,0** | **126,0** | **1.000 – 25.000** | **0,992** | **5,9** |

Na Tabela 22 são mostrados os resultados que obtiveram outros pesquisadores na determinação de 2,3,7,8-TCDD em água mediante diferentes métodos de extração. Choi e colaboradores [61], em 2007, determinaram 2,3,7,8-TCDD mediante SPE por espectrometria de massas de alta resolução (GC/HRMS). Em 2015, Young e colaboradores [62] desenvolveram um método SPE-PLE para determinar 2,3,7,8-TCDD por GC/HRMS. Em ambos os estudos os LODs são menores que o obtido pelo método desenvolvido, no entanto é importante observar que todos os estudos se diferenciam no método de extração e método de determinação. Nosso método apresenta a vantagem de ser um novo método para a análise simultânea de POPs particularmente com a novidade da análise da 2,3,7,8-TCDD por SPME com detecção por espectrometria de massas de baixa resolução.

Tabela 22. Tabela comparativa de figuras de mérito analítico obtidas por outros estudos para determinação de 2,3,7,8-TCDD em amostras aquosas.

| Autor (Ano) | Método | LOD (ng $L^{-1}$) | LOQ (ng $L^{-1}$) | Intervalo linear (ng $L^{-1}$) | $R^2$ | *RSD (%) |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Choi (2007) | SPE-GC/HRMS | 0,0001 | - | - | - | ≈ 6,0 |
| Young (2015) | SPE-PLE-GC/HRMS | 0,002 | - | - | - | 5,8 - 7,8 |
| **(2017)** | **DI-SPME-GC/MS** | **6,0** | **10,0** | **50 – 500** | **0,919** | **7,6** |

## 4.3. Estudos de remediação

### 4.3.1. Caracterização dos nanotubos de carbono

#### 4.3.1.1. Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM)

Abaixo (Figura 27) apresentam-se as imagens capturadas por TEM para as amostras de nanotubos ANT30, A15E15, E15A15 e ENT30.

Observando as imagens B, D, F e H, percebe-se que todos os nanotubos formados são constituídos por paredes múltiplas (MWCNT) típico de uma síntese mediante CVD. Nas imagens A e B, observamos estruturas tipo “bamboo”, devidas a presença de nitrogênio que deforma o nanotubo e provoca os fechamentos nas estruturas tubulares. As imagens C e D apresentam nanotubos com estruturas tipo bamboo apenas em algumas secções, o que indica que a funcionalização com nitrogênio foi parcial. Nas imagens E, F observamos estruturas com menor presença de secções tipo bamboo indicando uma menor quantidade de nitrogênio e por último na imagem H observamos estruturas livres de deformidade.

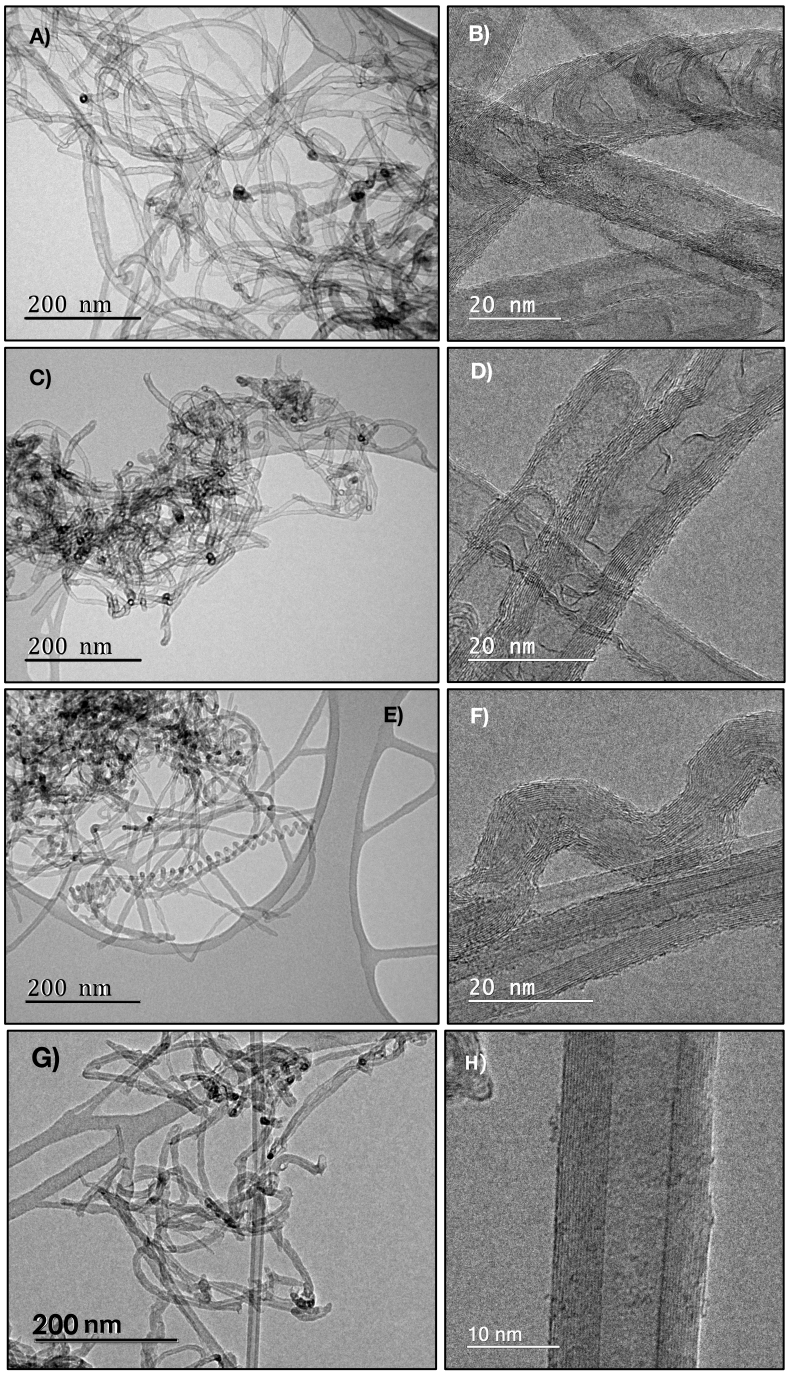



Figura 27. Imagens de microscopia eletrônica de transmissão das amostras de nanotubos de carbono (A-B) ANT30, (C-D) A15E15, (E-F) E15A15 e (G-H) ENT30.

#### 4.3.1.2. Espectroscopia Raman

Na Figura 28 se mostram os espectros Raman das amostras de nanotubos testados nesse estudo.

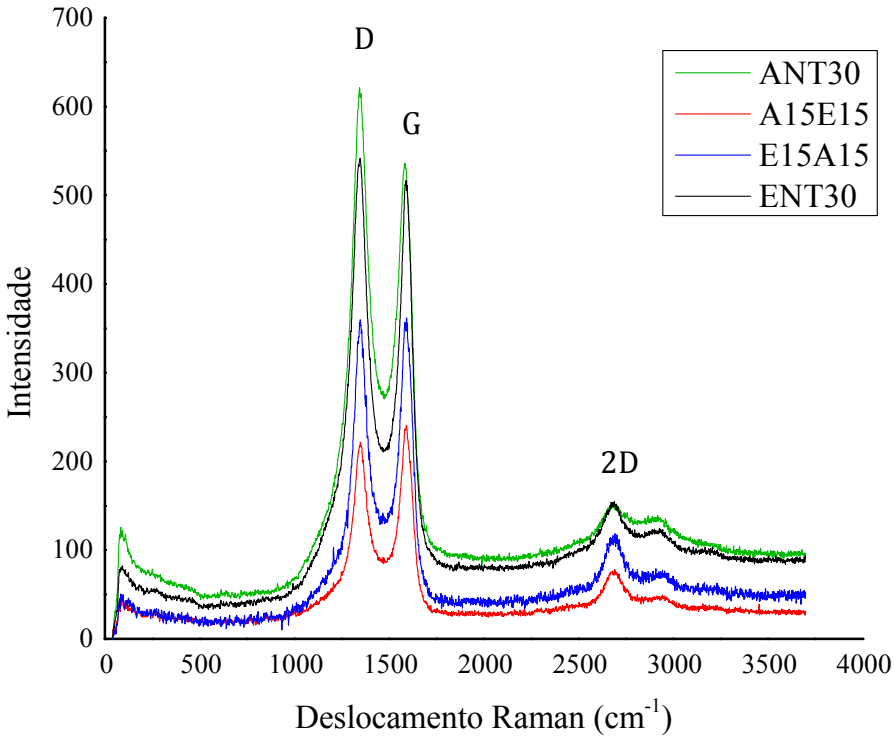



Figura 28. Espectros Raman de nanotubos ANT30, A15E15, E15A15 e ENT30.

