

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

Eduard Ferney Valenzuela Toledo

**Novos procedimentos de extração aplicados à análise de agrotóxicos
usando amostragem passiva, cromatografia gasosa convencional e
bidimensional abrangente**

Belo Horizonte

2021

UFMG/ICEx/DQ. 1.455^a

T. 663^a

Eduard Ferney Valenzuela Toledo

Novos procedimentos de extração aplicados à análise de agrotóxicos usando amostragem passiva, cromatografia gasosa convencional e bidimensional abrangente

Tese 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 Doutor em Ciências - Química.

Orientadora: Profa. Zenilda de Lourdes Cardeal

Coorientador: Prof. Helvécio Costa Menezes

Belo Horizonte

2021

Ficha Catalográfica

V161n Valenzuela Toledo, Eduard Ferney
2021 Novos procedimentos de extração aplicados à análise
T de agrotóxicos usando amostragem passiva,
cromatografia gasosa convencional e bidimensional
abrangente [manuscrito] / Eduard Ferney Valenzuela
Toledo. 2021.
[xix], 154 f. : il.

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

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Minas
Gerais - Departamento de Química.
Inclui bibliografia.

1. Química analítica - Teses. 2. Águas residuais -
Purificação - Teses. 3. Produtos químicos agrícolas -
Teses. 4. Compostos organofosforados - Teses. 5.
Preparação de amostra (Química) - Teses. 6. Águas
residuais - Análise - Teses. 7. Carbono - Teses. 8.
Nanotecnologia - Teses. 9. Cromatografia de gás -
Teses. 10. Extração (Química) - Teses. I. Cardeal,
Zenilda de Lourdes, Orientadora. II. Menezes, Helvécio
Costa, Coorientador. III. Título.

CDU 043



UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS



"Novos Procedimentos de Extração Aplicados À Análise de Agrotóxicos Usando Amostragem Passiva, Cromatografia Gasosa Convencional e Bidimensional Abrangente"

Eduard Ferney Valenzuela Toledo

Tese aprovada pela banca examinadora constituída pelos Professores:

Profa. Zenilda de Lourdes Cardeal - Orientadora
UFMG

Prof. Helvécio Costa Menezes - Coorientador
UFMG

Prof. Marco Diogo Richter Gomes da Silva
Universidade Nova de Lisboa

Profa. Martha Bohrer Adaime
UFSM

Profa. Mariana Ramos de Almeida
UFMG

Prof. Evandro Piccin
UFMG

Belo Horizonte, 18 de agosto de 2021.



Documento assinado eletronicamente por **Zenilda de Lourdes Cardeal, Professora do Magistério Superior**, em 19/08/2021, às 15:42, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Evandro Piccin, Professor do Magistério Superior**, em 20/08/2021, às 09:36, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Marco Diogo Richter Gomes da Silva, Usuário Externo**, em 20/08/2021, às 14:27, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Mariana Ramos de Almeida, Professora do Magistério Superior**, em 20/08/2021, às 15:12, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Martha Bohrer Adaime, Usuário Externo**, em 20/08/2021, às 15:27, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Helvecio Costa Menezes, Professor do Magistério Superior**, em 20/08/2021, às 16:08, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://sei.ufmg.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **0911365** e o código CRC **6E29578C**.

AGRADACIENTOS

Realizar meus estudos de pós-graduação no Brasil foi uma das melhores escolhas que eu fiz. Após seis anos morando neste país, os aprendizados tanto a nível profissional quanto pessoal são numerosos e memoráveis. Hoje, eu quero agradecer e relembrar as diferentes pessoas e entidades que tornaram possível esta minha grata experiência.

A Deus, ou a essa boa energia que sempre está presente em cada passo de minha existência, minha eterna gratidão.

Agradeço a meus pais (Juan e Hilda), por suas ideologias de vida, nas quais a educação e a formação são o melhor legado e a melhor herança que um filho pode receber para ir atrás de seus objetivos. Agradeço a minha irmã (Andrea) e a meus dois irmãos (César e Juan) pelas dicas de vida e pelo acompanhamento constante neste processo.

Uma menção especial a meu parceiro, amigo e companheiro de aventuras, o Ezequiel, pela constante ajuda durante a escrita do presente texto e durante o deslocamento para realizar as coletas das amostras.

Nunca imaginei que o ano de 2020 colocaria minha saúde mental à prova. Por isso eu quero agradecer infinitamente a meus amigos, testemunhas de momentos bons e ruins, eles que são essenciais para curar qualquer estresse ou ansiedade. Desde os amigos mais antigos como a Erika, a Elizabeth, a Chiky, a Caro até aqueles que eu fiz aqui no Brasil, como o Zequinha, a Alix, o Rafa, a Norma, o Nahum, o Carlos, a Gaby, a Luisa, a Vicky, a Paty, a Rosi, o Thiago, o Chucho, o Elvis, a Edith entre outros tantos não menos importantes.

Um agradecimento especial a meus colegas de laboratório que sempre estiveram disponíveis e atentos. Agradeço o apoio constante da Rosi e do Messias. Agradeço aos colegas Nayara e Nathan que em plena pandemia me ajudaram com as coletas das amostras. Ao Lucas, fornecedor e autor das fibras modificadas utilizadas em minha pesquisa.

Agradeço as pessoas que me deram as boas-vindas na UFMG. Minha orientadora, Profa. Zenilda de Lourdes Cardeal e meu coorientador, Prof. Helvécio Costa Menezes. Obrigado pelo acompanhamento, pelas dicas na pesquisa e pela transferência de conhecimento.

Agradeço também as diferentes fontes de financiamento que possibilitaram o desenvolvimento do presente trabalho. A Companhia Energética de Minas Gerais (CEMIG), ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e a Coordenação de aperfeiçoamento de pessoal de nível superior (CAPES). Finalmente agradeço aos lugares onde desenvolvi minha pesquisa, a Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG), ao Laboratório de Análises Toxicológicas da Faculdade de Farmácia e a Rede Mineira de Cromatografia Avançada do Departamento de Química.

A todos que me acompanharam nessa jornada, meu muito obrigado!

Novos procedimentos de extração aplicados à análise de agrotóxicos usando amostragem passiva, cromatografia gasosa convencional e bidimensional abrangente

RESUMO

A produção, a venda e o consumo de agrotóxicos têm aumentando consideravelmente nas últimas duas décadas no Brasil. Isto é preocupante, sua toxicidade ao meio ambiente e a saúde humana exige que a distribuição desses produtos seja continuamente monitorada. O desenvolvimento de novas técnicas de análises de agrotóxicos em fontes hídricas é um desafio para a química analítica. Este trabalho apresenta o desenvolvimento de três novos sistemas para a extração de agrotóxicos baseados na técnica de microextração em fase sólida com nanomateriais de carbono (SPME-CNMs) e na técnica de microextração em fase líquida com fibra oca (HF-LPME). O primeiro sistema desenvolvido é uma seringa SPME-CNMS para analisar amostras coletadas por amostragem pontual e o segundo e terceiro são dispositivos de amostragem passiva com sistemas SPME-CNMs e HF-LPME respectivamente. Cada sistema de extração envolve um método analítico, o qual foi otimizado e validado no laboratório apresentando resultados adequados nos diferentes parâmetros de mérito avaliados. Os métodos analíticos mostraram linearidade nas diferentes faixas de concentração avaliadas com coeficientes de determinação maiores que 0,9506. Em relação aos limites de detecção e quantificação ficaram entre as faixas de $1 \times 10^{-4} \mu\text{g L}^{-1}$ a $1,13 \mu\text{g L}^{-1}$, e entre $3 \times 10^{-4} \mu\text{g L}^{-1}$ a $3,73 \mu\text{g L}^{-1}$ respectivamente. A recuperação variou entre 70% e 140%. A separação, identificação e quantificação dos agrotóxicos foi realizada por cromatografia gasosa convencional e bidimensional abrangente acoplada à espectrometria de massas. Os amostradores foram calibrados no laboratório onde os tempos de exposição e taxas de amostragem passiva determinadas estão nas faixas de 3 a 18 dias e de 0,014 a 23,15 mL.d⁻¹ respectivamente. Os dispositivos foram aplicados para análises de amostras reais coletadas em algumas regiões da Bacia do Rio São Francisco, em Minas Gerais, Brasil. Entre os agrotóxicos

encontrados estão compostos organofosforados como diazinona, pirimifós metílico e fenitrotona e compostos organoclorados como 4,4-DDD, 4,4-DDE e α -HCH. Sendo que os agrotóxicos mais detectados foram a trifluralina e a diazinona.

Palavras chaves: Agrotóxicos, água superficial, amostradores, análises ambientais, nanomateriais de carbono, técnicas de microextração.

New extraction procedures applied to the analysis of pesticides using passive sampling, conventional gas chromatography and comprehensive two-dimensional gas chromatography

ABSTRACT

The production, trade, and consumption of pesticides in Brazil have increased considerably in the last two decades. Although pesticide applications increase the production of different agricultural products, these compounds are toxic to the environment and human health. They cause different types of diseases, such as cancer and fetal malformation, besides, mortality of aquatic organisms. The development of new techniques to assess pesticides in water sources is a challenge for analytical chemistry. This work presents the development of three new systems for the extraction of pesticides based on techniques of solid phase microextraction with carbon nanomaterials (SPME-CNMs) and hollow fiber - liquid phase microextraction (HF-LPME). The first one is an SPME-CNMS syringe to analyze samples collected by grab sampling and the second and third are passive sampling devices with SPME-CNMs and HF-LPME systems respectively. Each extraction system involves an analytical method, which has been optimized and validated in the laboratory, showing good results in the different figures of merit evaluated. The analytical methods showed linearity in the different concentration ranges evaluated with determination coefficients greater than 0.9506. On the other hand, the limits of detection and quantification were between the ranges of $1 \times 10^{-4} \mu\text{g L}^{-1}$ to $1.13 \mu\text{g L}^{-1}$, and between $3 \times 10^{-4} \mu\text{g L}^{-1}$ to $3.73 \mu\text{g L}^{-1}$ respectively. The studied pesticides presented recovery values in the range of 70% to 140%. The different pesticides were separated, detected, and quantified using gas chromatography and comprehensive two-dimensional gas chromatography coupled to mass spectrometry. The samplers were calibrated in the laboratory where the exposure times and passive sampling rates determined are in the ranges of 3 to 18 days and from 0.014 to 23.15 mL d^{-1} respectively. The Samplers and the syringe were applied to analyze environmental water from the San

Francisco River basin in the state of Minas Gerais in Brazil. Among the pesticides found are organophosphate compounds such as diazinon, pirimiphos Methyl, and fenitrothion and organochlorine compounds such as 4,4-DDD, 4,4-DDE, and α -HCH. On the other hand, trifluralin and diazinon were the most detected pesticides.

Keywords: Carbon nanomaterials, environmental analysis, microextraction techniques, pesticides, samplers, surface water.

SUMARIO

SUMARIO	vii
LISTA DE FIGURAS	xi
LISTA DE TABELAS	xv
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS	xvii
INTRODUÇÃO	1
CAPÍTULO 1: REVISÃO DA LITERATURA - AGROTÓXICOS	4
1.1. Definição e classificação dos agrotóxicos	4
1.2. Origem e evolução dos agrotóxicos	10
1.3. Os agrotóxicos no Brasil.....	11
1.4. Classificação dos corpos de água em Minas Gerais	16
1.5. Regulamentações internacionais e brasileiras para agrotóxicos em fontes hídricas 17	
1.6. Técnicas de extração aplicadas para determinação de agrotóxicos.....	19
1.6.1. Nano extração em fase sólida com nanomateriais de carbono (CNMs)	27
1.7. Técnicas instrumentais mais empregadas para a separação, detecção, identificação e quantificação de agrotóxicos.....	29
CAPÍTULO 2: REVISÃO DA LITERATURA - AMOSTRAGEM PASSIVA	33
2.1. Definição, vantagens e limitações da amostragem passiva	33
2.2. Origem e evolução dos amostradores passivos em água	35
2.3. Modelagem e calibração de amostradores passivos empregados em água.....	40
CAPÍTULO 3: SERINGA SPME-CNMs.....	44
3.1. Objetivos	44
3.1.1. Objetivo geral	44
3.1.2. Objetivos específicos	44
3.2. Parte experimental: Materiais e métodos	44
3.2.1. Reagentes químicos	44
3.2.2. Instrumentação	51
3.2.3. Sistema e método cromatográfico	51
3.2.4. Construção do sistema tipo seringa SPME-CNMs	52
3.2.5. Caracterização da fibra CNMs da seringa SPME-CNMs.....	54
3.2.6. Preparo da amostra para extração SPME-CNMs	55

3.2.7.	Otimização e estudo da influência das variáveis na extração de agrotóxicos com seringa SPME-CNMs.....	56
3.2.8.	Validação do método SPME-CNMs	56
3.2.9.	Local da amostragem e coleta das amostras	57
3.3.	Resultados e discussão.....	59
3.3.1.	Caracterização dos CNMs da seringa SPME-CNMs.....	59
3.3.2.	Separação cromatográfica dos agrotóxicos com seringa SPME-CNMs	60
3.3.3.	Otimização dos parâmetros com seringa SPME-CNMs	61
3.3.4.	Comparação da seringa SPME-CNMs com fibras típicas de SPME	66
3.3.5.	Validação do método com seringa SPME-CNMs.....	67
3.3.6.	Aplicação do método a amostras reais	70
3.4.	Conclusões	71
CAPÍTULO 4: SISTEMA AMOSTRADOR PASSIVO COM MICROEXTRAÇÃO EM FASE SÓLIDA E NANOMATERIAIS		72
4.1.	Objetivos	72
4.1.1.	Objetivo geral	72
4.1.2.	Objetivos específicos	72
4.2.	Parte experimental: Materiais e métodos	72
4.2.1.	Reagentes químicos	72
4.2.2.	Instrumentação	73
4.2.3.	Sistema e método cromatográfico	74
4.2.4.	Elaboração do dispositivo para amostragem passiva com sistema SPME-CNMs.....	74
4.2.5.	Caracterização dos CNMs para o amostrador.....	75
4.2.6.	Otimização e estudo da influência das variáveis na extração de agrotóxicos com SPME-CNMs	76
4.2.7.	Validação do método SPME-CNMs	77
4.2.8.	Preparo da amostra na validação e na amostragem passiva	78
4.2.9.	Otimização dos parâmetros para amostragem passiva com SPME-CNMs.....	79
4.2.10.	Calibração do dispositivo para amostragem passiva com sistema SPME-CNMs.....	80
4.2.11.	Local da amostragem e coleta das amostras	81

4.3.	Resultados e discussão.....	84
4.3.1.	Caracterização dos CNMs para o amostrador.....	84
4.3.2.	Separação cromatográfica dos agrotóxicos.....	85
4.3.3.	Otimização e estudo da influência das variáveis na extração de agrotóxicos com SPME-CNMs.....	86
4.3.4.	Validação do método SPME-CNMs.....	92
4.3.5.	Otimização do dispositivo para amostragem passiva com sistema SPME-CNMs.....	94
4.3.6.	Calibração do dispositivo para amostragem passiva com sistema SPME-CNMs.....	97
4.3.7.	Amostrador SPME-CNMs e outros amostradores.....	101
4.3.8.	Aplicação do amostrador SPME-CNMs.....	102
4.4.	Conclusões.....	104
CAPÍTULO 5:ANÁLISE DE AGROTÓXICOS POR GCxGC USANDO AMOSTRADOR COM SISTEMA APERFEIÇADO HF-LPME.....		105
5.1.	Objetivos.....	105
5.1.1.	Objetivo geral.....	105
5.1.2.	Objetivos específicos.....	105
5.2.	Parte experimental: Materiais e métodos.....	105
5.2.1.	Reagentes químicos.....	105
5.2.2.	Instrumentação.....	106
5.2.3.	Sistema e método cromatográfico.....	106
5.3.	Otimização.....	107
5.3.1.	Otimização dos parâmetros do método cromatográfico.....	107
5.3.2.	Otimização do método de microextração HF-LPME.....	108
5.4.	Validação do método HF-LPME.....	108
5.5.	Elaboração do amostrador aperfeiçoado para amostragem passiva com HF-LPME.....	109
5.6.	Calibração do dispositivo para amostragem passiva com sistema HF-LPME.....	111
5.7.	Procedimento de extração com o método HF-LPME.....	112
5.8.	Aplicação do amostrador HF-LPME.....	113
5.9.	Resultados e discussão.....	115

5.9.1.	Otimização dos parâmetros do método cromatográfico.....	115
5.9.2.	Otimização do método de microextração HF-LPME.....	118
5.9.3.	Validação do método HF-LPME.....	120
5.9.4.	Calibração do dispositivo para amostragem passiva com sistema HF-LPME ...	122
5.9.5.	Amostrador HF-LPME e outros amostradores.....	126
5.9.6.	Aplicação do amostrador HF-LPME	128
5.10.	Conclusões.....	131
CAPITULO 6: CONCLUSÕES E OBSERVAÇÕES FINAIS.....		133
REFERÊNCIAS		135
ANEXOS.....		151

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Estrutura química dos principais agrotóxicos organoclorados.	5
Figura 2. Estrutura química do agrotóxico organofosforado clorpirifós.	6
Figura 3. Estrutura química da Atrazina.	6
Figura 4. Alguns representantes das ureias. Diurom (a), Linurom (b) e Isoproturom (c)....	7
Figura 5. Estrutura química do Carbaril.	7
Figura 6. Estrutura química do Alocloro.	8
Figura 7. Estrutura química do Hexaconazol.	8
Figura 8. Estrutura química do Oxifluorfem.	8
Figura 9. Estrutura química da Trifluralina.	9
Figura 10. Alguns representantes dos piretróides. A permetrina (a) e a cipermetrina (b). .	9
Figura 11. Vendas de agrotóxicos e afins no Brasil no período de 2000 a 2018.	13
Figura 12. Casos de intoxicação pelo uso de agrotóxicos e afins no Brasil no período de 2000 a 2017.	15
Figura 13. Fluxograma com os papéis de cada órgão federal na avaliação de registro de agrotóxicos.	16
Figura 14. Esquema da classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais do estado de Minas Gerais	17
Figura 15. Procedimento de extração típico usando nanotubos de carbono magnéticos mCNT.	29
Figura 16. Representação gráfica de um sistema GCxGC.	30
Figura 17. Comparação, em termos da capacidade de pico, das técnicas GC, MDGC e GCxGC.	31
Figura 18. Número de amostras coletadas durante um processo de amostragem pontual (a) e de amostragem passiva (b).	33
Figura 19. Perfil de extração típica de um processo de amostragem passiva.	41
Figura 20. Esquema geral da seringa empregada para a extração dos agrotóxicos com SPME-CNMs.	53
Figura 21. Fotografia da seringa empregada para a extração dos agrotóxicos com SPME-CNMs.	54
Figura 22. Procedimento SPME-CNMs usado para a extração dos agrotóxicos.	55
Figura 23. Separação cromatográfica dos agrotóxicos estudados por SPME-CNMs Dessorção no injetor.	61

Figura 24. Estudo SPME-CNMs com dessorsão direta no GC/MS. Comparação entre os dois modos de emprego do sistema (n=3). Condições: 10 % sal, CNMs apolar, 300 rpm, 50 °C, sem resfriamento e 15 min de extração.	62
Figura 25. Gráfico de barras para o estudo SPME-CNMs para injeção direta no GC/MS. Comparação entre dois CNMs com polaridade diferente (n=3). Condições: 10% sal, sem resfriamento, imersão direta, 300 rpm, 50°C e 15 min de extração.....	64
Figura 26. Estudo de resfriamento da haste SPME-CNMs para injeção direta no GC/MS (n=3). Condições: 10% sal, imersão direta, CNMs apolar, 300 rpm, 50 °C e 15 min de extração.....	65
Figura 27. Gráfico de Pareto obtido através do planejamento fatorial completo 2 ⁴ . Gráfico obtido das médias por experimento de todos os agrotóxicos (seringa-SPME).....	66
Figura 28. Estudo com seringa SPME-CNMS para injeção direta no GC/MS. Comparação da extração de agrotóxicos com fibras comerciais de SPME (n=3). Condições: 10% sal, imersão direta, CNMs apolar, 300 rpm, 50 °C e 15 min de extração.....	67
Figura 29. Esquema do dispositivo de microextração SPME-CNMs para amostragem passiva em águas.....	74
Figura 30. Fotografia do dispositivo de microextração SPME-CNMs para amostragem passiva em águas.....	75
Figura 31. Procedimento usado para a extração dos agrotóxicos com o sistema SPME-CNMs.	79
Figura 32. Montagem feita para a otimização e calibração do dispositivo para amostragem passiva.....	81
Figura 33. Configuração usada para a coleta das amostras durante a amostragem passiva.	82
Figura 34. Separação cromatográfica dos agrotóxicos estudados por SPME-CNMs. Dessorção em solvente.	85
Figura 35. Gráfico de Pareto obtido através do planejamento fatorial completo 2 ⁴ . Gráfico obtido das médias por experimento de todos os agrotóxicos (SPME).....	87
Figura 36. Estudo de dessorção do método SPME-CNMs. Comparação da dessorção em solvente e térmica no injetor para a extração de agrotóxicos (n=2). Comprimento da haste de 1 cm.....	89
Figura 37. Estudo do método SPME-CNMs. Comparação do comprimento da haste com CNMs suportados na extração de agrotóxicos em água (n=2).....	89

Figura 38. Estudo do método SPME-CNMs para amostragem passiva. Comparação de três métodos para dessorção de agrotóxicos em solvente: aquecimento (70 °C), ultrassom e vórtex, (n=2). Tempo de dessorção de 5 min.	90
Figura 39. Gráfico de Pareto obtido através do planejamento fatorial completo 2 ² para temperatura e tempo de extração do método SPME-CNMs para amostragem passiva. Gráfico obtido das médias por experimento de todos os agrotóxicos.....	91
Figura 40. Estudo da amostragem passiva com SPME-CNMs. Comparação de filtros de proteção da haste SPME-CNMs para extração de agrotóxicos em água (n=2).....	95
Figura 41. Estudo da amostragem passiva com o sistema SPME-CNMs. Efeito da taxa de fluxo na extração de alguns agrotóxicos. Valores avaliados 0 mL s ⁻¹ , 18,0 mL s ⁻¹ e 37,0 mL s ⁻¹ . Condições: Concentração de agrotóxicos de 50 µg L ⁻¹ , tempo de extração de 5 dias e 1 L de água a temperatura ambiente (n = 3).	96
Figura 42. Mudanças de concentração dos agrotóxicos na água durante 31 dias.....	97
Figura 43. Perfil de assimilação dos agrotóxicos estudados com o sistema SPME-CNMs durante uma calibração de 15 dias com um fluxo de 37 mL s ⁻¹ . Organoclorados (a), Organofosforados (b) e outras classes de agrotóxicos (c).	98
Figura 44. Estudo da amostragem passiva com o sistema SPME-CNMs. Efeito da degradação ou eliminação de alguns agrotóxicos nos CNMs após uma extração de 2 min. Tempos de degradação avaliados na faixa de 0-120 h.	101
Figura 45. Esquema do Dispositivo inicial para amostragem passiva de agrotóxicos baseado no sistema HF-LPME. Garrafas PET de 10 cm -15 cm de altura e de 4 cm - 6 cm de largura e fibra oca de 10 cm.	110
Figura 46. Esquema do dispositivo modificado para amostragem passiva de agrotóxicos baseado no sistema HF-LPME. Tubos de alumínio de 8 cm de altura e 3,5 cm de largura com furos de até 1 cm de diâmetro e fibras ocas de 10 cm e 8 cm.....	110
Figura 47. Fotografia do dispositivo modificado para amostragem passiva de agrotóxicos baseado no sistema HF-LPME.	111
Figura 48. Procedimento do sistema HF-LPME aplicado para os processos de otimização, validação e de amostragem passiva. Ambiente da fibra (1,2,3 e 4), processo de extração (5 e 6) e injeção e análise no sistema cromatográfico (7 e 8). Descrição detalha	113
Figura 49. Diagrama de contorno de agrotóxicos obtido por GCxGC/QTOFMS a partir de uma extração com HF-LPME. ¹ D: DB-5MS e ² D: Rxi®-17sil MS, período de modulação de 6 s.....	116

Figura 50. Diagrama de contorno de agrotóxicos obtido por GCxGC-q/TOF MS a partir de uma extração com HF-LPME. Colunas ¹ D: DB-5MS e ² D: Rxi®-200, período de modulação de 6 s.	116
Figura 51. Diagrama de contorno de agrotóxicos obtido por GCxGC-q/TOF MS a partir de uma extração com HF-LPME. Colunas DB-5MS e Rxi®-200, período de modulação de 3 s.....	117
Figura 52. comparação das massas recuperadas após 6 dias de extração utilizando fibras comerciais e quimicamente modificadas (n=3). Valores comparados com a massa atribuída a 40 µL de decanoato de etila.	119
Figura 53. Otimização do método analítico com HF-LPME. Gráfico de linhas do processo de extração com agrotóxicos com variação do tempo de extração. Concentração de agrotóxicos de 2×10 ⁴ ng L ⁻¹	119
Figura 54. Estudo da amostragem passiva com o sistema HF-LPME. Efeito da taxa de fluxo (0, 18,0 e 37,0 mL s ⁻¹) na extração de alguns agrotóxicos. Concentração de agrotóxicos de 2×10 ⁴ ng L ⁻¹ , tempo de extração de 6 dias e 1 L de água e temperatura ambiente (n = 3).	122
Figura 55. Estudo da amostragem passiva com o amostrador HF-LPME. Perfil de assimilação dos agrotóxicos estudados durante uma calibração de 18 dias com um fluxo de 37 mL s ⁻¹ . Organoclorados (a), Organofosforados (b), Triazinas (c), e outras classes de agrotóxicos (d).....	124
Figura 56. Estudo da amostragem passiva com o sistema HF-LPME. Efeito da degradação ou eliminação de alguns agrotóxicos na fibra após uma extração de 50 min. Tempos de degradação avaliados na faixa de 0 h - 432 h.	126

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Principais empresas produtoras de agrotóxicos no mundo no ano de 2020	11
Tabela 2. Os 10 ingredientes ativos mais vendidos – 2018	14
Tabela 3. Valores máximos permitidos em $\mu\text{g L}^{-1}$ para agrotóxicos em água potável dos principais órgãos regulamentadores mundiais e do Brasil.....	18
Tabela 4. Técnicas típicas de preparo de amostra empregadas na determinação de agrotóxicos em água e solo.....	22
Tabela 5. Dispositivos típicos para amostragem passiva em água.....	39
Tabela 6. Algumas informações dos agrotóxicos estudados na pesquisa, classificados em autorizados e não autorizados para uso no Brasil pela ANVISA	46
Tabela 7. Variáveis estudadas com dois níveis.	56
Tabela 8. Pontos de amostragem. Tipo de água, mês de coleta, principais culturas e localização.....	58
Tabela 9. Resultados finais do planejamento fatorial 2^4	66
Tabela 10. Figuras de mérito avaliadas e calculadas em soluções padrão de agrotóxicos em $\mu\text{g L}^{-1}$ para SPME-CNMS.....	69
Tabela 11. Agrotóxicos determinados em amostras reais coletadas na Bacia do São Francisco.	70
Tabela 12. Variáveis com dois níveis para estudar a influência das variáveis na extração dos agrotóxicos com CNMs suportados.....	76
Tabela 13. Variáveis estudadas com dois níveis para estudar a influência da temperatura e do tempo na dessorção de agrotóxicos em CNMs suportados.	77
Tabela 14. Pontos para amostragem passiva.....	83
Tabela 15. Resultados finais do planejamento fatorial 2^4	87
Tabela 16. Resultados finais do planejamento fatorial 2^2	90
Tabela 17. Figuras de mérito avaliadas e calculadas em soluções padrão de agrotóxicos em $\mu\text{g L}^{-1}$ para amostragem passiva.	93

Tabela 18. Alguns parâmetros determinados durante o processo de calibração com o amostardor SPME-CNMs.	99
Tabela 19. Algumas taxas de amostragem passiva de agrotóxicos reportadas na literatura utilizando amostradores comumente encontrados no mercado.....	102
Tabela 20. Resultados da amostragem passiva em fontes hídricas com o amostrador SPME-CNMs.	102
Tabela 21. Resultados da amostragem pontual em fontes hídricas.....	103
Tabela 22. Condições de execução e método cromatográfico do sistema GCxGC/Q-TOF MS para análise de agrotóxicos.	107
Tabela 23. Resultados da otimização de alguns fatores que influenciam no método HF-LPME.	108
Tabela 24. Informações gerais sobre os pontos para amostragem passiva.....	114
Tabela 25. Tempos de retenção dos agrotóxicos estudados nas respectivas colunas utilizadas.	118
Tabela 26. Valores da otimização de alguns fatores que influenciam no método HF-LPME utilizados para o processo de validação.	120
Tabela 27. Figuras de mérito avaliadas, calculadas para soluções padrão de agrotóxicos em $\mu\text{g L}^{-1}$:	121
Tabela 28. Alguns parâmetros determinados durante o processo de calibração com o sistema HF-LPME.....	125
Tabela 29. Comparação com os dispositivos típicos comercialmente na análise de agrotóxicos em água (vantagens e limitações).	127
Tabela 30. Resultados da amostragem passiva em fontes hídricas com o amostrador	129
Tabela 31. Agrotóxicos fora do estudo detectados nas fontes hídricas.....	130
Tabela 32. Resultados da amostragem pontual em fontes hídricas.....	131

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

¹ D	Primeira Dimensão
² D	Segunda Dimensão
ANVISA	Agência Nacional de vigilância Sanitária
CC	Câncer de Cólon
CERH-MG	Conselho Estadual de Recursos Hídricos do estado de Minas Gerais
CNMs	<i>carbon nanomaterials</i>
CNTs	<i>Carbon Nanotubes</i>
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
COPAM	Conselho Estadual de Política Ambiental
CPE	<i>Cloud Point Extraction</i>
CVD	<i>Chemical Vapor Deposition</i>
CV	Coeficientes de Variação
DDT	Diclorodifeniltricloroetano
DGT	<i>Diffusive Gradients in Thin-films</i>
DLLME	<i>Dispersive Liquid-Liquid Microextraction</i>
DVB	Divinilbenzeno
EI	<i>Electron ionization</i>
EURACHEM	<i>Analytical Chemistry in Europe</i>
FAO	<i>Food and Agriculture Organization</i>
FAFAR	Faculdade de Farmácia
GC/MS	<i>Gas Chromatography/Mass Spectrometry</i>
GCxGC	Cromatografia bidimensional abrangente
HAPs	Hidrocarbonetos Aromáticos Policíclicos
HCB	Hexaclorobenzeno
HCH	Hexaclorocicloexano
HF-LPME	<i>Hollow Fiber-Liquid Phase Microextraction</i>
HPLC	<i>High Performance Liquid Chromatography</i>
HS-SPME	<i>Head Space Solid Phase Micro Extraction</i>
IA	Ingrediente Ativo
IBAMA	Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis
ICMS	Imposto sobre Circulação de Mercadorias e Serviços
LC/MS	<i>Liquid Chromatography/Mass Spectrometry</i>
LD	Limite de detecção

LD ₅₀	Letal Dose 50%
LDPE	<i>Low Density Polyethyle</i>
LLE	<i>Liquid Liquid Extraction</i>
LSE	<i>Liquid Solid Extraction</i>
LQ	Limite de quantificação
MAE	<i>Microwave Assisted Extraction</i>
MAPA	Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento
MDGC	Multidimensional Gas Chromatography
mCNT	<i>magnetic Carbon Nanotubes</i>
MESCO	<i>Membrane-Enclosed Sorptive Coating</i>
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MMQP	<i>Método dos Mínimos Quadrados Ponderados</i>
MSPD	<i>Matrix Solid Phase Dispersion</i>
MWCNMs	<i>Multi-Walled Carbon Nanotubes</i>
NHMRC/NRMMC	<i>National Health and Medical Research Council</i>
OCPs	<i>Organochlorine Pesticides</i>
OMS	Organização Mundial da Saúde
OPs	<i>Organophosphorus Pesticides</i>
PA	Poliacrilato
PC	Ponto Central
PCBs	<i>polychlorinate biphenyl</i>
PDMS	Polidimetilsiloxano
PES	Polieteresulfona
PET	Politereftalato de Etileno
PF	Produtos Formulados
PLE	<i>Pressurized liquid extraction</i>
PISCES	<i>Passive in Situ Concentration/Extraction Samplers</i>
PND	Plano Nacional de Desenvolvimento
POCIS	<i>Polar Organic Chemical Integrative Sampler</i>
PT	Produtos Técnicos
PTFE	<i>Polytetrafluoroethylene</i>
QuEChERS	<i>Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged, Safe</i>
QTOF	<i>Quadrupole Time-of-Flight</i>
RET	Registro Especial Temporario
SBSE	<i>Stir Bar Sorptive Extraction</i>
SDME	<i>Single-Drop Microextraction</i>
SFE	<i>Supercritical Fluid Extraction</i>

SIM	Sistema de Informações sobre Mortalidade
SIM	<i>Single Ion Monitoring</i>
SINAM	Sistema Nacional de Atendimento Médico
SINDIVEG	Sindicato Nacional da Indústria de Produtos para Defesa Vegetal
SINITOX	Sistema Nacional de Informações Tóxico-Farmacológicas
SPE	<i>Solid Phase Extraction</i>
SPMDs	Semipermeable Membrane Devices
SWCNMs	<i>Single-Walled Carbon Nanotubes</i>
TWA	<i>Time Weighted Average</i>
US-EPA	<i>United States Environmental Protection Agency</i>
USE	<i>Ultrasound assisted extraction</i>
VMP	Valores Máximos Permitidos

INTRODUÇÃO

O Brasil é um dos países latino-americanos com maior crescimento no setor agrícola. Nos últimos 50 anos o país passou de um importador de alimentos para se tornar um dos principais provedores do mundo. Com a aplicação de diferentes políticas foi alcançada uma tecnologia de ponta. Os avanços nas práticas modernas da agricultura aumentaram o uso de produtos químicos incluindo fertilizantes e agrotóxicos. Estes compostos uma vez aplicados nas diferentes lavouras podem resultar na contaminação do meio ambiente e conseqüentemente tornarem um risco potencial para a saúde humana [1]. O possível escoamento desses produtos químicos em corpos de água superficiais ou a infiltração dos mesmos em águas subterrâneas resulta em uma séria ameaça à qualidade da água potável [2]. Os agrotóxicos podem entrar em corpos de água através de fontes difusas e pontuais, sendo as primeiras as mais importantes. Entre a poluição por difusão encontram-se: escoamento superficial, erosão, deriva de pulverização, lixiviação, escoamentos de drenagem e outras fontes, como deposição atmosférica e transporte atmosférico de solo erodido pelo vento [3].

Com relação ao impacto na saúde, um estudo brasileiro de 2018 atribuiu o aumento do risco de câncer de cólon (CC) aos agrotóxicos [4]. Segundo os autores a maior produção e consumo de agrotóxicos está relacionada ao aumento de CC no Brasil. Outras pesquisas tem associado aos agrotóxicos diferentes doenças, tais como câncer de próstata [5], doença de Parkinson (DP) [6], riscos de tumor cerebral [7], problemas com a função tireoidiana [8], e distúrbios hormonais reprodutivos [9]. Além do impacto na saúde humana e na vida aquática, nos últimos anos tem aumentado a preocupação devido à diminuição da população de abelhas afetando seriamente os processos naturais de polinização. Pesquisas já detectaram agrotóxicos em colmeias, o que pode estar relacionado a mortandade dessas abelhas [10]. Embora existam pesquisas relacionadas a detecção de agrotóxicos em diferentes matrizes e seus impactos na saúde humana, esses estudos ainda não são suficientes para abranger as diversas áreas afetadas. Uma

pesquisa conduzidos no Brasil nos últimos 2 a 4 anos [11] mostrou através de estudos epidemiológicos os vários efeitos adversos dos agrotóxicos à saúde,. Uma das conclusões desse estudo foi que o Brasil não conta com dados relevantes para avaliação de risco e manejo de agrotóxicos. Esta contaminação ambiental requer participação da comunidade científica por meio da inclusão e do desenvolvimento de metodologias sensíveis e eficientes para a extração, identificação e quantificação de agrotóxicos. Além disso, mais estudos epidemiológicos são necessários para uma ampla avaliação de saúde pública e meio ambiente.

Metodologias analíticas baseadas nas técnicas de microextração têm ganhado mais espaço, substituindo as técnicas de extração líquido-líquido (LLE) e sólido-líquido (LSE). Estas metodologias são mais sensíveis e eficientes quando são combinadas com a amostragem passiva. A amostragem passiva proporciona vantagens para o monitoramento e extração de agrotóxicos, já que os amostradores passivos podem ser facilmente desenvolvidos e aplicados em uma grande área dos compartimentos ambientais. A maioria dos amostradores combina a amostragem e a preparação de amostras em uma única etapa. Esses dispositivos foram desenvolvidos na tentativa de fornecer uma técnica capaz de integrar continuamente os níveis de contaminantes dissolvidos, evitando as desvantagens derivadas do uso de organismos vivos e das técnicas de amostragem pontuais, permitindo assim determinar a qualidade da água ou do ar com um critério de espaço temporal mais representativo das condições ambientais. Os métodos de amostragem passiva geralmente envolvem a medição da concentração de um analito como uma média ponderada ao longo do tempo de amostragem [12].

Técnicas de microextração que envolvem nanomateriais de carbono (CNMs - carbon nanomaterials) e microextração em fase líquida com fibra oca (HF-LPME Hollow-Fiber Liquid Phase Microextraction) estão sendo cada vez mais utilizadas nos procedimentos de extração de agrotóxicos e outros compostos. Dentro das

aplicações são encontradas pesquisas com diferentes analitos, como compostos aromáticos polares [13, 14], difenil éteres polibromados [15, 16], agrotóxicos [17-19], hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) [20, 21] e drogas ou produtos farmacêuticos em matrizes biológicas [22, 23].

A presente tese apresenta o desenvolvimento de novos métodos de amostragem passiva utilizando CNMs e/ou HF-LPME para extração de agrotóxicos em fontes hídricas. Técnicas como a cromatografia gasosa convencional e bidimensional abrangente foram utilizadas para a separação, detecção e quantificação dos analitos. Nos capítulos iniciais é apresentada uma revisão bibliográfica relacionada ao foco da pesquisa, o contexto científico e área de atuação. Nos capítulos seguintes são apresentadas as metodologias e a discussão dos resultados obtidos para cada procedimento de extração desenvolvido.

CAPÍTULO 1: REVISÃO DA LITERATURA - AGROTÓXICOS

1.1. Definição e classificação dos agrotóxicos

Inicialmente é importante esclarecer que existe uma variedade de palavras tipicamente usadas para estes compostos: praguicidas, fitossanitários, pesticidas, biocidas, defensivos agrícolas, venenos, remédios, agrotóxicos, entre outros. Elas referem-se a um mesmo grupo de compostos químicos empregados para o mesmo propósito. A lei Federal dos Agrotóxicos Nº 7802 introduziu o termo legal agrotóxico para definir esses compostos, com a intenção de fornecer aos usuários uma mensagem clara dos perigos potenciais destes produtos para a saúde humana [24]. O presente documento adotará o termo agrotóxico usado comumente pelos diferentes setores, órgãos e ministérios da saúde, do meio ambiente e agricultura no Brasil.

Segundo o Decreto Federal Brasileiro no. 4.074, de 4 de janeiro de 2002, entendem-se por agrotóxicos: “produtos e agentes de processos físicos, químicos ou biológicos, destinados ao uso nos setores de produção, no armazenamento e no beneficiamento de produtos agrícolas, nas pastagens, na proteção de florestas, nativas ou plantadas e de outros ecossistemas e de ambientes urbanos, hídricos e industriais, cuja finalidade seja alterar a composição da flora ou da fauna, a fim de preservá-las da ação danosa de seres vivos considerados nocivos, bem como substâncias e produtos empregados como desfolhantes, dessecantes, estimuladores e inibidores do crescimento das plantas [25]”. Definições de órgãos internacionais não diferem consideravelmente com a Brasileira. Por exemplo, a Agência de Proteção Ambiental Norte-Americana (US-EPA) e a Organização das Nações Unidas para a Alimentação e a Agricultura (FAO) definem o termo *agrotóxico* como uma substância química ou mistura de substâncias utilizadas para prevenir, destruir, repelir ou mitigar qualquer praga, ou mesmo, para regular, desfolhar e dessecar plantas [26, 27]. Considera-se que o termo agrotóxico abarca ingredientes ativos sob qualquer forma, independentemente da medida em que foram formulados para aplicação.

Segundo o tipo de praga a qual o agrotóxico combate, este se classifica em: inseticidas (insetos), fungicidas (fungos), herbicidas (ervas daninhas), formicidas (formigas), acaricidas (ácaros), nematicidas (nematoides), rodenticidas (roedores), bactericidas (bactéria) etc.

Entre os diferentes tipos de agrotóxicos, os herbicidas são os mais utilizados no mundo, representando mais de 60% de todos os agrotóxicos aplicados no setor agrícola [28].

Segundo o grupo funcional na molécula os agrotóxicos podem ser classificados como: organofosforados, organoclorados, triazinas, ureias, carbamatos, cloroacetanilidas, triazóis, alcanamidas, éteres difenílicos, dinitroanilina, piretrinas e piretróides.

Agrotóxicos Organoclorados

Os organoclorados (Organochlorine Pesticides - OCPs) apresentam átomos de cloro em suas cadeias carbônicas. São derivados de três tipos de compostos: o diclorodifeniltricloroetano (DDT), o hexaclorobenzeno (HCB) e o hexaclorocicloexano (HCH) (figura1). Embora estes compostos tenham sido largamente utilizados nos anos 1940, eles foram proibidos nos países desenvolvidos nos anos 70 devido à sua elevada persistência no ambiente e aos seus efeitos nocivos à saúde humana. Os OCPs são compostos semivoláteis, e têm a capacidade de transporte em larga escala no ambiente e a bioacumulação em culturas alimentares e tecidos animais [29].

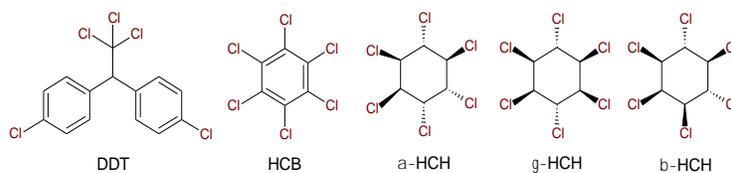


Figura 1. Estrutura química dos principais agrotóxicos organoclorados.

Agrotóxicos Organofosforados

Os agrotóxicos organofosforados (Organophosphorus pesticides- OPs) são um grupo de compostos empregados enormemente no controle de pragas e para aumento no rendimento do setor agrícola [30]. Os OPs são constituídos por um grupo funcional tiofosforil (P=S) (figura 2). Esses compostos têm sido relacionados a danos à saúde, ao meio ambiente e à segurança alimentar de bilhões de pessoas e outros seres vivos [4, 31]. Embora os OPs se degradem mais rapidamente que os OCPs, eles apresentam maior toxicidade aguda, representando riscos para as pessoas que estejam expostas a grandes quantidades [28].

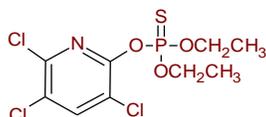


Figura 2. Estrutura química do agrotóxico organofosforado clorpirifós.

Triazinas

As triazinas são um importante grupo de herbicidas amplamente utilizados na agricultura como controle seletivo de ervas daninhas em pré e pós-emergência de culturas como milho, trigo, cevada, sorgo e cana-de-açúcar. Elas são também aplicadas para uso não agrícola (ferrovias e bordas de beira de estrada) [30]. Caracterizam-se por apresentar em sua estrutura um anel benzênico no qual três dos fragmentos C-H tenham sido substituídos por nitrogênio. Na figura 3 é mostrada a atrazina, um agrotóxico do grupo das triazinas.

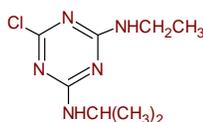


Figura 3. Estrutura química da Atrazina.

Ureias e derivados

São herbicidas empregados principalmente nas culturas de abacaxi, alfafa, algodão, banana, cacau, café, cana-de-açúcar, citros, eucalipto, seringueira, soja

e uva. Alguns deles são usados como dessecante da cultura de algodão [30]. Como compostos representativos desta classe estão o Diurom, linurom e isoproturom (figura 4). Observa-se que esse grupo de compostos apresenta em sua estrutura o grupo funcional ureia ((H₂N)₂CO).

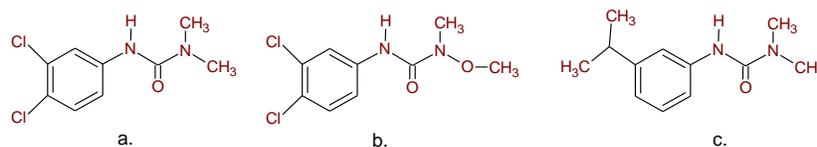


Figura 4. Alguns representantes das ureias. Diurom (a), Linurom (b) e Isoproturom (c).

Carbamatos

Os carbamatos foram desenvolvidos durante o início do século XIX, mas seus efeitos tóxicos não foram descobertos até 1932 [28]. São compostos derivados do ácido carbâmico (NH₂COOH) e tem a capacidade de difundir-se rapidamente no meio ambiente, uma vez que são solúveis em água. São compostos polares e termicamente instáveis e de aplicação foliar para o controle de insetos nas culturas de abacaxi, abóbora, algodão, alho, banana, batata, cebola, couve-flor, feijão, maçã, pastagem, pepino, repolho e tomate [30]. O carbaril (figura 5) é um dos carbamatos mais empregados na atualidade.

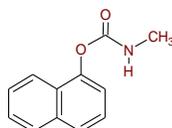


Figura 5. Estrutura química do Carbaril.

Cloroacetanilidas

As cloroacetanilidas são moléculas derivadas da anilina, onde o nitrogênio forma uma amina terciária (base de acetanilida). Representam um grande grupo de herbicidas com fórmula química geral C_xH_yClNO₂ e são aplicados nas culturas de algodão, amendoim, café, cana-de-açúcar, girassol, milho e soja [30]. Um agrotóxico de grande emprego desta classe é o alocloro (figura 6).