Para a obtenção dos espectros Raman das amostras foi usado um equipamento Senterra Bruker com laser 532 nm, potencia de 2 mV, 10 varreduras a cada 10 s. Os espectros de todas as amostras apresentam banda (D) em aproximadamente 1.350 $cm^{-1}$, atribuída às estruturas desordenadas e seu pico harmônico em aproximadamente 2.650 $cm^{-1}$, denominado 2D. Também encontramos a banda de alta frequência (G) em aproximadamente 1.600 $cm^{-1}$, associada à nanotubos perfeitos [100].

Para avaliar o nível de qualidade do material foram calculados as razoes $I_D/I_G$ que representa a proporção de nanotubos perfeitos numa amostra, quanto maior for essa razão, menor a qualidade desse material, indicando a presença de heteroátomos na estrutura, especificamente nitrogênio. As razoes calculadas foram: ANT30 (1,16), A15E15 (0,92), E15A15 (1,01), ENT30 (1,04). Como se esperava, o nanotubo ANT30 apresenta um valor

maior, o que significa que sua estrutura está constituída também por heteroátomos gerando uma estrutura "com defeito" ou funcionalizada para o nosso propósito. Observa-se que os nanotubos A15E15 e E15A15 (Anfifílicos) apresentam os valores menores, o que indica que tem estruturas com menor "defeito".

### 4.3.2. Eficiência da remediação com nanotubos de carbono

Nas Figuras (29-30) pode se observar os resultados obtidos da avaliação da remediação de POPs em amostras aquosas em contato com nanotubos de carbono. Foram testados quatro nanotubos com diferente composição (ANT30, A15E15, E15A15 e ENT30).

Com cada um dos nanotubos foram feitos seis diferentes testes para calcular a porcentagem de extração (remediação) dos analitos nas diferentes condições: quantidade de nanotubo por mL de solução aquosa (0,25 e 1,00 mg $mL^{-1}$) e tempo de contato em agitação com a solução aquosa (5, 10 e 15 min). Os valores de porcentagem de extração foram calculados com as médias aritméticas das áreas dos analitos e essa porcentagem foi calculada com a seguinte expressão:

$$Porcentagem\ de\ extração\ (\%) = \frac{Área_{\ BRANCO} - (Área_{\ BRANCO} - Área_{\ NTC})}{Área_{\ BRANCO}} x\ 100$$

*$Área_{\ BRANCO}$ = Área do branco de remediação*
*$Área_{\ NTC}$= Área do teste com nanotubo*

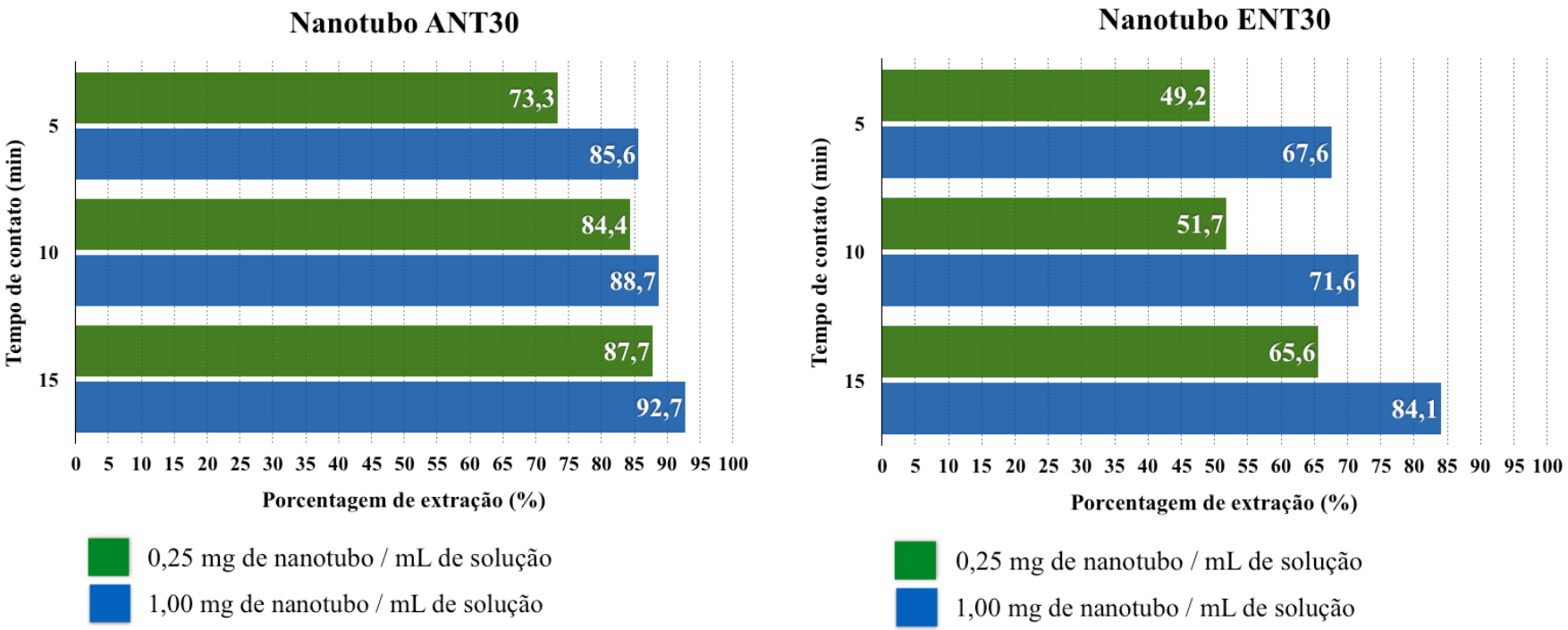



Figura 29. Gráficos de barras das porcentagens de extração dos nanotubos ANT30 e ENT30 obtidas em diferentes tempos de contato para duas relações nanotubo/solução (0,25-1,00 mg $mL^{-1}$).

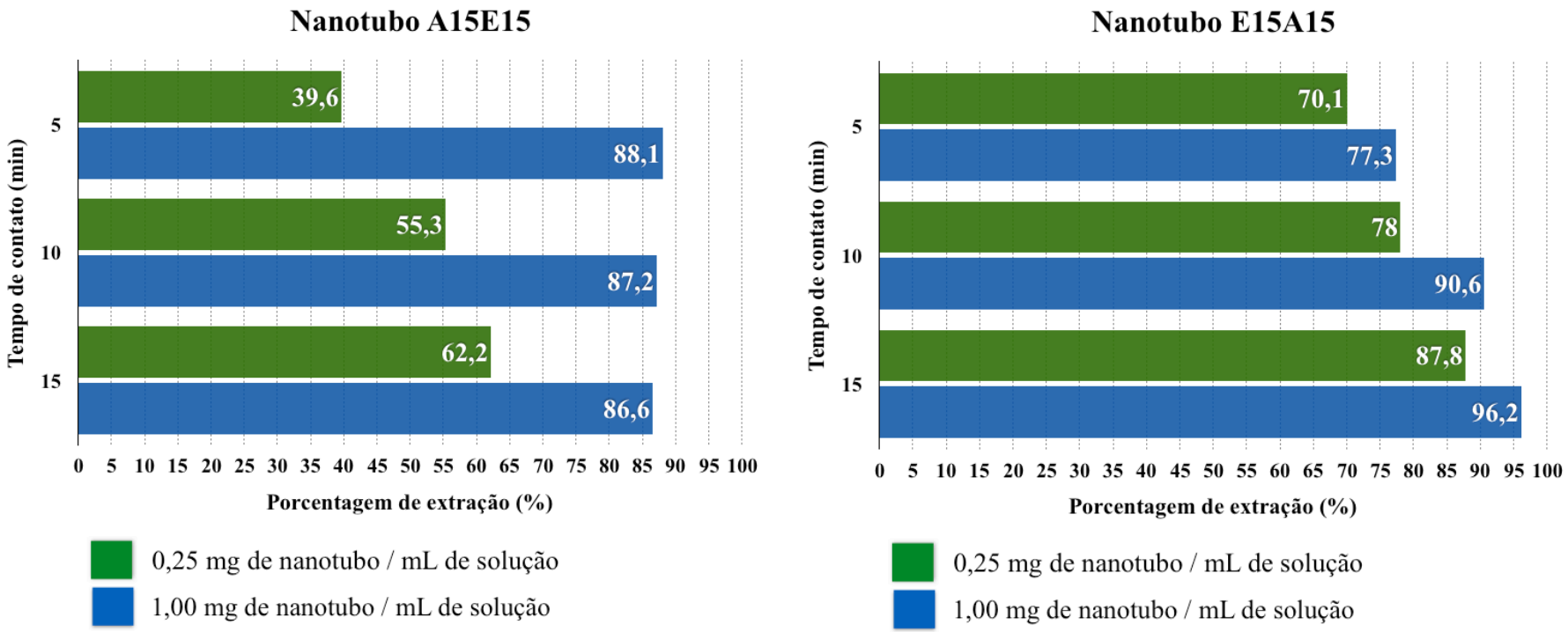



Figura 30. Gráficos de barras das porcentagens de extração dos nanotubos A15E15 e E15A15 obtidas em diferentes tempos de contato para duas relações nanotubo/solução (0,25-1,00 mg $mL^{-1}$).

Na Figura 29 observamos os resultados dos nanotubos ANT30 mostrando porcentagens de extração maiores ao 85,0 % para todos os tempos de contato com exceção do resultado a 0,25 mg $mL^{-1}$ em 5 min, sendo o melhor nanotubo no estudo de remediação. Os resultados do nanotubo ENT30 mostram porcentagens de extração menores ao 85,0 %. Na Figura 30 o nanotubo A15E15 apresenta eficientes porcentagens (>85,0 %) para 1,00 mg $mL^{-1}$ de nanotubo e regulares (<65,0 %) para 0,25 mg $mL^{-1}$ de nanotubo. O nanotubo E15A15 apresenta excelentes resultados (>87,0 %) para 15 min de contato, eficientes porcentagens (78,0-90,0 %) para 10 min de contato e regulares porcentagens (<77,0 %) para 5 min de contato.

Na Figura 31 podem ser observados os resultados plotados num mesmo gráfico para comparar a evolução dos porcentuais de extração dos diferentes nanotubos avaliados (ANT30, A15E15, E15A15 E ENT30) em diferentes tempos de contato com a solução aquosa. Os resultados plotados foram dos testes com soluções a 1,00 mg $mL^{-1}$ de nanotubo.

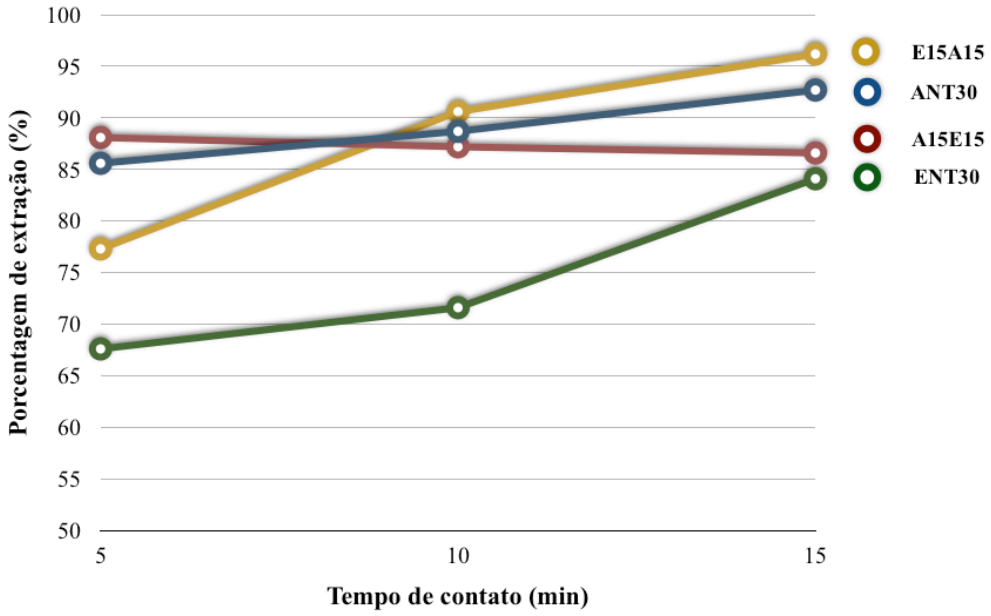



Figura 31. Comparação da evolução das porcentagens de extração dos diferentes nanotubos para diferentes tempos de contato com a solução. Testes a 1,00 mg $mL^{-1}$.

Nota-se que para os nanotubos ENT30 e E15A15, o aumento do tempo de contato foi um fator importante para o aumento da extração dos analitos. Porém, os nanotubos ANT30 e A15E15 presentaram porcentagens de extração sem mudanças significativas com o tempo. Esses resultados podem ser justificados pelo comportamento dos nanotubos na água de

acordo a sua polaridade. Os nanotubos mais apolares (ENT30, E15A15) tendem a formar aglomerações que não dispersam bem na água, portanto, a interação analito-nanotubo é limitada, isso justifica a cinética lenta para se atingir um bom rendimento de extração. No entanto, os nanotubos polares (ANT30, A15E15) são melhores dispersados na água devido a sua estrutura, assim os analitos tem maior contato com a superfície dos nanotubos e são extraídos facilmente. Os nanotubos polares saturam rapidamente, atingindo um máximo de extração em pouco tempo.

É interessante observar que para os nanotubos anfifílicos apresentam-se diferentes comportamentos, mostrando que a primeira fonte usada para gerar o nanotubo é aquela que determina a polaridade do nanotubo, isso pode ser explicado pela estrutura do nanotubo que é predominantemente formada nos primeiros 15 min da síntese (primeira fonte), limitando a formação de um segundo segmento ou troca de segmentos durante os últimos 15 min. Assim o nanotubo A15E15 comportou-se como um nanotubo mais polar (maior presença de nitrogênio) e o nanotubo E15A15 comportou-se como um nanotubo mais apolar (menor presença de nitrogênio).