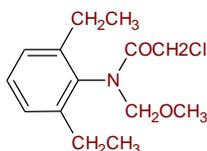


Figura 6. Estrutura química do Alocloro.

Triazóis

Os triazóis são agrotóxicos usados como fungicidas e de aplicação foliar principalmente nas culturas de amendoim, café, feijão e maçã [30]. Eles têm uma estrutura central constituída por um anel de cinco membros (dois átomos de carbono e três átomos de nitrogênio). O hexaconazol (figura 7) é um dos principais representantes desta classe.

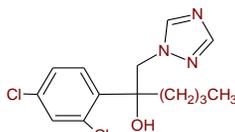


Figura 7. Estrutura química do Hexaconazol.

Éteres difenílicos

Como seu nome indica são agrotóxicos cuja estrutura química central é um éter difenílico ($O(C_6H_5)_2$). São empregados como herbicidas e de aplicação em culturas de algodão, arroz, café, cana-de-açúcar, cebola, citros e soja [30]. Na figura 8 é mostrada a estrutura química do oxifluorfem, um agrotóxico típico dessa classe.

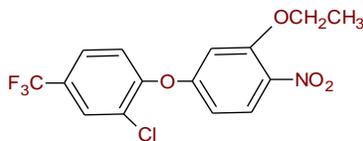


Figura 8. Estrutura química do Oxifluorfem.

Dinitroanilina

São agrotóxicos cuja estrutura central apresenta uma dinitroanilina ($C_6H_5N_3O_4$). Empregados como herbicidas nas culturas de algodão, alho,

amendoim, arroz, berinjela, cana-de-açúcar, cebola, cenoura, citros, couve, couve-flor, eucalipto, feijão, feijão-vagem, girassol, gladiolo, mamona, mandioca, milho, pimentão, pinus, quiabo, repolho, seringueira, rosa, soja e tomate [30]. A trifluralina (figura 9) é considerada um dos herbicidas mais usados dessa classe de agrotóxicos.

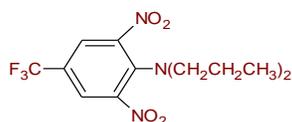


Figura 9. Estrutura química da Trifluralina.

Piretrinas e piretróides

Piretrina e piretróides são inseticidas para uso doméstico no controle de mosquitos e baratas. Também são amplamente usados para controlar insetos em animais domésticos e no gado. A piretrina é a estrutura base dos piretróides tais como a permetrina e cipermetrina (figura 10) caracterizada por apresentar um éster ligado a um ciclopropano.

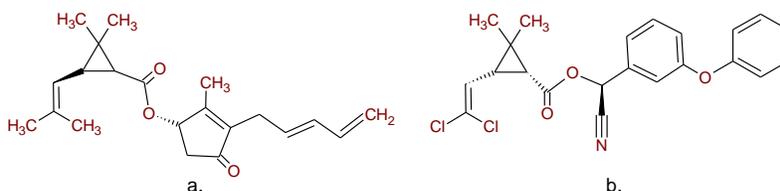


Figura 10. Alguns representantes dos piretróides. A permetrina (a) e a cipermetrina (b).

Os agrotóxicos também podem ser classificados em naturais e sintéticos de acordo com sua fonte ou origem. No caso dos sintéticos, o ingrediente ativo é produzido por síntese química, enquanto os agrotóxicos naturais são derivados e extraídos de fontes naturais, como plantas, animais e bactérias. Um exemplo dos agrotóxicos naturais é o piretro, um inseticida usado como repelente, o qual é extraído das flores secas de *Chrysanthemum cinerariifolium* e *Chrysanthemum coccineum*. A nicotina e alcaloides nicotinóides provenientes do tabaco também estão dentro dessa categoria.

1.2. Origem e evolução dos agrotóxicos

Antes de Cristo (A.C), Homero já mencionava o uso do enxofre para afastar pragas, mas foi após 1880 que começaram os esforços para o controle e melhora do rendimento agrícola. O primeiro passo foi o emprego de sais de cobre e chumbo, os quais geravam toxicidade elevada para o homem e grande persistência no meio ambiente [32]. Os extratos de plantas também eram empregados, mas perdiam rapidamente seus efeitos [32]. Os agrotóxicos sintéticos surgiram durante a segunda guerra mundial, em 1939 com a descoberta do diclorodifeniltricloroetano (DDT) (figura 1). O DDT foi sintetizado pelo químico suíço Paul Müller em 1939, que mostrou que a substância era eficaz para matar o mosquito transmissor da malária. Müller foi agraciado com o Nobel de Medicina e Fisiologia em 1948 pelas suas pesquisas na utilidade do DDT [33]. O uso intensivo de agrotóxicos ocorreu após as grandes guerras mundiais quando a indústria química, fabricante de venenos até então usados como armas, encontraram na agricultura um novo mercado para os seus produtos [34]. A revolução verde na década de 1950 ajudou enormemente a proliferação de agrotóxicos, com a necessidade de aumentar a produtividade agrícola para combater a fome e a pobreza gerada pelas guerras mundiais. Culturas típicas como milho, arroz e trigo precisavam de controle de pragas. Assim, em 1950 mais de 30 empresas nos Estados Unidos e na Europa estavam envolvidas na síntese e descoberta de agrotóxicos e, no final de 1960, esse número havia aumentado para 50 empresas [28].

Anos depois, descobriu-se que o DDT era o responsável por provocar danos à saúde de diversas espécies de pássaros, prejudicando a reprodução e oferecendo grandes riscos a biodiversidade [22]. As primeiras pesquisas sobre o DDT são atribuídas à escritora, cientista, bióloga marinha e ecologista norte-americana Rachel Carson e seu livro *Silent Spring* (Primavera Silenciosa). No livro a cientista menciona que o DDT penetra na cadeia alimentar e se acumula nos tecidos gordurosos dos animais, inclusive nos dos seres humanos, com risco de causar câncer e alterações genéticas [25]. Consequentemente, nas décadas

seguintes ocorreu uma queda na produção de agrotóxicos. Atualmente muitos agrotóxicos organofosforados e os organoclorados foram proibidos na Europa e em outros continentes.

Em relação às vendas e à produção de agrotóxicos, empresas da Europa, dos Estados Unidos, China e Japão detêm o controle a nível mundial. Na tabela 1 são mostradas as vendas das principais empresas fornecedoras de agrotóxicos a nível mundial durante o ano de 2020. Nota-se que grande parte da produção nesse ano foi atribuída a União Europeia sendo a Syngenta (atual ChemChina) a empresa com maiores vendas.

Tabela 1. Principais empresas produtoras de agrotóxicos no mundo no ano de 2020 [35].

	Empresa	Pais	Vendas (US\$ bilhões)
1º	Syngenta [#]	Suíça	10,4
2º	Bayer CropScience	Alemanha	8,16
3º	BASF	Alemanha	6,76
4º	Dow Agro Sciences	EUA	4,66
5º	FMC	EUA	4,28
6º	ADAMA	China	3,88
7º	Nufarm	Austrália	3,31
8º	Sumitomo Chemical	Japão	3,14
9º	UPL	EUA	3,14
10º	Nutrichem	China	0,87

[#]O grupo foi adquirido pela estatal chinesa ChemChina no ano 2017.

1.3. Os agrotóxicos no Brasil

Enquanto o mundo iniciava o desenvolvimento da síntese orgânica de agrotóxicos no pós-guerra, o Brasil terminava um período de consumo de agrotóxicos naturais, produzidos localmente. A fabricação de agrotóxicos em maior escala inicia-se no ano 1946 com a produção do β -HCH pela empresa Eletroquímica Fluminense. Dois anos depois a empresa Rhodia começa a produzir o parathion, um organofosforado que atualmente é proibido no Brasil [36]. O DDT também foi produzido no Brasil em uma fábrica de armas químicas do exército do Rio de Janeiro em 1950 [37]. Nas décadas seguintes, com a chegada da revolução verde no país, quatro fatores contribuíram para determinar o

crescimento do consumo e da produção de agrotóxicos: a industrialização da economia brasileira, por meio da estratégia de substituição de importações; a modernização da base técnico produtiva da agricultura nacional; as políticas públicas de financiamento agrícola; e as estratégias de internacionalização produtiva das empresas líderes do mercado de agrotóxicos em nível mundial [38].

O II Plano Nacional de Desenvolvimento (II PND) da industrialização da economia no Brasil ocorrido entre 1975 e 1979 gerou a instalação de empresas distribuidoras dos agrotóxicos em território nacional. Houve também a criação do sistema nacional de crédito rural (1965), que facilitou a compra de agrotóxicos por parte dos agricultores. Outras políticas públicas como a redução de 60% da alíquota de cobrança do ICMS (Imposto sobre Circulação de Mercadorias e Serviços) em 1997 para todos os agrotóxicos e aprovação da lei 7802 (1989), facilitaram a compra e o registro de centenas de substâncias tóxicas muitas das quais já proibidas em países desenvolvidos [39, 40].

Na década passada o uso de agrotóxicos no Brasil assumiu as proporções mais preocupantes aumentando quase 200 % do ano 2000 para o ano de 2012. Entre 2001 e 2008 a venda de agrotóxicos no país saltou de pouco mais de US\$ 2 bilhões para mais US\$ 7 bilhões, quando se alcançou a triste posição de maior consumidor mundial [34]. Em 2013, alcançou US\$ 11,45 bilhões, um aumento de 18 % em relação a 2012. Os herbicidas e inseticidas respondem por mais de 70% desse mercado, principalmente para uso em culturas de soja, algodão e cana-de-açúcar (impulsionado principalmente pela demanda por etanol) [41]. No entanto, as vendas diminuíram em 2014 e 2015 em cerca de 30 %, principalmente devido às altas temperaturas e uma seca prolongada que levou a uma menor proliferação de pragas e/ou a redução da área cultivada [41]. Segundo os dados do Sindicato Nacional da Indústria de Produtos para Defesa Vegetal (SINDIVEG) as vendas em 2017 atingiram um faturamento total de US\$ 8,9 bilhões [42].

O Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais (IBAMA) divulga boletins anuais sobre a produção, importação, exportação e vendas de agrotóxicos, componentes e afins no Brasil, baseados nos dados contidos nos relatórios semestrais apresentados pelas empresas detentoras de registro desses produtos, conforme exigência do art. 41 do Decreto nº 4.074, de 4/1/2002 [25]. Na figura 11 são mostrados os dados de vendas de ingredientes ativos (IA) dos agrotóxicos e afins no Brasil no período de 2000 a 2018 [43]. Os dados informados pelas empresas referentes aos anos de 2007 e 2008 não foram sistematizados pelo IBAMA.

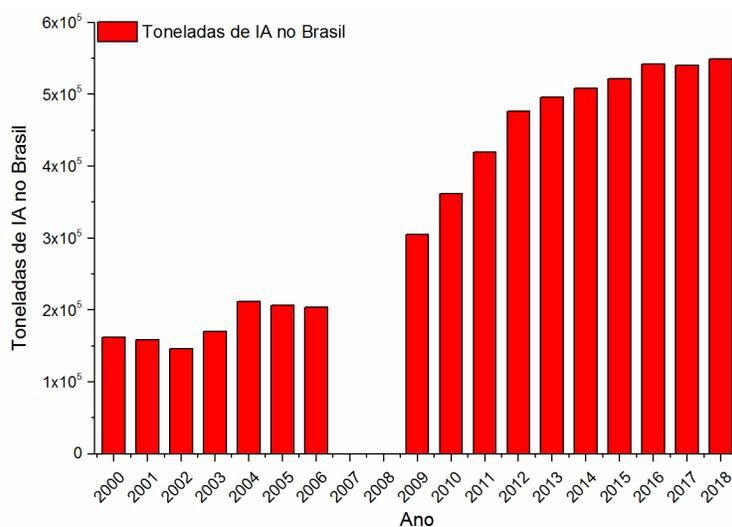


Figura 11. Vendas de agrotóxicos e afins no Brasil no período de 2000 a 2018[43].

Segundo os dados publicados pelo IBAMA, das quase 540 mil toneladas vendidas no ano de 2017 33 % foram para os estados da região centro-oeste do país seguido pelas regiões sul, sudeste, nordeste e norte com aproximadamente 31 %, 21 %, 9 % e 5 % respectivamente. Em termos de vendas por classes de usos observa-se, no mesmo ano, que a classe mais vendida foi a dos herbicidas com 58,45 % seguido pelos fungicidas e inseticidas com o 12 e 10 % respectivamente. Os formicidas e os moluscicidas são das classes menos vendidas com menos do 0,02 %.

Na tabela 2 são mostrados os ingredientes ativos mais vendidos no ano de 2018. É importante salientar que os dois ingredientes ativos (IA) mais aplicados no país nos últimos seis anos são o glifosato e o 2,4-D, os quais estavam em processo de reavaliação toxicológica pela ANVISA devido as comprovações de danos à saúde e ao meio ambiente. Porém, estes agrotóxicos continuam sendo autorizados pela ANVISA [44], apesar das pesquisas que mostraram que os herbicidas à base de glifosato apresentam efeito de desreguladores endócrinos [45]. Outros ingredientes ativos que merecem ser citados são o acefato (quarta posição) e a atrazina (quinta posição) que atualmente estão proibidos pela União Europeia, mas que no Brasil continuam autorizados para diferentes culturas.

Tabela 2. Os 10 ingredientes ativos mais vendidos no Brasil – 2018 [43]

Ingrediente Ativo	Vendas (ton. IA)	Ranking
Glifosato e seus sais	217,592,24	1º
2,4-D	52,426,92	2º
Mancozebe	49,162,59	3º
Acefato	28,432,50	4º
Atrazina	23,429,38	5º
Clorotalonil	16,653,05	6º
Dicloreto	16,398,14	7º
Malationa	13,576,47	8º
Enxofre	11,882,33	9º
Clorpirifós	10,827,78	10º

Segundo a Agência Nacional de Vigilância Sanitária, a partir de resultados da avaliação e reavaliação toxicológica, têm-se atualmente mais de 520 monografias autorizadas (ingredientes ativos de uso permitido) para uso agrícola, domissanitário, não agrícola, ambientes aquáticos e preservante de madeira. Ressalta-se que em torno de 30 % destes agrotóxicos são proibidos na União Europeia [46].

Em termos de intoxicações existem três fontes principais de dados sobre os agrotóxicos no Brasil: O Sistema Nacional de Informações Tóxico-Farmacológicas

(SINITOX), o Sistema Nacional de Atendimento Médico (SINAM) e o Sistema de Informações sobre Mortalidade (SIM).

O SINITOX tem como função coordenar a coleta, compilação, análise e a divulgação dos casos de intoxicação e envenenamento notificados no país. É assim que ano após ano são publicados os casos de intoxicação humana por agrotóxicos de uso doméstico e agrícola. A figura 12 mostra os registros pertencentes ao período de 2000 a 2017 (os anos de 2018, 2019 e 2020 ainda não estão disponíveis). Segundo o gráfico, podem-se destacar três aspectos: O primeiro é que as intoxicações por uso agrícola são aproximadamente o dobro das intoxicações por uso doméstico. O segundo é que o ano com maior número de casos de intoxicação foi o de 2006 (9992 casos). E o terceiro é que no ano de 2016 as intoxicações diminuíram consideravelmente. É importante mencionar que das intoxicações por uso doméstico aproximadamente 25 % pertencem à tentativa de suicídio.

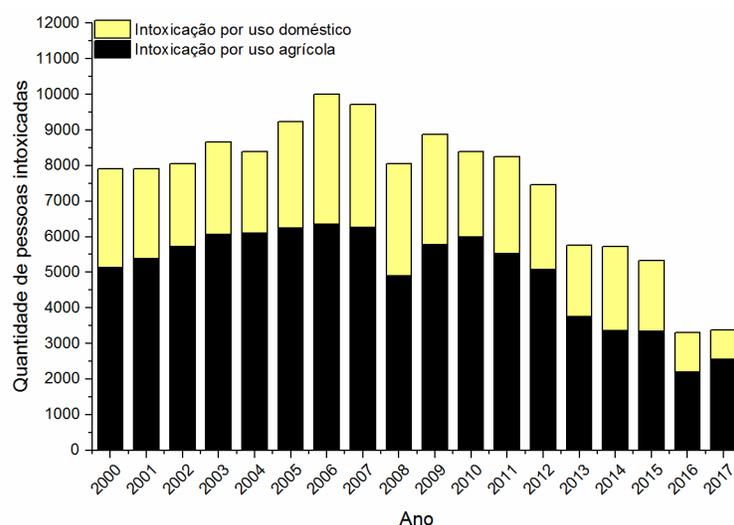


Figura 12. Casos de intoxicação pelo uso de agrotóxicos e afins no Brasil no período de 2000 a 2017 [47].

Até 2018 o Brasil contava com diferentes órgãos federais para a avaliação de pleitos de registro de agrotóxicos destinados ao uso agrícola. Três órgãos são envolvidos: ministério da saúde através da ANVISA, ministério do meio ambiente através do IBAMA e Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA).

Na figura 13 é mostrado o processo a ser executado com as funções de cada órgão. Todo o processo tramita em paralelo, nos três órgãos. A empresa que deseja desenvolver atividades com agrotóxicos (registrante) deve iniciar o procedimento por meio de pleito do registro especial temporário (RET), destinado a atribuir o direito de utilizar um agrotóxico, componente ou afim para finalidades específicas em pesquisa e experimentação, pelo tempo de três anos, renováveis por igual período [48]. Embora o país conte com processos rigorosos para o registro de agrotóxicos, eles podem sofrer mudanças nos critérios de aprovação, nas análises de risco, no sistema de regulação e até no nome dado ao produto. Apesar do sistema tríplice, o poder fica concentrado no MAPA.

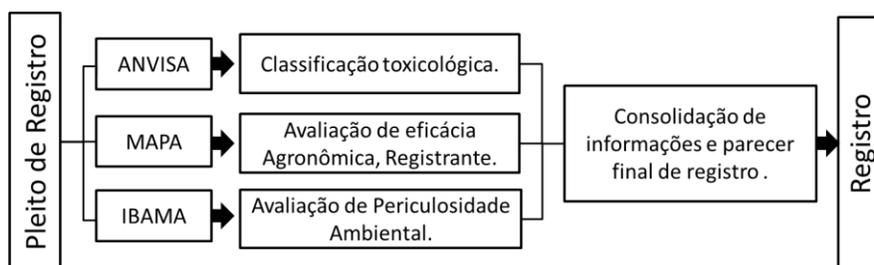


Figura 13. Fluxograma com os papéis de cada órgão federal na avaliação de registro de agrotóxicos [48].

1.4. Classificação dos corpos de água em Minas Gerais

Os recursos hídricos são empregados ou utilizados em diferentes situações, como por exemplo, no abastecimento humano e animal, na geração de energia, na irrigação, na navegação, na aquicultura e na harmonia paisagística. Os corpos de água são classificados para esses usos. A deliberação normativa conjunta do Conselho Estadual de Política Ambiental (COPAM) e o Conselho Estadual de Recursos Hídricos do estado de Minas Gerais (CERH-MG) N° 01, de 05 de maio de 2008 [49] dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento (figura 14), bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e das outras providências tendo em conta as alterações da Resolução CONAMA (Conselho Nacional do Meio Ambiente) n.º 357 de 17 de março de 2005 [50].

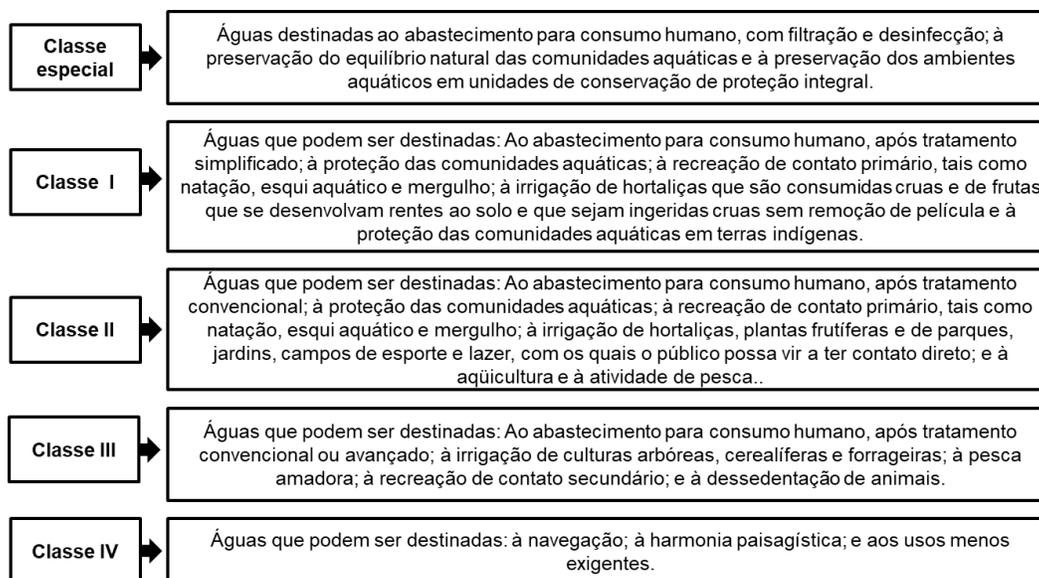


Figura 14. Esquema da classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais do estado de Minas Gerais

1.5. Regulamentações internacionais e brasileiras para agrotóxicos em fontes hídricas

Alguns países têm definidas suas regulamentações para a produção e aplicação de agrotóxicos em diferentes matrizes, e os que não possuem regulamentação própria empregam normas internacionais. Essas regulamentações incluem limites para resíduos de agrotóxicos principalmente em alimentos e águas. Além de regular, esses órgãos criam requisitos de registro de produtos, autorizações, restrições de uso, monitoramento e valores máximos permitidos (VMP). Na tabela 3 são mostrados alguns órgãos regulamentadores com seus respectivos valores.

Tabela 3. Valores máximos permitidos em $\mu\text{g L}^{-1}$ para agrotóxicos em água potável dos principais órgãos regulamentadores mundiais e do Brasil[50-54].

Agrotóxico	EPA US	Health Canada	OMS	NHMRC NRMCC	CONAMA 357/2005 Classe I e II	CONAMA 357/2005 Classe III
Diclorvós	N.E	N.E	N.E	N.E	N.E	N.E
Trifluralina	2	45	20	90	0,2	N.E
Forato	N.E	2	N.E	N.E	N.E	N.E
α -HCH	N.E	N.E	N.E	N.E	N.E	N.E
Simazina	4	10	2	20	2	N.E
Atrazina	3	5	2	20	2	2
Propazina	N.E	N.E	N.E	50	N.E	N.E
β -HCH	N.E	N.E	N.E	N.E	N.E	N.E
Lindano	0.2	N.E	2	10	0,02	2
Diazinona	N.E	20	N.E	4	N.E	N.E
Dissulfotom	N.E	N.E	N.E	4	N.E	N.E
Secbumeton	N.E	N.E	N.E	N.E	N.E	N.E
δ -BHC	N.E	N.E	N.E	N.E	N.E	N.E
Parationa M.	N.E	N.E	N.E	0,7	0,04	35
Carbaril	N.E	90	N.E	30	0,02	N.E
Alacloro	2	N.E	20	N.E	20	N.E
Fenitrtiona	N.E	N.E	N.E	7	N.E	N.E
Pirimifós-metílico	N.E	N.E	N.E	90	N.E	N.E
Aldrin	N.E	N.E	N.E	0,3*	0,005*	0,03*
Clorpirifós	N.E	90	30	10	N.E	N.E
Cianazia	N.E	N.E	0,6	N.E	N.E	N.E
Captana	N.E	N.E	N.E	400	N.E	N.E
Fentiona	N.E	N.E	N.E	7	N.E	N.E
Procimidona	N.E	N.E	N.E	N.E	N.E	N.E
Endossulfam	N.E	N.E	N.E	20	0,056 ⁺	0,22 ⁺
Fenamifós	N.E	N.E	N.E	0,5	N.E	N.E
Napropamida	N.E	N.E	N.E	400	N.E	N.E
Hexaconazol	N.E	N.E	N.E	N.E	N.E	N.E
4,4-DDE	N.E	N.E	1	N.E	0,002 [#]	1 [#]
Buprofezina	N.E	N.E	N.E	N.E	N.E	N.E
Oxyfluorfem	N.E	N.E	N.E	N.E	N.E	N.E
Cresoxi M.	N.E	N.E	N.E	N.E	N.E	N.E
Endrim	2	N.E	0,6	N.E	0,004	0,2
Cyproconazol	N.E	N.E	N.E	N.E	N.E	N.E
Endossulfam II	N.E	N.E	N.E	N.E	0,056 ⁺	0,22 ⁺
4,4-DDD	N.E	N.E	1	N.E	0,002 [#]	1 [#]
4,2-DDT	N.E	N.E	1	N.E	0,002 [#]	1 [#]
Triazofós	N.E	N.E	N.E	N.E	N.E	N.E
Carfentrazona-etílica	N.E	N.E	N.E	100	N.E	N.E
Fosmete	N.E	N.E	N.E	N.E	N.E	N.E
Metoxicloro	40	N.E	20	N.E	0,03	N.E
Mirex	N.E	N.E	N.E	N.E	N.E	NE
Procloraz	N.E	N.E	N.E	N.E	N.E	N.E

* Mistura dieldrin e aldrin. NE: Não Estabelecido.

⁺ Endossulfan (I + II + sulfato).

[#] DDT (4,4'-DDT + 4,4'-DDE + 4,4'-DDD).

Para os agrotóxicos empregados nesta pesquisa, foram consultadas as agências : Environmental Protection Agency nos Estados Unidos, Health Canada do Canadá, Organização Mundial da Saúde (OMS) na Europa, National Health and Medical Research Council (NHMRC) na Austrália e o CONAMA no Brasil. Existem recursos que proporcionam informações sobre os teores máximos de resíduos de diversas substâncias a nível mundial (inclusive agrotóxicos) como o Banco de Dados Global, o qual está em constante atualização e permite fazer pesquisas por país [55].

1.6. Técnicas de extração aplicadas para determinação de agrotóxicos

Para serem extraídos, detectados e quantificados os agrotóxicos devem ser submetidos as etapas típicas de uma análise química. Primeiramente um preparo de amostra que pode envolver homogeneização, extração e limpeza da amostra. Em seguida é realizado a separação e a detecção por meio de alguma técnica instrumental e finalmente realiza-se o tratamento de dados.

Basicamente as técnicas de extração de agrotóxicos têm suas origens em duas técnicas tradicionais, a extração líquido-líquido (Liquid Liquid extraction - LLE) e a extração sólido-líquido (Liquid Solid Extraction - LSE), as quais são empregadas para extração de agrotóxicos em amostras líquidas e/ou sólidas, geralmente em água e solo [56]. Os métodos utilizados têm a finalidade de extração, e também de concentração de analitos durante o preparo da amostra. A desvantagem das técnicas tradicionais é a geração de resíduos perigosos para o ambiente, devido as grandes quantidades de solventes orgânicos utilizados no processo [57]. A LSE por Soxhlet desenvolvida pelo químico agrícola alemão, Franz Ritter Von Soxhlet em 1879 para a determinação da gordura do leite [58] foi muito usada para a extração de agrotóxicos em solos, mas atualmente é pouco utilizada, pois além das grandes quantidades de solvente que emprega, a técnica utiliza altas temperaturas que podem ocasionar a degradação de agrotóxicos termicamente lábeis [59, 60].

O preparo de amostra tem evoluído para técnicas de extração menos tóxicas e mais amigáveis ao meio ambiente. As técnicas mais utilizadas e relevantes para determinação de resíduos de agrotóxicos em água e solo são descritas na tabela 4. Dentro dessas técnicas destacam-se a microextração em fase sólida (SPME- *Solid Phase Microextraction*) e microextração em fase líquida com fibras ocas (HF-LPME - *Hollow-Fiber Liquid Phase Microextraction*). SPME é uma técnica miniaturizada de preparo de amostra que surgiu em substituição aos métodos convencionais de extração, para minimizar a utilização ou a geração de substâncias prejudiciais à saúde humana e ao meio ambiente. Esta técnica foi introduzida em 1990 por Arthur e Pawliszyn [61] com o objetivo de melhorar alguns parâmetros da SPE, tais como a eliminação total do uso de solvente, a diminuição dos tempos de extração e a não utilização de cartuchos plásticos que geram interferências. Os autores concluíram que a dessorção térmica de um adsorvente de fase sólida poderia eliminar totalmente esses inconvenientes, incorporando assim o uso de fibras de sílica fundida modificadas quimicamente. A proposta evita modificações extensivas no injetor ou a adição de um módulo de dessorção no cromatógrafo a gás. A SPME é aplicada em análises de compostos voláteis e semivoláteis sem o emprego de solventes orgânicos na cromatografia gasosa (GC) e em compostos de menor volatilidade com o uso de uma pequena quantidade de solvente orgânico na cromatografia líquida (LC).

Outra técnica miniaturizada, a HF-LPME foi introduzida em 1999 por Pedersen- Bjegaard [62] como um método de baixo custo que ao contrário da LLE clássica utiliza baixa quantidade de solvente. Esta característica evita etapas adicionais durante o preparo da amostra relacionadas ao processo de pré-concentração. Além disso, a técnica emprega uma fibra oca porosa que desempenha um papel de filtro, na qual moléculas grandes ou impurezas não podem penetrar [63]. A fase aceptora no interior da fibra deve apresentar algumas características como baixa solubilidade em água, baixa volatilidade, boa compatibilidade com a membrana polimérica utilizada, fácil impregnação nos poros da fibra e boa solubilidade para o analito [62, 64]. Estas características

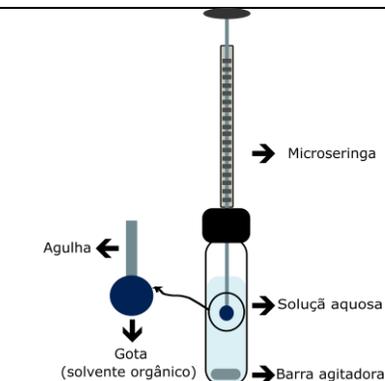
garantirão que os analitos se desloquem e se mantenham no interior da fibra. Diferentes solventes orgânicos têm sido utilizados como fases aceptoras como o 1-octanol [65], O-Xileno [63], ciclohexano [66], octanoato de etila [67] e decanoato de etila [68].

Tabela 4. Técnicas típicas de preparo de amostra empregadas na determinação de agrotóxicos em água e solo.

Técnica/autor	Fundamento	Esquema geral da técnica	Vantagens	Desvantagens	Ref.
HF-LPME Pedersen (1999)	<p>A HF-LPME consiste na transferência dos analitos presentes em uma determinada amostra aquosa para o interior de uma fibra porosa oca polimérica contendo um solvente aceptor que irá extrair os analitos. A HF-LPME pode ser empregada em dois modos. No modo de duas fases os analitos alvo são extraídos da fase doadora através de um solvente orgânico imiscível com a água, presente tanto nos poros como no interior da membrana. No modo de três fases, o analito é extraído de uma fase doadora aquosa através de uma fibra suportada (paredes imobilizadas com solvente orgânico) que possui em seu interior uma solução aquosa. O modo de duas fases é usado principalmente para compostos hidrofóbicos e o modo de três fases é preferível para a extração de compostos ionizáveis. A técnica é sensível a variações como: natureza do solvente orgânico, velocidade de agitação, tempo de extração, temperatura, volume da amostra e da fase aceptor, pH da fase aceptor, e doadora e efeito da força iônica.</p>		<ul style="list-style-type: none"> • Rapidez. • Baixo consumo de solvente. • Aumento de seletividade. • Garante uma boa Limpeza da amostra. • Boa reprodutibilidade e eficiência de extração. 	<ul style="list-style-type: none"> • Baixa eficiência de extração para compostos polares e hidrofílicos. 	[62, 69]
SPME Arthur e Pawliszyn (1990)	<p>Na SPME uma fibra de pequeno diâmetro revestida com uma fase estacionária é colocada no <i>headspace</i> ou diretamente (imersa) em uma amostra aquosa. Os analitos migram para a fase estacionária para depois serem desorvidos termicamente e separados em um cromatógrafo a gás. A fibra é revestida com diferentes fases estacionárias das quais se destacam poliacrilato (PA), Polidimetilsiloxano (PDMS), carvão ativo grafitizado (Carboxen), divinilbenzeno (DVB) e misturas delas. Tem um tamanho de 10 mm a 20 mm de comprimento, um diâmetro próximo a 160 µm e com espessura de filme de até 100 µm. Os principais parâmetros estudados durante o processo SPME são: tempo de equilíbrio da extração, agitação, temperatura de extração, tipo de fase estacionária, pH da amostra, quantidade de amostra e efeito salino. Nesse tipo de metodologia não ocorre uma extração exaustiva dos analitos, apenas uma pequena fração é extraída, a qual é representativa da composição global dos compostos na forma livre se as condições experimentais forem devidamente otimizadas e posteriormente controladas</p>		<ul style="list-style-type: none"> • Fácil manipulação. • Elevada sensibilidade e reprodutibilidade. • Extração não seletiva ou altamente seletiva. • Tempo de extração relativamente curto (min). • Possibilidade de realização de estudos <i>in vivo</i>. • Não requer etapas prévias de limpeza da amostra. • Possibilidade de ser aplicada na análise da composição volátil de matrizes sólidas, líquidas ou gasosas. 	<ul style="list-style-type: none"> • Alta fragilidade das fibras. • Baixa capacidade de sorção. • número limitado de fases disponíveis. • Preço alto (dependendo das capacidades econômicas) 	[61, 70]

SDME
Liu e Dasgupta.
(1996)

Na microextração em gota única (Single-Drop Micro Extraction - SDME) o solvente orgânico entra em contato com a fase aquosa através de uma gota suspensa na ponta de uma micro seringa. A extração por SDME pode ser realizada através de diferentes modos, os quais são subdivididos em sistemas com duas ou três fases. Quando a gota do solvente extrator e a amostra estão em contato direto, considera-se o sistema de duas fases. Quanto há uma terceira fase (*headspace* ou outro solvente) entre as duas anteriormente citadas, assume-se o sistema de três fases.



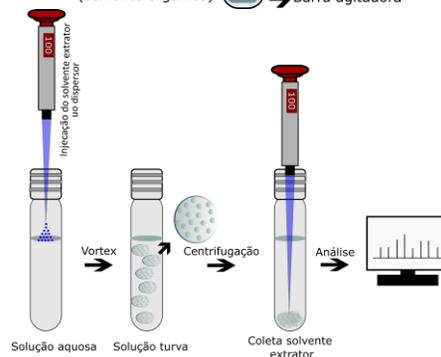
- Rapidez.
- Baixo custo.
- Baixo consumo de solvente.
- Simplicidade, facilidade de implementação.
- Aumento de seletividade.

- Requer uma operação manual cuidadosa e elaborada.
- Deslocamento ou perda da gota.
- Baixa eficiência de extração para compostos apolares.

[71, 72]

DLLME
Rezaee et al.
(2006)

A microextração líquido-líquido dispersiva (Dispersive Liquid-Liquid Microextraction - DLLME) é um método LLE miniaturizado no qual o volume do solvente de extração está na faixa de microlitros. A técnica fundamenta-se na injeção rápida, em um recipiente contendo a amostra aquosa e os compostos de interesse de uma mistura de solvente extrator (geralmente de maior densidade e pouco miscível em água) e solvente dispersor (miscível em água e no solvente extrator), sendo esse último responsável pela dispersão do primeiro e, conseqüentemente, pelo grande contato com a solução contendo os analitos.



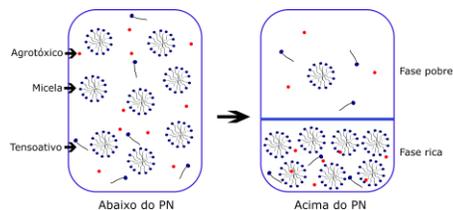
- Rapidez.
- Baixo consumo de solvente.
- Fácil manipulação.
- Baixo custo.
- Boa Limpeza.
- Boa reprodutibilidade e eficiência de extração.

- A técnica apresenta dificuldade de automação.
- Não isola os analitos dos coextratos solúveis no solvente extrator.

[60, 73, 74]

CPE
Watanabe e Tanaka
(1978)

A extração em ponto nuvem (Cloud Point Extraction - CPE) consiste na capacidade exibida por soluções aquosas micelares de alguns surfactantes para formar o ponto nuvem (PN), fenômeno que ocorre quando a solução é aquecida ou arrefecida acima ou abaixo de determinada temperatura. A temperatura na qual esse fenômeno ocorre é conhecida como a temperatura do ponto nuvem ou a extração mediada por micelas. A existência dos fenômenos de ponto nuvem e a solubilização micelar tornam possível a extração em duas fases aquosas.



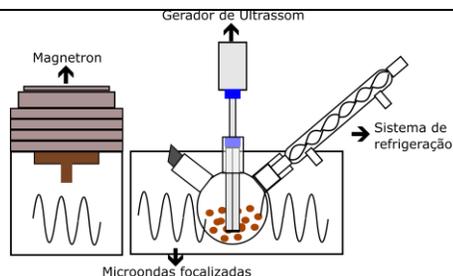
- Boa recuperação.
- Fácil descarte de surfactantes.
- Baixo custo.
- Boa capacidade de concentrar os analitos.
- Boas características analíticas com baixo LD e LQ.
- Baixa toxicidade.

- Extrato viscoso, não pode ser injetado diretamente nos instrumentos analíticos convencionais.
- Precisa de diluições.

[56, 75, 76]

MAE-USE

Na extração assistida por micro-ondas (Microwave-Assisted Extraction – MAE) a energia de micro-ondas é usada para aquecer solventes em contato com amostras sólidas ou líquidas e para promover a partição dos analitos da matriz da amostra no solvente. A energia de micro-ondas é uma radiação não ionizante (frequência 300-300.000 MHz) que causa o movimento molecular pela migração de íons e rotação de dipolos. Na extração por ultrassom (Ultrasonic Extraction - USE) a energia ultrassônica permite maior penetração de solvente na amostra, aumentando a área de superfície de contato e gerando expansões – compressões, aumentando assim a eficiência da extração.



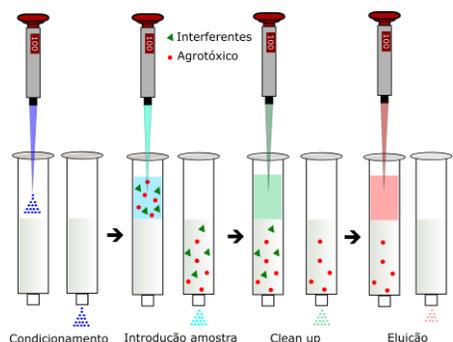
- Rapidez.
- Baixo consumo de solvente.
- Extração de várias amostras simultaneamente.
- Aumento de seletividade.

- Possibilidade de degradação.
- Baixa eficiência de extração para compostos apolares.

[60, 77, 78]

SPE (1970)

A extração em fase sólida (Solid Phase Extraction - SPE) envolve um processo de partição líquido-sólido, onde a fase extratora é um sorvente sólido. A técnica tem sido usada extensivamente para remover e concentrar materiais orgânicos em amostras líquidas ou soluções. As fases sólidas ou sorventes empregadas são similares às aquelas utilizadas em cromatografia líquida em coluna, consequentemente, os mecanismos de separação também são similares. Os principais mecanismos são: adsorção, partição (fase normal e reversa), troca iônica e exclusão.



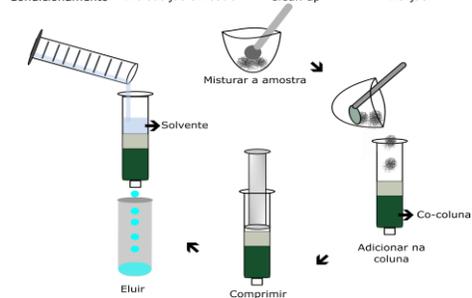
- Não há formação de emulsões.
- Facilidade de automação.
- Boa recuperação.
- Volumes reduzidos de resíduos tóxicos.
- Boa seletividade.
- Disponibilidade comercial de muitos equipamentos e sorventes.

- Tempo elevado de análise.
- Os altos custos dos cartuchos.
- Dificuldade em selecionar o sorvente adequado.
- Os cartuchos são utilizados uma única vez.

[79, 80]

MSPD Barker et al. (1989)

A dispersão da matriz em fase sólida (Matrix Solid Phase Dispersion - MSPD) combina aspectos de várias técnicas analíticas, realizando a ruptura da amostra enquanto dispersa os componentes da amostra em um suporte sólido, gerando assim um material cromatográfico que possui um caráter particular para a extração de compostos da amostra dispersa. No processo MSPD, uma amostra (líquido, semissólido ou sólido) é colocada em uma argamassa de vidro ou ágata contendo uma fase ligada apropriada ou outro material sólido de suporte, como octadecilsiloxana (ODS) e sílica derivatizada (C₁₈) ou outros materiais de apoio.



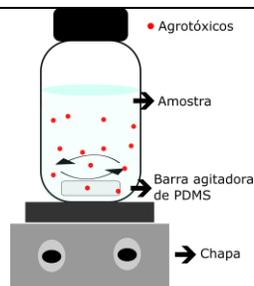
- Baixo custo.
- Rapidez no preparo.
- Baixo consumo de solvente e amostra.
- Simplicidade e facilidade de implementação.

- Em alguns casos é necessária uma etapa adicional de limpeza (amostras gordurosas)
- Baixa eficiência de extração para compostos voláteis.

[56, 81, 82]

SBSE
Baltussen et al.
(1999)

A extração sortiva com barras de agitação (Stir Bar Sorptive Extraction - SBSE) foi desenvolvida para superar a limitada capacidade de extração das fibras de SPME. Neste caso uma barra de agitador de vidro é revestida com uma camada absorvente potencialmente espessa (polidimetilsiloxana - PDMS) para dar uma maior área superficial de fase estacionária, levando a uma maior razão de fase e, portanto, uma melhor recuperação. A extração por sorção da barra de agitação de uma amostra líquida é realizada colocando uma quantidade adequada de amostra em um frasco de headspace.



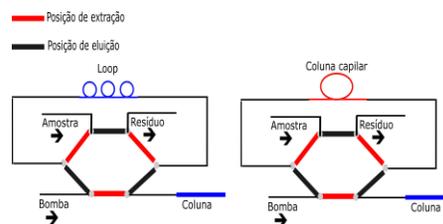
- Rapidez.
- Reutilizáveis
- Fácil manipulação.
- Baixo custo.
- Boa reprodutibilidade e eficiência de extração.

- Baixa eficiência de extração para compostos polares.

[56, 83]

In-tube SPME
Ralf Eisert and
Pawliszyn
(1997)

A Microextração em Fase Sólida no tubo, denominada *in-tube* SPME, foi desenvolvida para a microextração e pré-concentração de solutos menos voláteis e/ou termicamente instáveis. É uma técnica de preparo de amostra eficiente que geralmente utiliza um tubo capilar de sílica fundida aberto, podendo ser empregada uma coluna de cromatografia gasosa (GC) revestida internamente com fase estacionária como um dispositivo SPME. O equipamento empregado na técnica *in-tube* SPME pode ser feito utilizando-se um injetor on-line e um dispositivo de comutação de coluna (*Column Switching*).



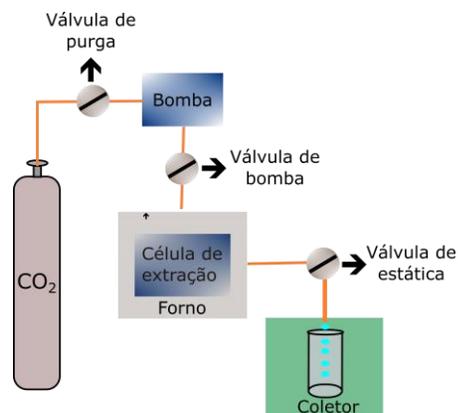
- Baixo custo.
- Rapidez no preparo.
- Baixo consumo de solvente e amostra.
- Simplicidade e facilidade de implementação.

- Uma desvantagem do dispositivo é que as partículas precisam ser removidas das amostras antes da extração (por filtração ou centrifugação).

[84]

SFE

A extração por fluido supercrítico (Supercritical Fluid Extraction - SFE) usa dióxido de carbono no estado crítico (CO₂) como uma fase de extração que é capaz de remover compostos menos voláteis à temperatura ambiente. Fluidos supercríticos possuem tanto transferência de massa tipo gás quanto características de solvatação tipo líquidos. O SFE utiliza equipamento comercialmente disponível onde o fluido é bombeado, a uma pressão acima do seu ponto crítico, com a amostra colocada numa célula de extração inerte. A temperatura da célula é aumentada para superar o ponto crítico do fluido. Após a depressurização, os analitos são recolhidos num pequeno volume de solvente orgânico ou num cartucho cheio de fase sólida (armadilha de adsorvente sólido).



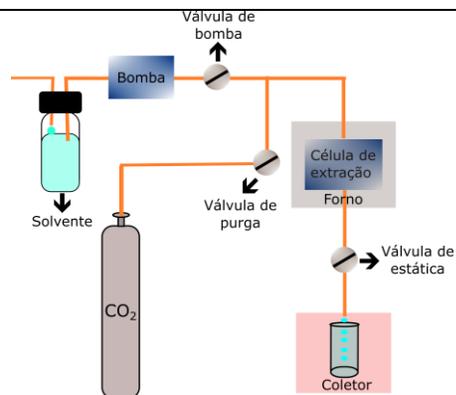
- A SFE oferece um alto grau de seletividade.
- Os extratos são relativamente limpos.

- O controle de diferentes parâmetros operacionais (temperatura, pressão, tempo de extração) torna a otimização SFE tediosa e difícil na prática.
- Tamanho de amostra limitado.
- Alto custo do equipamento.

[56, 85]

**PLE
Dionex
(1995)**

A extração por líquido pressurizado (Pressurized liquid extraction - PLE) é um processo de extração sólido-líquido realizado em vasos fechados a temperatura relativamente elevada, geralmente 80 a 200 °C, e pressões elevadas, entre 10 e 20 MPa por curtos tempos (5 até 10 min). Portanto, o PLE é bastante similar à extração com fluido supercrítico (SFE), mas o CO₂ é substituído por solventes orgânicos para mitigar os problemas de polaridade. A extração é realizada sob pressão para manter os solventes orgânicos convencionais em seu estado líquido, mas extraído em temperaturas bem acima de seus pontos de ebulição atmosféricos.