### 4.3.3. Eficiência da remediação com materiais modificados

Nas Figuras (32-33) pode se observar os resultados obtidos da avaliação da remediação de POPs em amostras aquosas em contato com outros materiais modificados, especialmente, bentonita e vermiculita modificadas. Três classes de cada um dos materiais (3CTA, 7CTA e 15CTA) foram testados. Com cada um dos materiais foram feitos dois testes para calcular a porcentagem de extração (remediação) dos analitos, mudando as condições de quantidade de material por mL de solução aquosa (0,25, e 1,00 mg $mL^{-1}$) com 10 min de tempo de contato em agitação com a solução aquosa. A porcentagem de extração de cada analito foi calculada com a seguinte expressão:

$$Porcentagem\ de\ extração\ (\%) = \frac{Área_{\ BRANCO} - (Área_{\ BRANCO} - Área_{\ MA})}{Área_{\ BRANCO}}\ x\ 100$$

*$Área_{\ BRANCO}$ = Área do branco de remediação*

*$Área_{\ MA}$= Área do teste com material de adsorção*

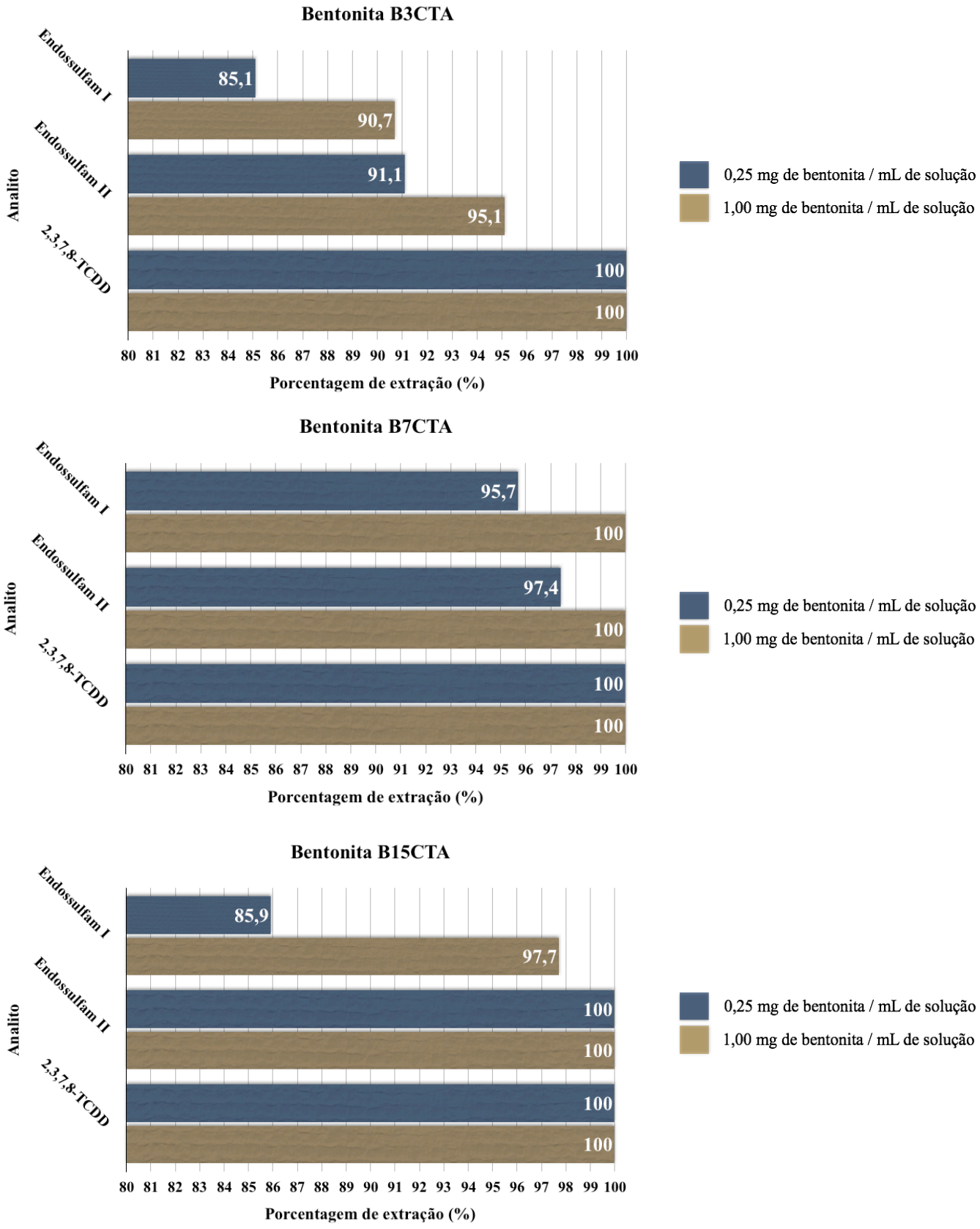



Figura 32. Gráficos de barras das porcentagens de extração da bentonita modificada B3CTA, B7CTA e B15CTA obtidas para cada analito e diferentes relações bentonita/solução (0,25-1,00 mg $mL^{-1}$).

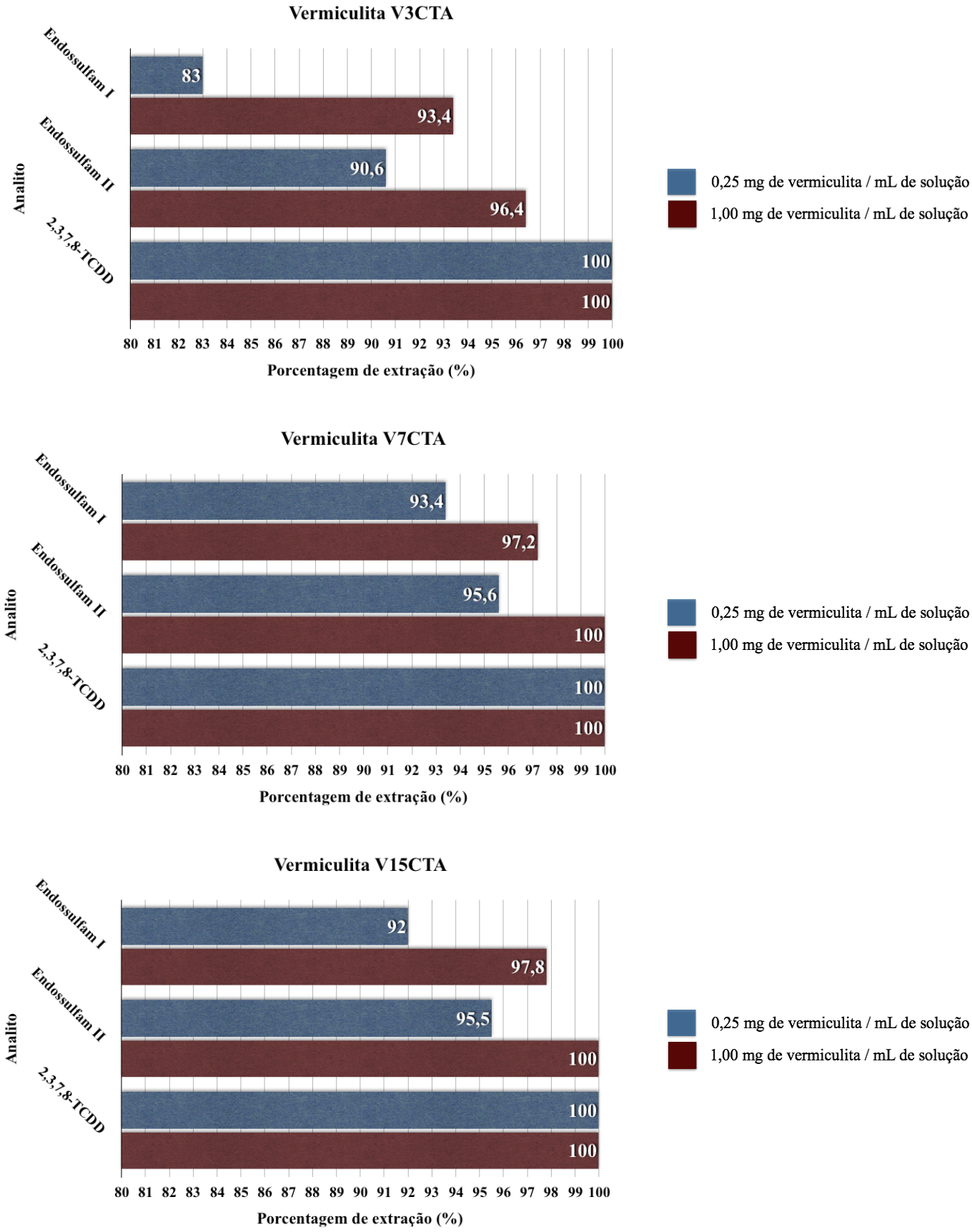



Figura 33. Gráficos de barras das porcentagens de extração da vermiculita modificada V3CTA, V7CTA e V15CTA obtidas para cada analito e diferentes relações vermiculita/solução (0,25-1,00 mg $mL^{-1}$

Na Figura 32 e 33 observamos excelentes resultados para a 2,3,7,8-TCDD. A dioxina foi totalmente removida pelos materiais de argila das soluções preparadas. Para o endossulfam as porcentagens de extração variam na faixa de 85,0 % e 100 %, observando um aumento da extração junto com o aumento da % $CTA^+$. Observa-se também que em geral os materiais com siglas 7CTA e 15CTA apresentam similares porcentagens de extração, o que pode indicar que a estrutura dos materiais não é modificada significativamente com o aumento da porcentagem do cátion.

A Figura 34 apresenta os resultados coletados em um mesmo gráfico para comparar as porcentagens de extração média dos analitos para os diferentes materiais testados (nanotubos, bentonitas modificadas e vermiculitas modificadas) a 0,25 e 1,00 mg $mL^{-1}$. Os resultados plotados foram dos testes com 10 min de contato em agitação com a solução aquosa.

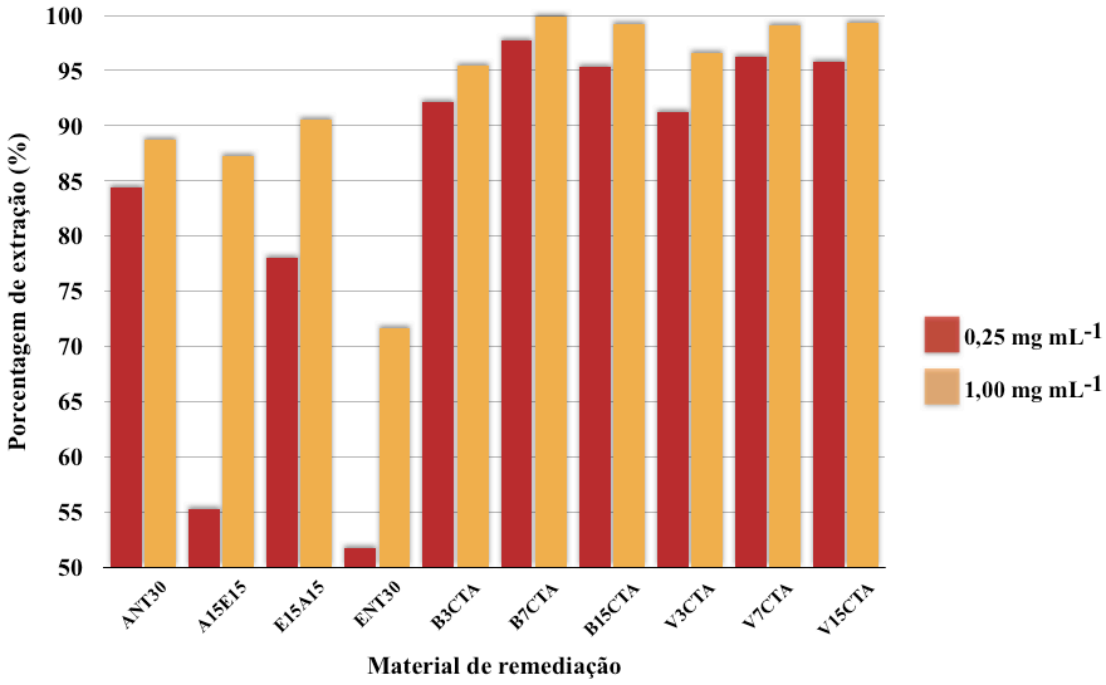



Figura 34. Comparação da evolução das porcentagens de extração dos diferentes materiais para diferentes relações material/solução (0,25-1,00 mg $mL^{-1}$). Testes a 10 min de contato.

A maioria dos materiais atingiu 85,0 % de extração, sendo que tanto a bentonita como a vermiculita modificadas mostram melhores resultados de extração comparada com os nanotubos de carbono.

### 4.3.4. Discussão dos resultados de adsorção

Para realizar um comparativo entre os dois tipos de materiais de adsorção (nanotubos de carbono e materiais de argila) avaliamos dois parâmetros importantes, o primeiro, o bom custo beneficio de produção de cada um dos materiais; segundo, as diferenças na capacidade e eficiência de adsorção dos poluentes orgânicos em cada material.

Em geral os materiais de adsorção de argila como a bentonita e vermiculita tem melhor custo beneficio comparado com o carbono ativado, nanotubos de carbono, e outras estruturas de carbono; devido a abundancia natural das argilas e o baixo custo de produção das argilas modificadas.

A maior eficiência de adsorção da bentonita e vermiculita modificadas explica-se pela maior capacidade de adsorção devida a elevada área superficial e propriedades estruturais como o espaçamento da camada, que permite fortalecer a capacidade de adsorção [92–93]. Os cátions naturais nos materiais de argila são hidratados na presença de água para tornar a argila natural hidrofílica, mas esse ambiente hidrofílico na superfície na argila natural não permite ser um adsorvente eficaz para contaminantes orgânicos não iónicos na água [94]. No entanto a modificação com outros cátions ($CTA^+$) altera as propriedades superficiais das argilas de hidrofílicas a hidrofóbicas, e aumenta o espaço entre as camadas.

A vermiculita especialmente tem algumas vantagens sobre a bentonita, pode-se citar: a abundancia da vermiculita em comparação a montmorilonita (bentonita) [97]; as camadas na vermiculita têm uma maior densidade de carga, um parâmetro importante que facilita a incorporação de modificadores orgânicos como o $CTA^+$ para gerar maior espaçamento entre camadas [96].

As desvantagens dos nanotubos de carbono são principalmente, as limitações de difusão. O equilíbrio hidrofóbico/hidrofílico é um parâmetro muito importante para a adsorção eficiente de poluentes orgânicos, a parte hidrofóbica favorece a adsorção do composto, enquanto que a parte hidrofílica promove uma boa difusão no meio aquoso para permitir a transferência do contaminante para a superfície do adsorvente. Os

materiais de argila modificados apresentam esta propriedade, porém os nanotubos precisam ser produzidos com fontes diferentes ao carbono para fornecer a mesma propriedade.

## 4.4. Análise de amostras reais

### 4.4.1. Cidade do México, México

Os resultados obtidos da análise de amostras de água natural superficial nos canais de Xochimilco, CDMX México, são apresentados na Tabela 23.

Tabela 23. Resultados da análise das amostras reais coletadas em canais de Xochimilco, CDMX, México.

| Nº de amostra | Endossulfam I ($\mu g\ L^{-1}$) | Endossulfam II ($\mu g\ L^{-1}$) | 2,3,7,8-TCDD ($\mu g\ L^{-1}$) |
|---|---|---|---|
| 1 | <LOD | <LOD | <LOD |
| 2 | <LOD | <LOD | <LOD |
| 3 | <LOD | <LOD | <LOD |
| 4 | <LOD | <LOD | <LOD |
| 5 | <LOD | <LOD | <LOD |
| 6 | <LOD | <LOD | <LOD |
| LMP | Somatória de 70 para I e II | | - |

### 4.4.2. Belo Horizonte, Brasil

Os resultados obtidos da análise de amostras de água natural superficial na Lagoa da Pampulha, BH, Brasil, são apresentados na Tabela 24.