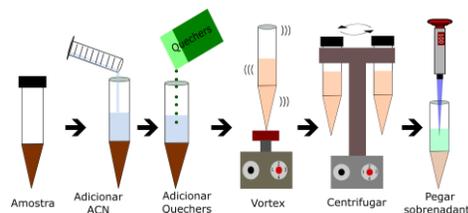
- A PLE oferece um alto grau de seletividade.
- Os extratos são relativamente limpos.

- O controle de diferentes parâmetros operacionais torna a otimização PLE tediosa e difícil na prática.
- Tamanho de amostra limitado.
- Alto custo do equipamento.

[56, 86]

**QuEChERS
Anastassiades
et al.
(2003)**

QuEChERS (*Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged, Safe*) é baseado em três etapas: extração com acetonitrila, seguida da partição promovida pela adição de sais como sulfato de magnésio ou cloreto de sódio e finalmente a limpeza do extrato. A etapa final do procedimento envolve um novo método de clean up denominado extração em fase sólida dispersiva (Dispersive Solid Phase Extraction, D-SPE) proposta pelo autor. Nela 1 mL do extrato é colocado em contato com 25 mg do sorvente, amina primária-secundária (Primary Secondary Amine, PSA), e 150 mg de MgSO₄.



- Rapidez.
- Fácil manipulação (simplicidade).
- Baixo custo.
- Boa reprodutibilidade e eficiência de extração.

- Extratos diluídos que podem gerar LQ altos.

[87]

1.6.1. Nano extração em fase sólida com nanomateriais de carbono (CNMs)

Como a técnica de extração com CNMs foi a mais utilizada nas análises de agrotóxicos do presente trabalho, ela será mais detalhada a seguir.

O átomo de carbono apresenta diferentes maneiras de se ligar a outros átomos de carbono, formando uma diversidade de compostos com diferentes propriedades físicas como condutividade elétrica, densidade, organização espacial, etc. Esta característica de alguns átomos é chamada de alotropia. O grafite, o diamante, o grafeno, o fulereno e os nanotubos de carbono (CNTs – *Carbon Nanotubes*) são alguns alótropos do carbono. Os CNTs foram descobertos em 1991 por Sumio Iijima no laboratório NEC em Tsukuba, Japão [88] e são folhas de grafeno cilíndricas envoltas em uma estrutura de tubo com diâmetros muito pequenos, de até um nanômetro [89]. Os CNTs podem ser representados em duas formas. Uma forma são os compostos constituídos por uma folha de grafeno, os quais são denominados CNTs de parede única (Single-Walled Carbon Nanotubes - SWCNMs ou SWNTs) e a outra são os compostos constituídos em multicamadas de folhas de grafeno, que são conhecidos como nanotubos de carbono de paredes múltiplas (Multi-Walled Carbon Nanotubes - MWCNMs ou MWNTs) [90].

Existem três métodos para sintetizar os CNMs: Descarga por arco, ablação por laser e deposição química de vapor (Chemical Vapor Deposition - CVD). Todos eles usam uma fonte de carbono e energia, sendo o último o mais empregado para a produção em grande escala. A descarga por arco usa eletrodos de carbono como fonte de carbono e uma descarga elétrica como fonte de energia produzida por uma corrente de cerca de 50-100 A e uma diferença de potencial de cerca de 20 V, formando nanotubos com diâmetros na faixa de 0,6-1,2 nm [91]. Acredita-se que a descarga elétrica em um gás inerte a baixa pressão e na presença de catalisador (cobalto, níquel, ferro) produza uma temperatura suficientemente alta para vaporizar a superfície de um dos eletrodos de carbono e formar um pequeno depósito em forma de haste de nanotubos no outro eletrodo

[91-94]. Na ablação por laser são usados pulsos de laser como fonte de energia e eletrodos de carbono como fonte de carbono. Os pulsos sucessivos do laser permitem vaporizar o alvo uniformemente e reduzem a quantidade de carbono depositado na forma de fuligem [91]. A deposição química de vapor usa hidrocarbonetos como metano, acetileno ou monóxido de carbono como fonte de carbono e altas temperaturas que fornecem energia suficiente para a decomposição dos hidrocarbonetos em nanotubos [91]. O processo acontece na presença de um catalisador metálico (cobalto ou ferro), o qual está depositado em substratos de silício, grafite ou sílica. A obtenção de nanotubos de carbono por esse processo normalmente leva entre 10 e 60 min com temperaturas entre 600 e 900 °C, sob uma atmosfera de gás inerte, normalmente argônio ou nitrogênio [95].

Os CNMs têm recebido atenção crescente devido a seu extenso potencial de aplicação em diversos campos, incluindo catalisadores, capacitores elétricos e células de combustível [96]. As propriedades, como grande área superficial, alta condutividade elétrica, alta resistência mecânica, notável estabilidade química e térmica [97], os tornaram atraentes como sorventes altamente eficientes para métodos de separação [98, 99]. Além disso, os CNMs possuem estruturas altamente porosas e ocas, sua grande área superficial é quimicamente ativa e, por terem uma superfície versátil podem ser modificados para melhorar as propriedades de adsorção. Através de suas características, os nanotubos geram dipolos induzidos, resultando na adsorção de espécies orgânicas por interações de Van Der Waals [100].

Na figura 15 pode-se observar um procedimento de extração típico usando nanotubos de carbono magnéticos (magnetic Carbon Nanotubes - mCNT) para a análise de agrotóxicos. Basicamente os passos são os seguintes: mistura dos mCNMs com a amostra que contém os analitos e agitação com vortex (1), separação dos mCNT da solução extratora com um ímã (2), descarte do solvente (3), secagem com corrente de nitrogênio (4), reconstituição com metanol (5) e finalmente injeção no GC/MS (6).

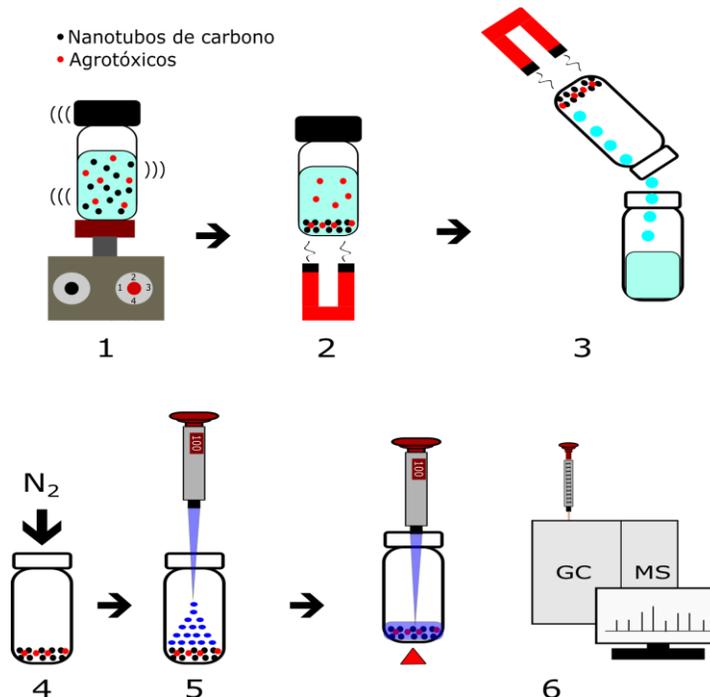


Figura 15. Procedimento de extração típico usando nanotubos de carbono magnéticos mCNT [18].

1.7. Técnicas instrumentais mais empregadas para a separação, detecção, identificação e quantificação de agrotóxicos

Técnicas cromatográficas convencionais acopladas a espectrometria de massas como a cromatografia líquida (LC/MS) e a cromatografia gasosa (GC/MS) têm-se mostrado eficientes para a análise de poluentes emergentes, incluindo agrotóxicos [101]. Contudo, algumas limitações, como a interferência de outros compostos devido à complexidade das matrizes estudadas e os limites de detecção insuficientes/insatisfatórios para concentrações muito baixas, ainda são reportadas em diversos estudos. Uma alternativa para aumentar a resolução e a sensibilidade ao nível de traços é a utilização da cromatografia bidimensional abrangente (GCxGC). Esta técnica foi descrita pela primeira vez em 1991 por Phillips e e Liu [102]. A GCxGC é uma ferramenta eficiente para a separação de amostras complexas, pois oferece um aumento significativo na capacidade de pico como resultado da expansão do espaço de separação disponível [103]. Esse

aumento pode elucidar sinais cromatográficos com tempos iguais de retenção gerados em sistemas unidimensionais. Esta técnica é caracterizada pela utilização sequencial de duas colunas, uma convencional (15-30 m x 0,20-0,32 mm de diâmetro interno x 0,1-1 μ m de fase) e a outra, menor, semelhante à utilizada em cromatografia rápida (1-2 m x 0,1-0,2 mm diâmetro interno x 0,1-0,3 μ m de fase) havendo um modulador entre elas. O modulador é a interface entre as duas colunas cromatográficas. Esta interface retém o eluato da primeira coluna, mantendo a separação já obtida, para a reinjeção rápida na segunda coluna, aperfeiçoando a separação já alcançada, aumentando assim a sensibilidade da análise. Na figura 16 é mostrada uma representação gráfica de um sistema GCxGC, na qual é possível diferenciar as partes principais do sistema.

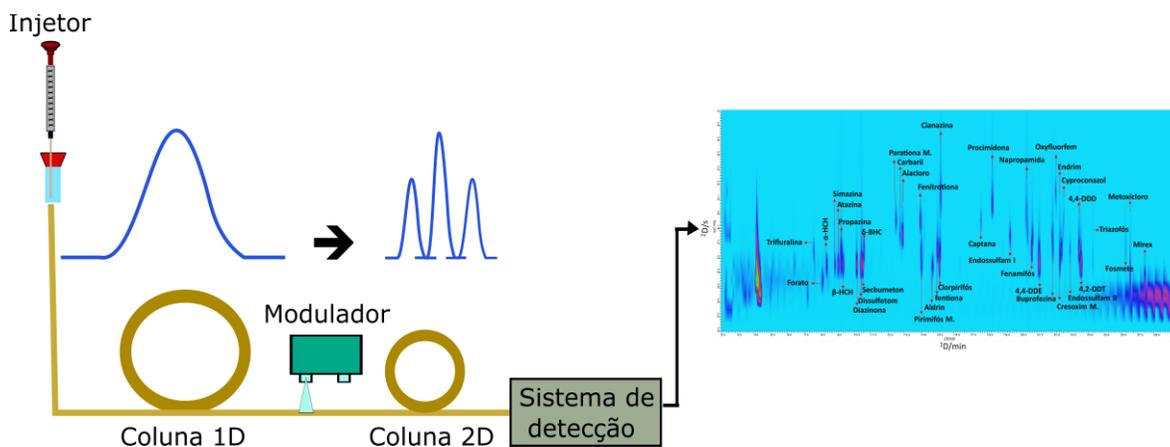


Figura 16. Representação gráfica de um sistema GCxGC.

O uso de duas colunas em um sistema de separação cromatográfico tem seu início na década de sessenta com as pesquisas de Simmons e Snyder [104]. Seus trabalhos deram origem ao que hoje se conhece como cromatografia gasosa multidimensional (Multidimensional Gas Chromatography – MDGC ou GC-GC). No MDGC uma mistura de compostos são eluidos na primeira coluna (primeira dimensão - $1^{\circ}D$) para depois serem submetidos a cortes sequenciais (*heart-cutting*) em intervalos de tempo específicos (faixa de picos coeluidos). Cada processo de aprisionamento é seguido por uma liberação rápida da fração isolada para a segunda coluna (segunda dimensão - $2^{\circ}D$). Neste caso o fracionamento é realizado

por meio de um sistema de válvulas como o “Inversor de Deans” (*Deans Switching*) [105]. A principal diferença entre a GCxGC e a MDGC é a quantidade de eluato que é transferida para a ²D. Enquanto a MDGC utiliza algumas frações a GCxGC transfere 100% do eluato para a ²D. Na figura 17 é mostrada uma comparação, em termos da capacidade de pico, das técnicas GC, MDGC e GCxGC. Observe-se que GCxGC apresenta uma capacidade de pico muito maior.

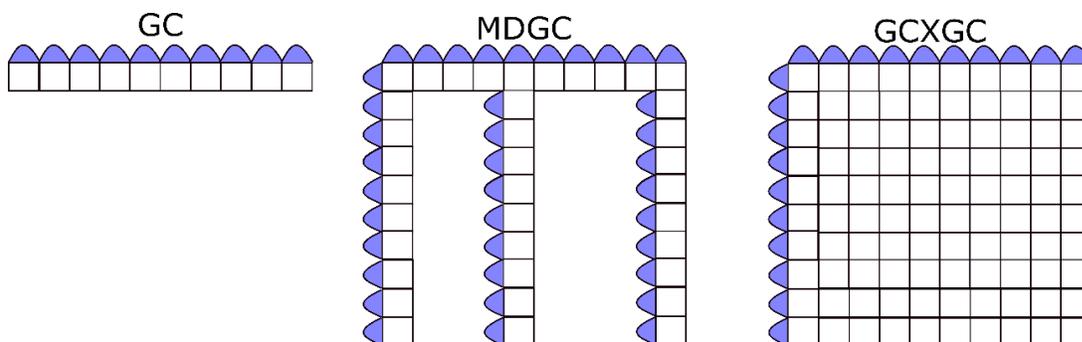


Figura 17. Comparação, em termos da capacidade de pico, das técnicas GC, MDGC e GCxGC.

Os moduladores utilizados em GCxGC estão disponíveis no mercado em três grupos. Têm-se os moduladores baseados em válvulas, os moduladores de fluxo e os moduladores térmicos. No primeiro grupo a transferência de massa ocorre por meio do uso de válvulas multivias. Um loop de amostra é preenchido com o eluente da ¹D. Depois de um certo tempo, uma válvula a alta temperatura libera a amostra para a ²D por meio de um fluxo de gás auxiliar. O segundo grupo surgiu a partir dos moduladores de válvulas. Da mesma forma, um loop é preenchido com o eluato da ¹D, com a diferença de que este depois será transportado para a ²D a alta vazão. No terceiro grupo estão os térmicos, os primeiros moduladores a serem descritos para GCxGC. A função dos moduladores térmicos é reter e liberar o eluato da ¹D aplicando diferentes temperaturas. Dependendo da maneira que a temperatura se altera, os moduladores podem ser criogênicos, que são aqueles que utilizam sistemas de resfriamento com CO₂ ou N₂ líquidos; ou térmicos, aqueles que utilizam temperaturas altas ao aplicar uma corrente elétrica. Estas classes de moduladores são as mais encontradas no mercado, uma vez que

alcançam temperaturas muito baixas, em um curto tempo, para depois realizarem a dessorção dos analitos aprisionados por convecção térmica livre [106].

Em termos de detectabilidade, a rápida separação promovida pela GCxGC exige o uso de detectores com curto tempo de detecção e alta taxa de aquisição de dados. O detector de espectrometria de massas com quadrupolo e tempo de voo (Quadrupole Time-of-Flight - QTOF) é ideal para este tipo de análise, pois permite o reconhecimento das estruturas das moléculas com uma maior resolução de massas em curtos tempos.

Devido a sua grande capacidade de pico, o GCxGC gera uma quantidade considerável de dados, os quais precisam de softwares eficientes para seu correto processamento. Embora não existam muitas opções no mercado, há softwares que permitem a visualização, a análise e o processamento de dados produzidos de forma satisfatória. Softwares como o ChromaTOFTM (Leco Company), desenvolvido exclusivamente para o equipamento GCxGC/TOFMS da Leco, e softwares um pouco mais universais como o GCImageTM (Zoex, Houston, TX, USA), aplicado em equipamentos de diversas marcas, são comumente utilizados em análises de rotina. Apesar do sistema GCXGC oferecer uma alta capacidade de pico, amostras mais complexas podem apresentar analitos que coeluíram durante a análise cromatográfica. Os softwares mencionados possuem ferramentas de deconvolução espectral para uma maior identificação e exatidão nestes casos.

CAPÍTULO 2: REVISÃO DA LITERATURA - AMOSTRAGEM PASSIVA

2.1. Definição, vantagens e limitações da amostragem passiva

Amostragem passiva pode ser definida como o conjunto de métodos de extração que permitem monitorar diferentes poluentes ambientais em longo prazo por meio de uma única coleta de amostra [107]. O processo é baseado no fenômeno de transporte de massas devido ao potencial químico dos analitos em um dado compartimento ambiental e um meio de coleta dentro de um dosímetro [12]. Esta metodologia emprega dispositivos para amostragem que oferecem a possibilidade de coletar, extrair e pré-concentrar os compostos de interesse. Geralmente os tempos de coletas estão na ordem de horas, dias, meses e até anos. Compostos inorgânicos e orgânicos são comumente analisados com esta técnica [108-110]. A metodologia procura diminuir o número relativamente grande de amostras que devem ser coletadas para uma análise confiável durante uma amostragem convencional ou pontual (figura 18). Este procedimento é aplicável em uma variedade de ambientes naturais como: atmosfera [111], ar interno [112], bacias de água [113], sedimentos e solos [108].

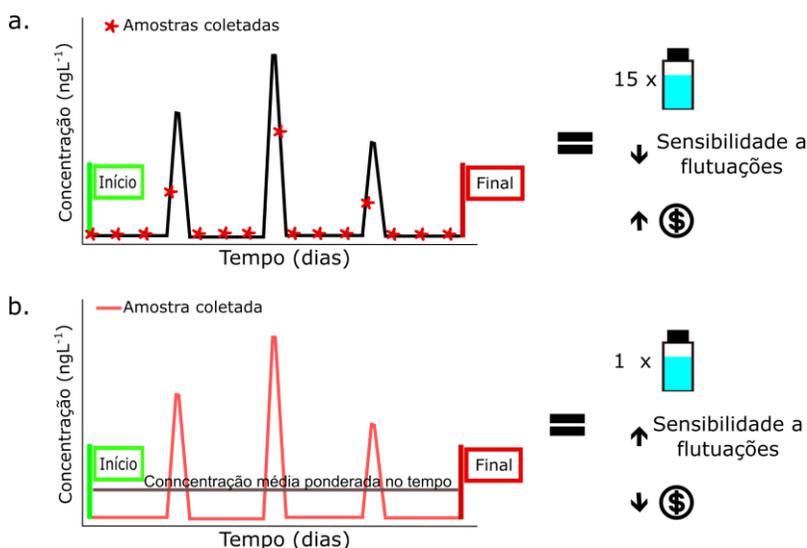


Figura 18. Número de amostras coletadas durante um processo de amostragem pontual (a) e de amostragem passiva (b).

Dentre as vantagens que oferece a amostragem passiva destacam-se:

- ✓ Monitoramento robusto, já que permite a extração de uma alta gama de analitos em diferentes tipos de matrizes.
- ✓ Alta capacidade de acumular compostos alvos, tornando-se ideal para trabalhar em concentrações no nível de traços.
- ✓ É uma ferramenta que consegue estabelecer um valor de concentração através da determinação de uma média ponderada no tempo (Time Weighted Average - TWA).
- ✓ Metodologia que envolve amostragens mais simples sem necessidade de fonte de alimentação ou equipamento específico. Redução de risco para os coletores devido a pontos de difícil acesso seja em fontes de águas superficiais ou subterrâneas.
- ✓ Monitoramento econômico. Existe uma diminuição no número de coletas necessárias para uma análise confiável. Redução do preparo de amostra e análises no laboratório, diminuindo assim o emprego de materiais e reagentes.
- ✓ Permite conhecer momentos de contaminação pontual e fazer estudos mais rigorosos, estabelecendo uma visão geral de longo prazo dos níveis de poluentes em um dado compartimento ambiental.
- ✓ O dispositivo de amostragem passiva apresenta uma interação com um maior volume de água, enquanto a coleta pontual só permite coletas de volumes no nível de litros.
- ✓ A amostragem passiva procura a minimização da decomposição da amostra durante o transporte e armazenamento.

Algumas situações podem limitar a aplicação e fácil coleta dos amostradores durante a amostragem passiva:

- ✓ A amostragem passiva é um processo *in situ*, o controle das condições de extração é impossível. Embora os testes de laboratório permitam a determinação de taxas de amostragem, uma série de variáveis que afetam

o processo, tais como taxas de fluxo de água, temperatura, bioincrustação e possíveis flutuações de concentração devem ser estudadas [107, 114].

- ✓ Durante a amostragem passiva, os dispositivos podem ser perdidos, principalmente por fluxos maiores que podem arrastá-los e vandalismo.
- ✓ Embora muitos dispositivos no mercado ofereçam guias para processos de calibração, eles às vezes são complicados. As taxas de amostragem deve ser calculadas previamente, o que requer modelos matemáticos complexos dependendo do tipo de amostrador [107].

2.2. Origem e evolução dos amostradores passivos em água

Os sacos de diálise desenvolvidos por Mayer em 1976 [115] foram os primeiros dispositivos que surgiram para amostragem passiva, esses dispositivos conseguem extrair compostos inorgânicos dissolvidos em águas superficiais e na interface sedimento-água. Quatro anos depois foi registrada a primeira patente [116], com um sistema desenhado a partir de membranas poliméricas.

Em 1987, Sodergren criou um amostrador passivo para água empregando membranas de diálise hidrofílicas preenchidas com hexano [117]. O trabalho permitiu a extração de compostos organoclorados e bifenilospoliclorados (polychlorinate biphenyl – PCB) por períodos de uma até doze semanas. Diferentes tipos de águas como rios, lagos e esgoto de plantas de tratamento foram analisados com este dispositivo, possibilitando um avanço nas pesquisas fundamentadas em processos de partição de um analito entre água e um material lipofílico preso numa membrana polimérica semipermeável. Entre elas destacam-se:

- Dispositivo de membrana semipermeável (Semipermeable Membrane Devices - SPMDs). Desenvolvido por Huckins *et al.* em 1990 para a análise de bifenilospoliclorados) e mirex [118]. Consiste em um tubo de polietileno de baixa densidade (Low Density Polyethylene - LDPE) com dimensões de 2,5 x 91,4 cm e 50-100 µm de espessura, recheado com 1 mL de trioleína

(2,3-Bis, propyl (Z)-octadec-9-enoate). Quando o amostrador é colocado em meio aquoso os compostos orgânicos hidrofóbicos são deslocados e acumulados na fase aceptora (trioleína) enquanto o polietileno atua como barreira de difusão.

- Amostrador de concentração /extração passiva *in situ* (Passive in Situ Concentration/Extraction Samplers- PISCES). O dispositivo foi reportado pela primeira vez por Litten et al. no ano 1993 e consta de uma membrana de polietileno preenchida com 200 mL de hexano [119]. A membrana é lacrada e suspensa na fonte hídrica por alguns dias. A amostragem ocorre por difusão molecular de contaminantes orgânicos dentro do solvente coletor.

No ano 1994 foram introduzidos os amostradores passivos baseados na difusão em filmes finos por gradiente de concentração (Diffusive Gradients in Thin-films – DGT [120]). O dispositivo é constituído por dois géis, um deles contém uma resina imobilizadora e a outra acrilamida hidratada que permite a difusão de íons. O amostrador foi testado para medições de zinco (Zn) em águas marinhas. A resina (Chelex-100) emprega um agente quelante (grupos ácidos iminodiacéticos) que favorece a medição de metais di e trivalentes. Outra pesquisa que envolve resina Chelex-100 foi o Diálise "*in situ*" que permitiu a captação de Cd, Pb e Zn por quatro ligantes poliméricos (Chelex @ 100, poli(4-vinilpiridina), Sephadex Sp C-25 e Amberlite IR-122 [121]). Neste caso os analitos se difundem através de uma membrana de dialise para serem retidos em um meio coletor baseado em uma resina quelante. Além de metais o dispositivo tem sido aplicado nos últimos anos na análise de compostos orgânicos como antibióticos [122] e agrotóxicos [123].

A SPME também tem sido aplicada como amostrador passivo. Um dos primeiros trabalhos no ano 1996 permitiu a extração de analitos pouco voláteis e de alto ponto de ebulição em matrizes aquosas complexas [124]. Nesta abordagem, a fibra foi inserida dentro de uma membrana oca de celulose. Os HPAs (Hidrocarbonetos Aromáticos Policíclicos) de grande peso molecular como

criseno e perileno foram analisados com sucesso em amostras aquosas que continham ácidos húmicos. Os tempos de amostragem passiva estiveram na faixa de 1 até 18 horas.

O Amostrador Integrativo de Compostos Orgânicos Polares (Polar Organic Chemical Integrative Sampler - POCIS) é um dos amostradores mais populares e empregados na atualidade. O dispositivo surgiu no ano 1999 com as pesquisas doutorais do D. A. Álvarez [125]. Ele é constituído por uma fase aceptora sólida colocada entre duas membranas de difusão microporosas de polieteresulfona (PES), as quais evitam a passagem de partículas de diversos tamanhos ($> 2 \mu\text{m}$) durante a amostragem. A fase aceptora pode variar em função do analito a ser extraído, encontrando diferentes tipos no mercado.

O dosímetro cerâmico é um amostrador feito de uma membrana cerâmica (camada externa) e material adsorvente. Neste caso um tubo de cerâmica atua como barreira limitante de difusão, o qual está preenchido de fase aceptora (esferas de adsorvente sólido) [12]. Os contaminantes se acumulam mediante difusão passando através da membrana para serem coletados passivamente nas esferas adsorventes.

Seguindo a linha de tempo, surgiu o amostrador passivo com disco Empore ou simplesmente chemcatcher (Passive Sampler using Empore disk), foi desenvolvido por Kingston *et al* no ano 2000 para monitoramento de poluentes orgânicos em água [126]. O desenho do dispositivo é similar ao POCIS e também emprega uma membrana de difusão limitante, que é feita de polietileno de baixa densidade ou de polietersulfona. A fase aceptora neste amostrador é comumente um disco Empore C₁₈.

Um ano após o desenvolvimento do chemcatcher surgiu no mercado um amostrador baseado nos fundamentos da extração sortiva com barras de agitação (Membrane-Enclosed Sorptive Coating - MESCO) [127]. A técnica consiste em uma barra revestida com PDMS que é inserida no interior de uma membrana de diálise feita de celulosa. O método combina as vantagens da amostragem passiva

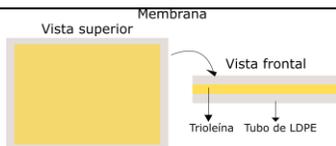
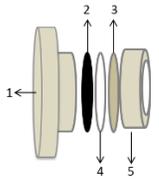
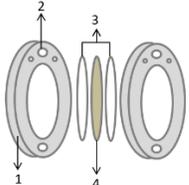
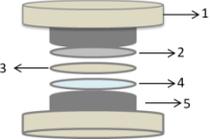
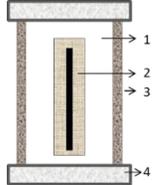
com a pré-concentração sem solventes orgânicos em matrizes aquosas e a subsequente dessorção dos analitos em um sistema GC/MS.

Na tabela 5 são apresentadas informações adicionais sobre os dispositivos mais empregados para amostragem passiva em água.

Embora a comunidade científica continue a apresentar trabalhos relacionados ao desenvolvimento de sistemas de amostragem passiva, os dispositivos desenhados nos últimos anos envolvem pequenas modificações dos dispositivos clássicos. Por exemplo para extrair nanoplata em ambientes aquáticos, Shen *et al.* [109] substituíram a fase aceptora do chemcatcher por um material adsorvente a base de nanotubos de carbono conseguindo resultados promissores para nanopoluentes.

Nosso grupo de pesquisa (Rede Mineira de Cromatografia Avançada) no ano de 2017 desenvolveu um dispositivo para amostragem passiva constituído por um recipiente perfurado, contendo em seu interior um sistema de microextração em fase líquida com fibra oca que possibilita a extração dos analitos da água [68]. O amostrador permite um controle da qualidade da água durante períodos longos, tornando-se um método ideal para análise da contaminação de águas por agrotóxicos em países agrícolas.

Tabela 5. Dispositivos típicos para amostragem passiva em água.

Amostrador / Nome completo /ref.	Diagrama do dispositivo	Partes principais	Vantagens	Desvantagens	Analitos
SPMD/ Semipermeable Membrane Devices/ Dispositivo de membrana semipermeável [118, 128]		Tubo LDPE preenchido com trioleína	<ul style="list-style-type: none"> • Amplamente utilizado. • Formas automáticas de cálculo para obter taxas de amostragem • Procedimento de uso padronizado 	<ul style="list-style-type: none"> • Precisa calibrar dados no laboratório • Suscetível à formação de bioincrustação. 	<ul style="list-style-type: none"> • PCBs • PDE's • Dioxinas e furanos
DGT/ Diffusion gradients in thin films/ Gradientes de difusão em filmes finos [129]		Base (1), Fase ligante (2), Membrana - filtro (3), Gel difusivo (4) e tampa (5).	<ul style="list-style-type: none"> • Amostragem da fração lábil dos metais 	<ul style="list-style-type: none"> • Superestima valores em alguns metais 	<ul style="list-style-type: none"> • 55 elementos metálicos • Antibióticos • Fosforados • Sulfuretos • ⁹⁹Tc
POCIS/ Polar organic chemical integrative sampler/Amostragem integrada de compostos orgânicos polares/[130]		PTFE* holder (1), Orifício piloto (2), Membrana (3), sorvente (4).	<ul style="list-style-type: none"> • Alta sensibilidade. • Baixa suscetibilidade da membrana à formação de biofilme 	<ul style="list-style-type: none"> • Precisa de mais calibração de dados no laboratório 	<ul style="list-style-type: none"> • Herbicidas • Farmacêuticos
Chemcatcher/ Universal passive sampler using Empore disk/ Amostrador passivo universal usando disco Empore [126]		Tampa (1), Malha de aço inoxidável (2), Membrana do filtro (3), Fase aceitadora (4), Caixa protetora PTFE* (5).	<ul style="list-style-type: none"> • Seletividade de analitos de acordo com a combinação das membranas. • Literatura abundante na calibração de dados 	<ul style="list-style-type: none"> • Calibração de fatores ambientais que afetam o desempenho: material particulado, temperatura, biofouling. 	<ul style="list-style-type: none"> • Compostos orgânicos polares e não polares • Traços de metais
MESCO/ Membrane enclosed sorptive coating/ Revestimento de sorção fechado com membrana[127]		Uma barra Gerstel-Twister usada para SBSE* (1), uma bolsa de membrana de diálise feita a partir de celulose regenerada (2), uma bolsa de membrana de diálise (3) Caixas Spectra Por (4).	<ul style="list-style-type: none"> • Dessorção térmica direta no GC-MS 	<ul style="list-style-type: none"> • Baixa estabilidade da membrana de celulose 	<ul style="list-style-type: none"> • HPAs • PCBs# • Agrotóxicos

*Polytetrafluoroethylene, + the Stir bar sorptive extraction, # Polychlorinated Biphenyls.

2.3. Modelagem e calibração de amostradores passivos empregados em água

O termo amostrador passivo abrange diferentes subgrupos, sendo possível realizar uma classificação de diferentes formas: Primeiro, de acordo com a matriz de amostragem temos amostradores gasosos ou aquosos. Segundo, dependendo do modo de operação, existem amostradores de equilíbrio e amostradores cinéticos e terceiro dependendo dos analitos alvos há amostradores para compostos orgânicos e inorgânicos.

Os dispositivos de amostragem passiva cinéticos são projetados para acumular continuamente o analito, mantendo um gradiente de concentração e um fluxo de massa de analito ao longo da exposição. Na amostragem passiva de equilíbrio, como o nome sugere, os analitos são acumulados no dispositivo até que a concentração no amostrador esteja em equilíbrio com a concentração em massa do ambiente [131].

Como já foi discutido no item anterior, existe uma variedade de dispositivos para amostragem passiva na qual a fase aceptora varia segundo o tipo de analito a ser extraído, passando por solventes, resinas de polímero, reagentes químicos ou adsorventes porosos. Geralmente o processo de extração segue o perfil de captação mostrado na figura 19 o qual é descrito através da equação (1). Este perfil é caracterizado por três áreas ou regiões. Primeiro, uma região linear; segundo, uma região curvilínea; e, finalmente, uma região de equilíbrio. Dependendo da rapidez com a qual o amostrador alcance o estado de equilíbrio determina-se o tipo de calibração a ser aplicada, que pode ser linear ou de equilíbrio.

$$C_{s(t)} = C_e K_{es} (1 - e^{-k_e t}) \quad (1)$$

Onde $C_s(t)$ (ng mL^{-1}) é a concentração do composto no amostrador em função do tempo; C_e (ng mL^{-1}) é a concentração média na água ou TWA; K_{es} é o

coeficiente de partição entre a água e a fase receptora; k_e é a constante de taxa de eliminação do composto da fase receptora; e t é o tempo de exposição.

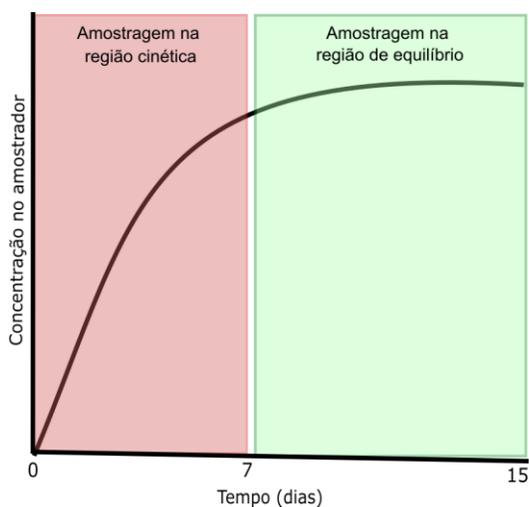


Figura 19. Perfil de extração típica de um processo de amostragem passiva. Adaptado de [107].

A calibração para amostragem passiva por equilíbrio é simples e tem sido amplamente utilizada para diferentes amostradores. Neste método de calibração, o amostrador deve ser exposto por tempo suficiente para garantir que o equilíbrio termodinâmico seja estabelecido entre o meio e a fase receptora. Os tempos de equilíbrio de diferentes amostradores passivos variam de segundos a meses. Os resultados obtidos pela extração de equilíbrio são comparáveis em alguns casos com aqueles obtidos por amostragem convencional e, portanto, este tipo de dispositivo é inadequado para a determinação de TWA no ambiente. Para amostradores passivos com longos períodos de equilíbrio, a calibração pode ser realizada na faixa linear (Figura 19). Quando este dispositivo é usado para amostragem de campo, a taxa de amostragem deve ser determinada anteriormente no laboratório ou prevista com equações empíricas [132]. Na literatura existe uma diversidade de artigos de revisão e capítulos de livros que contêm processos matemáticos derivados de processos de calibração para estimar as concentrações de água a partir de dispositivos de amostragem passiva [133-138].

Segundo Ouyang e Pawliszyn [132], quando a extração alcança o equilíbrio, a equação (1) pode ser simplificada e a concentração inicial dos analitos alvo pode ser calculada com a equação (2):

$$C_e = \frac{C_s}{K_{es}} = \frac{n}{K_{es}V_s} \quad (2)$$

Onde n é a quantidade extraída do analito e V_s é o volume da fase de extração. Quando a Equação (2) é aplicada, a quantidade de analito extraído pelo dispositivo de amostragem passiva é independente do volume da amostra. Assim, a amostragem passiva de campo não requer a coleta e extração de uma amostra do ambiente de amostragem. A calibração baseada na extração por equilíbrio requer que o coeficiente de distribuição, K_{es} seja conhecido.

Segundo a abordagem de Ouyang e Pawliszyn para amostradores passivos que usam o método linear (cinéticos), assume-se que a taxa de transferência de massa ou taxa de amostragem permanece constante ao longo da duração da amostragem. A equação (1) pode ser simplificada e a relação entre concentração dos analitos alvo na água e n pode ser expressa mediante a equação (3):

$$C_e = \frac{n}{R_s t} \quad \text{ou} \quad C_{TWA} = \frac{n}{R_s t} \quad (3)$$

Onde R_s é a taxa de amostragem para o analito ($\text{cm}^3 \text{min}^{-1}$), ou seja, o volume de água equivalente extraído por unidade de tempo, e t é o tempo de amostragem. Para um dispositivo com geometria bem definida, com temperatura constante, a taxa de amostragem pode ser expressa mediante a equação (4):

$$R_s = \frac{DA}{L} \quad (4)$$

Onde D é o coeficiente de difusão molecular do analito na água, A é a área transversal de difusão e L é a espessura da camada de difusão. O coeficiente de difusão do analito no ar e na água pode ser encontrado na literatura ou calculado com uma equação empírica. Os coeficientes de difusão dos analitos na água (D_w) podem ser calculados por meio da expressão (5):

$$D_w = \frac{1,326 \times 10^{-6}}{\eta_w^{1,14} \bar{v}^{0,589}} \quad (5)$$

Onde η_w é a viscosidade cinemática da água a temperatura de interesse ($10^{-2} \text{g cm}^{-1} \text{s}^{-1}$) e \bar{v} é o volume molar do analito.

Os processos de amostragem passiva são afetados pelas condições ambientais como: fluxo da água, turbulência, temperatura, luz UV, pH, salinidade e bioincrustação [139], os quais prejudicam a taxa de amostragem. São necessárias otimizações, pré-calibrações e ajustes para obtenção de rendimento ótimo do dispositivo.

CAPÍTULO 3: SERINGA SPME-CNMs

3.1. Objetivos

3.1.1. Objetivo geral

- ✓ Desenvolver um procedimento para amostragem de agrotóxicos em água utilizando uma microfibrã de microextração em fase s33lida com nanomateriais de carbono (SPME-CNMs – *Solid Phase Microextraction - Carbon Nanomaterials*).

3.1.2. Objetivos espec33ficos

- ✓ Construir um dispositivo, tipo seringa, para amostragem convencional em corpos de 33gua.
- ✓ Otimizar o procedimento SPME-CNMs-GC/MS para amostragem convencional de agrot33xicos.
- ✓ Validar o procedimento SPME-CNMs-GC/MS para amostragem convencional de agrot33xicos com estudo dos par33metros de m33rito.
- ✓ Aplicar o m33todo SPME-CNMs-GC/MS validado e otimizado em corpos de 33guas superficiais atrav33s da amostragem convencional.

3.2. Parte experimental: Materiais e m33todos

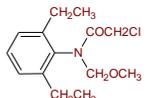
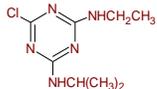
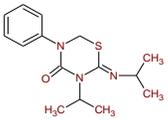
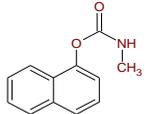
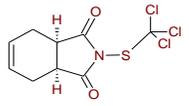
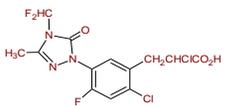
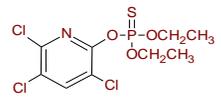
O presente trabalho foi realizado nas instala333es do Departamento de Qu33mica e do Departamento de An33lises Cl33nicas e Toxicol33gicas na faculdade de farm33cia, FAFAR UFMG.

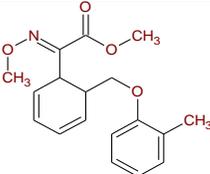
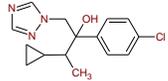
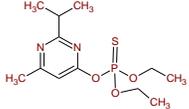
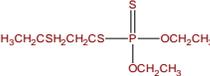
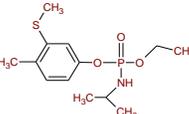
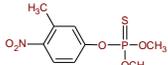
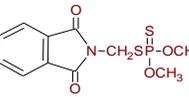
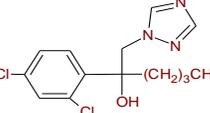
3.2.1. Reagentes qu33micos

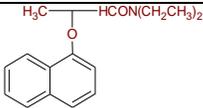
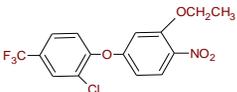
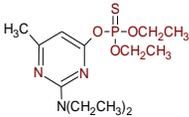
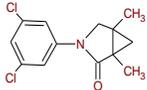
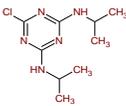
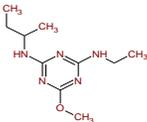
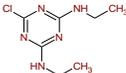
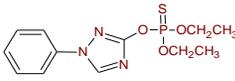
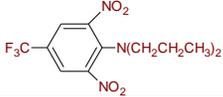
Este trabalho estudou um total de 24 agrot33xicos. Foram utilizados os padr33es dos agrot33xicos de Trifluralina, Forato, α -HCH, Atrazina, Propazina, Lindano, Diazinona, Dissulfotom, δ -BHC, Pirimif33s-met33lico, Clorpirif33s, Fentiona, Procimidona, Endossulfam I, Endossulfam II, Napropamida, Hexaconazol, 4,4-

DDE, Oxifluorfem, Endrin, 4,4-DDD, Triazofós, Carfentrazone-etílica, Metoxicloro e Procloraz de pureza superior a 98% adquiridos da Sigma–Aldrich (St. Louis, MO, USA). O gás de arraste usado na corrida cromatográfica foi o He N-50 da Air Products (Mogi das Cruzes, SP, Brasil), com 99,999 % de pureza. Na tabela 6 são apresentadas algumas informações dos agrotóxicos utilizados no presente capítulo e nos capítulos 4 e 5.

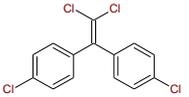
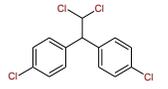
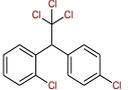
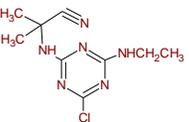
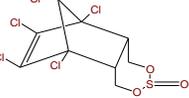
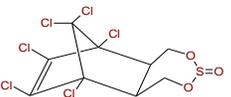
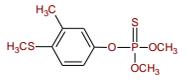
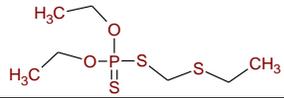
Tabela 6. Algumas informações dos agrotóxicos estudados na pesquisa, classificados em autorizados e não autorizados para uso no Brasil pela ANVISA [36, 44].

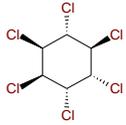
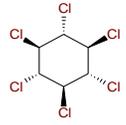
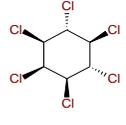
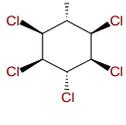
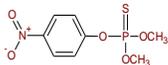
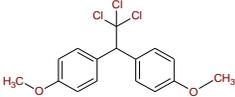
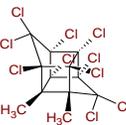
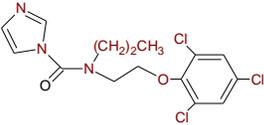
Agrotóxicos autorizados pela ANVISA					
N°	Agrotóxicos	Estrutura química	Grupo químico	Classificação	Aplicação em culturas
1	Alacloro		Cloroacetanilida	Herbicida Classe III	aplicação em pré e pós-emergência das plantas infestantes nas culturas de algodão, amendoim, café, cana-de-açúcar, girassol, milho e soja.
2	Atrazina		Triazinas	Herbicida Classe III	aplicação em pré e pós-emergência das plantas infestantes nas culturas de abacaxi, cana-de-açúcar, milho, pinus, seringueira, sisal e sorgo.
3	Buprofezina		Tiadiazinonas	Inseticida e acaricida Classe IV	Abacate, abacaxi, abóbora, abobrinha, algodão, anonáceas, begônia, berinjela, cacau, chuchu, citros, cupuaçu, feijão, guaraná, gérbera, jiló, kiwi e mamão.
4	Carbaril		Carbamato	Inseticida Classe II	Abacaxi, abóbora, algodão, alho, banana, batata, cebola, couve-flor, feijão, maçã, pastagem, pepino, repolho e tomate
5	Captana		Dicarboximida	Fungicida Classe IV	Abacaxi, alho, batata, cebola, citros, gladiolo, maçã, melão, melancia, pepino, pera, pêssego, rosa, tomate e uva.
6	Carfentrazona etílica		Triazolonas	Herbicida Classe IV	aplicação em pré e pós-emergência das plantas infestantes nas culturas de algodão, arroz, batata, café, cana-de-açúcar, citros, eucalipto, mandioca, milho, pastagem e soja.
7	Clorpirifós		Organofosforados	Inseticida Formicida Acaricida Classe II	Algodão, batata, café, cevada, citros, feijão, maçã, milho, pastagem, soja, sorgo, tomate e trigo.

8	Cresoxim Metílico		Estrobilurinas	Fungicida	Abacaxi, acerola, algodão, amora, alho, anonáceas, arroz, azeitona, banana, batata, batata-yacon, berinjela, beterraba, café, cará, cebola, cenoura e cevada.
9	Cyproconazol		Azóis	Fungicida	Algodão, alho, arroz, aveia, café, cevada, crisântemo, eucalipto, figo, girassol, goiaba, maçã, melancia, melão, milho, , pêssego, soja, sorgo, trigo e uva
10	Diazinona		Organofosforados	Acaricida Classe II	Citros e maçã.
11	Dissulfotom		Organofosforados	Inseticida Acaricida Fungicida Classe I	Café e sementes de algodão.
12	Fenamifós		Organofosforados	Nematicida Classe I	Algodão, banana, batata, cacau, café, melão e tomate.
13	Fenitrotiona		Organofosforados	Inseticida e formicida Classe II	Algodão, cebola, crisântemo, maçã e soja. Aplicação em milho e trigo armazenados.
14	Fosmete		Organofosforados	Inseticida Acaricida Classe I	Citros, maçã e pêssego.
15	Hexaconazol		Triazóis	Fungicida Classe III	Amendoim, café, feijão e maçã.