Tabela 24. Resultados da análise das amostras reais coletadas na Lagoa da Pampulha, BH, Brasil.

| Nº de amostra | Endossulfam I ($\mu g\ L^{-1}$) | Endossulfam II ($\mu g\ L^{-1}$) | 2,3,7,8-TCDD ($\mu g\ L^{-1}$) |
|---|---|---|---|
| 1 | <LOD | <LOD | <LOD |
| 2 | <LOD | <LOD | <LOD |
| 3 | <LOD | <LOD | <LOD |
| 4 | <LOD | <LOD | <LOD |
| 5 | <LOD | <LOD | <LOD |
| VMP | Somatória de 20 para I e II | | - |

No México, o LMP para o endossulfam (α+β) em agua natural é de 70 μg $L^{-1}$ e o LMP para a 2,3,7,8-tetraclorodibenzo-*p*-dioxina em água natural não foi ainda definido. De acordo com os resultados observados na Tabela 21, os analitos não foram detectados nos 6 pontos de amostragem nos canais de Xochimilco, isto indica que os compostos não estão presentes na agua superficial de aquela região ou estão presentes em níveis mais baixos que o limite de detecção do método desenvolvido.

No Brasil, o VMP para o endossulfam (α+β) em agua natural é de 20 μg $L^{-1}$ e o VMP para a 2,3,7,8-tetraclorodibenzo-*p*-dioxina em água natural não foi ainda definido. De acordo com os resultados observados na Tabela 22, os analitos não foram detectados nos 5 pontos de amostragem da Lagoa da Pampulha, isto indica que os compostos não estão presentes na agua superficial de aquela região ou estão presentes em níveis mais baixos que o limite de detecção do método desenvolvido.

# *CAPÍTULO 5*
# *Conclusões e Referências*

## 5. CONCLUSÕES

Neste trabalho foi desenvolvido um novo método para a análise simultânea do agrotóxico endossulfam e da 2,3,7,8-tetraclorodibenzo-*p*-dioxina (TCDD) presentes em níveis traço em água. O método usou a microextração de fase sólida por imersão direta (DI-SPME) como método de extração e cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de Massas (GC/MS) como método de determinação. A relevância deste trabalho na área se deve à inovadora metodologia de análise dessas duas classes de analitos em um mesmo procedimento, sabendo-se que além disso existem poucos estudos relacionados à extração de dioxinas por SPME.

A metodologia foi otimizada por meio de um planejamento fatorial $2^4$, otimizando as variáveis: tempo de extração (30 min), temperatura de extração (65 °C), pH da solução (próximo ao pH 6,0) e o efeito salino (% $mv^{-1}$) de NaCl (sem adição). Também foram otimizados o tempo de dessorção da fibra (12 min) e a adição de modificadores na amostra (200,0 μL MeOH-AcOEt 1:1).

Uma vez otimizado, o método analítico foi validado com base nos lineamentos dados pela Eurachem (2014), obtendo as principais figuras de mérito analítico, que mostrou LOQs (126,0 – 916,0 ng $L^{-1}$) aceitáveis para a análise de endossulfam e LOQs (10,0 ng $L^{-1}$) de excelente desempenho para a análise de 2,3,7,8-TCDD em água. Obtiveram-se também precisões aceitáveis (CV de 6,0 % a 7,6 %).

Foram testados materiais de adsorção de compostos orgânicos em água para avaliar sua eficiência como material de remediação, sendo que dentre os materiais testados, os materiais de argila como a bentonita e vermiculita mostraram os melhores resultados, atingindo até um 90 % a extração dos analitos de estudo; chegando na conclusão que estes materiais apresentam um maior beneficio para a remediação de amostras aquosas de acordo ao baixo custo e propriedades físico-químicas que permitem uma maior adsorção dos analitos.

Com este estudo também se realizou uma revisão da situação referente aos Poluentes Orgânicos Persistentes (POPs) na América Latina, especificamente no Brasil e México, países que formam parte da Convenção de Estocolmo (2004 e 2001 respectivamente), mas que ainda apresentam casos de usos restritos e contaminação de POPs. Foram coletadas amostras dos canais de Xochimilco na Cidade do México, e na Lagoa da Pampulha em Belo Horizonte, sendo que em todas as amostras, o endossulfam e a 2,3,7,8-TCDD não foram detectados. Esperávamos poder encontrar o agrotóxico nas amostras de canais de Xochimilco devido a sua proximidade com locais agrícolas.