16	Napropamida		Alcanamidas	Herbicida Classe III	Aplicação em pré e pós-emergência das plantas infestantes nas culturas de tabaco e tomate.
17	Oxifluorfem		Éteres difenólicos	Herbicida Classe III	Aplicação em pré e pós-emergência das plantas infestantes nas culturas de algodão, arroz, café, cana-de-açúcar, cebola, citros e soja.
18	Pirimifós Metílico		Organofosforados	Inseticida Acaricida Classe III	Arroz, milho e trigo.
19	Procimidona		Dicarboximidas	Fungicida Classe IV	Alface, algodão, batata, cebola, cenoura, feijão, gladiolo, maçã, melancia, melão, morango, pêssego, rosa, soja, tomate e uva.
20	Propazina		Triazinas	Herbicida Classe III	Pós-emergência das plantas infestantes nas culturas de algodão, arroz, café, cana-de-açúcar, cebola, citros e soja.
21	Secbumeton		Triazinas	Herbicida Classe III	Aplicação em pré e pós-emergência das plantas infestantes nas culturas de abacaxi, banana, cacau, café, cana-de-açúcar, citros, e uva
22	Simazina		Triazinas	Herbicida Classe III	Aplicação em pré e pós-emergência das plantas infestantes nas culturas de abacaxi, banana, cacau, café, cana-de-açúcar, citros, maçã e milho.
23	Triazofós		Organofosforados	Inseticida Acaricida Classe II	Aplicação em pré e pós-emergência das plantas infestantes nas culturas de algodão, batata, café e citros.
24	Trifluralina		Dinitroanilinas	Herbicida Classe III	Algodão, alho, amendoim, arroz, berinjela, cana-de-açúcar, cebola, cenoura, citros, couve, couve-flor, eucalipto e feijão.

Agrotóxicos não autorizados pela ANVISA

25	4,4'DDE Diclorodifenildicloroetano		Organoclorados	Inseticidas	Controle de insetos que transmitiam a malária e na agricultura.
26	4,4'DDD Diclorodifenildicloroetileno		Organoclorados	Inseticidas	Controle de insetos que transmitiam a malária e na agricultura.
27	4,2'DDT Diclorodifeniltricloroetileno		Organoclorados	Inseticidas	Controle de insetos que transmitiam a malária e na agricultura.
28	Cianazina		Triazinas	Herbicida	aplicação em pré e pós-emergência das plantas infestantes nas culturas de algodão, arroz, batata, café, cana-de-açúcar, citros, eucalipto e mandioca.
29	Endrin		Organoclorados	Inseticidas	Algodão, milho e arroz.
30	Endossulfam I		Organoclorados	Inseticidas	Soja, algodão, café e cana de açúcar.
31	Endossulfam II		Organoclorados	Inseticidas	Soja, algodão, café e cana de açúcar.
32	Fentiona		Organofosforados	Inseticida Formicida Acaricida Classe II	Abóbora, algodão, ameixa, café, caqui, citros, tabaco, goiaba, maçã, manga, maracujá, marmelo, melancia, melão, nêspera, noz moscada, pepino, pera, pêssego e uva.
33	Forato		Organofosforado	Inseticidas	Algodão, amendoim, batata, café, feijão, milho, tomate, trigo.

34	Hexaclorocicloexano α -HCH		Organoclorados	Inseticidas	Preservação de madeiras compensadas e serradas, utilizadas em construções.
35	Hexaclorocicloexano β -HCH		Organoclorados	Inseticidas	Preservação de madeiras compensadas e serradas, utilizadas em construções.
36	Hexaclorocicloexano δ -BCH		Organoclorados	Inseticidas	Preservação de madeiras compensadas e serradas, utilizadas em construções.
37	Hexaclorocicloexano (γ -HCH ou Lindano)		Organoclorados	Inseticidas	Preservação de madeiras compensadas e serradas, utilizadas em construções.
38	Parationa Metilica		Organofosforado	Inseticida e acaricida Classe I	Aplicação foliar nas culturas de algodão e soja
39	Metoxicloro		Organoclorados	Inseticidas	Armazenamento de cereais e de aplicação foliar em algumas plantações.
40	Mirex		Organoclorados	Inseticidas	Armazenamento de cereais e de aplicação foliar em algumas plantações.
41	Procloraz		Organoclorados	Fungicida	Cebola, cenoura, cevada, melancia, rosa, tomate e trigo

3.2.2. Instrumentação

- ✓ Seringa comercial SPME Supelco (Bellefonte, EUA)
- ✓ Seringa SPME-CNMS manufaturada neste trabalho.
- ✓ Fibra de poliacrilato (PA) de 75 μm de espessura para SPME Supelco (Bellefonte, EUA).
- ✓ Fibra de polidimetilsiloxana (PDMS) de 7 μm de espessura para SPME Supelco (Bellefonte, EUA).
- ✓ Fibra de polidimetilsiloxana/divinilbenzeno (PDMS/DVB) de 65 μm de espessura para SPME Supelco (Bellefonte, EUA).
- ✓ Sistema de purificação de água Milli Q Merck Millipore.
- ✓ Ultrassom, UltraSonic Cleaner 1400, Unique (Indaiatuba, SP, Brasil), Modelo USC-2800 com frequência de 40 kHz e potência de 120 Watts.
- ✓ Micropipeta automática Finnpiquette F1, com faixa de trabalho 1,0 μL a 10,0 μL , Thermo Scientific (Franklin, Estados Unidos).
- ✓ Micropipeta automática Finnpiquette F1, com faixa de trabalho 10,0 μL a 100,0 μL , Thermo Scientific (Franklin, Estados Unidos).
- ✓ Micropipeta automática Finnpiquette F1, com faixa de trabalho 100,0 μL a 1000,0 μL , Thermo Scientific (Franklin, Estados Unidos).
- ✓ Chapa de aquecimento com controle de temperatura e agitador magnético, Marconi (Piracicaba, SP, Brasil), Modelo MA085.
- ✓ Balança analítica, com resolução de 0,00001 g, Shimadzu (Kyoto, Japão), Modelo AUW220D.

3.2.3. Sistema e método cromatográfico

As análises dos agrotóxicos foram realizadas em um cromatógrafo a gás (Agilent modelo 7890 C) acoplado a um espectrômetro de massas com analisador do tipo quadrupolo (Agilent modelo 5975 C) Palo Alto, CA USA. A análise cromatográfica foi feita com injeção no modo *splitless* por 2 min com uma temperatura do injetor de 250 $^{\circ}\text{C}$ utilizando uma coluna 5% fenil polidimetilsiloxana, HP-5MS Agilent (30 m x 250 μm x 0,25 μm) e fluxo de hélio de

1,2 mL min⁻¹. Foi usada uma programação de temperatura com início em 80 °C, aumento para 160 °C a 20 °C min⁻¹ seguido de aumento para 255 °C a 5 °C min⁻¹ e aumento a 20 °C min⁻¹ para a temperatura final de 280 °C, mantida por 1 min. O tempo total de corrida foi de 25,25 min. A análise foi realizada no modo SIM (*Selected Ion Monitoring*) com ionização por impacto de elétrons (EI) e energia de 70 eV.

3.2.4. Construção do sistema tipo seringa SPME-CNMs

Para a construção do sistema tipo seringa SPME-CNMS, nosso grupo de pesquisa (Rede Mineira de Cromatografia Avançada) desenvolveu um método de preparo de fibras CNMs sobre hastes de aço com diferentes polaridades. Na invenção a agulha é constituída de uma fina haste de aço com CNMs crescidos sobre a mesma pelo método de deposição química em fase vapor. A figura 20 mostra um esquema do dispositivo, com suas respectivas partes e na figura 21 é mostrada uma fotografia do dispositivo.

Para sintetizar os CNMs, a haste de aço foi inicialmente tratada com ácido clorídrico por 5 min., posteriormente ela foi lavada com água, para depois ser imersa em uma solução catalisadora por 18h. A solução catalisadora foi preparada utilizando 15 e 5% p/p de Fe (FeNO₃.9H₂O, Sigma Aldrich) e Mo (NH₄)₆Mo₇O₂₄.4H₂O, Sigma Aldrich), respectivamente, em relação ao peso da haste de aço. O processo CVD foi realizado utilizando duas fontes de carbono (metano e acetonitrila) para obter diferentes polaridades CNMs [20]. Os experimentos de crescimento dos CNMs foram realizados em um forno tubular, no qual a haste de aço foi inserida em um tubo de quartzo. O tubo foi então preenchido com gases de H₂/N₂, 8 % v/v (30,0 mL.min⁻¹) até a temperatura de 800 °C durante 30min, com taxa de aquecimento de 10°C.min⁻¹. Para CNMs polares, a acetonitrila foi transportada por lavagem com N₂ (300,0 mL.min⁻¹) a 800 °C por 1h. Para os CNMs não polares, o gás foi alterado por CH₄ (100,0 mL.min⁻¹) e a temperatura foi elevada para 900°C durante 1h. Após a reação, as hastes de aço

com CNMs foram tratadas em banho ultrassônico por 10min para a remoção de quaisquer CNMs que não estivessem fixados no aço.

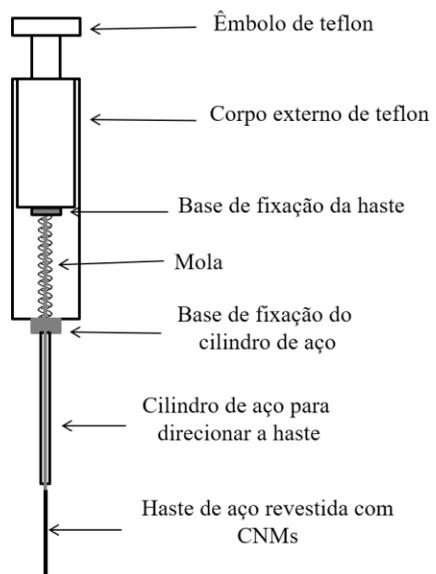


Figura 20. Esquema geral da seringa empregada para a extração dos agrotóxicos com SPME-CNMs.

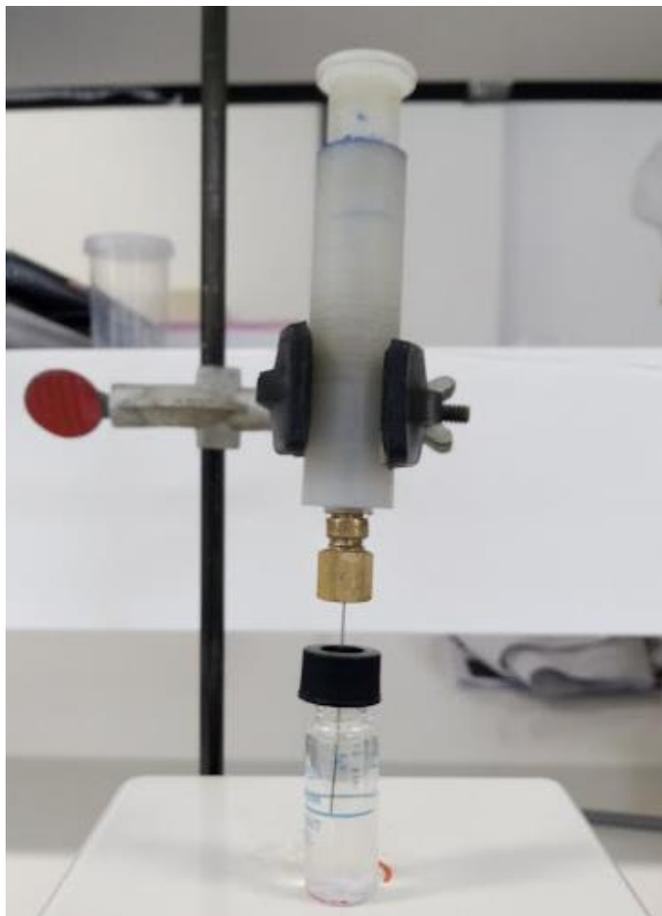


Figura 21. Fotografia da seringa empregada para a extração dos agrotóxicos com SPME-CNMs.

3.2.5. Caracterização da fibra CNMs da seringa SPME-CNMs

A caracterização dos CNMs suportados pelas hastes de aço foi realizada por meio de duas técnicas: para a informação química e estrutural empregou-se a espectroscopia Raman e para a informação morfológica do material utilizou-se a técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Adicionalmente foi medido o teor de H, C e N.

Os espectros Raman foram obtidos por um equipamento Bruker, modelo Senterra, equipado com um detector de dispositivo acoplado por carga (CCD - charge-coupled device) e por um microscópio óptico (OLYMPUS BX51) alemão. Os espectros foram obtidos aplicando um laser de 633nm com 2mW de potência

(tempo de integração de 10s, 10 co-adições). Os teores de C, H e N foram obtidos em um Analisador Elemental Perkin Elmer CHNS/O Serie II dos EUA. As imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram adquiridas por meio de um sistema quanta 200 equipado com canhão de emissão de campo (FEG - Field Emission Gun) dos EUA.

3.2.6. Preparo da amostra para extração SPME-CNMs

A seringa de microextração em fase sólida com nanomateriais de carbono SPME-CNMs, envolve um preparo da amostra simples e rápido (figura 22). As etapas envolvidas no processo foram:

1. Inicialmente foi colocado 3,60 mL da água a ser analisada em um frasco de vidro de 5,0 mL no qual foi adicionado 0,40 g de sal (Na_2SO_4).
2. Foi perfurado o septo com a seringa. Posteriormente aguardou-se 5 min para que o sistema alcançasse o equilíbrio.
3. A haste foi exposta durante 15 min no interior da água.
4. Após 15 min foi retraída a fibra para o interior da haste para se retirar a seringa do frasco.
5. A seringa foi injetada e a fibra exposta no injetador GC/MS para dessorção térmica e análise dos agrotóxicos.

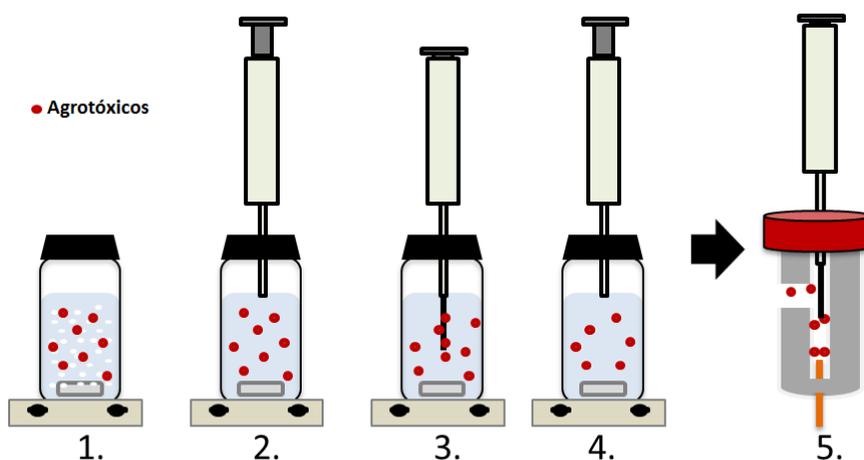


Figura 22. Procedimento SPME-CNMs usado para a extração dos agrotóxicos.

3.2.7. Otimização e estudo da influência das variáveis na extração de agrotóxicos com seringa SPME-CNMs

Foram realizados testes multivariados através de um planejamento fatorial. Para escolher o procedimento mais apropriado, determinaram-se os fatores e a estratégia da seguinte maneira:

- **Problema:** Estudar a influência da temperatura, do tempo, da agitação e do teor de sal na extração de agrotóxicos com CNMs suportados.
- **Fatores:** Temperatura, tempo, taxa agitação e teor de sal.
- **Níveis:** 2; alto (+) e baixo (-).
- **Resposta:** Área do pico cromatográfico.
- **Estratégia:** Planejamento 2^4 com triplicadas no ponto central (PC).

As atribuições a cada uma das variáveis estudadas são mostradas na tabela 7. Um total de 19 experimentos foram realizados durante o planejamento.

Tabela 7. Variáveis estudadas com dois níveis.

Variáveis	Unidade	(-)	(+)	PC
1. Temperatura	°C	28	70	49
2. Tempo	Min	2	30	16
3. Agitação	Rpm	0	600	300
4. Teor de sal (Na_2SO_4)	%m/m	0	10	5

O volume da solução e a concentração dos agrotóxicos foram os mesmos para todos os testes, 4,00 mL e 50,0 $\mu\text{g L}^{-1}$ respectivamente. Além do planejamento fatorial, experimentos relacionados com a polaridade dos CNMs, modo de extração (*headspace* ou imersão direta) e resfriamento da haste também foram avaliados.

3.2.8. Validação do método SPME-CNMs

O processo de validação foi realizado após a otimização dos parâmetros da SPME-CNMs. A validação do método seguiu os critérios e recomendações da

Química Analítica na Europa (Analytical Chemistry in Europe-EURACHEM). Os parâmetros de mérito avaliados foram: linearidade, limite de detecção (LD), limite de quantificação (LQ), recuperação e precisão (Repetibilidade e precisão intermediária).

Para o método analítico desenvolvido, a linearidade foi avaliada pelas curvas de calibração. Para a quantificação, foi utilizada água ultra pura para o preparo das soluções padrões e as curvas analíticas foram feitas com seis níveis de concentração em um intervalo de 1,00 - 50,00 $\mu\text{g L}^{-1}$, cada nível foi analisado em triplicata. Para a determinação do LD e LQ foram feitas dez replicatas de brancos (água sem agrotóxicos). Para avaliar a precisão foram analisadas seis replicatas de dois níveis da curva de calibração (5,00 $\mu\text{g L}^{-1}$ e 15,00 $\mu\text{g L}^{-1}$). A recuperação foi feita para um nível de concentração (30,00 $\mu\text{g L}^{-1}$) com seis replicatas usando matriz branca (livre de agrotóxicos). A matriz foi uma amostra de água real da lagoa da Pampulha da cidade de Belo Horizonte no estado de Minas Gerais - Brasil (19°51'33.6"S 43°58'41.0"W).

3.2.9. Local da amostragem e coleta das amostras

No total foram coletadas 27 amostras em diferentes tipos de fontes hídricas como lagoas, rios e riachos. Esses corpos de água estão classificados dentro das classes I, II e III segundo a normativa conjunta COPAM/CERH-MG. As principais culturas no entorno dos pontos de coleta eram cana de açúcar, eucalipto, milho, algodão, café, soja, feijão, tomate e hortaliças. Também havia locais com gado. Na tabela 8 estão apresentadas as diferentes amostras com as características do local.

Tabela 8. Pontos de amostragem. Tipo de água, mês de coleta, principais culturas e localização.

Ponto de Amostragem	Tipo de fonte de água	Mês/ano	Principal cultura ou Atividade agrícola	Local	Coordenadas
P1	Represa da Lapinha	Julho/2018	Gado	Lapinha da serra-MG	19°08'40.8"S 43°40'20.9"W
P2	Rio Cipó	Julho/2018	Hortas-Gado	Serra do Cipó-MG	19°20'30.9"S 43°37'24.3"W
P3	Lagoa Santa	Julho/2018	N.A	Lagoa Santa-MG	19°38'23.5"S 43°54'04.3"W
P4	Ribeirão cana-brava	Junho/2018	Eucalipto-Cana de açúcar	Felixlândia-MG	18°57'16.7"S 44°53'08.5"W
P5	Rio Paraopeba	Junho/2018	Eucalipto-Cana de açúcar	Felixlândia-MG	18°51'17.2"S 44°53'08.0"W
P6	Lagoa Rancho	Junho/2018	Cana de açúcar	Lagoa da Prata-MG	20°01'41.9"S 45°35'28.4"W
P7	Rio São Francisco	Junho/2018	Cana de açúcar	Lagoa da Prata-MG	20°01'29.3"S 45°35'42"W
P8	Rio São Francisco	Junho/2018	Cana de açúcar	Lagoa da Prata-MG	19°57'11.3"S 45°34'37.3"W
P9	Rio Santana	Junho/2018	Cana de açúcar	Lagoa da Prata-MG	20°04'48.4"S 45°33'33.1"W
P10	Rio Santana	Junho/2018	Cana de açúcar	Lagoa da Prata-MG	20°04'26.2"S 45°31'55.3"W
P11	Rio Jacaré	Junho/2018	Cana de açúcar	Lagoa da Prata-MG	19°58'43.9"S 45°29'23.5"W
P12	Lagoa de Pampulha	Julho/2018	N.A	Belo Horizonte-MG	19°51'33.6"S 43°58'41.0"W
P13	Ribeirão Arrudas	Agosto/2018	Eucalipto-Hortas	Sabará-MG	19°53'58.8"S 43°51'57.5"W
P14	Rio Santo Antônio	Julho/2018	Milho-Feijão	Ferros-MG	19°7'58"S 43°0'17"W
P15	Rio Santo Antônio	Julho/2018	Milho-Feijão	Ferros-MG	19°55'13"S 43°57'49"W
P16	Rio Santo Antônio	Julho/2018	Milho-Feijão	Ferros-MG	19°8'8"S 43°0'30"W
P17	Riacho	Julho/2018	Gado	Matias-MG	20°30'1.56"S 44°45'42.93"W
P18	Riacho	Julho/2018	Café	Matias-MG	20°31'13.37"S 44°43'43.43"W
P19	Lago	Julho/2018	Café	Matias-MG	20°32'14.97"S 44°43'34.15"W
P20	Lagoa	Julho/2018	Eucalipto-Café	Matias-MG	20°32'8.67"S 44°42'58.94"W
P21	Riacho	Julho/2018	Tomate	Matias-MG	20°31'52.78"S 44°43'21.61"W
P22	Canais urbanos	Outubro/2017	Chinampas	Cidade do México	19°15'43.5"N 99°05'38.0"W
P23	Canais urbanos	Outubro/2017	Chinampas	Cidade do México	19°15'42.1"N 99°05'45.1"W
P24	Canais urbanos	Outubro/2017	Chinampas	Cidade do México	19°15'34.0"N 99°05'15.8"W
P25	Canais urbanos	Outubro/2017	Chinampas	Cidade do México	19°15'31.5"N 99°05'06.1"W
P26	Canais urbanos	Outubro/2017	Chinampas	Cidade do México	19°15'18.5"N 99°05'08.6"W
P27	Canais urbanos	Outubro/2017	Chinampas	Cidade do México	19°15'41.3"N 99°04'59.1"W

N.A: Não aplica.

3.3. Resultados e discussão

3.3.1. Caracterização dos CNMs da seringa SPME-CNMs

Os resultados da análise elementar mostraram quantidades de 5,0 % de C, 0 % de H e 0,4 % de N para os CNMs apolares. No caso dos CNMs polares determinaram-se quantidades de 0,2 % de C, 0 % de H e de 0,3 % de N.

Os resultados indicaram também que 5 % m/m de material de carbono foi formado em relação ao peso da haste de aço para os CNMs apolares. Porém, para os CNMs polares, apenas 0,2 % m/m foi formado, o que demonstra que a acetonitrila, nessas condições, não é a melhor fonte de carbono para o crescimento dos CNMs sobre a haste de aço. Vários trabalhos que descrevem o crescimento de estruturas de carbono sobre suporte de aço obtiveram rendimento de carbono depositado semelhante para CNMs apolares, provavelmente devido à área superficial relativamente baixa no suporte em comparação com sua massa [140-142]. O teor de nitrogênio também foi baixo (0,4% para não polares e 0,3% m/m para CNMs polares), o que pode ser devido à pequena deposição de estruturas de carbono no aço. A acetonitrila é uma fonte de carbono dopada com nitrogênio para materiais carbonáceos, como nanotubos, porém não foi reativa quando a haste de aço foi utilizada como suporte e catalisador [20, 143].

Os espectros Raman dos dois CNMs sintetizados contêm as bandas D e G, típicas para estruturas de carbono grafítico (anexo 1). A banda G está relacionada a vibrações no plano de átomos de carbono em folhas de grafeno de materiais grafíticos, como nanotubos de carbono, grafite e grafeno. A banda D é devida a defeitos nos materiais grafíticos. A presença da banda G' em aproximadamente 2700 cm^{-1} pode estar relacionada à presença de estruturas de grafite nos materiais [144, 145]. A relação ID/IG pode ser utilizada para determinar o grau de grafitação dos materiais [145]. Para o material apolar, a relação ID/IG foi de 0,97, o que pode indicar a formação de estruturas de carbono defeituosas. Essas

estruturas defeituosas podem ser devido ao uso de aço como suporte para o processo CVD. Além disso, o catalisador Fe/Mo pode formar aglomerados na superfície do material, o que levaria à formação de estruturas menos organizadas. Porém, para algumas aplicações, como adsorção de gás e formação de partículas metálicas suportadas, as estruturas de carbono defeituosas poderiam melhorar sua atividade, uma vez que possuem muitas estruturas de borda nas folhas e, conseqüentemente, aumento da reatividade química [144]. Para as estruturas polares, as bandas D e o G podem ser observadas por espectroscopia Raman (Anexo 1b), com baixa qualidade e intensidade, provavelmente devido ao baixo teor de carbono formado nesta síntese.

As imagens MEV da haste de aço antes e depois do processo CVD (com metano) ilustram o revestimento da superfície do aço após o processo CVD. No entanto, nenhum tipo específico de estrutura de carbono pôde ser identificado (anexo 2.1). A espessura dos CNMs revestidos foi de aproximadamente 0,3 μm (anexo 2.2).

Essa série de resultados e as diferenças entre os dois tipos de nanomateriais sintetizados influenciam na extração dos agrotóxicos. A seção 3.3.3.2 compara esses dois nanomateriais durante a extração de agrotóxicos.

3.3.2. Separação cromatográfica dos agrotóxicos com seringa SPME-CNMs

Na figura 23 é exibida a separação cromatográfica dos 24 agrotóxicos estudados neste capítulo. Inicialmente, cada padrão de agrotóxico foi injetado separadamente. Para cada composto foram monitorados 3 íons (anexo 3). Um íon para quantificação (íon mais abundante) e dois íons para confirmação. Foi empregada uma solução aquosa com concentração de 50,00 $\mu\text{g L}^{-1}$, dessorção direta no injetor do GC/MS e condições já otimizadas [68]. Pode-se observar uma boa separação cromatográfica, com boa resolução em um curto tempo de corrida para os 24 compostos.

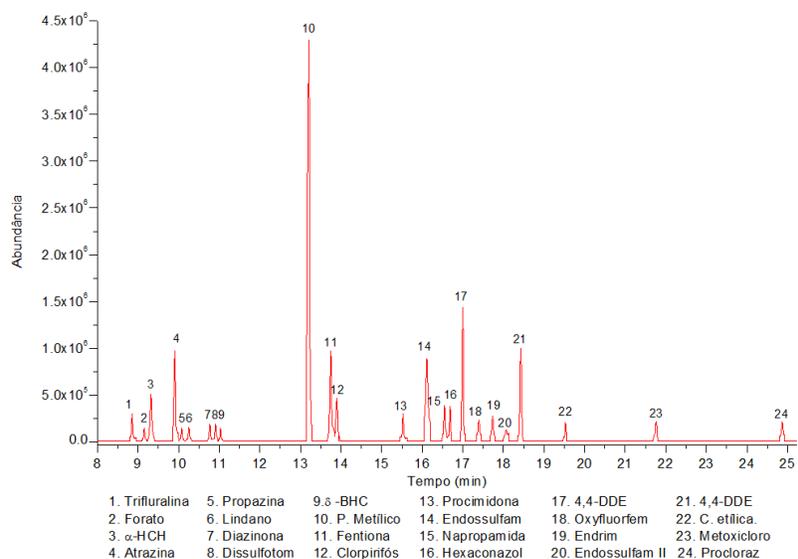


Figura 23. Separação cromatográfica dos agrotóxicos estudados por SPME-CNMs Dessorção no injetor.

3.3.3. Otimização dos parâmetros com seringa SPME-CNMs

Foram avaliados os parâmetros típicos que podem afetar a eficiência da extração em um processo de microextração em fase sólida. A seleção do modo de extração, a seleção do tipo de CNMs e a extração com ou sem resfriamento foram otimizados de modo univariado. As variáveis mais significativas foram avaliadas através de um estudo multivariado das influências mediante um planejamento fatorial.

3.3.3.1. Seleção do modo de extração

A microextração pode ser utilizada em dois modos de extração, no modo *headspace* e no modo imersão direta. Na extração por imersão, o analito é transportado diretamente da matriz para a fibra e no modo *headspace* a amostra sólida ou líquida é colocada em um frasco de vidro que é então lacrado [146]. A fibra é exposta no topo do frasco sem contato com amostra, assim os analitos voláteis entram em equilíbrio com a fibra [146]. Na figura 24 são apresentados os resultados para os dois modos de extração para os agrotóxicos.

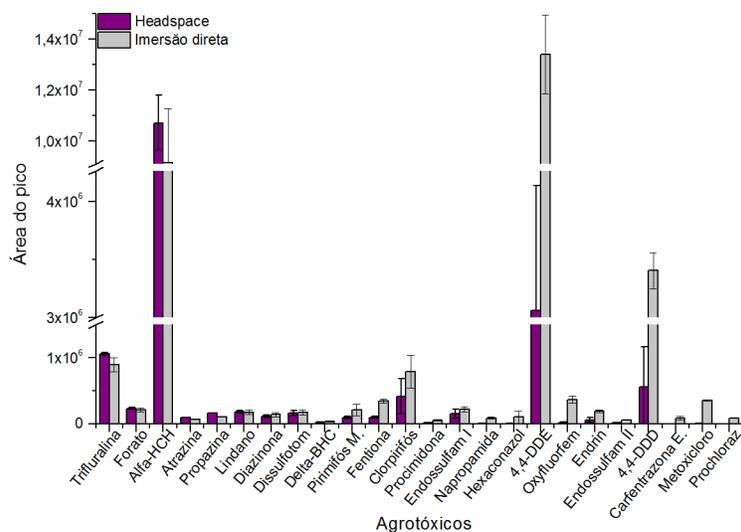


Figura 24. Estudo SPME-CNMs com dessorção direta no GC/MS. Comparação entre os dois modos de emprego do sistema ($n=3$). Condições: 10 % m/m sal, CNMs apolar, 300 rpm, 50 °C, sem resfriamento e 15 min de extração.

Para explicar o comportamento dos analitos deve-se considerar que eles estão em ordem de eluição, o que significa que a trifluralina é o primeiro composto a sair da coluna. Note-se que os primeiros compostos apresentam uma maior afinidade pelo modo headspace e que da esquerda à direita o comportamento vai alternando, passando por um estado de equilíbrio entre os dois modos até tender ao modo de imersão. A característica que pode explicar a tendência do gráfico é a volatilidade dos compostos. Compostos mais voláteis vão se deslocar mais facilmente para o espaço gasoso e os menos voláteis vão estar mais concentrados na fase aquosa. Como uma maior quantidade de analitos são melhor extraídos pelo modo de imersão direta, selecionou-se esse modo para continuar com os testes.

3.3.3.2. Seleção dos nanomateriais de carbono

A escolha do revestimento mais adequado é um parâmetro importante em SPME, já que está relacionado com a seletividade dos analitos alvo. Na figura 25 é mostrada uma comparação entre dois tipos de nanomateriais elaborados com polaridades diferentes (apolar e polar). Pode-se observar uma notória afinidade

dos agrotóxicos por CNMs com características apolares. Para o caso dos organoclorados estes caem em uma classe apolar com coeficientes de partição octanol-água relativamente alto e solubilidade muito baixa em água [147]. Portanto, espera-se um comportamento onde esses analitos se desloquem mais facilmente em um revestimento da haste apolar ao invés de um revestimento polar. Uma situação similar acontece com os demais agrotóxicos, além de se caracterizarem por coeficientes de partição altos, apresentam cadeias carbonadas que facilitam sua extração com CNMs apolares. Adicionalmente, segundo a literatura, os CNMs, principalmente aqueles sem grupos polares, têm grande probabilidade de interagir por forças de van der Waals. A interação π - π é uma das forças mais importantes em CNMs. Este tipo de interação ocorreu entre nanoestruturas de carbono com hibridização sp^2 e moléculas insaturadas policíclicas [148]. Além disso, CNMs com defeitos estruturais também podem interagir com diferentes moléculas. De acordo com a literatura, a localização dos defeitos auxilia na adsorção de moléculas nos CNMs [149-152]. Os resultados Raman analisados previamente, mostraram que os CNMs crescidos na superfície do aço são um material defeituoso. Assim, acredita-se que a adsorção dos pesticidas pode ocorrer por interação de van der Waals, principalmente por interação π - π no caso de pesticidas insaturados policíclicos e sobre os defeitos na superfície do nanomaterial. Dessa forma, optou-se pelos CNMs apolares.

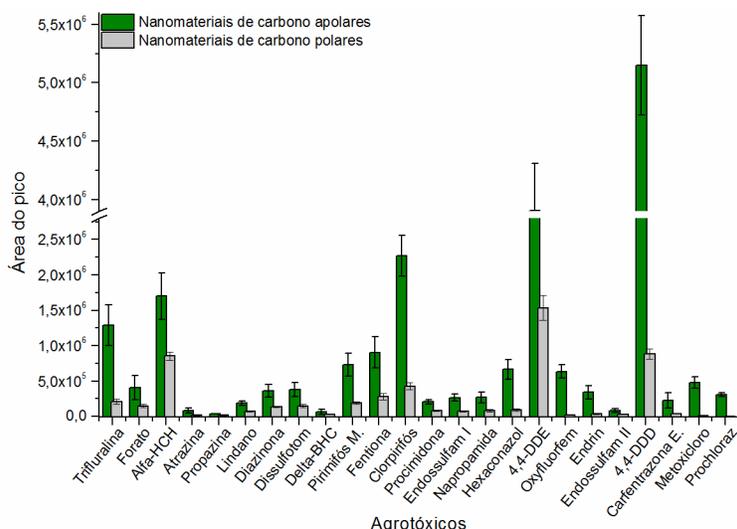


Figura 25. Gráfico de barras para o estudo SPME-CNMs para injeção direta no GC/MS. Comparação entre dois CNMs com polaridade diferente ($n=3$). Condições: 10% m/m sal, sem resfriamento, imersão direta, 300 rpm, 50°C e 15 min de extração.

3.3.3.3. Seleção do modo de extração: com ou sem resfriamento

Como a partição entre o analito e a fibra é um processo exotérmico, um resfriamento favorece a extração dos analitos, principalmente dos mais voláteis [146]. Foi realizado um teste para comprovar se os CNMs aumentam seu rendimento de extração com o resfriamento, da mesma forma que ocorre nas fibras comerciais. O sistema de resfriamento empregado foi o desenvolvido por nosso grupo de pesquisa, o qual usa nitrogênio líquido transferido por tubulações de cobre para a parte externa da fibra [146]. A figura 26 mostra o resultado obtido para os dois métodos. Nota-se que para a maior parte dos agrotóxicos o rendimento foi menor quando se aplicou o resfriamento. Possivelmente as baixas temperaturas criaram uma superfície cristalina de água no CNM prejudicando os processos de adsorção/absorção dos analitos pela haste. Portanto, selecionou-se a extração sem resfriamento.

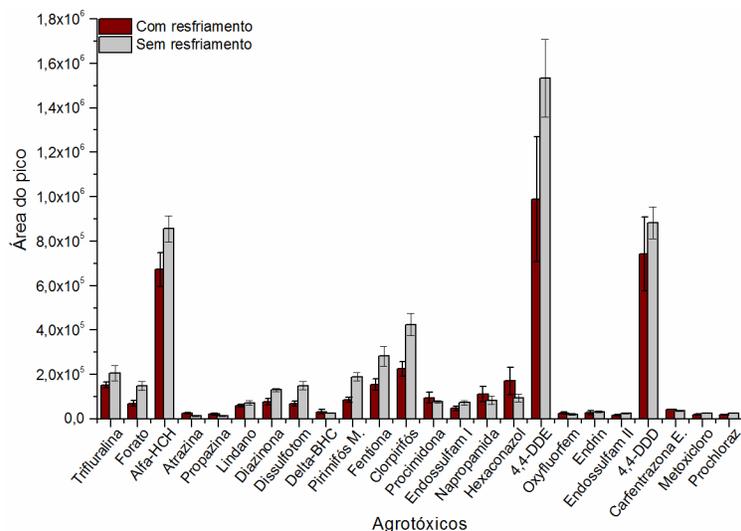


Figura 26. Estudo de resfriamento da haste SPME-CNMs para injeção direta no GC/MS (n=3). Condições: 10% m/m sal, imersão direta, CNMs apolar, 300 rpm, 50 °C e 15 min de extração.

3.3.3.4. Estudo da influência das variáveis mais significativas

O planejamento fatorial permitiu estabelecer qual fator tem influência sobre a resposta final do experimento e também determinar a influência que existe entre as variáveis participantes. A importância de cada variável no domínio experimental avaliado foi verificada através da análise do gráfico de Pareto obtido por meio da média geométrica das áreas de cada agrotóxicos. Na tabela 9 são exibidos os resultados por analito (extraídos dos gráficos de Pareto individual) e na figura 27 o gráfico de Pareto total das médias por experimento de todos os agrotóxicos. Nesta tabela é mostrado o número de agrotóxicos com melhor rendimento de extração em cada nível e variável avaliada. O resultado mostra que as variáveis significativas (p-valor < 0,05) no nível de confiança de 95 % foram o teor de sal e a temperatura. Note-se que a influência da temperatura e do teor de sal na resposta foi positiva, ou seja, níveis maiores de temperatura e de teor de sal melhoram a eficiência da extração. As variáveis que não influenciam na extração dos agrotóxicos foram o tempo e a agitação (p-valor > 0,05).

Tabela 9. Resultados finais do planejamento fatorial 2^4 . Número de Agrotóxicos com melhor rendimento de extração em cada nível e variável avaliada.

	Temperatura	Teor de sal	Agitação	Tempo
Nível baixo	0 agrotóxicos (28 °C)	0 agrotóxicos (0%)	0 agrotóxicos (0 rpm)	0 agrotóxicos (2 min)
Nível alto	13 agrotóxicos (70 °C)	13 agrotóxicos (10 %)	2 agrotóxicos (600 rpm)	2 agrotóxicos (30 min)
Sem efeito	11 agrotóxicos	11 agrotóxicos	22 agrotóxicos	22 agrotóxicos

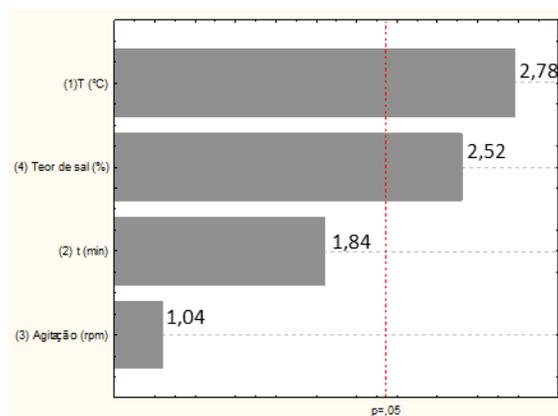


Figura 27. Gráfico de Pareto obtido através do planejamento fatorial completo 2^4 . Gráfico obtido das médias por experimento de todos os agrotóxicos (seringa-SPME).

Finalmente foram estabelecidas as condições utilizadas no processo de extração dos agrotóxicos para o processo de validação do método:

- Modo de extração: Imersão direta
- Tipo de fase estacionaria ou revestimento: CNMs apolares
- Extração realizada sem resfriamento
- Tempo de extração: 15 min
- Velocidade de agitação: 600 rpm
- Temperatura de extração: 70 °C
- Teor de sal: 10% m/m

3.3.4. Comparação da seringa SPME-CNMs com fibras típicas de SPME

Na figura 28 pode-se observar uma comparação dos CNMs com as fibras comerciais mais empregadas em SPME (PDMS/DVB, PA e PDMS). Embora os

desvios padrões sejam altos, é possível perceber uma tendência no resultado. As fibras típicas de SPME mostraram um melhor desempenho, mas não para todos os compostos. Para o caso dos organoclorados, principalmente aqueles com anéis aromáticos (4,4-DDE e 4,4-DDD) a extração foi maior com os CNMs. Possivelmente os CNMs com suas propriedades eletrônicas permitem que eles interajam fortemente com moléculas aromáticas, através das interações π - π [153]. Esses resultados são semelhantes as observações de Jianxia Lü et al. que compararam a fibra PDMS com CNMs suportados em aço na extração de 8 organoclorados. Nesta etapa é importante mencionar que desde o ponto de vista físico, as fibras são frágeis e quebradiças enquanto os CNMs suportados apresentam características importantes como uma melhor resistência térmica e mecânica [153].

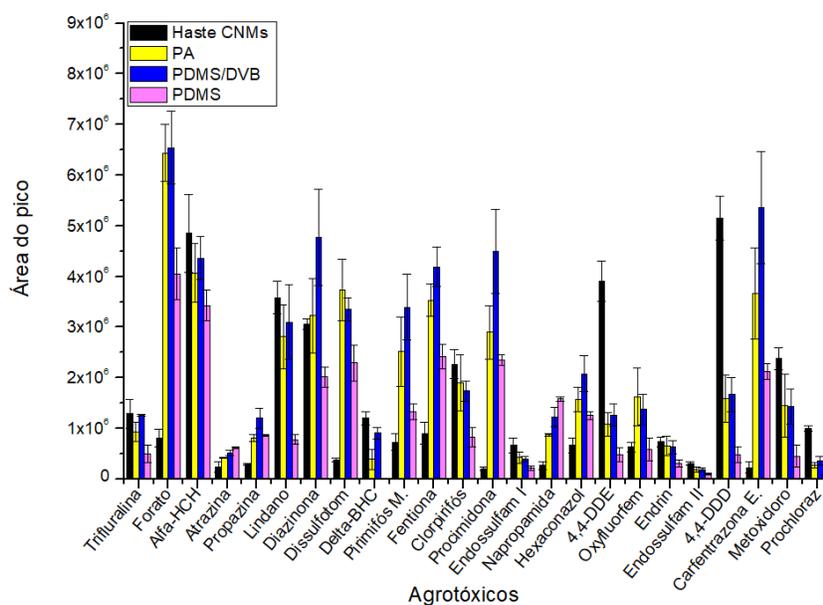


Figura 28. Estudo com seringa SPME-CNMS para injeção direta no GC/MS. Comparação da extração de agrotóxicos com fibras comerciais de SPME ($n=3$). Condições: 10% m/m sal, imersão direta, CNMs apolar, 300 rpm, 50 °C e 15 min de extração

3.3.5. Validação do método com seringa SPME-CNMs

Durante o tratamento dos dados obtidos observou-se que a variância das respostas experimentais foi proporcional à concentração (heteroscedasticidade), porém o modelo de calibração foi desenvolvido pelo método dos mínimos

quadrados ponderados (MMQP). Os resultados do processo de validação estão apresentados na tabela 10. Os valores de recuperação encontram-se na faixa de 70% – 123%, um pouco distante de um intervalo satisfatório (85%-115%) [154]. A faixa linear abrange concentrações desde 0,0007 $\mu\text{g L}^{-1}$ a 50,00 $\mu\text{g L}^{-1}$ que incluem limites de quantificação e detecção com faixas de 0,0007 $\mu\text{g L}^{-1}$ a 3,7320 $\mu\text{g L}^{-1}$ e 0,0002 $\mu\text{g L}^{-1}$ a 1,1309 $\mu\text{g L}^{-1}$ respectivamente. Embora os processos de SPME-CNMS envolvam cuidados para gerar extrações reprodutíveis no controle de parâmetros como tempo, temperatura, efeito salino, etc; foi possível obter valores de precisão satisfatórios na faixa de 7% a 22%. Os coeficientes de determinação estão entre 0,9707 e 0,9990 o que indica que o modelo linear consegue explicar os dados observados.

Observam-se resultados similares com o trabalho desenvolvido por Jianxia Lü et al. os quais também utilizaram SPME-CNMs e GC/MS para extração de agrotóxicos. Eles conseguiram trabalhar com faixas lineares de 0,002 $\mu\text{g L}^{-1}$ a 0,80 $\mu\text{g L}^{-1}$, LDs de 0,00019 $\mu\text{g L}^{-1}$ – 0,0014 $\mu\text{g L}^{-1}$, e coeficientes de variação na faixa de 3,5% a 13,9 %.

Nosso grupo de pesquisa desenvolveu anos atrás um método de extração de agrotóxicos com CNMs em pó usando GC/MS [18]. Os limites de detecção e quantificação ficaram entre 0,51 $\mu\text{g L}^{-1}$ e 2,29 $\mu\text{g L}^{-1}$ e entre 1,19 $\mu\text{g L}^{-1}$ e 5,35 $\mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente e a recuperação variou de 79,9% a 111,6%. Verificou-se atualmente uma melhora em termos de sensibilidade.

Os CNMs também são empregados na SPE como sorventes. Shuo Wang et al. usaram essa técnica para a extração de agrotóxicos em água e posterior análise por GC/MS [155]. Os resultados mostraram $R^2 > 0,99$ na faixa de 0,04 $\mu\text{g L}^{-1}$ – 4,0 $\mu\text{g L}^{-1}$, coeficientes de variação entre 3,1 e 15,1%, limites de detecção entre 0,01 $\mu\text{g L}^{-1}$ e 0,03 $\mu\text{g L}^{-1}$ e recuperações de 82,0% a 103,7%. Neste caso o emprego de CNMs suportados também demonstrou maior sensibilidade.

Tabela 10. Figuras de mérito avaliadas e calculadas em soluções padrão de agrotóxicos em $\mu\text{g L}^{-1}$ para a seringa SPME-CNMS.