## REFERÊNCIAS

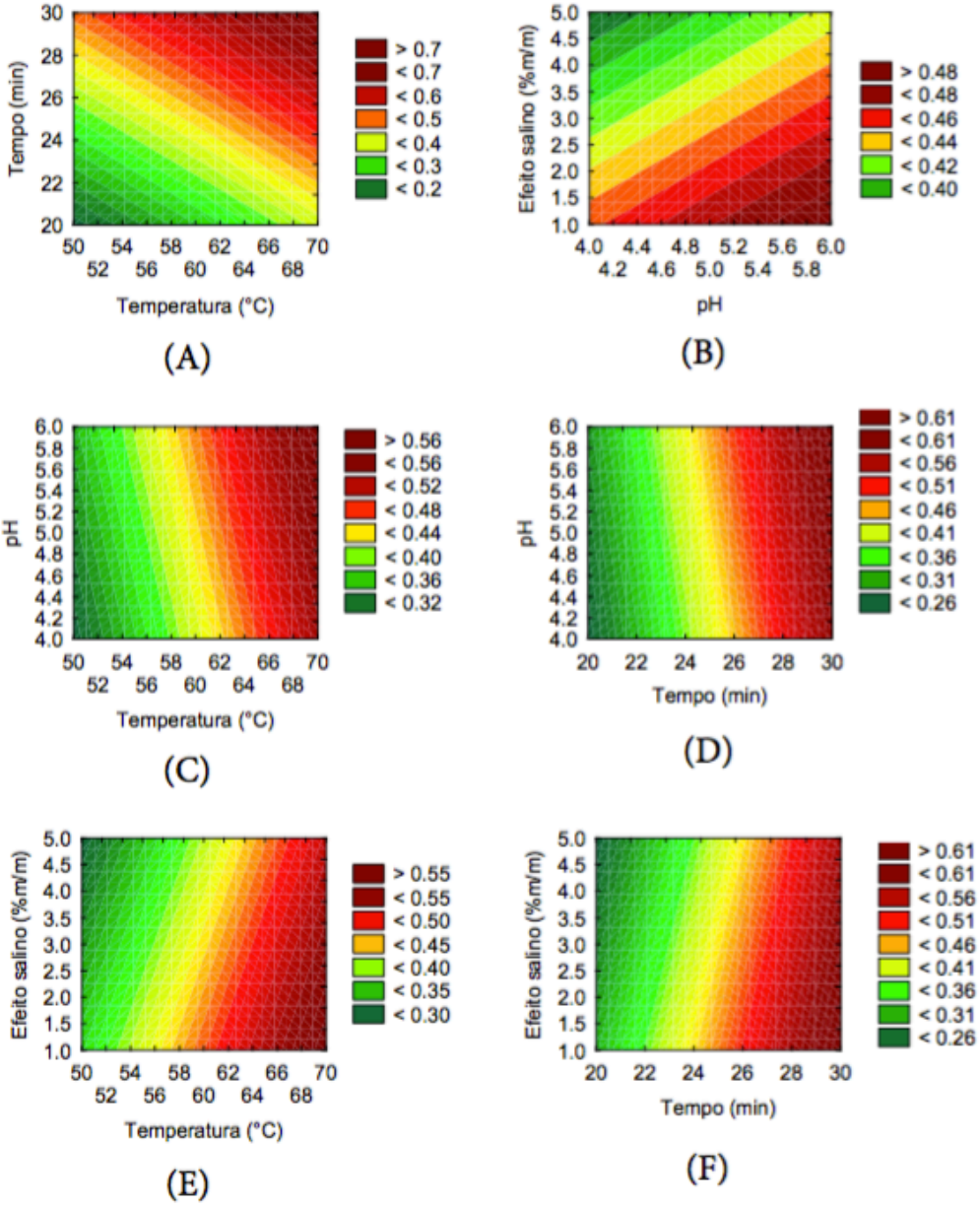

1. Ritter, L; et al; *Persistent Organic Pollutants. For The International Programme on Chemical Safety (IPCS)*; 7–18.
2. Magulova, K; Priceputu, A; Environmental Pollution; (2016) 1–3.
3. Nadal, M; et al; Environmental Research; 143 (2015) 177–185.
4. *Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants (POP´s). Text and Annexes*; The Secretariat of the Stockholm Convention; (2010) 2, 3, 33–56.
5. Watts, M; *Pesticide Action Network Asia & Pacific*. Endosulfán; (2008) 20.
6. Kelly, B; Ikonomou, M; Blair, J; Morin, A; Gobas, F; Science; 317 (2007) 317: 236–239.
7. FAO-OMS; *Manual sobre a elaboração e uso das especificações de praguicidas da FAO e da OMS*; Roma (2017) 1.
8. Hernandez, A; *Food and Agricultural Import Regulations and Standards Mexico 2013*; Global Agricultural Information Network; Report Number: MX3318 (2014) 10–11.
9. Ortiz, I; Avila-Chávez, M; Torres, L; *Plaguicidas en México: usos, riesgos y marco regulatorio*; Revista Latinoamericana de Biotecnología Ambiental y Algal*;* 4 (1); 26-46.
10. Pérez, M; Navarro, H; Miranda, E; *Use of Pesticides for Vegetable Crops in Mexico, Pesticides in the Modern World - Pesticides Use and Management*; ISBN: 978–953–307–459–7 (2011) 97–118.
11. *Catálogo Oficial de Plaguicidas*; CICOPLAFEST; México (1991) 5,6 e 31.
12. Alatorre, R; Gallága, J; Conde, P; Rosales, J; *Catálogo de Plaguicidas*; COFEPRIS; México (2016) 43–48.
13. Ley Fedral de Derechos. *Disposiciones aplicables en materia de aguas nacionales*; CONAGUA; México (2016) 21–24.
14. Bejarano, F; *Los Plaguicidas Altamente Peligrosos en México*; RAPAM; México (2017) 344–348.
15. Resolução Nº 357, de 17 de março de 2005; Publicada no DOU Nº 053, de 18 de março de 2005; 58–63.
16. Resolução Nº 430, de 13 de maio de 2011; Publicada no DOU Nº 092, de 16 de maio de 2011; 89.
17. Portaria MS N° 518, de 25 de março de 2004; Ministério de Saúde; Brasilia (2005) 5–30.
18. FAO; *FAO specifications and evaluations for agricultural pesticides; Endosulfan,* Food and Agriculture Organization of the United Nations (2011). http://www.fao.org/fileadmin/templates/agphome/documents/Pests_Pesticides/Specs/Endosulfan_2011.pdf
19. US EPA; *Reregistration Eligibility Decision for Endosulfan*; EPA-738-R-02-013 (2002) 4–8.
20. US EPA; *Endosulfan risk characterization document*; California; (2008) 30, 37, 60–91.
21. US EPA; *Appendix 1 to Addendum. Environmental Fate and Ecological Risk Assessment of Endosulfan. Oficce of Prevention, Pesticides, and Toxic Substances* (2007). http://www.regulations.gov.
22. Watts, M; Endosulfan; Pesticide Action Network Asia & Pcific (2008).
23. US EPA; *Reregistration and Other Review Programs Predating Pesticide Registration Review* https://www.epa.gov/pesticide-reevaluation/reregistration-and-other-review-programs-predating-pesticide-registration
24. PMRA; *Re-evaluation Note, Discontinuation of Endosulfan*, Health Canada Pest Management Regulatory Agency; H113-5/2011-1E-PDF; Canadá (2011).
25. INE; "*Diagnóstico de la Situación del Endosulfán en México*"; Instituto Nacional de Ecología; México (2011).
26. ANVISA; Agência Nacional de Vigilância Sanitária; Consulta Pública Nº 61**;** D.O.U 04 de setembro de 2009.
27. RSP. *2,3,7,8-Tetrachlorodibenzo-p-dioxin (TCDD)*; Risk Science Program; Department of

Enviromental Toxicology, University of California; Davis, CA (1994).
28. ATSDR. *Toxicological Profile for Chlorinated Dibenzo- p-Dioxins. Public Health Service, U.S;* Agency for Toxic Substances and Disease Registry; Department of Health and Human Services, Atlanta, GA (1998) 1–8, 19–56.
29. EC; *Identification, assessment and prioritisation of EU measures to reduce releases of unintentionally produced/released Persistent Organic Pollutants*; European Commission (2006).
30. Martínez, K; *Policlorodibenzo-p-dioxinas, policlorodibenzofuranos (PCDD/Fs) y bifenilos policlorados (dl-PCBs) en la gestión de residuos y el medio ambiente*; Tesis Doctoral, Universitat de Barcelona, Barcelona, Espanha (2014) 25–27.
31. Saurat, J; Sorg, O; et al; *The Cutaneous Lesions of Dioxin Exposure: Lessons from the Poisoning of Victor Yushchenko*; Toxicological Sciences; 125 (2012) 310–317.
32. U.S. EPA; *2,3,7,8-Tetrachlorodibenzo-p-Dioxin (2,3,7,8,-TCDD) Summary*, Office of Research and Development , Cincinnati, OH (2000).
33. van den Berg, M; et al; *The 2005 World Health Organization Re-evaluation of Human and Mammalian Toxic Equivalency Factors for Dioxins and Dioxin-like Compounds*; Toxicol Sci, 93(2); (2006) 223–241.
34. Cárdenas, B; *Taller sobre reducción de emisiones de dioxinas, furanos y hexaclorobenceno con enfoque en sectores industriales en México*; Comisión de Cooperación Ambiental de América del Norte; DGCENICA-INE; Monterrey, NL, México (2007).
35. Maíz, P; Morales, S; "*Inventario de Liberaciones de Dioxinas y Furanos – México 2004 – Revisión 2012 e Identificación de Fuentes Prioritarias de Liberación de Dioxinas y Furanos*". Grupo de tarea de Dioxinas, furanos y Hexaclorobenceno; Comisión de Cooperación Ambiental de América del Norte; (2012)
36. MMA. *Inventário Nacional de fontes e estimativa de emissões de dioxinas e furanos: Brasil POP´s: Plano Nacional de Implementação Convenção de Estocolmo*; Brasília (2013) 188.
37. Pawliszyn, J; Analytical Chemistry; 75 (2003) 2543.
38. Smith, R; Journal of Chromatography A; 1000 (2003) 4–6.
39. Y. Chen; Journal of Chromatography A; 1184 (2008) 192.
40. Shamspur, M; Yazdanfar, N; Ghambarian, M; Food Chemistry; 204 (2016) 289–297.
41. Bonansea, R; Amé, M; Wunderlin, D; Chemosphere; 90 (2013) 1860–1869.
42. Fernández-Alvarez, M; et al; Journal of Chromatography A; 1188 (2008) 154–163.
43. Sakamoto, M; Tsutsumi, T; Journal of Chromatography A; 1028 (2003) 63.
44. Robles, J; et al; Talanta; 117 (2013) 382.
45. Mmualefe, L; Torto, N; Huntsman-Mapila, P; Mbongwe, B; Microchemical Journal; 91 (2009) 239–244.
46. Beceiro-González, E; et al; Journal of Chromatography A; 1141 (2007) 165.
47. Perreau, F; Einhorn, J; Analytical and Bioanalytical Chemistry; 386 (2006) 1449.
48. Vaz, J; Komatsu, E; Analytical Letters; 37 (2004) 1427.
49. Assoumani, A; et al; Analytical and Bioanalytical Chemistry; 406 (2014) 2559.
50. Boussahel, R; Bouland, S; Moussaoui, K; Baudu, M; Montiel, A; Water Research; 36 (2002) 1909–1911.
51. Merib, J; Simão, V; Neves, A; Carasek, E; Journal of Chromatography A; 1321 (2013) 30–37.
52. Ochiai, N; Sasamoto, K; Kanda, H; Pfannkoch, E; Journal of Chromatography A; 1200 (2008) 72.
53. Nakamura, S; Daishima, S; Analytical and Bioanalytical Chemistry; 382 (2005) 99.
54. Hou, L; Shen, G; Lee, H; Journal of Chromatography A; 985 (2003) 107.
55. De Souza, A; Olimpo, G; Bittencourt, J; Microchemical Journal; 99 (2011) 303–308.
56. Wang, H; Qu, B; Liu, H; Ding, J; Ren, N; Science of the Total Environment; 618 (2018) 70–79.
57. Dominguez, I; et al; Trends in Environmental Analytical Chemistry; 12 (2016) 1–12.
58. US EPA; *Method 1613*; United States Environmental Protection Agency (1994).

59. Antunes, P; et al; Talanta; 75 (2008) 916–925.
60. Kishida, M; Maekawa, T; Hiroshi, B; Analytica Chimica Acta; 659 (2010) 186–193.
61. Choi, J; Lee, J; Moon, B, Baek, K; Journal of Chromatography A; 1157 (2007) 17–22.
62. Young, Y; et al; Chemosphere; 118 (2015) 124–129.
63. Dasgupta, S; et al; Journal of Chromatography A; 1218 (2011) 6780–6791.
64. Vessman, J; et al; Pure and Applied Chemistry; 73(8); (2001) 1381–1386.
65. IUPAC; *IUPAC Gold Book; Limit of Detection*; consulta feita o dia 19 de maio de 2017.
66. Eurachem; *Eurachem Guide: "The Fitness for Purpose of Analytical Methods"* (2014).
67. Iijima, S; Nature; 354 (1991) 56.
68. Monthioux, M; Carbon; 44 (2006) 1621–1623 .
69. Davis, J; et al; Chemistry: A European Journal; 9 (2003) 3732.
70. Herrera, A; et al; Analytica Chimica Acta; 734 (2012) 2–3.
71. Liang, X; et al; Journal of Chromatography A; 1357 (2014) 54.
72. Kobayashi, Y; et al; Thin Solid Films; 464 (2004) 286–289.
73. Keidar, M; Journal of Physics. D: Applied Physics; 40 (2007) 2388–2393.
74. Kusaba, M; Tsunawaki, Y; Thin Solid Films; 506 (2006) 255–258.
75. Socas, B; et al; Journal of Chromatography A; 1357 (2014) 111.
76. Guo, L; Lee, H; Journal of Chromatography A; 1218 (2011) 9321–9327.
77. He, Z; Wang, P; Liu, D; Zhou, Z; Talanta; 127 (2014) 1–8.
78. Herrero, C; Barciela, J; García, S; Peña, R; Otárola, J; Analytica Chimica Acta; 892 (2015) 10-26
79. Li, O; Wang, L; Wang, X; Wang, M; Zhao, R; Journal of Chromatography A; 1449 (2016) 39–47
80. Fernandes, F; et al; Talanta; 167 (2017) 538–543.
81. Toebes, M; et al; Journal of Catalysis; 226 (2004) 215–225.
82. Plomp, A; Vuori, H; Krause, A; Jong, K; Bitter, J; Applied Catalysis A: General; 351 (2008) 9–15.
83. Fujiwara, A; et al; Chemical Physics Letters; 336 (2001) 205–211.
84. Cinke, M; et al; Chemical Physics Letters; 376 (2003) 761–766.
85. Lamari Darkrim, F; Malbrunot, P; Tartaglia, G; International Journal of Hydrogen Energy; 27 (2002) 193–202.
86. Zuttel, A; et al; International Journal of Hydrogen Energy; 27 (2002) 203–212.
87. Sitko, R; et al; TrAC Trends in Analytical Chemistry; 37 (2012) 22.
88. Tian, G; et al; Carbon; 50 (2012) 5323–5330.
89. Purceno, A; et al; Nanoscale; 7 (2015) 294–300.
90. Tahir, S; Rauf, N; Chemosphere; 63(2006) 1842–1848.
91. Yue, X; Xu, H; Liang, D; Tong, Z; C.R. Chimie; 11 (2008) 125–129.
92. Hamid, S; Shahadat, M; Ismamil, S; Applied Clay Science; 149 (2017) 79–86.
93. Huang, Z; et al; Materials Chemistry and Physics; 202 (2017) 266–276.
94. Chen, D; et al; Chemical Engineering Journal; 171 (2011) 1150–1158.
95. Slade, P; Gates, W; Applied Clay Science; 25 (2004) 93–101.
96. İşçi, S; Applied Clay Science; 146 (2017) 7–13.
97. Duman, O; Tunç, S; Polat, T; Applied Clay Science; 109–110 (2005) 22–32.
98. Plachá, D; et al; Applied Clay Science; 93–94 (2014) 17–22.
99. Caderno Estadístico Delegacional de Xochimilco, Distrito Federal, Edição 2007. Mapas.
100. Jauris, I; et al; Ciências Naturais e Tecnológicas; S. Maria; 12(1) (2011) 125.

## APÊNDICE I

Mapas de contorno: (A) tempo vs. temperatura de extração; (B) efeito salino vs. pH; (C) pH e temperatura de extração; (D) pH e tempo de extração; (E) efeito salino e temperatura de extração e (F) efeito salino e tempo de extração. Todos os mapas de contorno foram gerados usando a média geométrica das áreas dos analitos.



## APÊNDICE II

Tabelas com os resultados das áreas obtidas por triplicata das concentrações no intervalo lineal observado para (A) endossulfam I, (B) endossulfam II e (C) 2,3,7,8-tetraclorodibenzo-*p*-dioxina.

Tabela (A). Resultados das áreas obtidas por triplicata das concentrações no intervalo linear observado para o endossulfam I.

| **Concentração ($\mu g\ L^{-1}$)** | **Áreas do Endossulfam I (mV)** | | | **Média das Áreas** |
|---|---|---|---|---|
| **1** | 6029 | 8253 | 8675 | **7652** |
| **5** | 28191 | 26921 | 29783 | **28298** |
| **10** | 65134 | 43491 | 48647 | **52424** |
| **15** | 82549 | 90102 | 95893 | **89515** |
| **20** | 106368 | 124968 | 99177 | **110171** |
| **25** | 140776 | 143426 | 144246 | **142816** |

Tabela (B). Resultados das áreas obtidas por triplicata das concentrações no intervalo linear observado para o endossulfam II.

| **Concentração ($\mu g\ L^{-1}$)** | **Áreas do Endosulfán II (mV)** | | | **Média das Áreas** |
|---|---|---|---|---|
| **1** | 2594 | 2544 | 2240 | **2459** |
| **5** | 13244 | 10741 | 12691 | **12225** |
| **10** | 28468 | 21121 | 21288 | **23626** |
| **15** | 37416 | 40670 | 40812 | **39633** |
| **20** | 42213 | 42975 | 53312 | **46167** |
| **25** | 63902 | 64856 | 60844 | **63201** |

Tabela (C). Resultados das áreas obtidas por triplicata das concentrações no intervalo linear observado para a 2,3,7,8-tetraclorodibenzo-*p*-dioxina.

| **Concentração ($\mu g\ L^{-1}$)** | **Áreas da 2,3,7,8-TCDD (mV)** | | | **Média das Áreas** |
|---|---|---|---|---|
| **0,05** | 22705 | 25093 | 15919 | **21239** |
| **0,10** | 33299 | 33660 | 38648 | **35202** |
| **0,25** | 75569 | 77615 | 62894 | **72026** |
| **0,40** | 103226 | 108803 | 100856 | **104295** |
| **0,50** | 124880 | 99876 | 129834 | **118197** |