^a Agrotóxicos	Faixa linear ($\mu\text{g L}^{-1}$)	^b Recup (%)	R ²	^c Precisão RSD (%)		LQ ($\mu\text{g L}^{-1}$)	LD ($\mu\text{g L}^{-1}$)
				Intradia	Interdia		
Trifluralina	0,0065-30,0	107	0,9843	14	17	0,0065	0,0020
Forato	0,0152-30,0	79	0,9919	13	14	0,0152	0,0046
α -HCH	0,0011-50,0	80	0,9720	10	17	0,0011	0,0003
Atrazina	0,1362-30,0	106	0,9850	15	19	0,1362	0,0413
Propazina	0,0165-50,0	79	0,9966	14	17	0,0165	0,0050
Lindano	0,0122-50,0	86	0,9707	8	13	0,0122	0,0037
Diazinona	0,0049-50,0	80	0,9735	9	14	0,0049	0,0015
Dissulfotom	0,0039-30,0	78	0,9841	10	13	0,0039	0,0012
δ -BHC	0,0130-30,0	79	0,9959	13	16	0,0130	0,0039
Pirimifós M.	0,0017-30,0	78	0,9866	11	14	0,0017	0,0005
Fentiona	0,0022-30,0	92	0,9875	7	13	0,0022	0,0007
Clorpirifós	0,0017-30,0	97	0,9951	13	14	0,0017	0,0005
Procimidona	0,0319-50,0	120	0,9936	7	12	0,0319	0,0097
Endossulfam	0,0868-50,0	76	0,9851	11	17	0,0868	0,0263
Napropamida	0,0011-30,0	70	0,9870	12	15	0,0011	0,0003
Hexaconazol	3,7320-50,0	107	0,9990	14	19	3,7320	1,1309
4,4-DDE	0,0056-50,0	123	0,9831	13	22	0,0056	0,0017
Oxyfluorfem	0,0426-30,0	113	0,9916	16	19	0,0426	0,0129
Endrim	0,2329-30,0	96	0,9943	10	18	0,2329	0,0706
Endossulfam II	0,0493-50,0	101	0,9995	11	13	0,0493	0,0149
4,4-DDD	0,0007-30,0	103	0,9990	13	19	0,0007	0,0002
Carfentrazona	0,0071-30,0	101	0,9759	12	13	0,0071	0,0022
Metoxicloro	0,0801-30,0	90	0,9811	9	14	0,0801	0,0243
Prochloraz	0,0110-15,0	70	0,9917	12	15	0,0110	0,0033

^aCompostos listados em ordem de eluição, ^bFigura avaliada para um nível de concentração de 30,0 $\mu\text{g L}^{-1}$ para todos os agrotóxicos a exceção do prochloraz que foi de 5,0 $\mu\text{g L}^{-1}$, ^cMédia para dois níveis de concentração (5,0 $\mu\text{g L}^{-1}$ e 15,0 $\mu\text{g L}^{-1}$) e $n = 6$.

O tempo de vida do revestimento é um parâmetro importante para a aplicação prática de fibras em microextração. O revestimento é danificado principalmente pela alta temperatura do injetor do cromatógrafo a gás e / ou soluções ácidas, alcalinas ou solventes orgânicos na matriz [156]. O processo de exposição e retirada da fibra também requer cuidados, já que qualquer movimento forte pode quebrá-la. Os CNMs suportados em hastes de aço evitam estas problemáticas. Deve-se notar que a maior temperatura de dessorção no presente trabalho foi de 250 °C e que uma mesma haste permitiu a totalidade das extrações

(aproximadamente 300 extrações entre erros e acertos) demonstrando a alta resistência do material.

3.3.6. Aplicação do método a amostras reais

27 amostras reais foram coletadas na Bacia do São Francisco e na cidade de México. Foram encontrados 8 agrotóxicos (tabela 11). Aproximadamente 60% das amostras contém algum tipo de agrotóxico. Dentre eles estão compostos organoclorados como o 4,4-DDE, o 4,4-DDD e o metoxicloro que atualmente são banidos de uso no Brasil e no México. Nota-se que as amostras detectadas com derivados do DDT são praticamente as mesmas. Esses compostos por serem organoclorados apresentam maior resistência aos processos de degradação, favorecendo sua presença por períodos de tempo maiores. Esses compostos estão presentes nas amostras coletadas na cidade de México, onde o cultivo de produtos em jardins flutuantes, chamados chinampas, está presente hoje em dia.

Nas amostras originárias de lagoas urbanas não foram detectados agrotóxicos. Os agrotóxicos mais comumente detectados foram os herbicidas trifluralina e oxifluorfem em 8 e 7 amostras respectivamente. Uma possível explicação é o grande uso da trifluralina e o oxifluorfem no controle de plantas daninhas na maioria das culturas, sendo tipicamente empregados em culturas como café e cana de açúcar (culturas próximas aos pontos de coleta).

Tabela 11. Agrotóxicos determinados em amostras reais coletadas na Bacia do São Francisco com a seringa SPME-CNMs.

Agrotóxicos	Concentração ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Pontos positivos	EPA US	CONAMA 357/2005
Trifluralina	0,213-24,506	P5, P7, P9, P10, P11, P14-16	2	0,2
Pirimifós M.	0,069-0,230	P13, P15, P16 e P20	N.E	N.E
Napropamida	0,060- 0,020	P13, P22 e P23	N.E	N.E
4,4-DDE	0,014-0,131	P22-25	N.E	0,002
Oxyfluorfem	0,369-3,779	P1, P14, P16-18, P22 e P23	N.E	N.E
4,4-DDD	0,020-0,242	P22, P23 e P25	N.E	0,002
Carfentrazona E.	1,571	P13	N.E	N.E
Metoxicloro	4,532	P22	40	0,03

N.E: Não Estabelecido.

Além dos compostos banidos, a trifluralina superou os limites de concentração permitidos em água para a maioria dos diferentes órgãos regulamentadores mundiais.

3.4. Conclusões

O dispositivo desenvolvido para microextração em fase sólida com CNMs em seringa apresentou resultados satisfatórios para amostragem convencional em corpos de água, permitindo a extração e posterior detecção e quantificação de 24 agrotóxicos.

Os CNMs com alta porosidade e grande área de adsorção podem ser boas alternativas para processos de microextração. Além disso, eles mostraram ser resistentes frente a altas temperaturas, não apresentaram desgaste por uso e podem ser empregados para um alto número de extrações (mais de 300 extrações).

O método desenvolvido oferece limites de quantificação menores que os valores máximos permitidos para água potável pelos principais órgãos regulamentadores mundiais e brasileiros (a exceção do 4,4-DDE).

O método apresenta uma maior sensibilidade para agrotóxicos organoclorados, demonstrando rendimentos próximos a das fibras comerciais.

As hastes com CNMs suportado permitem um rápido equilíbrio no momento da extração, evitando longos tempos de preparo de amostra.

SPME-CNMS apresentou uma maior sensibilidade em relação a outras técnicas de extração.

Segundo os resultados da validação o método apresentou bons resultados para os parâmetros de linearidade ($R^2 > 0,9707$), recuperação (70%-123%), precisão ($CV < 22\%$), limites de detecção na faixa de 0,0002 a 3,7304 $\mu\text{g L}^{-1}$, e limites de quantificação na faixa de 0,0007 $\mu\text{g L}^{-1}$ a 3,7320 $\mu\text{g L}^{-1}$.

CAPÍTULO 4: SISTEMA AMOSTRADOR PASSIVO COM MICROEXTRAÇÃO EM FASE SÓLIDA E NANOMATERIAIS

4.1. Objetivos

4.1.1. Objetivo geral

- ✓ Desenvolver um procedimento de amostragem passiva utilizando um dispositivo com microextração em fase sólida e nanomateriais (SPME-CNMs) para possibilitar amostragens mais sensíveis, seletivas e de longos períodos para agrotóxicos em água.

4.1.2. Objetivos específicos

- ✓ Otimizar o procedimento CNMs-SPME-GC/MS para amostragem passiva de agrotóxicos.
- ✓ Validar o procedimento CNMs-SPME-GC/MS para amostragem passiva de agrotóxicos com estudo dos parâmetros de mérito.
- ✓ Construir um dispositivo para amostragem passiva em corpos de água.
- ✓ Otimizar o dispositivo para amostragem passiva em corpos de água.
- ✓ Calibrar o dispositivo para amostragem passiva no laboratório.
- ✓ Aplicar o amostrador em corpos de águas superficiais através da amostragem passiva.

4.2. Parte experimental: Materiais e métodos

O presente capítulo foi realizado nas instalações do Departamento de Química e Departamento de Análises Clínicas e Toxicológicas e na Faculdade de Farmácia da Universidade Federal de Minas Gerais.

4.2.1. Reagentes químicos

O presente capítulo estudou um total de 26 agrotóxicos. Foram utilizados nas análises padrões dos agrotóxicos de trifluralina, forato, α -HCH, atrazina,

propazina, lindano, diazinona, dissulfotom, δ-BHC, alacloro, pirimifós-metílico, clorpirifós, fentiona, procimidona, endossulfam I, endossulfam II, napropamida, hexaconazol, 4,4-DDE, oxifluorfem, endrin, 4,4-DDD, triazofós, carfentrazone-etílica, fosmete e metoxiclor de pureza superior a 98% adquiridos da Sigma–Aldrich (St. Louis, MO, USA). Para avaliar o efeito *salting out* foi utilizado o sulfato de sódio (Na₂SO₄) fornecida pela da Sigma–Aldrich (St. Louis, MO, USA). O gás de arraste empregado na corrida cromatográfica foi o He N-50 da Air Products (Mogi das Cruzes, SP, Brasil), com 99,999% de pureza. Para o método de microextração com nanomateriais de carbono se utilizou o solvente acetonitrila grau cromatográfico, pureza >99,9% da Sigma–Aldrich.

4.2.2. Instrumentação

- ✓ Dispositivo para amostragem passiva SPME-CNMs.
- ✓ Fios de aço 302 com diâmetro de 0,2 mm.
- ✓ Garrafas recicláveis de politereftalato de etileno (PET).
- ✓ Sistema de purificação de água Milli Q Merck Millipore.
- ✓ Ultrassom, UltraSonic Cleaner 1400, Unique (Indaiatuba, SP, Brasil), Modelo USC-2800 com frequência de 40 kHz e potência de 120 Watts.
- ✓ Micropipeta automática Finnpipette F1, com faixa de trabalho 1,0 µL a 10,0 µL, Thermo Scientific (Franklin, Estados Unidos).
- ✓ Micropipeta automática Finnpipette F1, com faixa de trabalho 10,0 µL a 100,0 µL, Thermo Scientific (Franklin, Estados Unidos).
- ✓ Micropipeta automática Finnpipette F1, com faixa de trabalho 100,0 µL a 1000,0 µL, Thermo Scientific (Franklin, Estados Unidos).
- ✓ Chapa de aquecimento com controle de temperatura e agitador magnético, Marconi (Piracicaba, SP, Brasil), Modelo MA085.
- ✓ Agitador Vortex, Biomixer (São Paulo, SP, Brasil), Modelo QL-901.
- ✓ Balança analítica, com resolução de 0,00001 g, Shimadzu (Kyoto, Japão), Modelo AUW220D.

4.2.3. Sistema e método cromatográfico

As análises dos agrotóxicos foram realizadas em um cromatógrafo a gás (Agilent modelo 7890 C) acoplado a um espectrômetro de massas com analisador do tipo quadrupolo (Agilent modelo 5975 C) Palo Alto, CA, US. A análise cromatográfica foi feita com injeção no modo *splitless* por 2 min com uma temperatura do injetor de 250 °C utilizando uma coluna de fase 5%-fenil-dimetilpolisiloxana, DB-5MS Agilent (30 m x 250 µm x 0,25 µm) com He na vazão de 1,2 mL min⁻¹. A programação de temperatura do forno iniciou em 80 °C, aumentando para 160 °C a 20 °C min⁻¹, seguida de aumento para 255 °C a 5 °C min⁻¹ e aquecimento final a 20 °C min⁻¹ para 280 °C, com patamar de 1 min. O tempo total de corrida foi de 25,25 min e o volume de injeção foi de 1,5 µL. A análise foi realizada no modo SIM (*Selected Ion Monitoring*) com ionização por impacto de elétrons (EI) e energia de 70 eV.

4.2.4. Elaboração do dispositivo para amostragem passiva com sistema SPME-CNMs

Um esquema do dispositivo para amostragem passiva é mostrado na figura 29 e envolve uma elaboração simples e rápida. É composto por uma garrafa de PET furada, contendo em seu interior um sistema de microextração em fase sólida com CNMs (sistema SPME-CNMs). Na figura 30 é mostrada uma fotografia do amostrador.

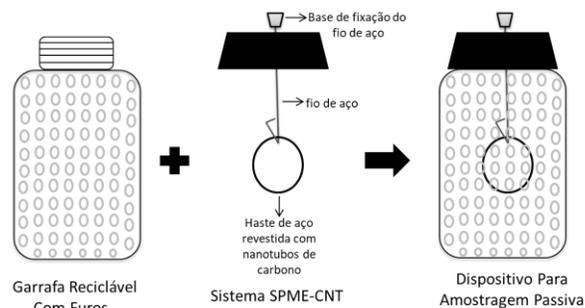


Figura 29. Esquema do dispositivo de microextração SPME-CNMs para amostragem passiva em águas.

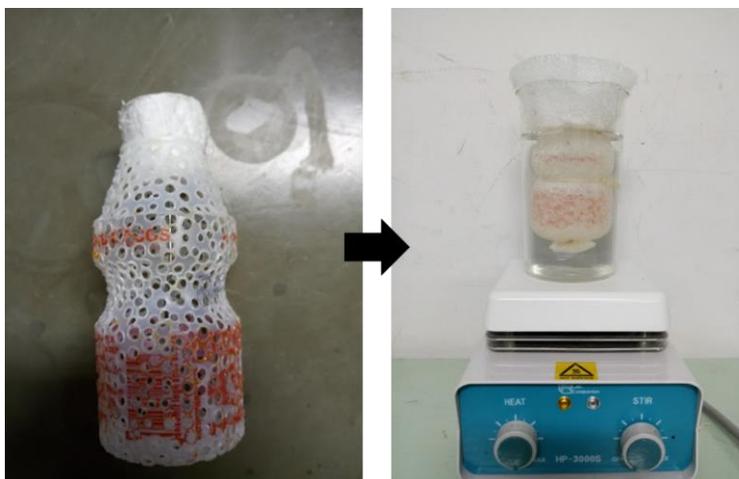


Figura 30. Fotografia do dispositivo de microextração SPME-CNMs para amostragem passiva em águas.

Podem ser usadas garrafas PET de tamanhos diferentes (principalmente de 7 cm x 4 cm). A haste de aço revestida empregada é de aço 302 com diâmetro de 0,2 mm e 15 cm de comprimento, e foi usado em forma circular (diâmetro 1 cm). Os furos na garrafa possuem um diâmetro médio de 2 mm.

As hastes dos CNMs cresceram sobre o suporte de aço, conforme o descrito no capítulo 3. Porém, neste capítulo, foi utilizada uma haste de aço comercial (tipo 302). Além disso, somente foram sintetizados CNMs apolares.

4.2.5. Caracterização dos CNMs para o amostrador

Os espectros Raman foram obtidos por um espectrômetro Horiba Scientific, modelo T64000. Os espectros foram obtidos utilizando um laser de 488 nm com 2 mW de potência (tempo de integração de 60 s, 5 co-adições). Os teores de C, H e N foram medidos em um Analisador Elemental Perkin Elmer CHNS/O Serie II dos EUA. As imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram adquiridas utilizando um sistema quanta 200 equipado com canhão de emissão de campo (FEG - Field Emission Gun) dos EUA.

4.2.6. Otimização e estudo da influência das variáveis na extração de agrotóxicos com SPME-CNMs

Para determinar a influência de uma ou mais variáveis sobre a extração dos agrotóxicos optou-se por fazer um estudo multivariado através de um planejamento fatorial. Embora o objetivo fosse a amostragem passiva, fatores como temperatura e teor de sal foram incluídos, com o propósito de conhecer o comportamento dos CNMs na extração dos agrotóxicos e conseguir aplicá-los em procedimentos de amostragem convencional. A abordagem feita foi:

- **Problema:** Estudar a influência da temperatura, do tempo, da agitação e do teor de sal na extração de agrotóxicos com CNMs suportados.
- **Fatores:** Temperatura, tempo, taxa agitação e teor de sal.
- **Níveis:** 2; alto (+) e baixo (-).
- **Resposta:** Área do pico cromatográfico.
- **Estratégia:** Planejamento 2^4 com replicações (n=2) e triplicadas no ponto central (PC).

As atribuições a cada uma das variáveis estudadas e suas combinações são mostradas na tabela 12 para um total de 35 experimentos.

Tabela 12. Variáveis com dois níveis para estudar a influência das variáveis na extração dos agrotóxicos com CNMs suportados.

Variáveis	Unidade	(-)	PC	(+)
1. Temperatura	°C	28	49	70
2. Tempo	Min	2	16	30
3. Agitação	Rpm	0	300	600
4. Teor de sal (Na ₂ SO ₄)	%m/m	0	10	20

Foram feitos também testes avaliando o comprimento da haste e o modo de dessorção (diretamente no injetor do GC/MS e em solvente).

Para a dessorção dos agrotóxicos em solvente compararam-se três procedimentos: Com aquecimento (70 °C), com vórtex, e, com ultrassom durante 5 min. Como os melhores resultados foram obtidos com aquecimento, elaborou-se

um planejamento fatorial 2² com a finalidade de conhecer a influência do tempo e a temperatura e estabelecer valores fixos. A abordagem feita foi:

- **Problema:** Estudar a influência da temperatura e do tempo na dessorção de agrotóxicos em CNMs suportados.
- **Fatores:** Temperatura e tempo.
- **Níveis:** 2; alto (+) e baixo (-).
- **Resposta:** Área do pico cromatográfico.
- **Estratégia:** Planejamento 2² com triplicadas no ponto central (PC).

As atribuições a cada uma das variáveis estudadas e suas combinações são mostradas na tabela 13 para um total de 7 experimentos.

Tabela 13. Variáveis estudadas com dois níveis para estudar a influência da temperatura e do tempo na dessorção de agrotóxicos em CNMs suportados.

Variáveis	Unidade	(-)	(+)	PC
1. Temperatura	°C	50	70	60
2. Tempo	Min	2	5	3,5

O volume da solução, a concentração dos agrotóxicos e a quantidade de acetonitrila (para dessorção em solvente) foram os mesmos para todos os testes 10,00 mL, 50,0 µg L⁻¹ e 50,0 µL respectivamente.

4.2.7. Validação do método SPME-CNMs

Após a otimização dos parâmetros da SPME-CNMs foi feita a validação do método seguindo os critérios e recomendações da Química Analítica na Europa (Analytical Chemistry in Europe-EURACHEM). Os parâmetros de mérito avaliados foram: linearidade, limite de detecção (LD), limite de quantificação (LQ), recuperação e precisão.

A linearidade foi avaliada por curvas analíticas com sete níveis de concentração no intervalo de 0,25 µg L⁻¹ - 40,00 µg L⁻¹, com cada nível analisado em triplicata. Para a determinação do LD e LQ foram feitas dez replicatas de brancos (água sem agrotóxicos). Para avaliar a precisão e a recuperação foram

analisadas seis replicatas de dois níveis da curva de calibração ($5,00 \mu\text{g L}^{-1}$ e $20,00 \mu\text{g L}^{-1}$). A recuperação foi feita com matriz branca (livre de agrotóxicos) utilizando uma amostra de água real da lagoa da Pampulha na cidade de Belo Horizonte em Minas Gerais- Brasil ($19^{\circ}51'33.6''\text{S } 43^{\circ}58'41.0''\text{W}$).

4.2.8. Preparo da amostra na validação e na amostragem passiva

O processo de validação foi feito no laboratório e a amostragem passiva nas fontes hídricas considerando os seguintes passos para o preparo da amostra (figura 31):

1. Foi realizada, para os testes das extrações, a montagem formada por:
 - Um frasco de 20 mL.
 - O aço revestido com CNMs.
 - Volume de água de 10,0 mL.
2. Foi elaborado o dispositivo para amostragem passiva, o qual foi submergido na fonte hídrica.
3. Uma vez finalizado o tempo de extração o nanotubo foi inserido em um tubo de ensaio com adição de $50,0 \mu\text{L}$ de acetonitrila com ajuda de uma micropipeta.
4. O tubo de ensaio foi submergido num banho de óleo a 70°C durante 2 min.
5. Finalizado o tempo de dessorção foi tomada uma alíquota de $1,5 \mu\text{L}$ com ajuda de uma microseringa.
6. O volume de extrato foi injetado no GC/MS para sua respectiva separação, identificação e quantificação.

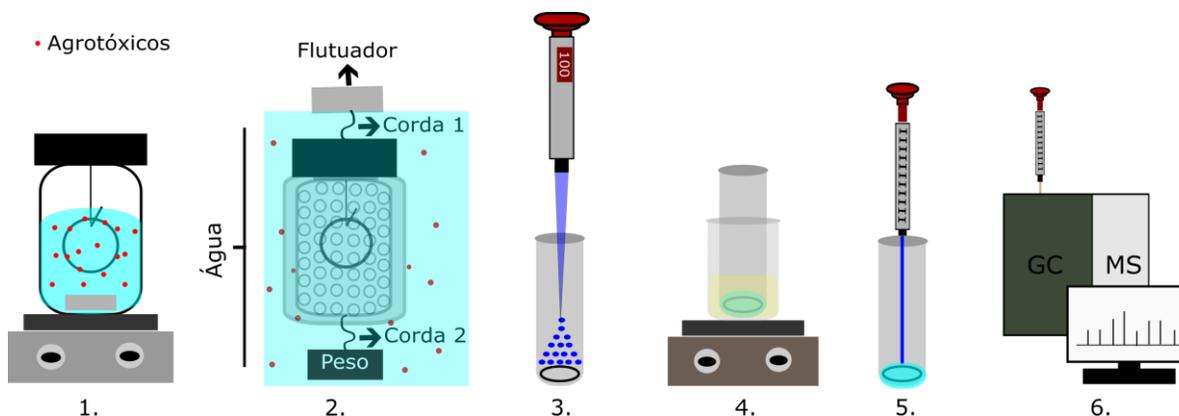


Figura 31. Procedimento usado para a extração dos agrotóxicos com o sistema SPME-CNMs.

4.2.9. Otimização dos parâmetros para amostragem passiva com SPME-CNMs

Para a otimização do dispositivo para amostragem passiva foi simulada uma montagem de submersão em uma solução de maior volume (aquário). Os experimentos foram realizados empregando água da Lagoa da Pampulha (Minas Gerais – Brasil). Foram aplicados os seguintes testes para avaliar possíveis alterações no momento de introduzir os CNMs em uma barreira limitante (garrafa):

- ✓ Testes para controlar a bioincrustação: O biofilme e outros interferentes (terra, algas, micro-organismos e plantas) presentes na água podem afetar o rendimento de extração dos CNMs. Para controlar esses interferentes foram colocados na superfície do amostrador três diferentes materiais de proteção (papel filtro, tecido e espuma de poliuretano).
- ✓ Testes para avaliar a resistência no ambiente dos agrotóxicos: O estudo foi realizado com água coletada na Lagoa de Pampulha a qual foi contaminada com agrotóxicos. Para avaliar a diminuição na concentração dos agrotóxicos alíquotas foram analisadas após de 2 min; 1 dia, 5 dias, 10 dias, 15 dias e 31 dias.
- ✓ Testes para avaliar o efeito da taxa de fluxo na extração de agrotóxicos: Esses estudos foram realizados durante cinco dias de extração, em que três taxas de fluxo foram avaliadas (0 mL s^{-1} , $18,0 \text{ mL s}^{-1}$ e $37,0 \text{ mL s}^{-1}$).

As condições utilizadas foram:

- Volume da solução: 1 L
- Concentração dos agrotóxicos: 50,0 $\mu\text{g L}^{-1}$
- Temperatura: temperatura ambiente
- Teor de sal: sem sal
- Tipo de dessorção: em solvente
- Método de dessorção em solvente: aquecimento em banho de óleo.
- Temperatura de dessorção: 70 °C
- Tempo de dessorção: 2 min.

4.2.10. Calibração do dispositivo para amostragem passiva com sistema SPME-CNMs

Para o processo de calibração foi utilizado um aquário de vidro com cinco canais (capacidade de 1,5 L cada um) e um recipiente com a solução estoque dos agrotóxicos estudados (30,00 $\mu\text{g L}^{-1}$) (Figura 32). Para manter a concentração e o fluxo constantes no aquário foram utilizadas bombas individuais com capacidade de 37,0 mL s⁻¹. Para acompanhar a cinética de acumulação, amostradores foram inseridos em cada canal sendo então retirados e analisados em tempos diferentes (2 h, 4 h, 8 h, 16 h, 24 h, 72 h, 120 h, 168 h, 240 h, 312 h e 360 h). Cada tempo foi avaliado em triplicata. Durante as 360 h (15 dias) do processo de calibração, foram coletadas 30 amostras (uma a cada 12 h) para monitorar as concentrações dos agrotóxicos. O sistema também foi usado para avaliar a cinética de eliminação. Neste estudo, foram utilizados 8 agrotóxicos (diferentes classes). Para isto, as hastes dos CNMs foram previamente alimentadas com os agrotóxicos, para depois serem imersas em água livre de agrotóxicos. Após o tempo de 0,5 h, 1 h, 2 h, 4 h, 16 h, 24 h, 48 h, 72 h e 120 h as hastes foram retiradas e analisadas definindo assim a curva de eliminação. Os experimentos foram realizados em triplicata e com água da lagoa da Pampulha (Belo Horizonte Minas Gerais, Brasil).

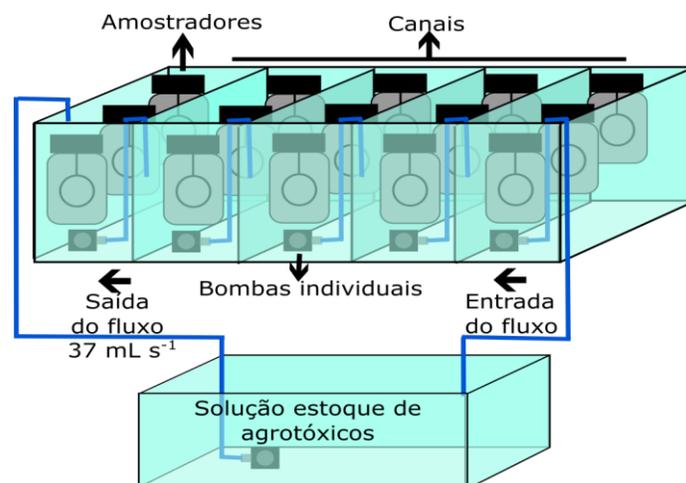


Figura 32. Montagem feita para a otimização e calibração do dispositivo para amostragem passiva.

4.2.11. Local da amostragem e coleta das amostras

Para o estudo com as amostras reais foi necessário estabelecer um método de amostragem que evitasse possíveis perdas dos dispositivos devido à corrente da água em rios e riachos. Foi empregada uma garrafa de plástico (material flutuante), dois pesos (dentro e fora da água) e cordas para amarrar o dispositivo (figura 33). Durante a coleta foram analisados 17 pontos. Os locais analisados incluem rios, lagos e riachos próximos a plantações de cana de açúcar, eucalipto, milho, algodão, café, soja, feijão, tomate e hortaliças. Corpos de água de classe I, II e III segundo a normativa conjunta COPAM/CERH-MG. O tempo total de amostragem foi de 7 dias. Também foram instalados amostradores em lagoas urbanas em Belo Horizonte e em cidades próximas. Na tabela 14 são apresentados os pontos amostrados ressaltando as culturas adjacentes, as coordenadas, a localização e o mês de coleta. As amostras em sua maioria foram coletadas na bacia do rio São Francisco em diversos períodos do ano, com e sem chuva.

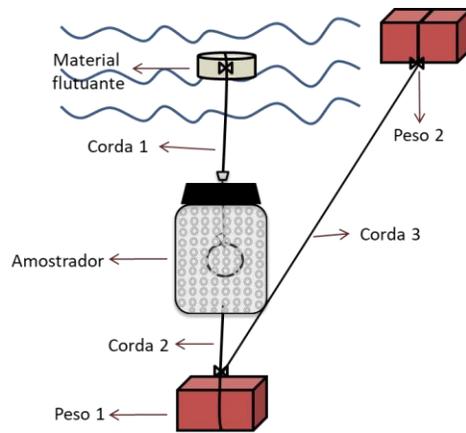


Figura 33. Configuração usada para a coleta das amostras durante a amostragem passiva.

Tabela 14. Pontos para amostragem passiva. Tipo de água, mês de coleta, principais culturas e localização.

Ponto de Amostragem	Tipo de fonte de água	Mês/Ano	Principal cultura ou Atividade agrícola	Local	Coordenadas
P1	Lagoa de Pampulha	Maio/2018	NA	Belo Horizonte-MG	19°50'53.9"S 43°58'27.4"W
P2	Lagoa de Pampulha	Maio/2018	NA	Belo Horizonte-MG	19°50'47.7"S 43°59'17.6"W
P3	Lagoa de Pampulha	Novembro/2018	NA	Belo Horizonte-MG	19°51'33.6"S 43°58'41.0"W
P4	Lagoa Santa	Maio/2018	N.A	Lagoa Santa-MG	19°38'23.5"S 43°54'04.3"W
P5	Lagoa Santa	Maio/2018	N.A	Lagoa Santa-MG	19°38'21.5"S 43°53'20.3"W
P6	Ribeirão cana-brava	Junho/2018	Eucalipto-Cana de açúcar	Felixlândia-MG	18°57'16.7"S 44°53'08.5"W
P7	Rio Paraopeba	Junho/2018	Eucalipto-Cana de açúcar	Felixlândia-MG	18°51'17.2"S 44°53'08.0"W
P8	Rio São Francisco	Junho/2018	Cana de açúcar	Lagoa da Prata-MG	20°01'29.3"S 45°35'42"W
P9	Rio Santana	Junho/2018	Cana de açúcar	Lagoa da Prata-MG	20°04'48.4"S 45°33'33.1"W
P10	Rio das velhas	Julho/2018	Eucalipto-Hortas	Nova Lima-MG	19°59'22.7"S 43°49'20.1"W
P11	Ribeirão Arrudas	Agosto/2018	Eucalipto-Hortas	Sabará-MG	19°53'58.8"S 43°51'57.5"W
P12	Ribeirão Arrudas	Novembro/2018	Eucalipto-Hortas	Sabará-MG	19°53'40.0"S 43°48'52.4"W
P13	Ribeirão Arrudas	Novembro/2018	Eucalipto-Hortas	Sabará-MG	19°53'24.0"S 43°48'18.4"W
P14	Riacho	Outubro/2018	Gado	Matias-MG	20°30'1.56"S 44°45'42.93"W
P15	Riacho	Outubro/2018	Café	Matias-MG	20°31'13.37"S 44°43'43.43"W
P16	Lago	Outubro/2018	Café	Matias-MG	20°32'14.97"S 44°43'34.15"W
P17	Lagoa	Outubro/2018	Eucalipto-Café	Matias-MG	20°32'8.67"S 44°42'58.94"W

N.A: Não aplica.

4.3. Resultados e discussão

4.3.1. Caracterização dos CNMs para o amostrador

As hastes de aço com CNMs foram caracterizadas para avaliar as estruturas de carbono crescidas sobre a superfície do suporte. O aço inoxidável tipo 302 foi utilizado porque está disponível a um preço razoável.

Os resultados da análise elementar mostraram quantidades de 2,7% de C, 0% de H e 0,9% de N. O teor de carbono é menor do que o encontrado no capítulo 3 (5% m/m). Provavelmente devido a diferenças na haste de aço inoxidável. No entanto, o resultado ainda concorda com alguns trabalhos encontrados na literatura que utilizaram suportes semelhante [140, 157]. Vários trabalhos estudaram o crescimento de materiais de carbono sobre suportes de aço e a dependência entre o pré-tratamento do suporte [157], a fonte de carbono carbono [141, 158], o tempo e a temperatura durante a síntese [141, 159].

Imagens MEV (anexo 4.1) da haste de aço antes do processo CVD mostraram que este material tinha uma superfície muito lisa e com poucas irregularidades. É possível observar o recobrimento completo na haste com a formação de uma camada rugosa sobre o aço após o crescimento dos CNMs. No entanto, nenhuma morfologia específica foi identificada.

Os CNMs também foram caracterizados por espectroscopia Raman. As bandas G e D, que fornecem algumas informações sobre as estruturas de carbono, foram observadas (1584 cm^{-1} e 1358 cm^{-1} , respectivamente) no espectro da haste (anexo 5). A banda G está relacionada a estruturas do tipo grafítico, enquanto a banda D está relacionada a defeitos nessas estruturas. A razão ID/IG encontrada foi de 0,74, o que indica alguns defeitos na estrutura. Esses defeitos eram esperados para este tipo de suporte (aço inoxidável) e também para a formação de aglomeração do catalisador ou granulometria [157, 160]. Comparando os resultados encontrados com os do capítulo 3, onde a relação ID/IG foi de 0,97, observou-se que o aço inoxidável tipo 302 rendeu

mais estruturas gráficas, mostrando a influência da natureza do suporte no crescimento dos CNMs.

4.3.2. Separação cromatográfica dos agrotóxicos

Na figura 34 é apresentada a separação cromatográfica dos 26 agrotóxicos estudados. Da mesma forma que no capítulo anterior, inicialmente, cada padrão de agrotóxico foi injetado separadamente. Para cada composto foram monitorados 3 íons. Um íon para quantificação (íon mais abundante) e dois íons para confirmação. O perfil cromatográfico apresentado na figura 34 pertence a uma extração utilizando os CNMs suportados em fios de aço. Foi empregada uma solução aquosa com concentração de $50,00 \mu\text{g L}^{-1}$, dessorção em solvente e posterior injeção de $1,5 \mu\text{L}$ no GC/MS. Pode-se observar uma boa separação cromatográfica, com boa resolução em um curto tempo de corrida para os 26 compostos. Podem-se estabelecer uma diferença notória com o perfil cromatográfico do capítulo anterior. Isto devido a uma inversão na ordem de eluição dos analitos fentiona e clorpirifós, possivelmente atribuída as colunas empregadas, já que, apesar de serem seletivamente equivalentes houve mudança de lote para a fase estacionária (polímeros diferentes).

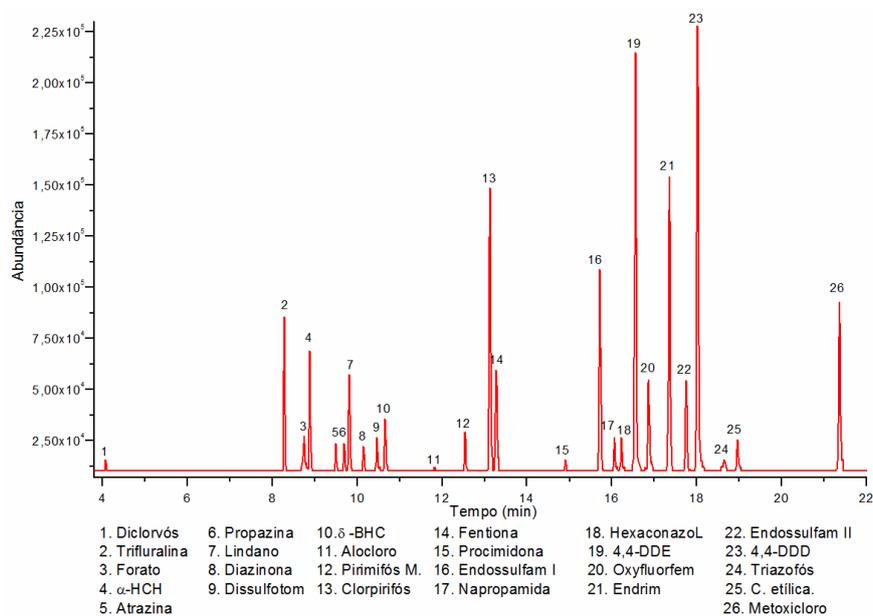


Figura 34. Separação cromatográfica dos agrotóxicos estudados por SPME-CNMs. Dessorção em solvente.

4.3.3. Otimização e estudo da influência das variáveis na extração de agrotóxicos com SPME-CNMs

O processo de otimização foi desenvolvido em duas partes. A primeira parte envolveu a extração dos agrotóxicos (adsorção) com os CNMs suportados empregando um estudo da influência das variáveis (multivariada). A segunda, a dessorção dos agrotóxicos usando uma otimização univariada e um estudo da influência das variáveis (multivariada).

4.3.3.1. Estudo da influência das variáveis na adsorção de agrotóxicos com SPME-CNMs

Na tabela 15 são mostrados os resultados por analito (extraídos dos gráficos de Pareto individual) e na figura 35 o gráfico de Pareto total das médias por experimento de todos os agrotóxicos. Nesta tabela é mostrado o número de agrotóxicos com melhor rendimento de extração em cada nível e variável avaliada. Embora a mesma otimização tenha sido feita no capítulo anterior, ela foi realizada novamente para verificar as condições de extração dos agrotóxicos. Isto para considerar algumas mudanças como o uso de uma haste de maior tamanho e o tipo de aço utilizado (aço comercial tipo 302). Os resultados relacionados com o tempo, o teor de sal e a agitação foram quase iguais aos encontrados no capítulo anterior. O que significa que as variáveis de tempo e agitação não afetam o rendimento da extração (é possível usar qualquer valor na faixa experimental) e o teor de sal é uma variável significativa positiva (níveis maiores favorecem a extração).

Existe uma mudança em relação à temperatura, que continua sendo uma variável significativa. Mas, a maioria dos agrotóxicos é extraída em níveis baixos de temperatura e não altos como no capítulo anterior. Uma explicação pode estar no fato de usar frascos de diferentes tamanhos nos experimentos. No experimento anterior usou-se um frasco de 5,0 mL com 4,00 mL de solução, e para o presente experimento usou-se um frasco de 20,0 mL com 10,00 mL de solução, ou seja, existe um maior *headspace* no frasco de 20 mL. Neste espaço os analitos podem migrar da matriz quando a temperatura aumenta diminuindo assim a concentração na fase aquosa. Dessa forma o rendimento

da extração possivelmente é favorecido a temperaturas baixas. Para o caso do frasco de 5,0 mL o aumento da temperatura poderia facilitar o deslocamento dos analitos para os CNMs.

Tabela 15. Resultados finais do planejamento fatorial 2^4 . Número de Agrotóxicos com melhor rendimento de extração em cada nível e variável avaliada.

	Temperatura	Teor de sal	Agitação	Tempo
Nível baixo	23 agrotóxicos (28 °C)	0 agrotóxicos (0%)	0 agrotóxicos (0 rpm)	0 agrotóxicos (2 min)
Nível alto	0 agrotóxicos (70 °C)	22 agrotóxicos (20%)	2 agrotóxicos (600 rpm)	2 agrotóxicos (30 min)
Sem efeito	3 agrotóxicos	4 agrotóxicos	24 agrotóxicos	24 agrotóxicos

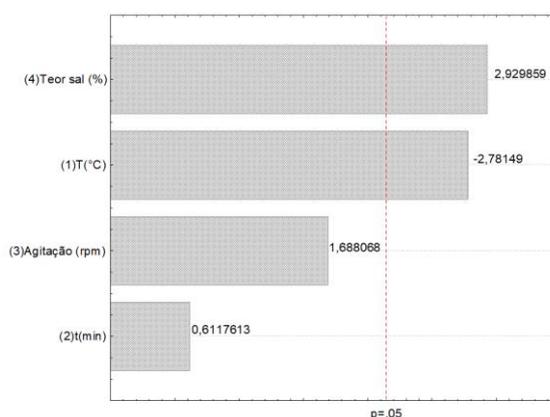


Figura 35. Gráfico de Pareto obtido através do planejamento fatorial completo 2^4 . Gráfico obtido das médias por experimento de todos os agrotóxicos (SPME).

As temperaturas elevadas favorecem a dessorção térmica dos analitos da matriz, aumentando sua volatilidade [161]. Esse processo traz vantagens para a extração no modo *headspace*, mas afetaria o modo de imersão direta. Os resultados mostram que valores baixos de temperatura possivelmente evitam que os analitos migrem da matriz, favorecendo assim a extração dos analitos pelos CNMs.

Com o aumento da força iônica, a solubilidade e a atividade aquosa de compostos orgânicos são alteradas [162]. Na tabela 15 podemos observar como esse efeito facilitou a extração dos agrotóxicos, a adsorção dos analitos se viu favorecida por uma diminuição de sua solubilidade em água, permitindo o deslocamento para os CNMs.

Geralmente os sistemas estáticos não oferecem uma boa extração, pois não promovem a renovação constante do analito nos poros do material extrator. Um aumento na velocidade de agitação gera melhorias na transferência de massa, o que permite alcançar o equilíbrio mais rapidamente. Para o caso dos CNMs o equilíbrio é alcançado rapidamente (antes dos 2 min) e a agitação não afeta o rendimento da extração na faixa avaliada.

Do processo de otimização da extração podemos concluir:

- ✓ Existem dois fatores nos níveis estudados que não têm efeito na extração (Tempo de extração e agitação).
- ✓ Das condições avaliadas a temperatura e o teor de sal são os que mais influenciam na extração.
- ✓ As melhores condições para o processo de extração são: Temperatura ambiente e teor de sal de 20% m/m. Pode-se usar qualquer valor da faixa experimental de tempo e agitação.

4.3.3.2. Otimização e estudo da influência das variáveis para a dessorção dos agrotóxicos

Com os valores de extração já estabelecidos procedeu-se com os testes de dessorção dos analitos. Inicialmente foram comparados dois tipos de dessorção. Dessorção em solvente (usando acetonitrila) e dessorção térmica direta no injetor. Os resultados apresentados na figura 36 mostram que não há uma tendência por algum método. Embora a dessorção no injetor evite a diluição, neste caso não apresenta uma considerável vantagem. Praticamente a metade dos analitos são favorecidos por um dos dois métodos. Optou-se por empregar a dessorção em solvente, já que ela oferece a possibilidade de aumentar o comprimento da haste melhorando a extração.

Procedeu-se então o teste de diferentes comprimentos da haste. A figura 37 mostra os resultados para três valores de comprimento 1 cm, 10 cm e 15 cm. Como era de se esperar, um aumento de comprimento possibilita o contato com uma área maior de CNMs facilitando uma maior extração. A quantidade de acetonitrila usada foi de 50,0 μ L. Nesta parte dos experimentos se buscava

usar a maior quantidade de nanotubo possível sem recorrer ao aumento da quantidade de solvente.

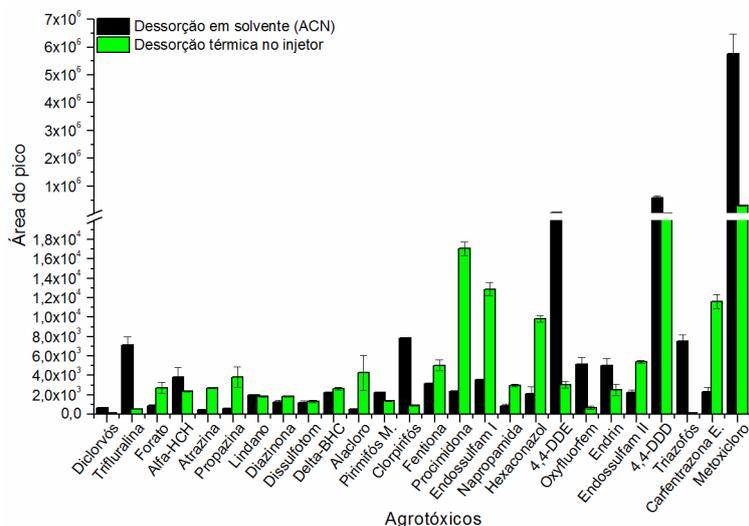


Figura 36. Estudo de dessorção do método SPME-CNMs. Comparação da dessorção em solvente e térmica no injetor para a extração de agrotóxicos (n=2). Comprimento da haste de 1 cm.

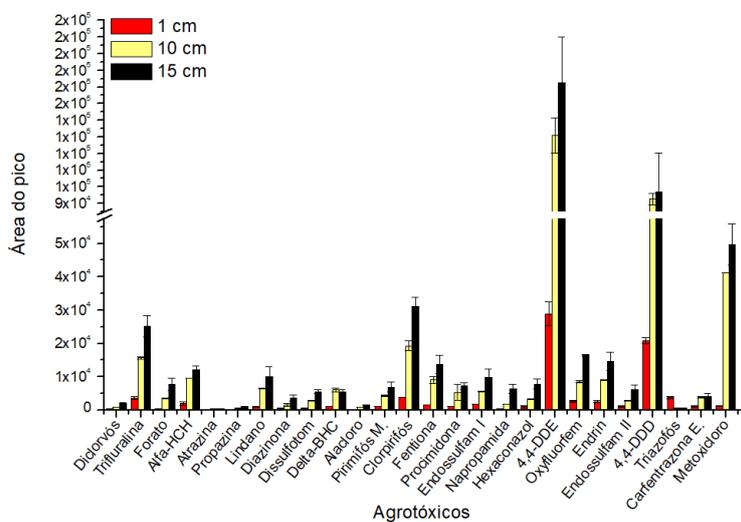


Figura 37. Estudo do método SPME-CNMs. Comparação do comprimento da haste com CNMs suportados na extração de agrotóxicos em água (n=2).

A dessorção em solvente pode ser finalizada por três métodos diferentes. Por ultrassom, por vórtex ou por aquecimento (banho de óleo). Na figura 38 é exibido o resultado obtido com os três métodos. É importante mencionar que os testes de vórtex e ultrassom foram efetuados em três

diferentes tempos (1 min, 3 min e 5 min), e as três condições apresentaram os mesmos rendimentos de extração. A figura 38 mostra que para o tempo de dessorção de 5 min, o aquecimento em óleo apresentou o melhor resultado. Possivelmente uma quantidade de analitos não foram dessorvidos com o uso do vórtex e do ultrassom. Além disso, a temperatura deve ter fornecido a energia necessária para liberar os agrotóxicos dos CNMs. Os resultados obtidos são semelhantes aos obtidos por Barbosa et al.[18].

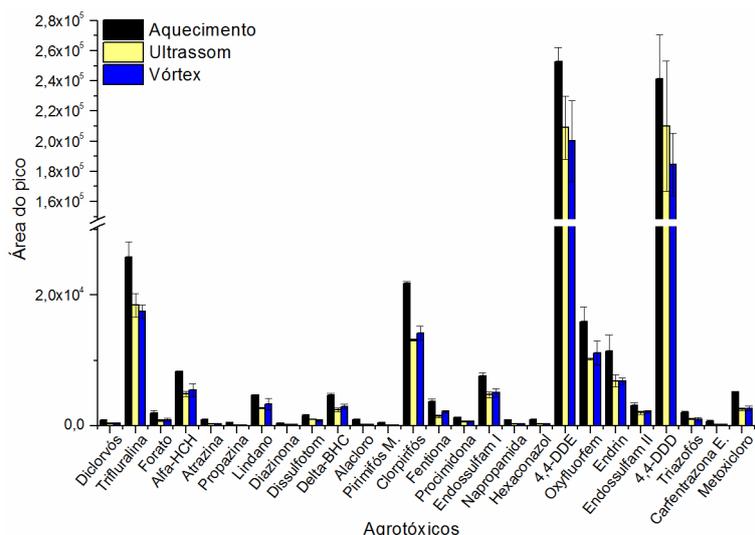


Figura 38. Estudo do método SPME-CNMs para amostragem passiva. Comparação de três métodos para dessorção de agrotóxicos em solvente: aquecimento (70 °C), ultrassom e vórtex, (n=2). Tempo de dessorção de 5 min.

Para estabelecer os valores ideais de temperatura e tempo de extração, realizou-se um planejamento fatorial 2². Na tabela 16 são mostrados os resultados por analito (extraídos dos gráficos de Pareto individual) e na figura 39 o gráfico de Pareto total das médias por experimento de todos os agrotóxicos. Considerando que na tabela 16 é mostrado o número de agrotóxicos com melhor rendimento de extração em cada nível e variável avaliada. Os resultados apontam que as variáveis não são significativas, praticamente todos os agrotóxicos não são afetados pelas faixas de trabalho do tempo e da temperatura. O que significa que se pode selecionar qualquer valor dentro a faixa avaliada.

Tabela 16. Resultados finais do planejamento fatorial 2². Numero de agrotóxicos favorecidos em cada nível avaliado.

	Temperatura	Tempo
Nível baixo	0 agrotóxicos (50 °C)	0 agrotóxicos (2 min)
Nível alto	2 agrotóxicos (70 °C)	0 agrotóxicos (5 min)
Sem efeito	24 agrotóxicos	26 agrotóxicos

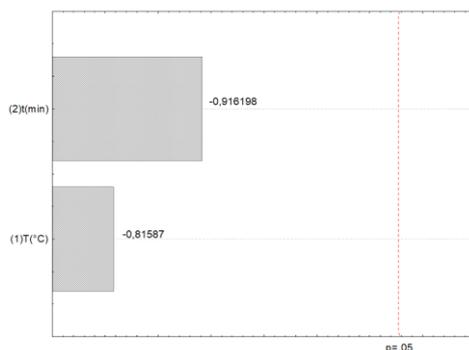


Figura 39. Gráfico de Pareto obtido através do planejamento fatorial completo 2^2 para temperatura e tempo de extração do método SPME-CNMs para amostragem passiva. Gráfico obtido das médias por experimento de todos os agrotóxicos.

Do processo de otimização da dessorção podemos concluir:

- ✓ A dessorção em solvente oferece a possibilidade de aumentar o tamanho da haste favorecendo a extração, mas uma modificação no injetor permitiria o uso de hastes de maior comprimento.
- ✓ O método de aquecimento em óleo para a dessorção por solvente apresentou melhores resultados que o vórtex e ultrassom.
- ✓ O planejamento fatorial 2^2 mostrou que dois fatores nos níveis estudados não têm efeito na resposta (tempo e temperatura de extração).

Finalmente foram estabelecidas as condições empregadas no processo de extração e dessorção dos agrotóxicos para a validação do método:

- Tempo de extração: 2 min
- Agitação: 300 rpm
- Temperatura de extração: temperatura ambiente
- Teor de sal: sem sal
- Tipo de dessorção: dessorção em solvente
- Comprimento da haste: 15 cm
- Método de dessorção em solvente: aquecimento em banho de óleo.
- Temperatura de dessorção: 70 °C

- Tempo de dessorção: 2 min.

Embora o uso de sal favorecesse a extração, ele não foi empregado já que a amostragem passiva foi aplicada em águas doces.

4.3.4. Validação do método SPME-CNMs

O tratamento dos dados mostrou que as respostas instrumentais nas faixas de concentração avaliadas apresentaram heterocedasticidade nas variâncias, portanto os modelos lineares para as curvas de calibração foram desenvolvidos pelo método dos mínimos quadrados ponderados (MMQP). Na tabela 17 são apresentados os resultados dos parâmetros de mérito obtidos para cada agrotóxico. Observam-se valores de R^2 maiores que 0,9506 para todos os agrotóxicos. O método apresentou linearidade na faixa de $0,0016 \mu\text{g L}^{-1}$ a $40,00 \mu\text{g L}^{-1}$. Os valores dos coeficientes de variação obtidos para a maioria dos compostos analisados ficaram abaixo do 20,0%. Os LDs determinados neste estudo ficaram no intervalo de $0,0005 \mu\text{g L}^{-1}$ a $0,2729 \mu\text{g L}^{-1}$. Os LQs encontrados ficaram na faixa de $0,0016$ a $0,9099 \mu\text{g L}^{-1}$. A maior parte dos agrotóxicos testados tiveram valores de recuperação dentro do intervalo normalmente permitido (70%-120%).

Tabela 17. Figuras de mérito avaliadas e calculadas em soluções padrão de agrotóxicos em $\mu\text{g L}^{-1}$ para amostragem passiva.

^a Agrotóxicos	Faixa linear ($\mu\text{g L}^{-1}$)	^b Recup (%)	R^2	^b Precisão RSD (%)		LQ ($\mu\text{g L}^{-1}$)	LD ($\mu\text{g L}^{-1}$)
				Intradia	Interdia		
Diclorvós	0,1802-40,0	126 ± 7	0,9967	10	10	0,1802	0,0540
Trifluralina	0,0071-40,0	91 ± 9	0,9952	9	8	0,0071	0,0021
Forato	0,0654-40,0	99 ± 8	0,9641	10	13	0,0654	0,0209
α -HCH	0,0195-40,0	112 ± 8	0,9967	14	11	0,0195	0,0058
Atrazina	0,2720-40,0	111 ± 10	0,9935	14	15	0,2720	0,0816
Propazina	0,2317-40,0	120 ± 15	0,9706	11	9	0,2317	0,0695
Lindano	0,0183-40,0	93 ± 12	0,9865	9	13	0,0183	0,0055
Diazinona	0,0821-30,0	81 ± 11	0,9966	6	10	0,0821	0,0246
Dissulfotom	0,0226-40,0	80 ± 6	0,9956	10	9	0,0226	0,0021
δ -BHC	0,0154-40,0	96 ± 10	0,9960	11	9	0,0154	0,0046
Alacloro	0,0857-30,0	117 ± 15	0,9945	10	11	0,0857	0,0257
Pirimifós M.	0,0070-40,0	92 ± 11	0,9768	10	14	0,0070	0,0021
Clorpirifós	0,0076-40,0	90 ± 14	0,9918	12	12	0,0076	0,0023
Fentiona	0,0037-40,0	80 ± 10	0,9847	12	12	0,0037	0,0011
Procimidona	0,1441-20,0	92 ± 7	0,9948	11	11	0,1441	0,0432
Endossulfam	0,0129-40,0	101 ± 14	0,9868	11	10	0,0129	0,0039
Napropamida	0,0524-40,0	103 ± 15	0,9726	12	12	0,0524	0,0157
Hexaconazol	0,0505-30,0	75 ± 9	0,9506	11	10	0,0505	0,0151
4,4-DDE	0,0016-10,0	113 ± 7	0,9979	9	11	0,0016	0,0005
Oxyfluorfem	0,0098-40,0	107 ± 15	0,9935	11	14	0,0098	0,0030
Endrim	0,0240-40,0	101 ± 15	0,9955	13	14	0,0240	0,0072
Endossulfam II	0,1624-40,0	103 ± 13	0,9902	13	19	0,1624	0,0487
4,4-DDD	0,0021-40,0	140 ± 15	0,9942	14	15	0,0021	0,0006
Triazofós	0,9099-40,0	93 ± 5	0,9991	12	13	0,9099	0,2729
Carfentrazona	0,0254-40,0	108 ± 15	0,9932	13	15	0,0254	0,0076
Metoxicloro	0,0080-40,0	106 ± 15	0,9845	13	15	0,0080	0,0024

^aCompostos listados em ordem de eluição. ^bMédia para dois níveis de concentração (5,0 $\mu\text{g L}^{-1}$ e 20,00 $\mu\text{g L}^{-1}$); $n = 6$. Para o caso do 4,4-DDE só um nível de concentração (5,0 $\mu\text{g L}^{-1}$).

Comparando os resultados obtidos na validação com os dados de validação do dispositivo para amostragem passiva baseado na HF-LPME desenvolvido anteriormente pelo grupo [68] encontramos:

- ✓ Linearidade, recuperações e precisões similares. $R^2 > 0,9$, porcentagens de recuperação na faixa de 70% a 120% para a maioria dos agrotóxicos e coeficientes de variação (CV) menores que 20%.
- ✓ Uma melhora significativa na faixa linear e nos limites de quantificação e detecção (aproximadamente 100 vezes menor).

4.3.5. Otimização do dispositivo para amostragem passiva com sistema SPME-CNMs

Antes de iniciar com o processo de calibração do amostrador é necessário otimizar alguns parâmetros. Isto para estender os resultados gerados anteriormente pela técnica SPME-CNMs para um dispositivo que abranja tempos de extração maiores e um monitoramento *in situ*. Para isto foram realizados testes de bioincrustação e de fluxo durante a extração de agrotóxicos, com um volume de água maior através de um aquário. Adicionalmente foi necessário avaliar a degradação dos agrotóxicos na água durante 31 dias. Isto para realizar possíveis adições de agrotóxicos durante a calibração do amostrador e manter a concentração constante no sistema.

O primeiro teste realizado para amostragem passiva envolveu a escolha de um sistema que conseguisse controlar a bioincrustação sem alterar drasticamente o rendimento da extração. Para isto o dispositivo fabricado foi recoberto com diferentes materiais porosos para proteger os CNMs e manter sua eficiência por maior tempo. Na figura 40 observam-se os resultados gerados, comparando-se a extração realizada na validação do método (CNMs expostos diretamente) com o dispositivo recoberto e não recoberto. Nota-se que o recobrimento com papel filtro e tecido limitam a migração dos analitos prejudicando o rendimento da extração, mas no recobrimento com a espuma de poliuretano a amostragem se aproxima mais da extração empregada na validação.

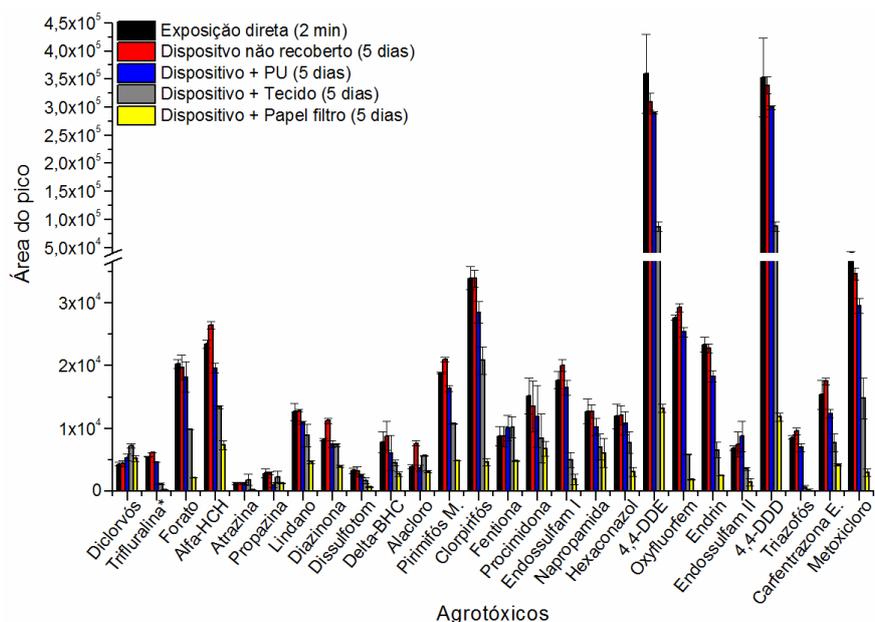


Figura 40. Estudo da amostragem passiva com SPME-CNMs. Comparação de filtros de proteção da haste SPME-CNMs para extração de agrotóxicos em água (n=2).

A figura 41 mostra os resultados do efeito da taxa de fluxo na extração de agrotóxicos durante 5 dias de exposição. O efeito da taxa de fluxo na determinação das taxas de amostragem passiva está relacionado a camada de água limitante (*WBL - water boundary layer*). Esta camada é uma região de água estacionária no limite entre o amostrador e a água [163]. A taxa de fluxo no corpo de água influencia na espessura da camada de água limitante afetando de forma significativa a transferência de massa dos analitos para o interior do amostrador [164]. Muitas pesquisas tem reportado aumentos significativos nas taxas de amostragem passiva como o aumento da taxa de fluxo [165-167]. Aumentos de até 12 vezes nos valores das taxas de amostragem tem sido reportados quando experimentos estáticos são comparados a experimentos dinâmicos [168]. A mesma tendência é observada neste estudo (figura 41), há aumentos na extração de agrotóxicos quando a velocidade de agitação é aumentada. Como mostra a figura 41 não existe uma mudança drástica entre cada valor testado, isto poderia ser benéfico no momento de realizar a amostragem em diversas fontes hídricas, como rios (águas mais dinâmicas) ou lagoas (águas mais estáticas). Buscando ter bons valores de taxas de amostragem passiva selecionou-se o valor de 37 mL s^{-1} para os processos de calibração.

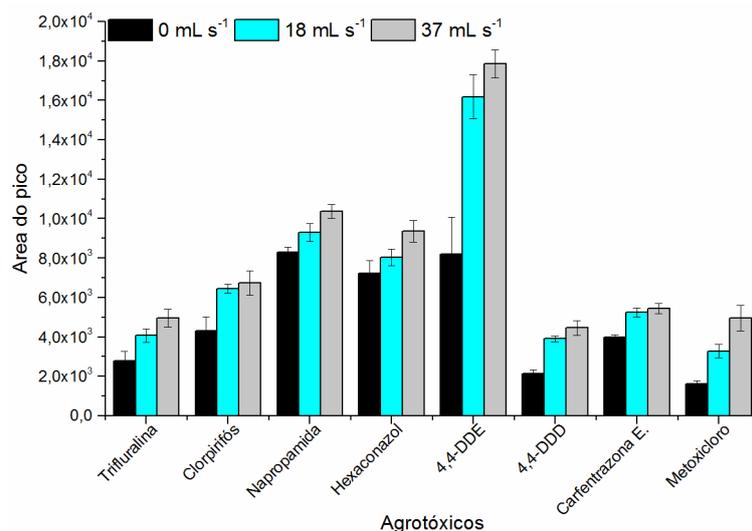


Figura 41. Estudo da amostragem passiva com o sistema SPME-CNMs. Efeito da taxa de fluxo na extração de alguns agrotóxicos. Valores avaliados 0 mL s⁻¹, 18,0 mL s⁻¹ e 37,0 mL s⁻¹. Condições: Concentração de agrotóxicos de 50 µg L⁻¹, tempo de extração de 5 dias e 1 L de água a temperatura ambiente (n = 3).

A figura 42 mostra as mudanças de concentração dos agrotóxicos na água durante 31 dias. Conforme ao relatado no item 4.2.9 o teste foi realizado com uma amostra de água coletada na Lagoa de Pampulha e contaminada com agrotóxicos (50 µg L⁻¹). Alíquotas seguidas foram analisadas após 2 min; 1 dia, 5 dias, 10 dias, 15 dias e 31 dias. Observa-se que a concentração dos agrotóxicos diminui com o passar do tempo até tender à zero. Segundo diferentes pesquisas os agrotóxicos não são biodegradáveis no ambiente e persistem após a sua aplicação estando sujeitos a alguns processos químicos de degradação, tais como hidrólise, oxidação e fotólise pelo ecossistema [169-171]. Possivelmente os agrotóxicos foram submetidos a esses processos químicos apresentando modificações em sua estrutura, não podendo ser detectados. Por meio desses resultados, foi possível ter uma noção da frequência com que a água deve ser renovada ou fortificada durante o processo de calibração. Portanto, um tempo de 24 h é bom para fortificar a água no sistema de calibração.

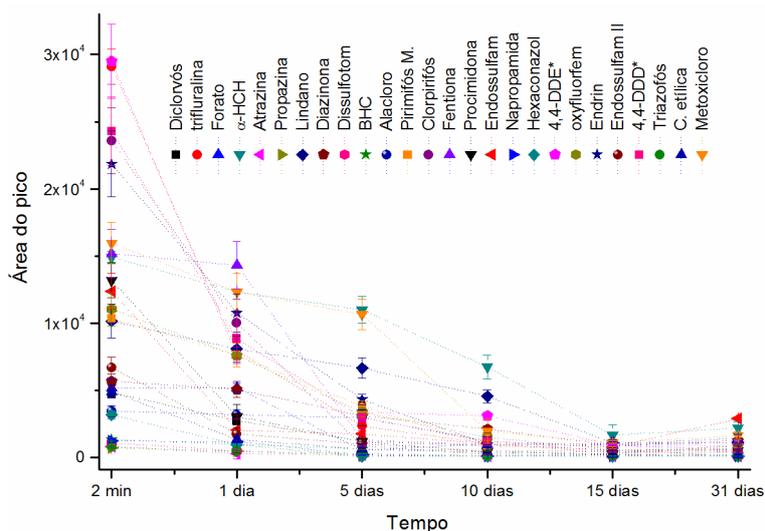


Figura 42. Mudanças de concentração dos agrotóxicos na água durante 31 dias.

4.3.6. Calibração do dispositivo para amostragem passiva com sistema SPME-CNMs.

A figura 43 mostra os perfis de assimilação para os 26 agrotóxicos estudados, obtidos a partir de 15 dias de calibração. Eles foram classificados de acordo com o grupo funcional no composto. Uma tendência de crescimento linear foi observada durante os primeiros 7 dias de calibração para a maior parte dos agrotóxicos. Essa tendência foi mais acentuada para o grupo dos organoclorados. O perfil típico de um processo de amostragem passiva caracterizado por uma região cinética e outra de equilíbrio não foi alcançado devido a problemas associados aos CNMs e ao suporte (fios de aço). Neste sentido é importante mencionar que um acúmulo excessivo de bioincrustação e ferrugem foi observado na superfície dos CNMs durante a segunda semana de amostragem, o que limitou o tempo de exposição (ver SEM anexo 4.2). Este acúmulo também afetou o processo de dessorção, uma vez que os analitos não eram facilmente extraídos dos CNMs. Além disso, a ferrugem pode ter possibilitado a perda de estruturas de carbono e analitos para o meio ambiente. Portanto, após sete dias, a quantidade extraída diminuiu drasticamente.

Os resultados mostrados na figura 43 evidenciam a fase de latência do amostrador. A fase de latência é o tempo necessário para atingir um fluxo de acumulação dos analitos no amostrador passivo [165]. Uma fase de latência

específica do analito depende da velocidade de transporte ao longo das camadas entre a água amostrada e a fase aceptora [163]. Isto significa que a sensibilidade do amostrador a possíveis mudanças na concentração de analitos na água é maior com valores mais baixos de fase de latência. De acordo com o processo de calibração, um valor de fase de latência menor que 30 min pode ser atribuído para todos os agrotóxicos. Em 30 min a detecção dos agrotóxicos no amostrador já pode ser medida, isto considerando que não foram testados tempos mais baixos nos quais os agrotóxicos possivelmente já atingiram a fase aceptora. 30 min é um valor satisfatório, uma vez que os valores da fase de latência reportados estão na ordem de minutos e dias [163, 165, 172].

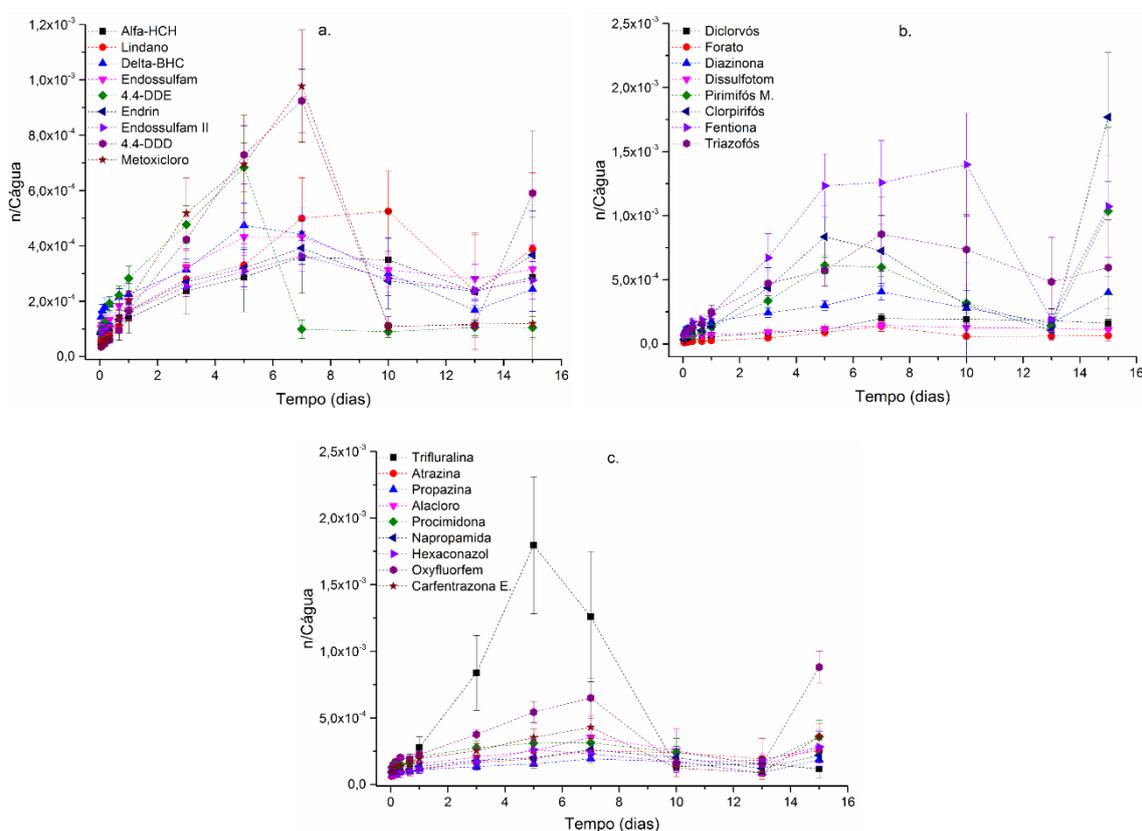


Figura 43. Perfil de assimilação dos agrotóxicos estudados com o sistema SPME-CNMs durante uma calibração de 15 dias com um fluxo de 37 mL s⁻¹. Organoclorados (a), Organofosforados (b) e outras classes de agrotóxicos (c).

A determinação das taxas de amostragem passiva foi realizada através da região linear do perfil de assimilação de cada agrotóxico (figura 43- inclinação da reta) e a equação (3) apresentada no capítulo 2. As faixas lineares e o tempo máximo de exposição foram estabelecidos considerando um

coeficiente de determinação maior que 0,9 ($R^2 > 0,9$). Os valores determinados desses parâmetros são mostrados na tabela 18. Os valores das taxas de amostragem passiva ficaram na faixa de 0,014 mL d⁻¹ a 0,223 mL d⁻¹.

Tabela 18. Alguns parâmetros determinados durante o processo de calibração com o amostrador SPME-CNMs. Taxas de amostragem passiva (R_s), tempos de exposição ou de amostragem e concentração média da água.

Agrotóxico	Grupo	Log P	Concentração na água ($\mu\text{g L}^{-1}$) (n=30)	RSD (%)	R_s (mLd ⁻¹)	RSD (%)	Tempo de amostragem (dias)
Diclorvós	Organofosforados	1,42	25,91	16	0,021	9	7
Trifluralina	Dinitroanilinas	5,27	0,056	22	0,223	10	7
Forato	Organofosforados	3,86	1,14	18	0,015	10	7
α -HCH	Organoclorados	3,82	0,25	30	0,049	9	7
Atrazina	Triazinas	2,70	18	24	0,027	12	7
Propazina	Organofosforados	3,95	19	11	0,018	11	7
Lindano	Organoclorados	3,50	0,22	10	0,058	10	10
Diazinona	Organofosforados	3,69	1,7	11	0,043	11	7
Dissulfotom	Organofosforados	3,95	0,33	8	0,014	8	7
δ -BHC	Organoclorados	3,82	0,42	10	0,059	10	5
Alacloro	Cloroacetanilidas	3,09	4,71	32	0,036	11	7
Pirimifós M.	Organofosforados	4,20	0,33	7	0,105	4	5
Clorpirifós	Organofosforados	4,70	0,10	25	0,139	12	5
Fentiona	Organofosforados	4,84	0,04	11	0,205	9	7
Procimidona	Dicarboximides	3,30	1,54	12	0,038	11	5
Endossulfam	Organoclorados	4,75	0,10	12	0,072	10	5
Napropamida	Alcanamidas	3,30	2,60	13	0,026	9	7
Hexaconazol	Triazóis	3,90	3	10	0,0369	8	5
4,4-DDE	Organoclorados	6,51	0,06	10	0,1316	12	5
Oxyfluorferm	Étere difenílicos	4,86	0,09	6,4	0,0804	10	7
Endrim	Organoclorados	3,20	0,06	11	0,0502	9	7
Endossulfam II	Organoclorados	4,75	0,24	11	0,0454	10	7
4,4-DDD	Organoclorados	6,02	0,02	10	0,1217	6	7
Triazofós	Organofosforados	3,55	0,34	15	0,1192	10	7
Carfentrazona	Triazolonas	3,70	4,17	15	0,0502	11	7
Metoxicloro	Organoclorado	5,83	0,053	9	0,1456	6	7

Na tabela 18 também são mostrados os valores de concentração média dos diferentes agrotóxicos na água ao longo da calibração. Considerando que a concentração inicial foi de 30,00 $\mu\text{g L}^{-1}$ e que foram feitas adições diárias de agrotóxicos no sistema de calibração, foi observada uma diminuição significativa na concentração dos agrotóxicos durante a calibração. Possivelmente a tubulação, a espuma de poliuretano e as bombas do sistema de calibração atuaram como fontes de absorção dos agrotóxicos. Esta situação

já havia sido observada em outra pesquisa na qual parte dos agrotóxicos ficaram presos nas superfícies do sistema de calibração [165]. Além disso, a superfície do dispositivo passivo de amostragem também atuou como fonte de absorção de agrotóxicos. Uma simples limpeza (com água ultrapura e banho ultrassom) da espuma PUF utilizada no amostrador indicou uma porcentagem de retenção de aproximadamente 5 % da concentração total dos agrotóxicos.

Alguns amostradores comerciais precisam de correções em suas taxas de amostragem devido a fatores ambientais como fluxo, turbidez, salinidade, pH, temperatura e bioincrustação. Essas correções são mais necessárias quando o processo de calibração é feito em laboratório. Os processos de calibração *in-situ* consideram esses fatores na determinação das taxas de amostragem. Para considerar esses efeitos ambientais, compostos de referências de desempenho (*PRC - performance reference compound*) foram introduzidos na primeira década do presente século [173]. Um PRC é um produto químico com fugacidade (tendência de escape) moderada a alta que é adicionado ao amostrador durante a fabricação [174]. Ao medir a quantidade de perda de PRC durante a implantação no campo, ajustes nas taxas de amostragem teórica ou experimentais derivadas de produtos químicos alvo podem ser realizados para refletir as taxas de amostragem específicas do local [174].

Neste estudo foram testados alguns agrotóxicos para avaliar possíveis candidatos a compostos de referências de desempenho. Para isto as hastes com os CNMs foram impregnadas com os analitos mediante uma extração de agrotóxicos em água. Em seguida, as hastes impregnadas foram colocadas no amostrador e imersas em água livre de agrotóxicos durante diferentes tempos para posterior análise no GC/MS. Na figura 44 são mostrados os resultados da eliminação cinética de alguns agrotóxicos. Podemos notar como os CNMs evitaram a degradação e/ou perda dos agrotóxicos durante a amostragem passiva. Dois aspectos importantes podem ser ressaltados a partir dos resultados mostrados na figura 44. Primeiro que agrotóxicos, como trifluralina, clorpirifós, napropamida e hexaconazol, não apresentaram alterações significativas na área do pico ao longo do tempo avaliado. Isto significa que

ajustes nas taxas de amostragem desses compostos podem não ser necessários. Por outro lado, e como segundo aspecto, os agrotóxicos 4,4-DDE, 4,4-DDD, canfentrazona e metoxicloro apresentaram alterações nas áreas do pico. Nesse caso, ajustes nas taxas de amostragem seriam necessários e um desses compostos poderia ser candidato a PRC. Para esse propósito deve-se utilizar versões deuteradas ou marcadas com carbono-13, já que a versão padrão do composto pode estar presente na água e influenciar na medição de perda de PRC [174].

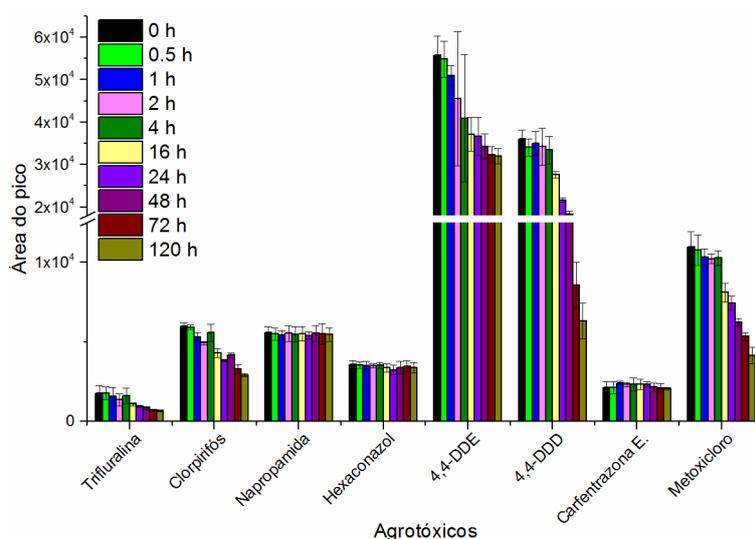


Figura 44. Estudo da amostragem passiva com o sistema SPME-CNMs. Efeito da degradação ou eliminação de alguns agrotóxicos nos CNMs após uma extração de 2 min. Tempos de degradação avaliados na faixa de 0-120 h.

4.3.7. Amostrador SPME-CNMs e outros amostradores.

Em termos comparativos, a tabela 19 mostra algumas características dos amostradores mais populares usados nas análises de agrotóxicos. É possível destacar três aspectos relacionados aos resultados gerados neste trabalho com os resultados dos demais amostradores reportados na literatura. Primeiro, os valores mais baixos das Rs são atribuídos ao amostrador como sistema SPME-CNM, possivelmente devido a pequena área de superfície exposta (aproximadamente 9,4 cm²). Segundo, considerando a pequena quantidade de CNMs depositada (aproximadamente 800 µg) em uma área superficial pequena, foi possível obter bons tempos de amostragem passiva, na faixa de 5 dias a 10 dias. Por outro lado e como terceiro aspecto, o amostrador como

sistema SPME-CNMs pode ser utilizado para uma grande variedade de agrotóxicos dentro de uma boa faixa de log p (coeficientes de partição octanol-água). Enquanto amostradores como o POCIs ou o SPMDs precisam de outro dispositivo para conseguir extrair um maior número de agrotóxicos.

Tabela 19. Algumas taxas de amostragem passiva de agrotóxicos reportadas na literatura utilizando amostradores comumente encontrados no mercado.

Dispositivo	Agrotóxicos	Log P	Rs (mL d ⁻¹)	Superfície de contato (cm ²)	Tempo amostragem (dias)	Ref.
POCIS	Triazinas (atrazina)	Log P < 3	20-466	44	14	[175, 176]
SPMDs	Organoclorados	Log P > 3	90-1940	400	21	[177]
DGT	Triazinas, e organofosforados	Log P < 5	8,8 – 16,1	3,1	25	[178]
Chemcatcher	Organoclorados, atrazinas	Log P > 3	400-810	17	14	[179, 180]
CNMs [#]	Organoclorados Organofosforados	Log P > 6	0,014 – 0,146	9,4	7	-

[#]Resultados achados no presente trabalho.

4.3.8. Aplicação do amostrador SPME-CNMs

A tabela 20 mostra os agrotóxicos detectados e os respectivos pontos contaminados. Dos 17 pontos analisados 7 tiveram presença de algum agrotóxico. A amostra do ponto 6 (P6) apresentou a maior quantidade de agrotóxicos detectados, deve se destacar que ela pertence a uma zona de alta atividade agrícola. A atrazina e a propazina mostraram a maior concentração com valores de 13,97 µg L⁻¹ e 17,43 µg L⁻¹ respectivamente.

Tabela 20. Resultados da amostragem passiva em fontes hídricas com o amostrador SPME-CNMs.

Agrotóxicos	Concentração achada (µg L ⁻¹) (TWA)	Total de locais positivos	Legislação excedida
Diclorvós	2,852	P6	< MCL
Trifluralina	0,003-0,347	P6, P8, P9, P11, P14 e P15	CONAMA*
Forato	2,836	P6	< MCL
α-HCH	0,101-0,275	P6 e P7	Banido
Atrazina	13,970	P6	US-EPA [#] , CONAMA
Propazina	17,432	P6	< MCL
Diazinona	0,252-2,081	P6, P7, P8 e P9	< MCL
Pirimifós M.	0,036-0,105	P6, P7 e P8	< MCL
Procimidona	2,091	P6	< MCL
Napropamida	4,232	P6	< MCL
4.4-DDE	0,002-0,006	P7, P9, P14 e P15	Banido
4.4-DDD	0,003-0,010	P7 e P14	Banido

Compostos organoclorados como o α -HCH, o 4,4-DDE e o 4,4-DDD continuam sendo empregados no Brasil. A trifluralina foi o composto mais comumente encontrado. Uma possível explicação para a grande detecção de trifluralina está relacionada ao seu grande emprego como herbicida no controle de plantas daninhas das culturas de arroz, cana-de-açúcar, cebola, cenoura, citros, soja e de tomate. A trifluralina e a atrazina apresentaram concentrações acima das permitidas na legislação brasileira ou estadunidense.

Na tabela 21 são mostrados os resultados obtidos da amostragem pontual, coletada cada dia durante os 7 dias de amostragem passiva. Esta amostragem permitiu a detecção e quantificação de apenas 4 agrotóxicos. Comparando os dois métodos de amostragem, um aumento na sensibilidade do método de extração foi observado quando a amostragem passiva foi realizada. De acordo com o número de agrotóxicos extraídos, a amostragem passiva mostrou uma detecção e quantificação de até três vezes mais compostos do que a amostragem pontual. É importante destacar que o amostrador passivo tem interação com um maior volume de água, enquanto a coleta por amostragem envolve volumes ao nível de mililitros a litros [107]. Isso demonstra que a amostragem passiva é uma melhor alternativa quando as concentrações de agrotóxicos na água flutuam em escalas de tempo mais curtas. Fontes de água com movimento constante, como rios e riachos, seriam as que mais se beneficiariam com esse tipo de amostragem.

Tabela 21. Resultados da amostragem pontual em fontes hídricas. Agrotóxicos detectados e seus respectivos valores de concentração.

Agrotóxicos	Concentração achada (μgL^{-1})	Total de amostras positivas	Total de locais positivos	Legislação excedida
Trifluralina	0,009 – 0,350	3	3	CONAMA*
α -HCH	0,030	1	1	Banidos
4.4-DDE	0,004	1	1	Banidos
4.4-DDD	0,005	1	1	Banidos

4.4. Conclusões

Foi possível elaborar um dispositivo que reúne às vantagens dos nanomateriais de carbono e as da amostragem passiva no monitoramento de agrotóxicos em fontes hídricas.

O dispositivo elaborado pode ser uma grande ferramenta para países agrícolas e fornecedores de agrotóxicos, já que contribui com uma análise mais confiável de toda classe de água, seja para o consumo ou para preservar a vida aquática.

O dispositivo projetado evita os altos custos relacionados com a amostragem convencional, já que envolve uma única análise em um determinado período e evita procedimentos adicionais de preparo de amostra no laboratório.

Segundo o processo de otimização, os meios salinos favorecem a extração dos agrotóxicos. O que significa que o dispositivo poderia apresentar bons resultados em águas salgadas.

De acordo com a validação, o método apresentou resultados satisfatórios para os parâmetros de sensibilidade, linearidade, recuperação e precisão.

O método otimizado e validado no laboratório além de ser empregado para amostragem passiva pode ser facilmente empregado para análises convencionais de amostras pontuais.

Aproximadamente 40% dos pontos analisados apresentaram algum agrotóxico. A trifluralina foi o composto mais comumente encontrado, 7 dos 17 pontos (35%) continham esse herbicida.

Alguns agrotóxicos como a trifluralina e a atrazina superaram os limites máximos permitidos em alguma legislação.

Foram detectados compostos organoclorados nos cursos de água no Brasil. Compostos como o α -HCH, o 4,4-DD e o 4,4-DDE requerem maior fiscalização em sua distribuição e aplicação, já que são compostos banidos de uso em todo o território nacional.

CAPÍTULO 5: ANÁLISE DE AGROTÓXICOS POR GCxGC USANDO AMOSTRADOR COM SISTEMA APERFEIÇOADO HF-LPME

5.1. Objetivos

5.1.1. Objetivo geral

- ✓ Desenvolver um procedimento de amostragem passiva utilizando um sistema aperfeiçoado HF-LPME para possibilitar amostragens mais sensíveis, seletivas e de longos períodos para agrotóxicos em água.

5.1.2. Objetivos específicos

- ✓ Desenvolver um método cromatográfico para análise dos agrotóxicos estudados utilizando um sistema GCxGC/QTOFMS.
- ✓ Otimizar e validar o método HF-LPME para a calibração do dispositivo de amostragem passiva.
- ✓ Desenvolver um dispositivo para amostragem passiva em corpos de água baseado na técnica HF-LPME.
- ✓ Calibrar o dispositivo para amostragem passiva no laboratório.
- ✓ Aplicar o amostrador em rios e lagoas marginais da Bacia do rio São Francisco.

5.2. Parte experimental: Materiais e métodos

As análises do presente capítulo foram realizadas nos laboratórios 171 e 169A do Departamento de Química da Universidade Federal de Minas Gerais.

5.2.1. Reagentes químicos

Para o presente capítulo foram utilizados 38 agrotóxicos dentro dos quais são encontrados principalmente organoclorados, organofosforados e triazinas. Os 38 padrões dos agrotóxicos incluem trifluralina, forato, simazina, α -HCH, atrazina, propazina, β -HCH, diazinona, dissulfotom, sebumeton, δ -BHC, parationa metílica, carbaril, alacloro, fenitrotiona, pirimifós metílico, aldrin, clorpirifós, fentiona, cianazina, captana, procimidona, endossulfam I, fenamifós,

napropamida, 4,4-DDE, buprofezina, oxifluorfem, cresoxim metílico, cyproconazole, endrin, endossolfam II, 4,4-DDD, 4,2-DDT, triazofós, fosmete, metoxiclor e mirex de pureza superior a 98% adquiridos da Sigma–Aldrich (St. Louis, MO, USA). Para o método HF-LPME utilizou-se o solvente decanoato de etila de pureza >98% da Sigma–Aldrich e as fibras ocas de polipropileno adquiridas da Membrana Underlyning Performance Co (Wuppertal, Alemanha).

5.2.2. Instrumentação

- ✓ Dispositivo para amostragem passiva baseado na técnica HF-LPME.
- ✓ Sistema de purificação de água Milli Q Merck Millipore.
- ✓ Ultrassom, UltraSonic Cleaner 1400, Unique (Indaiatuba, SP, Brasil), Modelo USC-2800 com frequência de 40 kHz e potência de 120 Watts.
- ✓ Micropipeta automática Finnpipette F1, com faixa de trabalho entre 1,0 µL a 10,0 µL, Thermo Scientific (Franklin, Estados Unidos).
- ✓ Micropipeta automática Finnpipette F1, com faixa de trabalho entre 10,0 µL a 100,0 µL, Thermo Scientific (Franklin, Estados Unidos).
- ✓ Micropipeta automática Finnpipette F1, com faixa de trabalho entre 100,0 µL a 1000,0 µL, Thermo Scientific (Franklin, Estados Unidos).
- ✓ Chapa de aquecimento com controle de temperatura e agitador magnético, Marconi (Piracicaba, SP, Brasil), Modelo MA085.
- ✓ Agitador Vortex, Biomixer (São Paulo, SP, Brasil), Modelo QL-901.
- ✓ Balança analítica, com resolução de 0,00001 g, Shimadzu (Kyoto, Japão), Modelo AUW220D.

5.2.3. Sistema e método cromatográfico

As análises dos agrotóxicos foram realizadas em um cromatógrafo a gás (Agilent, modelo 7890B GC) acoplado a um espectrômetro de massas com analisador híbrido quadrupolo - tempo de voo Q-TOFMS/MS (Agilent, modelo 7250 GC/Q-TOF) fabricado em Wilmington, DE, US. No sistema GCxGC foi usado um modulador de loop térmico (Zoex, modelo ZX2) fabricado em Houston, TX, US. Os programas Agilent MassHunter e o GC Image versão 2.9r2 GCxGC-HRMS foram usados para a aquisição e tratamento dos dados (diagramas de contorno). O sistema está equipado com uma biblioteca NIST

versão 2.3 (2017). As condições de execução e o método cromatográfico do sistema GCxGC/QTOFMS/MS são mostradas na tabela 22.

Tabela 22. Condições de execução e método cromatográfico do sistema GCxGC/Q-TOF MS para análise de agrotóxicos.

Condições do GC	
Coluna primeira dimensão	DB-5MS Agilent (30 m x 250 µm x 0,25 µm)
Coluna segunda dimensão	Rxi®-200 e Rxi®-17sil MS (2 m x 150 µm x 0,15 µm)
Volume de injeção	0,20 µL
Modo de injeção	Splitless por 2 min.
Fluxo de hélio	1 mL min ⁻¹
Temperatura do injetor	250 °C
Programação do forno	Início: 120 °C, 30 °C min ⁻¹ até 170 °C
	Rampa 1: 170 °C, 2 °C min ⁻¹ até 210 °C Rampa 2: 210 °C, 13 °C min ⁻¹ até 290 °C (2 min)
Tempo total da corrida	29,8 min
Condições do modulador térmico	
Período de modulação	6 s e 3 s
Fluxo de jato frio	13 L min ⁻¹
Temperatura do jato quente	375 °C
Tempo do jato quente	350 ms
Condições do Q-TOFMS/MS	
Temperatura da linha de transferência	250 °C
Modo de ionização	EI
Temperatura da fonte	200 °C
Temperatura do quadrupolo	150 °C
Faixa de massas monitorada	50 m/z – 400 m/z
Taxa de aquisição espectral	50 Hz

5.3. Otimização

5.3.1. Otimização dos parâmetros do método cromatográfico

A partir do método cromatográfico previamente desenvolvido em um sistema unidimensional [68], foi desenvolvido um novo método de cromatografia multidimensional abrangente para as análises no GCxGC/Q-TOFMS/MS. Além das pequenas modificações na programação de temperatura do forno avaliaram-se dois parâmetros importantes de GCxGC, o tipo de coluna a ser utilizada na segunda dimensão e o período de modulação. A coluna DB-5MS (5%-fenil - polidimetilsiloxana), usada no método unidimensional [68] foi selecionada para a primeira dimensão, uma vez que mostrou bons resultados na separação dos agrotóxicos. Para a segunda dimensão foram avaliadas duas colunas, a Rxi®-17sil MS (similar a 50 % fenil 50 % polidimetilsiloxana) e a

Rxi®-200 (50 % trifluoropropilmetil 50 % polidimetilsiloxana) caracterizadas por serem de média polaridade e fornecidas pela Restek Corporation. Para os períodos de modulação foram avaliados os valores de 3 s e 6 s.

5.3.2. Otimização do método de microextração HF-LPME

Para o processo de otimização do método HF-LPME foram considerados resultados previamente obtidos em nosso grupo de pesquisa durante os anos 2016 e 2017 e publicados no ano 2019 [68]. Neste trabalho utilizou-se um dispositivo de amostragem passiva para a extração de 29 agrotóxicos baseado na técnica HF-LPME. Uma das limitações observadas neste trabalho foi à fuga de fase aceptora contida na fibra para a fase aquosa através dos poros. Esta situação limitou os tempos de amostragem passiva. Para contornar essa perda nosso grupo de pesquisa desenvolveu um método para modificar a superfície da fibra oca e assim evitar a fuga do solvente (depósito de patente em adamento por outro pesquisador). O primeiro passo no processo de otimização foi selecionar a melhor fibra, realizando-se um teste das massas recuperadas após 6 dias de extração com a fibra comercial e com a fibra quimicamente modificada. Nestes testes utilizou-se um volume de decanoato de etila de 40,0 µL e cada extração foi feita em triplicata. O segundo teste consistiu em avaliar o tempo de extração da fibra selecionada. Para os demais fatores como o tipo de solvente orgânico, velocidade de agitação, temperatura de extração e volume da fase aceptora foram utilizados os resultados otimizados previamente em nosso grupo de pesquisa (tabela 23).

Tabela 23. Resultados da otimização de alguns fatores que influenciam no método HF-LPME. Dados tomados de resultados publicados realizados por nosso grupo de pesquisa [68].

Fator avaliado	Condições avaliadas	Condição selecionada
Solvente orgânico	1-octanol, octanoato de etila e decanoato de etila	Decanoato de etila
Velocidade de agitação	0 rpm, 300 rpm e 601 rpm	300 rpm
Temperatura de extração	20 °C, 25 °C e 30 °C	30 °C
Volume da fase aceptora	30,0 µL; 40,0 µL; 50,0 µL; 60,0 µL e 75,0 µL	40,0 µL

5.4. Validação do método HF-LPME

Após os ajustes das variáveis no processo de otimização procedeu-se a validação do método HF-LPME. A validação foi realizada segundo os critérios e

recomendações da EURACHEM. Os parâmetros de mérito linearidade, limite de detecção (LD), limite de quantificação (LQ), recuperação e precisão foram avaliados.

O processo de quantificação foi executado com água ultrapura, exceto o parâmetro de recuperação, que foi realizado com matriz branca (livre de agrotóxicos) e com água de torneira. A linearidade foi avaliada pelas curvas de calibração com oito níveis de concentração no intervalo de 1×10^3 ng L⁻¹ - 2×10^5 ng L⁻¹, em triplicatas de cada nível. Para a determinação do LD e LQ foram realizadas dez replicatas de brancos. Para avaliar a precisão e a recuperação foram analisadas seis replicatas de dois níveis da curva de calibração (6×10^3 ng L⁻¹ e 5×10^4 ng L⁻¹).

5.5. Elaboração do amostrador aperfeiçoado para amostragem passiva com HF-LPME

O dispositivo de amostragem passiva criado previamente [68] foi aperfeiçoado no presente estudo. Na nova versão do amostrador alguns aspectos importantes foram alterados. Inicialmente (figura 45) o dispositivo era constituído por uma garrafa de politereftalato de etileno (PET) furada, contendo em seu interior o sistema HF-LPME. O amostrador utilizava uma membrana de fibra oca conectada a duas agulhas descartáveis em forma de U fixada na mesma tampa da garrafa PET. Para a aplicação do amostrador em fontes hídricas utilizava-se um peso para garantir a imersão e um flutuador (material plástico) para localizar o dispositivo. Com o objetivo de coletar outros tipos de compostos, tais como os ftalatos, alguns materiais foram alterados na elaboração do dispositivo (figura 46). A garrafa de plástico foi substituída por um tubo de alumínio, as tampas plásticas foram substituídas por rolhas de cortiça e o material flutuante foi substituído por pedaços de bambu. O sistema também permite uma maior recuperação de fase orgânica já que utiliza duas fibras quimicamente modificadas. O novo sistema além de evitar contaminação por falsos positivos para compostos ftálicos também evita o uso de pesos para garantir a imersão do sistema. Na figura 45 é apresentado um esquema do

dispositivo inicial e na figura 46 um esquema do dispositivo modificado. Uma fotografia do dispositivo é mostrada na figura 47.

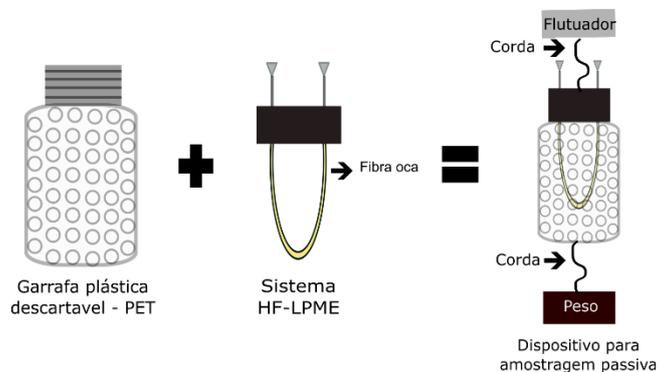


Figura 45. Esquema do Dispositivo inicial para amostragem passiva de agrotóxicos baseado no sistema HF-LPME. Garrafas PET de 10 cm - 15 cm de altura e de 4 cm - 6 cm de largura e fibra oca de 10 cm.

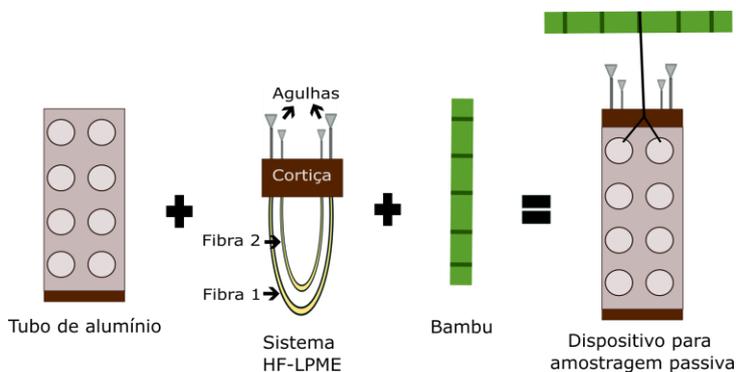


Figura 46. Esquema do dispositivo modificado para amostragem passiva de agrotóxicos baseado no sistema HF-LPME. Tubos de alumínio de 8 cm de altura e 3,5 cm de largura com furos de até 1 cm de diâmetro e fibras ocas de 10 cm e 8 cm.



Figura 47. Fotografia do dispositivo modificado para amostragem passiva de agrotóxicos baseado no sistema HF-LPME.

5.6. Calibração do dispositivo para amostragem passiva com sistema HF-LPME

A calibração do dispositivo com o sistema HF-LPME foi realizada utilizando o sistema de calibração descrito no capítulo 4 (aquário de vidro). Para a elaboração das curvas de assimilação dos agrotóxicos foram inseridos amostradores em diferentes tempos de amostragem (1 h, 3 h, 6 h, 12 h, 1 dia, 3 dias, 6 dias, 9 dias, 12 dias, 15 dias e 18 dias). Cada tempo de amostragem foi realizado em triplicata. A concentração dos agrotóxicos na água utilizada foi de $2 \times 10^4 \text{ ng L}^{-1}$ em um volume de solução de 1,5 L por canal do aquário. Considerando os possíveis processos de degradação dos agrotóxicos na água, a cada três dias a solução aquosa era fortificada com os agrotóxicos. Paralelamente diferentes alíquotas foram coletadas a cada 24 h, com o propósito de conhecer a concentração de agrotóxicos durante os 18 dias de calibração. A concentração foi determinada através do método analítico otimizado e validado.

Antes de realizar o processo de calibração foi necessário determinar um valor de taxa de fluxo no aquário. Foram realizados testes para avaliar a influência do fluxo na assimilação de alguns agrotóxicos no dispositivo. Três

valores de taxa de fluxo foram avaliados (0 mL s^{-1} , $18,0 \text{ mL s}^{-1}$ e $37,0 \text{ mL s}^{-1}$). O tempo de extração foi de 6 dias, com uma concentração de agrotóxicos de $2 \times 10^4 \text{ ng L}^{-1}$ e um volume de solução de 1,5 L em cada canal.

A diminuição da concentração dos agrotóxicos dentro da fibra devidos a processos de degradação ou a cinéticas de eliminação também foi avaliada, através de dois passos simples. Inicialmente foi feita uma extração em uma solução com agrotóxicos (carregamento da fibra) e depois a fibra foi transferida para uma solução livre de agrotóxicos. Uma vez colocado o sistema em água livre de agrotóxicos, foram avaliados diferentes tempos para uma cinética de eliminação (1 h, 3 h, 6 h, 18 h; 1 dia, 3 dias, 6 dias, 9 dias, 12 dias, 15 dias e 18 dias). Os experimentos foram realizados sob as mesmas condições do teste anterior com uma taxa de fluxo de $37,0 \text{ mL s}^{-1}$. Todos os experimentos do processo de calibração foram realizados com água coletada na torneira e com água coletada na lagoa de Pampulha (Belo Horizonte, Minas Gerais, Brasil).

5.7. Procedimento de extração com o método HF-LPME

O procedimento HF-LPME envolve um preparo da amostra simples e rápido. Na figura 48 são apresentadas as principais etapas da amostragem passiva, do processo de validação e aplicação do método. Inicialmente deve-se introduzir a agulha no interior da fibra oca com ajuda de uma pinça (1); posteriormente mergulha-se a fibra em decanoato de etila por 10 s (2); para depois mergulhar a fibra em água por mais 10 s (3); em seguida a agulha é inserida em uma seringa para retirar os resíduos de solvente do interior da fibra (4); então, as duas fibras são transferidas para a tampa do frasco ou do amostrador utilizando uma configuração de U. A próxima etapa consiste em colocar $40,0 \mu\text{L}$ de decanoato de etila no interior de cada fibra (5). Posteriormente, o sistema de extração é transferido para o interior do frasco (caso seja otimização ou validação) ou para o tubo de alumínio (caso seja amostragem passiva real) (6). Uma vez finalizado o tempo de extração, o extrato da fibra é retirado (7) e finalmente injetado no sistema cromatográfico para sua análise.

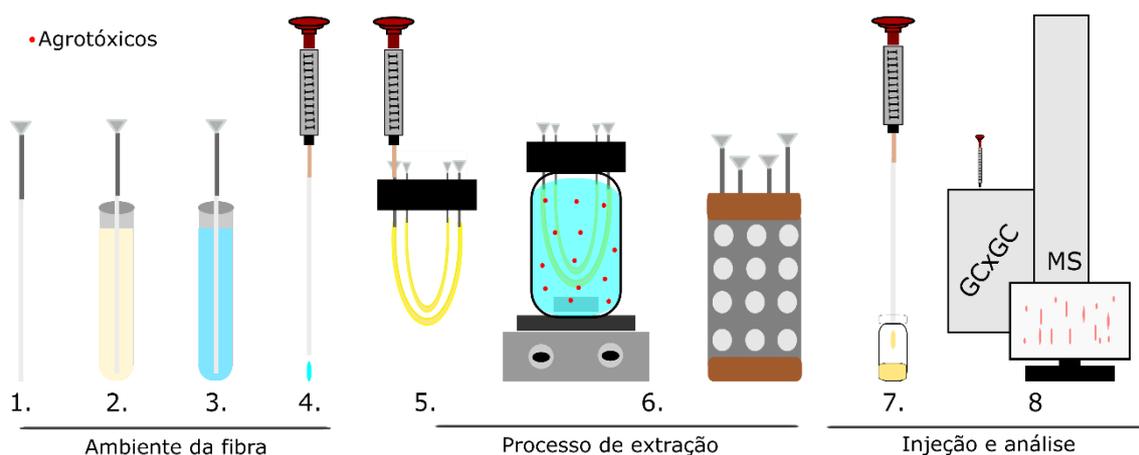


Figura 48. Procedimento do sistema HF-LPME aplicado para os processos de otimização, validação e de amostragem passiva. Ambiente da fibra (1,2,3 e 4), processo de extração (5 e 6) e injeção e análise no sistema cromatográfico (7 e 8).
Descrição detalha

5.8. Aplicação do amostrador HF-LPME

A aplicação do dispositivo foi realizada principalmente em lagoas marginais do rio São Francisco no estado de Minas Gerais, Brasil. Alguns locais pertencentes a rios e canais de irrigação também foram analisados. Para todas as amostragens realizadas utilizou-se um tempo de exposição de 8 dias. Paralelamente foram coletadas amostras em garrafas âmbar de 1 litro, no início e no final do tempo de amostragem passiva. Isto foi realizado com fins comparativos entre a amostragem convencional e a passiva. As concentrações relacionadas à amostragem convencional foram determinadas com o método analítico otimizado e validado previamente. Na tabela 24 são mostradas algumas informações sobre o processo de coleta.

Tabela 24. Informações gerais sobre os pontos para amostragem passiva. Tipo de água, mês de coleta, principais culturas e localização.

Local de Amostragem	Tipo de fonte de água	Mês/Ano	Atividade agrícola	Cidade	Coordenadas	Nº de pontos	Replicatas por ponto
L1	Lagoa Buritizeiro	08/2020	Lagoa urbana	Buritizeiro	17°21'41"S 44°57'15"W	3	3
L2	Lagoa Saco são Francisco	08/2020	Algodão e Soja	São Romão	16°10'49"S 45°04'42"W	3	3
L3	Lagoa de Tapera	08/2020	Sem atividade	Januária	15°41'44"S 44°33'55"W	3	3
L4	Lagoa Itapuera	08/2020	Sem atividade	Januária	15°31'52"S 44°23'32"W	3	3
L5	Lagoa Picada	08/2020	Reserva natural	Manga	14°56'12"S 43°59'15"W	3	3
L6	Lagoa Comprida	08/2020	Reserva natural	Manga	14°53'45"S 43°57'34"W	3	3
L7	Lagoa Lavagem	08/2020	Reserva natural	Manga	14°50'03"S 43°55'56"W	3	3
L8	Lagoa Angical	08/2020	Reserva natural	Manga	14°51'55"S 43°56'57"W	3	3
L9	Lagoa Beirada	08/2020	Reserva natural	Manga	14°34'01"S 43°56'2"W	3	3
L10	Lagoa São Francisco	08/2020	Reserva natural	Itacarambi	15°18'56"S 44°07'35"W	3	3
L11	Lagoa Cajueiro	08/2020	Sem atividade	Jaíba	15°02'48"S 44°00'13"W	3	3
L12	Lagoa Mocambinho	08/2020	Cana e banana	Jaíba	15°04'37"S 44°00'30"W	3	3
R1	Rio São Francisco	08/2020	Cana e banana	Pirapora	17°20'51,9"S 44°57'13,8"W	1	3
R2	Rio São Francisco	08/2020	Sem atividade	Januária	15°36'10.5"S 44°24'02.5"W	1	3
R3	Rio Japoré	08/2020	Cana e banana	Manga	14°39'05.5"S 43°56'29.0"W	1	3
C1	Canais de irrigação	08/2020	Cana e banana	Jaíba	15°12'14.4"S 43°52'57.6"W	1	3
C2	Canais de irrigação	08/2020	Cana e banana	Jaíba	15°06'26.0"S 43°59'07.9"W	1	3

5.9. Resultados e discussão

5.9.1. Otimização dos parâmetros do método cromatográfico

A primeira etapa no processo de separação, detecção e quantificação dos agrotóxicos no sistema cromatográfico foi selecionar adequadamente o conjunto de colunas. Na maioria dos casos os mecanismos de separação nos sistemas GCxGC são ortogonais, ou seja, o mecanismo de separação da 1^{D} é independente e complementar ao mecanismo da 2^{D} . Geralmente a coluna escolhida 1^{D} é de fase estacionária apolar, onde os compostos são separados pelo ponto de ebulição. E, para 2^{D} é escolhida uma coluna de fase estacionária polar, onde os compostos são separados por interações específicas com a fase estacionária. Nesse estudo a coluna DB-5MS (coluna apolar) foi utilizada na 1^{D} , já que apresentou bons resultados na separação de agrotóxicos no método unidimensional desenvolvido (capítulo 3). Para a 2^{D} foram testadas duas colunas com polaridade média, a Rxi®-17sil MS e a Rxi®-200. Nas figuras 49 e 50 são mostrados os diagramas de contorno obtidos com as colunas Rxi®-17sil MS e Rxi®-200 respectivamente em 2^{D} . De acordo com os resultados observou-se uma melhor separação e identificação dos agrotóxicos com a coluna Rxi®-17sil MS. O período de modulação de 6 s forneceu uma boa distribuição dos analitos no gráfico sem o efeito *wrap-around*. Para o caso da coluna Rxi®-200, os analitos não alcançaram nem uma boa separação, nem uma boa distribuição no cromatograma multidimensional.

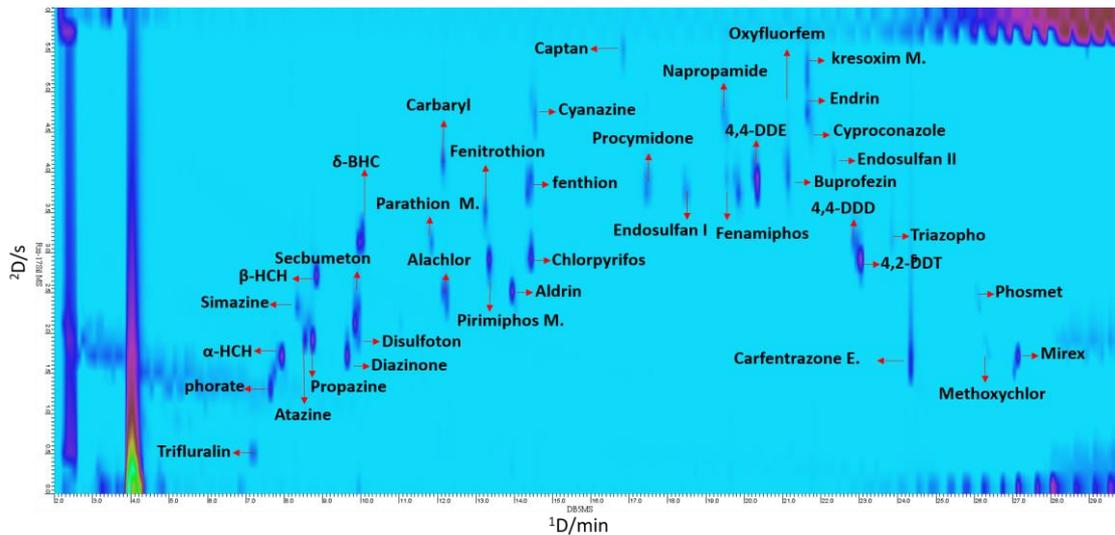


Figura 49. Diagrama de contorno de agrotóxicos obtido por GCxGC/QTOFMS a partir de uma extração com HF-LPME. 1D : DB-5MS e 2D : Rxi®-17sil MS, período de modulação de 6 s.

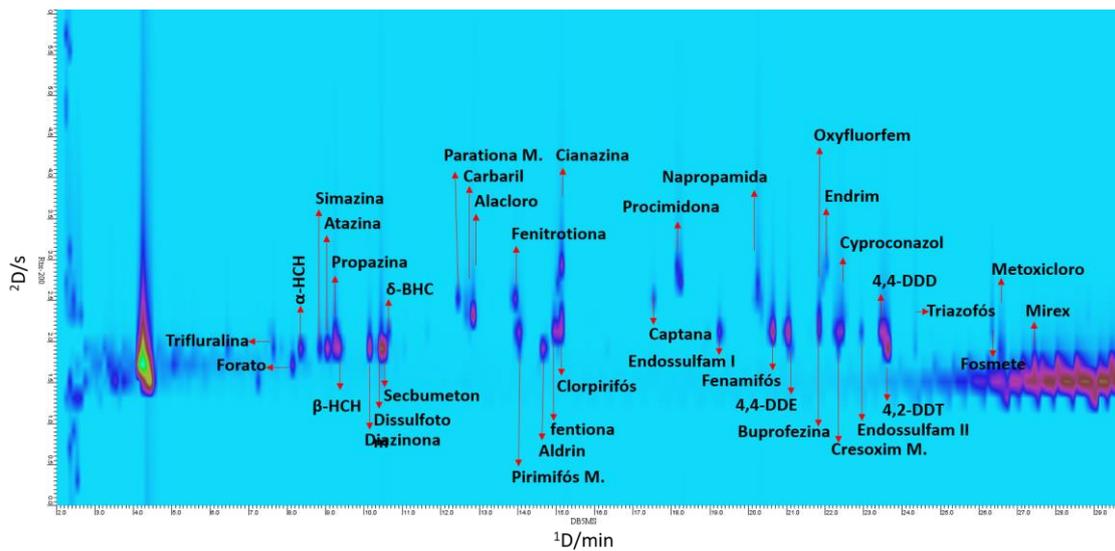


Figura 50. Diagrama de contorno de agrotóxicos obtido por GCxGC-q/TOF MS a partir de uma extração com HF-LPME. Colunas 1D : DB-5MS e 2D : Rxi®-200, período de modulação de 6 s.

Os processos de otimização foram iniciados com a coluna Rxi®-17sil MS utilizando um tempo de modulação de 6s. Porém problemas na coluna como sangramento e retenção do decanoato de etila afetaram a separação e a visualização dos sinais cromatográficos dos agrotóxicos. Portanto, novos parâmetros foram testados para aprimorar a separação e a distribuição dos agrotóxicos com a coluna Rxi®-200. Com uma redução no período de modulação de 6s para 3s foi possível melhorar consideravelmente a separação

e a identificação dos analitos e assim continuar com as análises. O diagrama de contorno obtido com a coluna Rxi®-200 com modulação de 3 s é mostrado na figura 51.

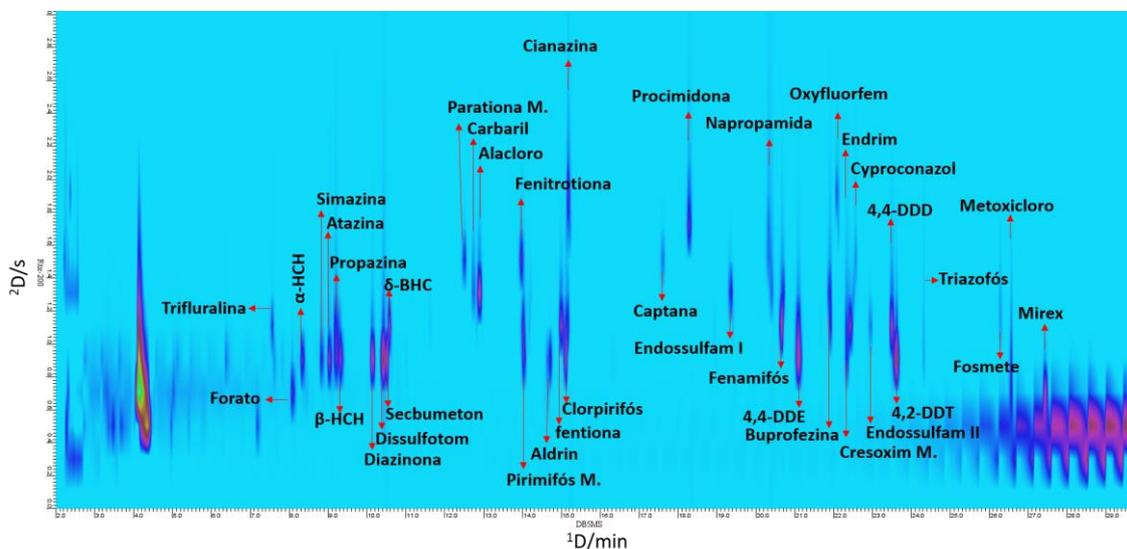


Figura 51. Diagrama de contorno de agrotóxicos obtido por GCxGC-q/TOF MS a partir de uma extração com HF-LPME. Colunas DB-5MS e Rxi®-200, período de modulação de 3 s.

Utilizando o programa o GC Image versão 2.9r2 e a biblioteca NIST versão 2.3 (2017) foram identificados os diferentes agrotóxicos bem como seus respectivos tempos de retenção (tabela 25).

Tabela 25. Tempos de retenção dos agrotóxicos estudados nas respectivas colunas utilizadas.

N°	Agrotóxicos	Coluna 1	Coluna 2	N°	Agrotóxicos	Coluna 1	Coluna 2
1	Trifluralina	8,64	0,81	20	Cianazina	15,94	1,21
2	Forato	9,35	1,01	21	Captana	18,34	1,21
3	α -HCH	9,44	0,40	22	Procimidona	18,99	1,41
4	Simazina	9,84	0,40	23	Endossulfam	20,09	0,81
5	Atrazina	10,04	0,60	24	Fenamifós	21,04	1,41
6	Propazina	10,19	0,60	25	Napropamida	21,04	2,01
7	β -HCH	10,29	0,60	26	4,4-DDE	21,79	0,60
8	Diazinona	11,09	0,40	27	Buprofezina	22,59	0,81
9	Dissulfotom	11,34	0,60	28	Oxyfluorfem	22,74	1,21
10	Secbumeton	11,40	1,81	29	Cresoxim M.	22,94	0,60
11	δ -BHC	11,49	0,60	30	Endrim	23,03	1,81
12	Parationa M.	13,34	1,21	31	Cyproconazol	23,10	2,01
13	Carbaril	13,59	1,01	32	Endossulfam II	23,39	0,60
14	Alacloro	13,74	0,81	33	4,4-DDD	23,79	0,40
15	Fenitrotiona	14,79	1,21	34	4,2-DDT	23,85	1,01
16	Pirimifós M.	14,84	0,60	35	Triazofós	24,29	0,60
17	Aldrin	15,49	0,40	36	Fosmete	25,59	0,60
18	Fentiona	15,79	0,81	37	Metoxicloro	25,79	0,40
19	Clorpirifós	15,89	0,60	38	Mirex	26,60	0,81

5.9.2. Otimização do método de microextração HF-LPME

Foi estudado o tipo de fibra a ser utilizada para realizar as extrações durante o desenvolvimento do método analítico e para os processos de amostragem convencional e passiva. Um teste simples de comparação da fibra comercial e da fibra modificada quimicamente foi efetuado para controle da vazão do decanato de etila através dos poros. Analisou-se os valores de massa recuperados após de 6 dias de extração utilizando um volume de decanoato de etila de 40 μ L. Na figura 52 são mostrados os resultados de recuperação das massas nas fibras e a massa atribuída a 40 μ L de solvente. Em termos de porcentagem de recuperação, a fibra comercial apresentou um valor de 78% da massa inicialmente medida, frente aos 90% da fibra quimicamente modificada. Com uma diferença de 12%, a fibra modificada oferece uma melhor recuperação a qual pode resultar em melhoras nos processos de amostragem passiva. Desta forma selecionou-se a fibra modificada para todos os experimentos.

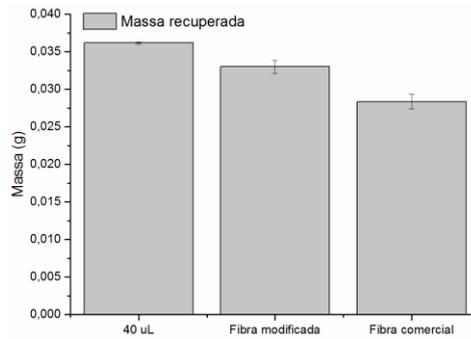


Figura 52. comparação das massas recuperadas após 6 dias de extração utilizando fibras comerciais e quimicamente modificadas ($n=3$). Valores comparados com a massa atribuída a 40 μL de decanoato de etila.

A figura 53 mostra os resultados da avaliação dos tempos de equilíbrio durante a extração dos agrotóxicos. Segundo a literatura os tempos de extração HFLPME típicos estão na faixa de 30 a 60 min e dependem da transferência de massa através da camada de solvente orgânico retido nos poros e nas paredes da fibra [181, 182]. Foram testados tempos de 0 min, 10 min, 20 min, 30 min, 40 min, 50 min e 60 min. Observa-se que o equilíbrio é alcançado para a maioria dos agrotóxicos a um tempo de 50 min e este dado foi selecionado. Os demais dados foram determinados em trabalho anterior [68]. A tabela 26 mostra os dados otimizados do método HF-LPME para realizar o processo de validação.

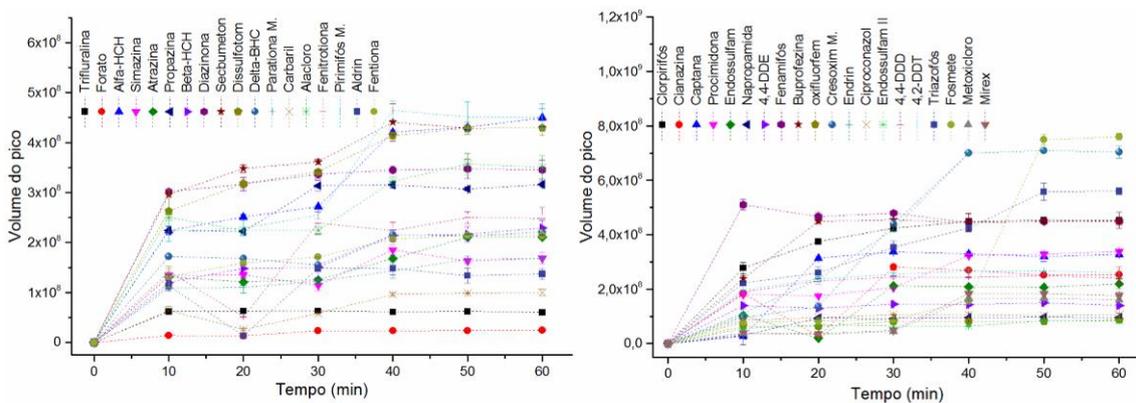


Figura 53. Otimização do método analítico com HF-LPME. Gráfico de linhas do processo de extração com agrotóxicos com variação do tempo de extração. Concentração de agrotóxicos de $2 \times 10^4 \text{ ng L}^{-1}$.

Tabela 26. Valores da otimização de alguns fatores do método HF-LPME utilizados para o processo de validação.

Fator avaliado	Condição avaliada	Condição selecionada
Tempo de extração	10 min, 20 min, 30 min, 40 min, 50 min e 60 min	50 min
Tipo de fibra	Fibra comercial e modificada	Fibra modificada
Tipo de solvente orgânico	1-octanol, octanoato de etila e decanoato de etila	Decanoato de etila
Velocidade de agitação	0 rpm, 300 rpm e 600 rpm	300 rpm
Temperatura de extração	20 °C, 25°C e 30 °C	30 °C
Volume da fase aceptora	10 µL, 20 µL, 30 µL, 40 µL, 50 µL e 60 µL	40,0 µL

5.9.3. Validação do método HF-LPME

De igual maneira que nos capítulos anteriores as curvas de calibração foram construídas através do MMQP. A tabela 27 mostra os resultados dos parâmetros de mérito obtidos para cada agrotóxico durante o processo de validação. Observam-se valores de coeficientes de determinação (R^2) maiores que 0,9852 para todos os agrotóxicos. Os valores dos coeficientes de variação obtidos para os compostos analisados ficaram abaixo de 13,0%. Os limites de detecção determinados nesta validação ficaram no intervalo de 0,10 ng L⁻¹ a 7,68 ng L⁻¹ e os limites de quantificação ficaram na faixa de 0,32 ng L⁻¹ a 25,6 ng L⁻¹. Os valores de recuperação estão dentro do intervalo de 85% a 110%. Em termos gerais os valores obtidos na validação apresentaram ótimos resultados. Os LQs ficaram abaixo dos valores máximos permitidos estabelecidos pelas diferentes regulamentações nacionais e internacionais citadas na introdução teórica. Comparando os resultados da tabela 27 com os publicados previamente pelo nosso grupo de pesquisa utilizando a mesma técnica de extração [68] mas com cromatografia unidimensional, foi observada uma melhora significativa na sensibilidade do método. Os LQs obtidos anteriormente estavam na faixa de 12,0 ng L⁻¹ a 802,0 ng L⁻¹, praticamente 100 vezes maiores. Esta melhora pode ser atribuída principalmente ao sistema cromatográfico multidimensional utilizado.

Tabela 27. Figuras de mérito obtidas para o método HF-LPME com GCxGC/QTOFMS: coeficiente de determinação (R^2), faixa linear, recuperação, precisão, limite de quantificação (LQ) e detecção (LD) dos agrotóxicos estudados.

^a Agrotóxicos	Faixa linear (ng L ⁻¹)	^b Recup (%)	R^2	^c RSD (%)	LQ (ng L ⁻¹)	LD (ng L ⁻¹)
Trifluralina	35,9-2×10 ⁵	101 ± 5	0,9996	7	35,9	10,8
Forato	11,9-2×10 ⁵	109 ± 10	0,9955	11	11,9	3,60
α-HCH	4,33-1×10 ⁵	105 ± 7	0,9890	13	4,33	1,30
Simazina	25,0-2×10 ⁵	93 ± 5	0,9945	9	25,0	7,50
Atrazina	5,17-5×10 ⁴	89 ± 11	0,9893	8	5,17	1,55
Propazina	11,2-2×10 ⁵	111 ± 7	0,9981	10	11,2	3,35
β-HCH	8,74-2×10 ⁵	93 ± 8	0,9904	12	8,74	2,62
Diazinona	9,08-5×10 ⁴	89 ± 8	0,9924	6	9,08	2,72
Dissulfotom	2,58-2×10 ⁵	85 ± 8	0,9917	7	2,58	0,77
Secbumeton	3,36-2×10 ⁵	91 ± 8	0,9916	8	3,36	1,01
δ-BHC	5,74-1×10 ⁵	89 ± 6	0,9993	7	5,74	1,72
Parationa M.	7,94-2×10 ⁵	88 ± 4	0,9962	11	7,94	2,38
Carbaril	25,6-2×10 ⁵	108 ± 5	0,9952	6	25,6	7,68
Alacloro	2,94-1×10 ⁵	94 ± 7	0,9931	8	2,94	0,88
Fenitrotiona	0,32-1×10 ⁵	92 ± 4	0,9949	9	0,32	0,10
Pirimifós M.	3,48-1×10 ⁵	92 ± 11	0,9917	10	3,48	1,04
Aldrin	1,28-1×10 ⁵	102 ± 7	0,9956	11	1,28	0,39
Fentiona	1,64-1×10 ⁵	93 ± 10	0,9906	9	1,64	0,49
Clorpirifós	1,54-1×10 ⁵	87 ± 9	0,9931	11	1,54	0,46
Cianazina	1,80-1×10 ⁵	103 ± 6	0,9960	12	1,80	0,54
Captana	2,60-2×10 ⁵	99 ± 7	0,9974	9	2,60	0,78
Procimidona	2,11-2×10 ⁵	89 ± 8	0,9994	7	2,11	0,63
Endossulfam	20,0-2×10 ⁵	104 ± 5	0,9960	11	20,0	6,00
Fenamifós	9,07-2×10 ⁵	94 ± 8	0,9960	6	9,07	2,72
Napropamida	2,47-2×10 ⁵	103 ± 6	0,9959	8	2,47	0,74
4,4-DDE	4,86-2×10 ⁵	103 ± 5	0,9944	10	4,86	1,46
Buprofezina	6,00-2×10 ⁵	94 ± 6	0,9949	6	6,00	1,80
Oxyfluorfem	14,2-2×10 ⁵	97 ± 10	0,9852	9	14,2	4,26
Cresoxim M.	1,18-2×10 ⁵	99 ± 5	0,9943	10	1,18	0,35
Endrim	0,61-1×10 ⁵	110 ± 5	0,9953	8	0,61	0,18
Cyproconazol	0,85-2×10 ⁵	108 ± 8	0,9933	12	0,85	0,26
Endossulfam II	25,4-2×10 ⁵	88 ± 9	0,9890	9	25,4	7,61
4,4-DDD	2,71-2×10 ⁵	101 ± 8	0,9974	11	2,71	0,81
4,2-DDT	4,10-2×10 ⁵	75 ± 9	0,9929	7	4,10	1,22
Triazofós	0,64-2×10 ⁵	79 ± 6	0,9927	8	0,64	0,19
Fosmete	1,41-2×10 ⁵	118 ± 2	0,9998	6	1,41	0,42
Metoxicloro	1,09-2×10 ⁵	96 ± 15	0,9990	12	1,09	0,33
Mirex	0,94-2×10 ⁵	96 ± 7	0,9891	8	3,15	0,94

^aCompostos listados em ordem de eluição, ^bMédia para dois níveis de concentração (6×10³ ng L⁻¹ e 5×10⁴ ng L⁻¹) e $n = 6$.

5.9.4. Calibração do dispositivo para amostragem passiva com sistema HF-LPME

Antes de realizar o processo de calibração do amostrador, foi necessário selecionar um valor de fluxo com bons rendimentos para a extração de agrotóxicos. A figura 54 mostra os resultados obtidos com os três valores de fluxo selecionados (0 mL s^{-1} , 18 mL s^{-1} e 37 mL s^{-1}) durante 6 dias de extração no aquário. Quando o sistema está estático observou-se a menor extração de agrotóxicos, por outro lado, quando há um aumento na taxa de fluxo para 18 mL s^{-1} e 37 mL s^{-1} a extração aumenta significativamente. Uma explicação para este comportamento é que o aumento da taxa do fluxo aumenta a velocidade de agitação e facilita a transferência de massa no sistema, devido ao aumento das interações entre os poros da fibra e os analitos [182]. Como consequência a eficiência da extração aumenta. Em termos de amostragem passiva, a taxa de fluxo no corpo de água influencia a espessura da camada de água limitante presente na interface membrana/água, a qual afeta consideravelmente a transferência de massa dos analitos [164]. O aumento da taxa de fluxo envolve uma redução notável da espessura da camada de água limitante facilitando o deslocamento dos analitos para a fase acceptora [183]. De acordo com os resultados, um valor de taxa de fluxo de 37 mL s^{-1} oferece melhores rendimentos de extração durante o processo de amostragem passiva.

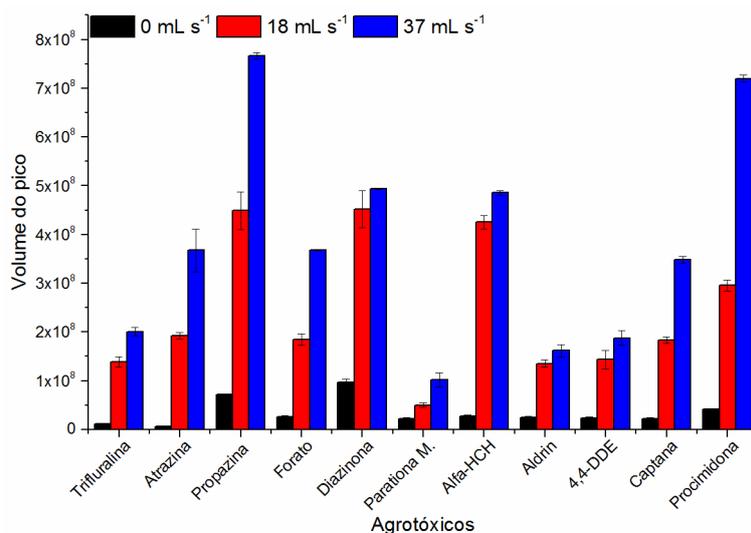


Figura 54. Estudo da amostragem passiva com o sistema HF-LPME. Efeito da taxa de fluxo (0 , $18,0$ e $37,0 \text{ mL s}^{-1}$) na extração de alguns agrotóxicos. Concentração de

agrotóxicos de $2 \times 10^4 \text{ ng L}^{-1}$, tempo de extração de 6 dias e 1 L de água e temperatura ambiente ($n = 3$).

A figura 55 mostra os diferentes perfis de captação dos agrotóxicos estudados durante os 18 dias de calibração. Os resultados da maioria dos agrotóxicos foram apresentados segundo o grupo funcional do composto. Diferindo dos resultados obtidos pelo amostrador com o sistema SPME-CNMs (descrito no capítulo 4 – figura 43), o amostrador com o sistema HF-LPME possibilitou observar para todos os agrotóxicos o perfil típico de captação de um processo de amostragem passiva. Isto é, um perfil caracterizado por apresentar duas regiões distintas, uma região linear e uma região de equilíbrio. Considerando-se que TWA são determinados na região linear, foram determinadas as faixas lineares para cada agrotóxico, escolhendo-se coeficiente de determinação $> 0,9$. A tabela 28 mostra que os períodos de acumulação linear variaram de 3 a 18 dias, e o valor estimado para a maioria dos agrotóxicos foi de 9 dias. Isso significa que para a aplicação do amostrador no campo por mais de 9 dias, as concentrações podem não ser consideradas integrativas, mas sim indicativas ou qualitativas.

Durante a primeira hora do processo de calibração, todos os agrotóxicos já haviam atingido a fase aceptora, indicando uma fase de latência baixa, menor que 60 min. A fase de latência está relacionada ao tempo em que os analitos conseguem chegar na fase aceptora. Portanto, a fase de latência está relacionada à sensibilidade. Um amostrador com baixas fases de latência é sensível a mudanças na concentração ou a presença de analitos no meio aquoso.

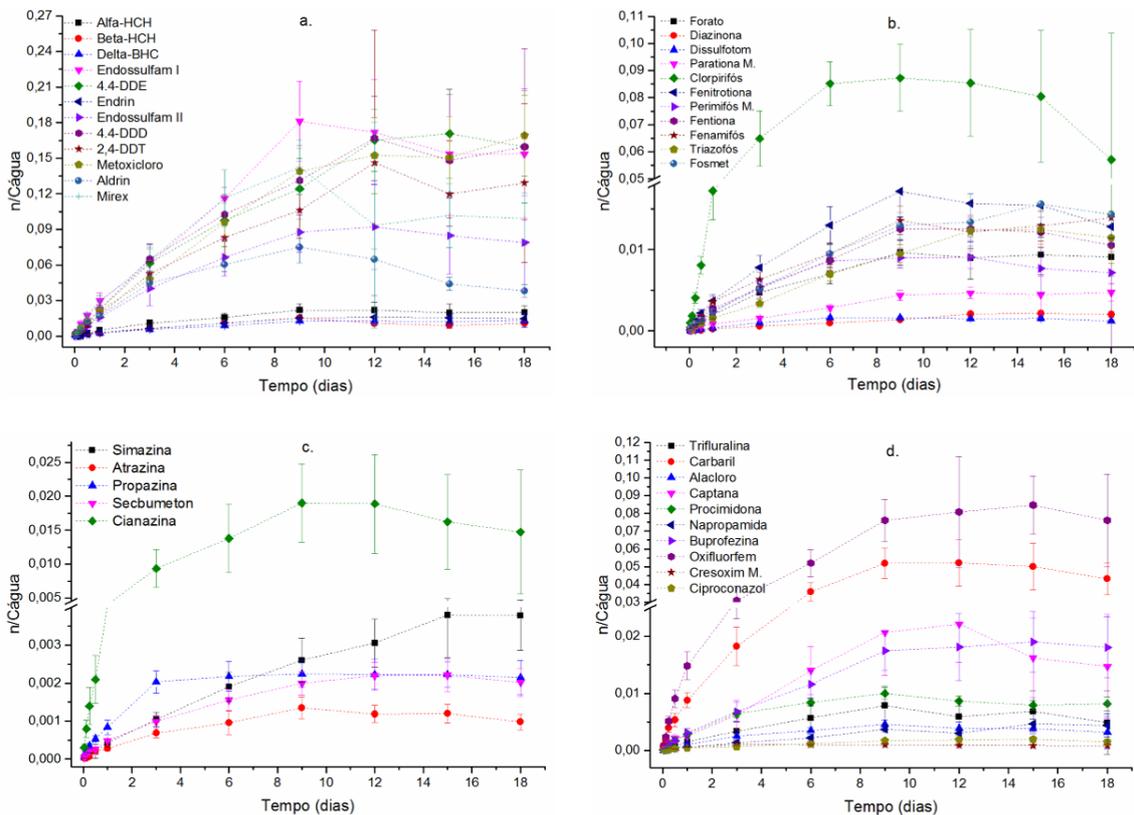


Figura 55. Estudo da amostragem passiva com o amostrador HF-LPME. Perfil de assimilação dos agrotóxicos estudados durante uma calibração de 18 dias com um fluxo de 37 mL s^{-1} . Organoclorados (a), Organofosforados (b), Triazinas (c), e outras classes de agrotóxicos (d).

A tabela 28 mostra as taxas de amostragem passiva (R_s) calculadas a partir da faixa linear dos perfis de captação (figura 55) e através da equação (3) (capítulo 2). Os valores calculados ficaram na faixa de $0,166$ a $23,15 \text{ mL d}^{-1}$. Observa-se que os compostos organoclorados apresentam as maiores taxas de amostragem passiva. É importante destacar que os compostos organoclorados além das suas toxicidades crônicas e agudas, persistência e bioacumulação no meio ambiente são também altamente lipofílicos [184, 185]. A lipofilicidade destes compostos está refletida nos altos valores de coeficientes de partição, que facilitou a extração com o decanoato de etila. Os valores de concentração médios encontrados durante o processo de calibração HF-LPME também mostram que concentração inicial de $2 \times 10^4 \text{ ng L}^{-1}$ durante os 18 dias de coleta foi menos afetada do que no método de amostragem com SPME-CNMs. Porém, novamente a tubulação e as bombas utilizadas no sistema de calibração contribuíram como fontes secundária absorventes dos agrotóxicos.

Tabela 28. Alguns parâmetros determinados durante o processo de calibração com o sistema HF-LPME. Taxas de amostragem passiva (R_s), tempos de exposição ou de amostragem e concentração média da água.

Agrotóxico	Grupo	Log P	Concentração na água (ngL^{-1}) (n=18)	RSD (%)	R_s (mL d^{-1})	RSD (%)	Tempo de amostragem (dias)
Trifluralina	Dinitroanilinas	5,27	$4,4 \times 10^3$	35	1,01	8	9
Forato	Organofosforados	3,86	$4,3 \times 10^3$	13	1,35	11	9
α -HCH	Organoclorados	3,82	$6,5 \times 10^2$	22	2,92	13	9
Simazina	Triazinas	2,18	16×10^3	17	0,32	13	12
Atrazina	Triazinas	2,70	$6,8 \times 10^3$	18	0,19	13	9
Propazina	Triazinas	3,95	15×10^3	14	0,80	14	3
β -HCH	Organoclorados	3,50	$3,0 \times 10^3$	8	1,82	8	9
Diazinona	Organofosforados	3,69	$4,9 \times 10^3$	10	0,18	8	15
Dissulfotom	Organofosforados	3,95	11×10^3	11	0,32	7	6
Secbumeton	Triazinas	3,64	11×10^3	11	0,34	14	6
δ -BHC	Organoclorados	3,82	1×10^3	10	1,82	10	9
Parationa M.	Organofosforados	2,86	$2,1 \times 10^3$	10	0,47	10	9
Carbaril	Carbamato	2,36	$6,2 \times 10^2$	12	6,50	11	9
Alacloro	Cloroacetanilidas	3,09	$2,7 \times 10^3$	14	0,67	11	9
Fenitrotiona	Organofosforados	3,30	$9,3 \times 10^2$	15	2,47	13	9
Pirimifós M.	Organofosforados	4,20	$1,8 \times 10^3$	8	1,81	13	9
Aldrin	Organoclorados	6,50	$1,2 \times 10^2$	4	13,47	12	9
Fentiona	Organofosforados	4,84	$1,3 \times 10^3$	10	1,59	14	9
Clorpirifós	Organofosforados	4,70	$1,6 \times 10^2$	8	13,19	10	9
Cianazina	Triazinas	4,84	$7,4 \times 10^2$	27	2,68	13	9
Captana	Dicarboximida	2,80	$1,0 \times 10^3$	27	2,27	11	12
Procimidona	Dicarboximides	3,30	$2,9 \times 10^3$	7	1,36	13	9
Endossulfam	Organoclorados	4,75	$1,4 \times 10^2$	16	23,1	11	9
Fenamifós	Organofosforados	3,23	$6,1 \times 10^2$	10	1,77	13	9
Napropamida	Alcanamidas	3,30	$2,3 \times 10^3$	7	0,37	9	18
4,4-DDE	Organoclorados	6,51	80	12	16,11	9	12
Buprofezina	Tiadiazinonas	4,30	$8,6 \times 10^2$	16	2,25	10	9
Oxyfluorfem	Étere difenílicos	4,86	$1,0 \times 10^2$	12	5,05	14	9
Cresoxim M.	Estrobilurinas	3,40	21×10^3	9	0,42	14	3
Endrim	Organoclorados	3,20	$3,9 \times 10^2$	3	2,2	10	9
Cyproconazol	Azóis	2,90	$5,7 \times 10^3$	9	0,16	11	15
Endossulfam II	Organoclorados	4,75	$3,6 \times 10^2$	16	13,2	13	9
4,4-DDD	Organoclorados	6,02	76	12	20,93	12	9
4,2-DDT	Organoclorados	6,70	$1,1 \times 10^2$	12	12,28	11	18
Triazofós	Organofosforados	3,55	$1,7 \times 10^3$	11	1,12	7	12
Fosmete	Organofosforados	2,78	$4,6 \times 10^3$	11	1,37	8	15
Metoxicloro	Organoclorado	5,83	$2,3 \times 10^2$	12	17,69	8	9
Mirex	Organoclorado	6,89	$6,5 \times 10^2$	12	20,9	12	9

A figura 56 mostra algumas degradações ou cinéticas de eliminação dos agrotóxicos através da determinação da concentração dentro da fibra após sua

imersão em água livre de agrotóxicos. Pode-se observar comportamentos diferentes dos agrotóxicos durante os 18 dias de eliminação. Por exemplo compostos com a trifluralina, a propazina, a diazinona, o aldrin, a captana e a procimidona, não apresentaram perfis de eliminação, mostrando sinais com pouca variação ao longo do tempo. Por outro lado, os compostos forato e α -HCH apresentaram uma cinética de eliminação perceptível. As taxas de eliminação destes dois compostos os tornam bons candidatos a compostos de referências de desempenho. Nesta abordagem devem-se considerar as respectivas versões deuteradas ou marcadas com carbono 13, já que os compostos padrão podem estar presentes nas fontes hídricas e influenciar nas medições.

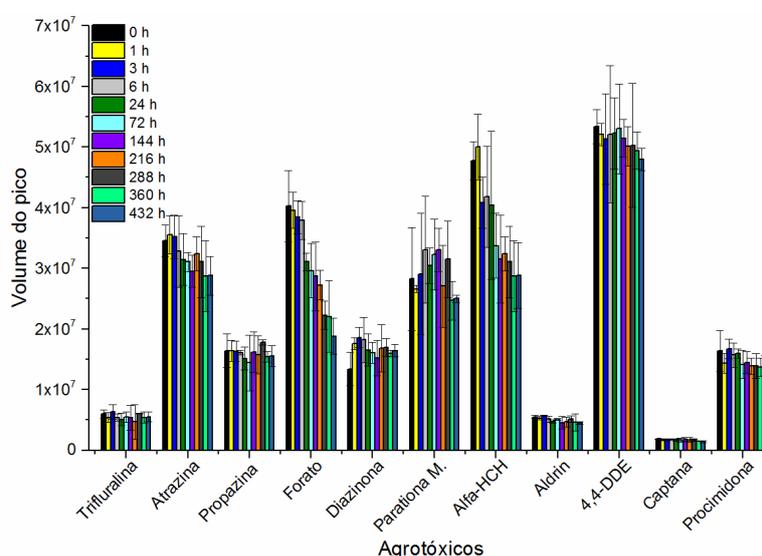


Figura 56. Estudo da amostragem passiva com o sistema HF-LPME. Efeito da degradação ou eliminação de alguns agrotóxicos na fibra após uma extração de 50 min. Tempos de degradação avaliados na faixa de 0 h - 432 h.

5.9.5. Amostrador HF-LPME e outros amostradores

Em termos comparativos com outros amostradores disponíveis comercialmente, os dois amostradores elaborados no presente trabalho apresentam algumas vantagens ou diferenças. Na tabela 29 é mostrada uma série de vantagens e limitações dos dispositivos comumente encontrados no mercado e os desenvolvidos nesta pesquisa. A maior vantagem de nossos amostradores é a simplicidade do preparo da amostra após a amostragem passiva.

Tabela 29. Vantagens e limitações dos dispositivos comerciais usados na análise de agrotóxicos em água comparados com os novos dispositivos propostos neste trabalho.

Amostrador	Vantagens	Limitações	Ref.
SPMDs	<ul style="list-style-type: none"> O dispositivo é distribuído comercialmente. Um dos dispositivos mais usados (bem documentado - dados de calibração disponíveis para muitos agrotóxicos). Guias disponíveis para o cálculo de TWA. Os tempos de exposição variam de horas a meses. 	<ul style="list-style-type: none"> Dispositivo exclusivo para compostos hidrofóbicos. Outro amostrador é necessário para uma ampla extração de analitos. Preparação da amostra complexa após a amostragem (Diálise em solventes orgânicos). Susceptível a bioincrustação. 	[107, 118, 186, 187]
DGT	<ul style="list-style-type: none"> Versátil. É utilizado para metais, produtos químicos orgânicos hidrofílicos ou hidrofóbicos, dependendo dos diferentes sorventes empregados na configuração do dispositivo. O dispositivo é distribuído comercialmente. Um amostrador simples, robusto e de baixo custo. Os tempos de exposição variam de horas a semanas. 	<ul style="list-style-type: none"> Preparação da amostra complexa após a amostragem (extração com ácido (HNO₃) ou extração com solvente). 	[107, 120, 188]
POCIS	<ul style="list-style-type: none"> O dispositivo é distribuído comercialmente. Os tempos de exposição variam de horas a meses. Um dos dispositivos mais usados (bem documentado - dados de calibração disponíveis para muitos agrotóxicos). Baixa suscetibilidade à bioincrustação. 	<ul style="list-style-type: none"> Dispositivo exclusivo para compostos hidrofílicos. Outro amostrador é necessário para uma ampla extração de analitos. Preparação da amostra após a amostragem (extração por solvente, colunas de cromatografia de fluxo por gravidade de vidro ou cartuchos de extração de fase sólida). 	[107, 125, 189]
Chemcatcher®	<ul style="list-style-type: none"> O dispositivo é distribuído comercialmente. Um dos dispositivos mais usados (bem documentado - dados de calibração disponíveis para muitos agrotóxicos). Os tempos de exposição variam de horas a semanas. Seletividade. É usado para produtos químicos orgânicos hidrofílicos ou hidrofóbicos, dependendo da combinação de membrana e discos Empore. Baixa suscetibilidade à bioincrustação 	<ul style="list-style-type: none"> Preparação da amostra complexa após a amostragem (extração com solvente). 	[107, 126, 190]
MESCO	<ul style="list-style-type: none"> A preparação da amostra não é necessária. Dessorção térmica no injetor GC ou dessorção em solvente para LC. 	<ul style="list-style-type: none"> O dispositivo não é distribuído comercialmente. Baixa estabilidade da membrana de diálise (tempos de exposição baixos). Dispositivo exclusivo para compostos hidrofóbicos. Outro amostrador é necessário para uma ampla extração de analitos. Para dessorção térmica em GC, é necessária uma unidade de dessorção térmica específica. 	[107, 127]
Sistema SPME-CNMs	<ul style="list-style-type: none"> Dispositivo de fácil fabricação com partes de materiais recicláveis. Pode ser facilmente fabricado em laboratório. A preparação da amostra pode não ser necessária. Dessorção no sistema cromatográfico. Quando o preparo da amostra é necessário, é de curto tempo (2 min). Os tempos de exposição variam de horas a dias. 	<ul style="list-style-type: none"> O dispositivo ainda não é distribuído comercialmente. Os CNMs podem apresentar oxidação após a primeira semana de exposição Para dessorção térmica em GC, é necessária uma unidade de dessorção térmica específica. 	-
Sistema HF-LPME	<ul style="list-style-type: none"> Dispositivo de fácil fabricação com partes de materiais recicláveis. Pode ser facilmente fabricado em laboratório. A preparação da amostra não é necessária. Injeção direta no Sistema cromatográfico. Os tempos de exposição variam de horas a dias. 	<ul style="list-style-type: none"> O dispositivo ainda não é distribuído comercialmente. Fugacidade ou perda da fase de recepção durante a amostragem 	[68, 107]

No caso do amostrador que utiliza o sistema HF-LPME, a fase aceptora (decanoato de etila) pode ser injetada diretamente no sistema cromatográfico. Para o amostrador com o sistema SPME-CNMs é necessária uma extração em solvente (acetonitrila), que gasta ~ 2 min, tempo que pode ser reduzido com uma dessorção térmica no injetor do sistema cromatográfico. No caso dos demais dispositivos esses processos são mais extensos e incluem etapas adicionais.

5.9.6. Aplicação do amostrador HF-LPME

Determinadas as taxas de amostragem passiva e estabelecidas as regiões cinéticas para cada agrotóxico, o amostrador com o sistema HF-LPME foi aplicado em fontes hídricas. Os resultados da amostragem passiva em fontes hídricas durante 8 dias de exposição são mostrados na tabela 30. Dos 38 agrotóxicos incluídos neste estudo foram detectados e quantificados um total de 10. A maior parte deles (9 agrotóxicos) foram encontrados no local L1, um canal que se origina na lagoa Buritizeiro o qual atravessa duas fazendas com atividade agrícola. De acordo com os resultados, a diazinona (agrotóxico organofosforado, acaricida de Classe II, usado em citros e maçã) foi o composto mais detectado e também o que apresentou a maior concentração. Dos 17 locais analisados, em 7 foi detectado algum tipo de agrotóxico.

Embora os agrotóxicos organoclorados tenham sido amplamente substituídos por agrotóxicos organofosforados, eles continuam sendo detectados em fontes hídricas. Durante a aplicação do amostrador foram detectados 4 agrotóxicos organoclorados (α -HCH, endossulfam I e II, e endrin). Esses compostos já banidos há alguns anos continuam presentes em concentração de traços, não somente no Brasil, mas também em outras partes do mundo, envolvendo um risco ecotoxicológico [184, 191, 192].

Embora não fosse esperado a detecção de agrotóxicos nas lagoas localizadas em parques naturais, deve-se considerar que estas são lagoas marginais são abastecidas pelo rio São Francisco, o qual pode arrastar poluentes ambientais.

Tabela 30. Resultados da amostragem passiva em fontes hídricas com o amostrador HF-LPME. Agrotóxicos detectados e seus respectivos valores de concentração expressos em TWA.

Agrotóxicos detectados estudados	Locais com presença de agrotóxicos - Concentração (ng L ⁻¹) (TWA) ± RSD						
	L1	L3	L4	L6	L7	R3	C2
α-HCH	3,7 ± 0,7	-	-	-	-	-	-
Atrazina	-	-	-	-	-	5,0×10 ² ± 1,0×10 ²	93 ± 20
Diazinona	1,4×10 ² ± 90	1,0×10 ² ± 2,0	9,7×10 ¹ ± 20	-	-	5,4×10 ² ± 10	-
Alacloro	1,5 ± 0,4	-	-	-	-	1,6×10 ² ± 30	-
Fenitrotiona	0,1 ± 0,02	0,5 ± 0,1	-	-	-	-	-
Procimidona	9,9 ± 7	1,6 ± 1,0	-	-	10,5 ± 3,0	-	-
Endossulfam I	2,0 ± 0,5	1,0 ± 0,1	-	0,6 ± 0,2	-	-	-
Napropamida	4,1 ± 1	-	-	-	-	-	-
Endrin	3,9 ± 2	-	-	-	-	-	-
Endossulfam II	4,1 ± 2	3,4 ± 0,7	-	3,2 ± 0,8	-	-	-

Uma das vantagens de se utilizar um sistema de cromatografia multidimensional de alta resolução é a possibilidade de realizar uma detecção de maneira *target* (alvo) e *untarget* (não-alvo), devido a sua alta capacidade de pico durante a separação. A tabela 31 mostra os 10 agrotóxicos detectados que não estavam dentro do objetivo do presente estudo. Dentro dos compostos detectados encontram-se alguns herbicidas (benfluralina, diclofob, dinoseb e profluralina), Inseticidas (cloretoxifós e terbufós), bactericidas (tecloftalam, bitionol e nitrapirina,) e fungicidas (triadimefon). Dos agrotóxicos mencionados, é importante ressaltar que o dinoseb está atualmente proibido em todas suas formulações pela ANVISA por ser prejudicial à saúde humana e ao meio ambiente.

Tabela 31. Agrotóxicos detectados nas fontes hídricas, apesar de não estarem incluídos nos padrões estudados. O símbolo + e o - indicam a presença ou ausência dos agrotóxicos no local respectivamente.

Agrotóxicos detectados não estudados	Locais com presença de agrotóxicos							
	L1	L3	L4	L6	L7	L11	L12	R3
Benfluralina	+	-	-	-	-	-	-	-
Diclofob	-	+	-	-	-	-	+	+
Cloretoxifós	-	+	-	-	-	-	-	-
Tecloftalam	-	+	-	-	-	+	-	-
Bitionol	-	-	+	+	-	-	-	-
Dinoseb	-	-	-	+	-	-	-	-
Nitrapirina	-	-	-	+	-	-	-	-
Profluralina	-	-	-	-	+	-	-	-
Triadimefon	-	-	-	-	-	+	-	-
Terbufós S.	-	-	-	-	-	-	-	+

Os resultados da amostragem convencional são mostrados na tabela 32. Dos agrotóxicos estudados foram detectados 5 compostos. O local onde mais agrotóxicos foram confirmados foi o R3, pertencente ao Rio Japoré, o qual abastece e atravessa algumas fazendas. Além de ser detectado o organoclorado α -HCH, a diazinona e o alacloro também foram encontrados e quantificados,

tendo, inclusive, valores superiores a legislações internacionais. O alacloro, que apresentou a maior concentração, é considerado carcinogênico e suspeito desregulador endócrino [193]. Embora a amostragem convencional ou pontual permitisse confirmar a presença de agrotóxicos, não foi possível detectar os demais agrotóxicos no local L1 e nem nos outros locais (L3, L4, L6 e C2). Os agrotóxicos fora do estudo que foram detectados com amostragem pontual foram o bitionol e a benfluralina, encontrados também durante a amostragem passiva e o picloram (herbicida) e dieldrin (organoclorado) somente detectados com amostragem pontual.

Tabela 32. Resultados da amostragem pontual em fontes hídricas. Agrotóxicos estudados detectados e seus respectivos valores de concentração. Agrotóxicos não estudados detectados.

Agrotóxicos detectados Estudados	Locais com presença de agrotóxicos - Concentração (ng L ⁻¹)		
	L1	R3	Legislação excedida
α-HCH	-	1,2×10 ³	Banido
Diazinona	-	9,7×10 ³	NHMRC/NRMMC
Alacloro	-	1,2×10 ⁴	EPA-USA
Fenitrotiona	-	3,3×10 ²	-
Procimidona	58	-	-
Agrotóxicos detectados não estudados	Locais com presença de agrotóxicos		
	L1	R3	
Picloram	+	-	
Benfluralina	+	-	
Dieldrin	-	+	
Bitionol	-	+	

5.10. Conclusões

O dispositivo desenvolvido a partir do sistema HF-LPME demonstrou ser uma boa alternativa para realizar amostragens passivas. O amostrador oferece uma boa faixa linear, de aproximadamente 9 dias e boas taxas de amostragem passiva, as quais são mais eficientes para os agrotóxicos organoclorados.

O sistema de cromatografia multidimensional permitiu a detecção de outros agrotóxicos que não foram incluídos no estudo. Compostos altamente tóxicos e perigosos para a saúde e o meio ambiente como o dinoseb e o dieldrin estão dentro deste grupo.

Agrotóxicos organoclorados continuam sendo detectados nas fontes hídricas do Estado de Minas Gerais, Brasil. Foram detectados o α -HCH, o endossulfam I e II, endrin e dieldrin.

A nova versão do dispositivo com o sistema HF-LPME com as modificações químicas realizadas na fibra oca de polipropileno ofereceu uma redução da fugacidade de solvente orgânico.

CAPITULO 6: CONCLUSÕES E OBSERVAÇÕES FINAIS

Através dos diferentes procedimentos de extração e dos amostradores elaborados nesta pesquisa foi possível ter uma visão geral da contaminação por agrotóxicos das águas no Estado de Minas Gerais. É pouco satisfatório detectar agrotóxicos que já deveriam ter sua fabricação e aplicação proibidas no país, como são os compostos organoclorados. O controle e a fiscalização desses produtos deveriam ser mais rigorosos no país, já que as políticas de proibição já estão estabelecidas. Programas de monitoramento em áreas naturais e contaminadas e uma revisão da legislação brasileira de água doce poderia melhorar esse aspecto.

Fazendo referência aos compostos mais detectados, a trifluralina e a diazinona foram os compostos não banidos mais detectados, enquanto os compostos banidos, 4,4-DDE e 4,4-DDD foram os mais encontrados.

É importante ressaltar que para cada amostrador foi desenvolvido, otimizado e validado um método analítico relacionado ao sistema de extração de cada um deles. Esses métodos além de permitir a calibração dos amostradores podem ser aplicados para análises de águas coletadas mediante amostragem pontual.

Os dispositivos de amostragem passivo apresentaram bons resultados durante sua aplicação nas fontes hídricas. Observou-se que a amostragem passiva apresenta uma maior sensibilidade em relação a amostragem convencional. Isto devido à possibilidade da análise de um maior volume de água e aos tempos de extração maiores (dias), o que resulta em um aumento na detecção de agrotóxicos.

O amostrador com o sistema HF-LPME mostrou maiores tempos de exposição (maior região cinética) e melhores taxas de amostragem que o amostrador com o sistema SPME-CNMs. Além disso, os CNMs foram afetados por processos de oxidação que limitaram a extração e conseqüentemente os tempos de exposição.

Comparando os novos amostradores elaborados neste estudo com os encontrados no mercado, podem-se destacar algumas vantagens relacionadas a facilidade de fabricação e a simplicidade de preparo da amostra, após o tempo de exposição do amostrador. Em relação aos tempos de exposição no momento de aplicação na água e das taxas de amostragem determinadas, os amostradores comerciais oferecem maiores valores. Porém, tempos de exposição na faixa de dias é uma ótima opção no momento de realizar as análises. Por outra perspectiva, deve-se considerar que os amostradores passivos foram desenvolvidos a partir de sistemas de microextração.

Algumas limitações relacionadas à coleta das amostras e ao desenvolvimento da pesquisa no laboratório foram consequência da difícil situação que o mundo atravessa pelas restrições impostas pela COVID-19. Apesar da complexa situação foi possível finalizar a pesquisa, porém algumas melhorias para pesquisas futuras podem ser realizadas.

Como perspectivas futuras seria interessante aplicar os amostradores a outros tipos de poluentes como drogas ou a produtos farmacêuticos, comumente encontrados nas águas residuais em áreas urbanas. Aproveitando a presença frequente desses compostos na água poderia ser realizado uma calibração *in-situ*. Por outro lado, melhorias do sistema SPME-CNMS relacionadas aos problemas de oxidação poderiam ser abordados em futuras pesquisas. Um aumento na fase aceptora para os dois dispositivos poderia oferecer maiores tempos de exposição e maiores taxas de amostragem passiva. O que envolve, passar de uma microextração para uma extração em maior escala.

REFERÊNCIAS

- [1] S.T. Narendran, S.N. Meyyanathan, B. Babu, Review of pesticide residue analysis in fruits and vegetables. Pre-treatment, extraction and detection techniques, *Food Research International*, 133 (2020) 109141.
- [2] R. Mehta, H. Brahmbhatt, N.K. Saha, A. Bhattacharya, Removal of substituted phenyl urea pesticides by reverse osmosis membranes: Laboratory scale study for field water application, *Desalination*, 358 (2015) 69-75.
- [3] S. Reichenberger, M. Bach, A. Skitschak, H.G. Frede, Mitigation strategies to reduce pesticide inputs into ground- and surface water and their effectiveness; A review, *Science of the Total Environment*, 384 (2007) 1-35.
- [4] F.L. Martin, E.Z. Martinez, H. Stopper, S.B. Garcia, S.A. Uyemura, V. Kannen, Increased exposure to pesticides and colon cancer: Early evidence in Brazil, *Chemosphere*, 209 (2018) 623-631.
- [5] L.A. Pardo, L.B.E. Freeman, C.C. Lerro, G. Andreotti, J.N. Hofmann, C.G. Parks, D.P. Sandler, J.H. Lubin, A. Blair, S. Koutros, Pesticide exposure and risk of aggressive prostate cancer among private pesticide applicators, *Environmental Health*, 19 (2020) 1-12.
- [6] M.S. Medeiros, S.P. Reddy, M.P. Socal, A.F. Schumacher-Schuh, C.R.M. Rieder, Occupational pesticide exposure and the risk of death in patients with Parkinson's disease: an observational study in southern Brazil, *Environmental Health*, 19 (2020) 1-8.
- [7] J.H. Yiin, A.M. Ruder, P.A. Stewart, M.A. Waters, T. Carreon, M.A. Butler, G.M. Calvert, K.E. Davis-King, P.A. Schulte, J.S. Mandel, R.F. Morton, D.J. Reding, K.D. Rosenman, G. Brain Canc Collaborative Study, The upper midwest health study: a case-control study of pesticide applicators and risk of glioma, *Environmental Health*, 11 (2012) 1-13.
- [8] T. Bernieri, D. Rodrigues, I.R. Barbosa, P.G. Ardenghi, L.B. da Silva, Occupational exposure to pesticides and thyroid function in Brazilian soybean farmers, *Chemosphere*, 218 (2019) 425-429.
- [9] R. Santos, C. Piccoli, C. Cremonese, C. Freire, Thyroid and reproductive hormones in relation to pesticide use in an agricultural population in Southern Brazil, *Environmental Research*, 173 (2019) 221-231.
- [10] P. Calatayud-Vernich, F. Calatayud, E. Simo, Y. Pico, Pesticide residues in honey bees, pollen and beeswax: Assessing beehive exposure, *Environmental Pollution*, 241 (2018) 106-114.
- [11] F.J.R. Paumgartten, Pesticides and public health in Brazil, *Current Opinion in Toxicology*, 22 (2020) 7-11.

- [12] A. Kot-Wasik, B. Zabiegala, M. Urbanowicz, E. Dominiak, A. Wasik, J. Namiesnik, Advances in passive sampling in environmental studies, *Analytica Chimica Acta*, 602 (2007) 141-163.
- [13] W.F. Chen, J.B. Zeng, J.M. Chen, X.L. Huang, Y.Q. Jiang, Y.R. Wang, X. Chen, High extraction efficiency for polar aromatic compounds in natural water samples using multiwalled carbon nanotubes/Nafion solid-phase microextraction coating, *Journal of Chromatography A*, 1216 (2009) 9143-9148.
- [14] M. Villar-Navarro, M. Ramos-Payán, J. Luis Pérez-Bernal, R. Fernández-Torres, M. Callejón-Mochón, M. Ángel Bello-López, Application of three phase hollow fiber based liquid phase microextraction (HF-LPME) for the simultaneous HPLC determination of phenol substituting compounds (alkyl-, chloro- and nitrophenols), *Talanta*, 99 (2012) 55-61.
- [15] J.X. Wang, D.Q. Jiang, Z.Y. Gu, X.P. Yan, Multiwalled carbon nanotubes coated fibers for solid-phase microextraction of polybrominated diphenyl ethers in water and milk samples before gas chromatography with electron-capture detection, *Journal of Chromatography A*, 1137 (2006) 8-14.
- [16] N. Fontanals, T. Barri, S. Bergström, J.-Å. Jönsson, Determination of polybrominated diphenyl ethers at trace levels in environmental waters using hollow-fiber microporous membrane liquid-liquid extraction and gas chromatography-mass spectrometry, *Journal of Chromatography A*, 1133 (2006) 41-48.
- [17] M. Wu, L.Y. Wang, B.Z. Zeng, F.Q. Zhao, Ionic liquid polymer functionalized carbon nanotubes-doped poly(3,4-ethylenedioxythiophene) for highly-efficient solid-phase microextraction of carbamate pesticides, *Journal of Chromatography A*, 1444 (2016) 42-49.
- [18] F.H.F. Barbosa, H.C. Menezes, A.P.D. Teixeira, P. Serp, V. Antipoff, Z.D. Cardeal, Versatile magnetic carbon nanotubes for sampling and pre concentration of pesticides in environmental water, *Talanta*, 167 (2017) 538-543.
- [19] J. Cai, G.S. Chen, J.L. Qiu, R.F. Jiang, F. Zeng, F. Zhu, G.F. Ouyang, Hollow fiber based liquid phase microextraction for the determination of organochlorine pesticides in ecological textiles by gas chromatography-mass spectrometry, *Talanta*, 146 (2016) 375-380.
- [20] A.D. Purceno, B.F. Machado, A.P.C. Teixeira, T.V. Medeiros, A. Benyounes, J. Beausoleil, H.C. Menezes, Z.L. Cardeal, R.M. Lago, P. Serp, Magnetic amphiphilic hybrid carbon nanotubes containing N-doped and undoped sections: powerful tensioactive nanostructures, *Nanoscale*, 7 (2015) 294-300.
- [21] N. Ratola, A. Alves, N. Kalogerakis, E. Psillakis, Hollow-fibre liquid-phase microextraction: A simple and fast cleanup step used for PAHs determination in pine needles, *Analytica Chimica Acta*, 618 (2008) 70-78.
- [22] I. Vasconcelos, C. Fernandes, Magnetic solid phase extraction for determination of drugs in biological matrices, *Trac-Trends in Analytical Chemistry*, 89 (2017) 41-52.

[23] M.R. Payán, M.Á.B. López, R. Fernández-Torres, M.V. Navarro, M.C. Mochón, Hollow fiber-based liquid-phase microextraction (HF-LPME) of ibuprofen followed by FIA-chemiluminescence determination using the acidic permanganate–sulfite system, *Talanta*, 79 (2009) 911-915.

[24] Planalto. 1989. Lei Nº 7.802, de 11 de julho de 1989.. [ONLINE] Available at: http://www.planalto.gov.br/CCivil_03/Leis/L7802.htm. [Accessed 6 July 2021].

[25] Planalto. 2002. Decreto Nº 4.074, de 4 de janeiro de 2002. [ONLINE] Available at: http://www.planalto.gov.br/CCIVIL_03/decreto/2002/D4074.htm. [Accessed 6 July 2021].

[26] US-EPA. 2021. What is a Pesticide?. [ONLINE] Available at: <https://www.epa.gov/minimum-risk-pesticides/what-pesticide#:~:text=Pesticide%20law%20defines%20a%20%E2%80%9Cpesticide,regulator%2C%20defoliant%2C%20or%20desiccant..> [Accessed 6 July 2021].

[27] FAO. 2014. The International Code of Conduct on Pesticide Management. [ONLINE] Available at: http://www.fao.org/fileadmin/templates/agphome/documents/Pests_Pesticides/Code/CODE_2014Sep_ENG.pdf. [Accessed 6 July 2021].

[28] H. Karasali, N. Maragou, *Pesticides and Herbicides: Types of Pesticide*, Elsevier 2016, pp. 319-325.

[29] M.Y. Tominaga, C.R. Silva, J.P. Melo, N.A. Niwa, D. Plascak, C.A.M. Souza, M.I.Z. Sato, PCDD, PCDF, dl-PCB and organochlorine pesticides monitoring in Sao Paulo City using passive air sampler as part of the Global Monitoring Plan, *Science of the Total Environment*, 571 (2016) 323-331.

[30] ANVISA. 2021. Monografias de agrotóxicos. [ONLINE] Available at: <https://www.gov.br/anvisa/pt-br/setorregulado/regularizacao/agrotoxicos/monografias>. [Accessed 6 July 2021].

[31] A. Ccancapa, A. Masia, A. Navarro-Ortega, Y. Pico, D. Barcelo, Pesticides in the Ebro River basin: Occurrence and risk assessment, *Environmental Pollution*, 211 (2016) 414-424.

[32] I. Jardim, J.D. Andrade, S.C.D. de Queiroz, Residues of pesticides in food: a global environmental preoccupation - focussing on apples, *Quimica Nova*, 32 (2009) 996-1012.

[33] The Nobel Prize. 1948. Paul Müller. [ONLINE] Available at: <https://www.nobelprize.org/prizes/medicine/1948/muller/facts/>. [Accessed 6 July 2021].

[34] F. Londres, *Agrotóxicos no Brasil - um guia para ação em defesa da vida*, 1 ed., Rio de Janeiro, 2011 191p.

[35] Market Research Reports. 2021. World's Top 10 Agrochemical Companies: Industry Forecast and Trends. [ONLINE] Available

at: <https://www.marketresearchreports.com/blog/2019/09/25/worlds-top-10-agrochemical-companies-industry-forecast-and-trends>. [Accessed 6 July 2021].

[36] ANVISA. 2021. Monografias excluídas. [ONLINE] Available at: <https://www.gov.br/anvisa/pt-br/setorregulado/regularizacao/agrotoxicos/monografias/monografias-excluidas-por-letra>. [Accessed 6 July 2021].

[37] D. Bull, D. Hathaway, Pragas e venenos: agrotóxicos no Brasil e no terceiro mundo, Petropolis, Vozes (Ed.), 1986 288p.

[38] H. Bittes, V. Pelaez, A história da indústria de agrotóxicos no Brasil: das primeiras fábricas na década de 1940 aos anos 2000, Estrutura, Evolução e Dinâmica dos Sistemas Agroalimentares e Cadeias Agroindustriais. Curitiba, Brazil, 2008 1-18.

[39] S. J.M, Pesticides and work: a dangerous combination for the Brazilian agricultural worker's health., in: S. N.S (Ed.) Faria H.Pciência e saúde coletiva, 2005 891-903.

[40] P. V, A regulamentação dos agrotóxicos no Brasil: entre o poder de mercado e a defesa da saúde e do meio ambiente., in: F.H.B. Terra (Ed.), Capa, Revista de Economia, Universidade Federal de Paraná, 2009 1-19.

[41] E. Caldas, Pesticide Poisoning in Brazil, Reference Module in Earth Systems and Environmental Sciences Redução, Elsevier Inc.2016, pp. 1-9.

[42] AgNews. 2018. Top 20 Brazilian agrochem companies in 2017: Mergers will increase market concentration in the future. [ONLINE] Available at: <http://news.agropages.com/News/NewsDetail---28374.htm>. [Accessed 6 July 2021].

[43] IBAMA. 2020. Relatórios de comercialização de agrotóxicos. [ONLINE] Available at: <https://www.ibama.gov.br/agrotoxicos/relatorios-de-comercializacao-de-agrotoxicos>. [Accessed 6 July 2021].

[44] ANVISA. 2021. Monografias autorizadas. [ONLINE] Available at: <https://www.gov.br/anvisa/pt-br/setorregulado/regularizacao/agrotoxicos/monografias/monografias-autorizadas-por-letra>. [Accessed 6 July 2021].

[45] C. Gasnier, C. Dumont, N. Benachour, E. Clair, M.C. Chagnon, G.E. Seralini, Glyphosate-based herbicides are toxic and endocrine disruptors in human cell lines, Toxicology, 262 (2009) 184-191.

[46] M. Gonçalves, Uso sustentável de pesticidas. Análise comparativa entre a União Europeia e o Brasil, Departamento de Biologia Vegetal, Universidade de Lisboa, 2016, pp. 170.

[47] SINITOX. 2021. Dados de intoxicação. [ONLINE] Available at: <https://sinitox.iciet.fiocruz.br/dados-de-agentes-toxicos>. [Accessed 6 July 2021].

- [48] MAPA, Manual de Procedimentos para Registro de Agrotóxicos, Brasília, 2012, pp. 1-68.
- [49] SIAM. 2008. Deliberação Normativa Conjunta COPAM/CERH-MG nº 01, de 05 de maio de 2008.. [ONLINE] Available at: http://www.siam.mg.gov.br/sla/download.pdf?idNorma=8151#_ftn8. [Accessed 6 July 2021].
- [50] MMA. 2005. Resolução N° 357, de 17 de Março de 2005. [ONLINE] Available at: <http://www2.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=459>. [Accessed 6 July 2021].
- [51] US-EPA. 2020. Ground Water and Drinking Water. [ONLINE] Available at: <https://www.epa.gov/ground-water-and-drinking-water/national-primary-drinking-water-regulations#Organic>. [Accessed 6 July 2021].
- [52] Health Canada. 2021. Guidelines for Canadian Drinking Water Quality Summary Table. [ONLINE] Available at: https://www.canada.ca/content/dam/hc-sc/migration/hc-sc/ewh-semt/alt_formats/pdf/pubs/water-eau/sum_guide-res_recom/sum_guide-res_recom-eng.pdf. [Accessed 6 July 2021].
- [53] WHO. 2021. Guidelines for Drinking-water Quality. [ONLINE] Available at: https://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/fulltext.pdf. [Accessed 6 July 2021].
- [54] NHMRC. 2021. Australian Drinking Water Guidelines. [ONLINE] Available at: <https://www.nhmrc.gov.au/about-us/publications/australian-drinking-water-guidelines>. [Accessed 6 July 2021].
- [55] Bryant christie Inc. 2021. Pesticide MRLs. [ONLINE] Available at: <https://www.bryantchristie.com/>. [Accessed 6 July 2021].
- [56] S. Margarita, Pesticides - Strategies for Pesticides Analysis, in: T. Smiljanic (Ed.), InTech, Rijeka, Croatia, 2011.
- [57] R. Sanghi, Green Chemistry: Environment Friendly Alternatives, in: M.M. Srivastava (Ed.)Alpha Science Int'l Lt, 2003 416p.
- [58] W.B. Jensen, The origin of the soxhlet extractor, Journal of Chemical Education, 84 (2007) 1913-1914.
- [59] V. Andreu, Y. Pico, Determination of pesticides and their degradation products in soil: critical review and comparison of methods, Trac-Trends in Analytical Chemistry, 23 (2004) 772-789.
- [60] E. Costa Morais, F. Ribeiro Begnini, I. Sales Fontes Jardim, Técnicas de preparo de amostra empregadas na determinação de agrotóxicos carbamatos em água e solo, Scientia Chromatographica, 5(2) (2013) 146-162.
- [61] C.L. Arthur, J. Pawliszyn, Solid-phase microextraction with thermal-desorption using fused-silica optical fibers, Analytical Chemistry, 62 (1990) 2145-2148.

- [62] S. Pedersen-Bjergaard, K.E. Rasmussen, Liquid-liquid-liquid microextraction for sample preparation of biological fluids prior to capillary electrophoresis, *Analytical Chemistry*, 71 (1999) 2650-2656.
- [63] X.J. Sun, F. Zhu, J.B. Xi, T.B. Lu, H. Liu, Y.X. Tong, G.F. Ouyang, Hollow fiber liquid-phase microextraction as clean-up step for the determination of organophosphorus pesticides residues in fish tissue by gas chromatography coupled with mass spectrometry, *Marine Pollution Bulletin*, 63 (2011) 102-107.
- [64] E. Psillakis, Developments in liquid-phase microextraction. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, in: N. Kalogerakis (Ed.), 2003, pp. 565-574.
- [65] M. Angel Gonzalez-Curbelo, J. Hernandez-Borges, T. Maria Borges-Miquel, M. Angel Rodriguez-Delgado, Determination of organophosphorus pesticides and metabolites in cereal-based baby foods and wheat flour by means of ultrasound-assisted extraction and hollow-fiber liquid-phase microextraction prior to gas chromatography with nitrogen phosphorus detection, *Journal of Chromatography A*, 1313 (2013) 166-174.
- [66] P.S. Chen, S.D. Huang, Determination of ethoprop, diazinon, disulfoton and fenthion using dynamic hollow fiber-protected liquid-phase microextraction coupled with gas chromatography-mass spectrometry, *Talanta*, 69 (2006) 669-675.
- [67] H.C. Menezes, B.P. Paulo, M.J.N. Paiva, Z.L. Cardeal, A Simple and Quick Method for the Determination of Pesticides in Environmental Water by HF-LPME-GC/MS, *Journal of Analytical Methods in Chemistry*, (2016) 7058709.
- [68] E.F. Valenzuela, H.C. Menezes, Z.L. Cardeal, New passive sampling device for effective monitoring of pesticides in water, *Analytica Chimica Acta*, 1054 (2019) 26-37.
- [69] S. Pedersen-Bjergaard, K.E. Rasmussen, Liquid-phase microextraction with porous hollow fibers, a miniaturized and highly flexible format for liquid-liquid extraction, *Journal of Chromatography A*, 1184 (2008) 132-142.
- [70] S. Rocha, Â. Salvador, C. Martins, C. Barbosa, M. Santos, S. Petronilho, Microextração em fase sólida e cromatografia de gás: Uma combinação de elevado potencial, *Scientia Chromatographica*, 5(4) (2013) 284-300.
- [71] M.I. Pinto, G. Sontag, R.J. Bernardino, J.P. Noronha, Pesticides in water and the performance of the liquid-phase microextraction based techniques. A review, *Microchemical Journal*, 96 (2010) 225-237.
- [72] L. Xu, C. Basheer, H.K. Lee, Developments in single-drop microextraction, *Journal of Chromatography A*, 1152 (2007) 184-192.
- [73] M. Saraji, M.K. Boroujeni, Recent developments in dispersive liquid-liquid microextraction, *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 406 (2014) 2027-2066.

- [74] M. Rezaee, Y. Assadi, M.R.M. Hosseinia, E. Aghaee, F. Ahmadi, S. Berijani, Determination of organic compounds in water using dispersive liquid-liquid microextraction, *Journal of Chromatography A*, 1116 (2006) 1-9.
- [75] L. Duarte, J. Canselier, Extração no ponto nuvem de compostos orgânicos homólogos e isômeros, *Química Nova*, 28(3) (2005) 426-432.
- [76] H. Watanabe, H. Tanaka, A non-ionic surfactant as a new solvent for liquid-liquid extraction of zinc(II) with 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol., *Talanta*, 25 (1978) 585-589.
- [77] L. Sanchez-Prado, C. Garcia-Jares, M. Llompart, Microwave-assisted extraction: Application to the determination of emerging pollutants in solid samples, *Journal of Chromatography A*, 1217 (2010) 2390-2414.
- [78] X.L. Cheng, J.Y. Wan, P. Li, L.W. Qi, Ultrasonic/microwave assisted extraction and diagnostic ion filtering strategy by liquid chromatography-quadrupole time-of-flight mass spectrometry for rapid characterization of flavonoids in *Spatholobus suberectus*, *Journal of Chromatography A*, 1218 (2011) 5774-5786.
- [79] K. Ridgway, S.P.D. Lalljie, R.M. Smith, Sample preparation techniques for the determination of trace residues and contaminants in foods, *Journal of Chromatography A*, 1153 (2007) 36-53.
- [80] I. Sales Fontes Jardim, Extração em Fase Sólida: Fundamentos Teóricos e Novas Estratégias para Preparação de Fases Sólidas, *Scientia Chromatographica*, 2 (2010) 13-25.
- [81] S.A. Barker, A.R. Long, C.R. Short, Isolation of drug residues from tissues by solid-phase dispersion, *Journal of Chromatography*, 475 (1989) 353-361.
- [82] S.A. Barker, Matrix solid phase dispersion (MSPD), *Journal of Biochemical and Biophysical Methods*, 70 (2007) 151-162.
- [83] E. Baltussen, P. Sandra, F. David, C. Cramers, Stir bar sorptive extraction (SBSE), a novel extraction technique for aqueous samples: Theory and principles, *Journal of Microcolumn Separations*, 11 (1999) 737-747.
- [84] R. Eisert, J. Pawliszyn, Automated in-tube solid-phase microextraction coupled to high-performance liquid chromatography, *Analytical Chemistry*, 69 (1997) 3140-3147.
- [85] N. Fidalgo-Used, E. Blanco-Gonzalez, A. Sanz-Medel, Sample handling strategies for the determination of persistent trace organic contaminants from biota samples, *Analytica Chimica Acta*, 590 (2007) 1-16.
- [86] B.E. Richter, B.A. Jones, J.L. Ezzell, N.L. Porter, N. Avdalovic, C. Pohl, Accelerated solvent extraction: A technique for sample preparation, *Analytical Chemistry*, 68 (1996) 1033-1039.
- [87] M. Anastassiades, S.J. Lehotay, D. Stajnbaher, F.J. Schenck, Fast and easy multiresidue method employing acetonitrile extraction/partitioning and "dispersive solid-

phase extraction" for the determination of pesticide residues in produce, *Journal of Aoac International*, 86 (2003) 412-431.

[88] S. Iijima, Helical microtubules of graphitic carbon, *Nature*, 354 (1991) 56-58.

[89] H.J. Dai, Carbon nanotubes: opportunities and challenges, *Surface Science*, 500 (2002) 218-241.

[90] Ihsanullah, Carbon nanotube membranes for water purification: Developments, challenges, and prospects for the future, *Separation and Purification Technology*, 209 (2019) 307-337.

[91] M.I. Sajid, U. Jamshaid, T. Jamshaid, N. Zafar, H. Fessi, A. Elaissari, Carbon nanotubes from synthesis to in vivo biomedical applications, *International Journal of Pharmaceutics*, 501 (2016) 278-299.

[92] J.L. Hutchison, N.A. Kiselev, E.P. Krinichnaya, A.V. Krestinin, R.O. Loutfy, A.P. Morawsky, V.E. Muradyan, E.D. Obraztsova, J. Sloan, S.V. Terekhov, D.N. Zakharov, Double-walled carbon nanotubes fabricated by a hydrogen arc discharge method, *Carbon*, 39 (2001) 761-770.

[93] D.S. Bethune, C.H. Kiang, M.S. Devries, G. Gorman, R. Savoy, J. Vazquez, R. Beyers, Cobalt-catalyzed growth of carbon nanotubes with single-atomic-layerwalls, *Nature*, 363 (1993) 605-607.

[94] Z.J. Shi, Y.F. Lian, X.H. Zhou, Z.N. Gu, Y.G. Zhang, S. Iijima, L.X. Zhou, K.T. Yue, S.L. Zhang, Mass-production of single-wall carbon nanotubes by arc discharge method, *Carbon*, 37 (1999) 1449-1453.

[95] J. Jiménez, V. Arana, A. Franco, Síntesis de nanotubos de carbono multicapa sobre sustratos metálicos por el método de depósito químico de vapores: no todos los nanotubos son iguales, *Mundo Nano*, 10(19) (2017) 93-108.

[96] B.H. Wu, D. Hu, Y.J. Kuang, B. Liu, X.H. Zhang, J.H. Chen, Functionalization of Carbon Nanotubes by an Ionic-Liquid Polymer: Dispersion of Pt and PtRu Nanoparticles on Carbon Nanotubes and Their Electrocatalytic Oxidation of Methanol, *Angewandte Chemie-International Edition*, 48 (2009) 4751-4754.

[97] R.H. Baughman, A.A. Zakhidov, W.A. de Heer, Carbon nanotubes - the route toward applications, *Science*, 297 (2002) 787-792.

[98] S.O. Tümay, A. Şenocak, E. Sarı, V. Şanko, M. Durmuş, E. Demirbas, A new perspective for electrochemical determination of parathion and chlorantraniliprole pesticides via carbon nanotube-based thiophene-ferrocene appended hybrid nanosensor, *Sensors and Actuators B: Chemical*, (2021) 130344.

[99] C. Yuan, R. Li, L. Wu, X. Hong, H. He, G. Yang, L. Wang, Y. You, H. Liu, Z. Chai, X. Lu, Optimization of a modified QuEChERS method by an n-octadecylamine-functionalized

magnetic carbon nanotube porous nanocomposite for the quantification of pesticides, *Journal of Food Composition and Analysis*, 102 (2021) 103980.

[100] W. Boonjob, M. Miro, M.A. Segundo, V. Cerda, Flow-through Dispersed Carbon Nanofiber-Based Microsolid-Phase Extraction Coupled to Liquid Chromatography for Automatic Determination of Trace Levels of Priority Environmental Pollutants, *Analytical Chemistry*, 83 (2011) 5237-5244.

[101] T.M. Gröger, U. Käfer, R. Zimmermann, Gas chromatography in combination with fast high-resolution time-of-flight mass spectrometry: Technical overview and perspectives for data visualization, *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 122 (2020) 115677.

[102] Z.Y. Liu, J.B. Phillips, Comprehensive 2-dimensional gas-chromatography using an on-column thermal modulator interface, *Journal of Chromatographic Science*, 29 (1991) 227-231.

[103] H.-G. Janssen, E. Kaal, S.d. Koning, Chapter 6 Comprehensive Multidimensional Systems Incorporating GCxGC, in: L. Ramos (Ed.) *Comprehensive Analytical Chemistry*, Elsevier 2009, pp. 123-145.

[104] M.C. Simmons, L.R. Snyder, Two-Stage Gas-Liquid Chromatography, *Analytical Chemistry*, 30 (1958) 32-35.

[105] D.R. Deans, A new technique for heart cutting in gas chromatography [1], *Chromatographia*, 1 (1968) 18-22.

[106] S. Wohlfahrt, M. Fischer, J. Varga, M.R. Saraji-Bozorgzad, G. Matuschek, T. Denner, R. Zimmermann, Dual-Stage Consumable-Free Thermal Modulator for the Hyphenation of Thermal Analysis, Gas Chromatography, and Mass Spectrometry, *Anal Chem*, 88 (2016) 640-644.

[107] E.F. Valenzuela, H.C. Menezes, Z.L. Cardeal, Passive and grab sampling methods to assess pesticide residues in water. A review, *Environmental Chemistry Letters*, 18 (2020) 1019-1048.

[108] W. Peijnenburg, P.R. Teasdale, D. Reible, J. Mondon, W.W. Bennett, P.G.C. Campbell, Passive sampling methods for contaminated sediments: State of the science for metals, *Integrated Environmental Assessment and Management*, 10 (2014) 179-196.

[109] L. Shen, J. Fischer, J. Martin, M.E. Hoque, L. Telgmann, H. Hintelmann, C.D. Metcalfe, V. Yargeau, Carbon Nanotube Integrative Sampler (CNIS) for passive sampling of nanosilver in the aquatic environment, *Science of the Total Environment*, 569 (2016) 223-233.

[110] R. Lohmann, D. Muir, E.Y. Zeng, L.J. Bao, I.J. Allan, K. Arinaitwe, K. Booij, P. Helrn, S. Kaserzon, J.F. Mueller, Y. Shibata, F. Smedes, M. Tsapakis, C.S. Wong, J. You, Aquatic Global Passive Sampling (AQUA-GAPS) Revisited: First Steps toward a Network of Networks for Monitoring Organic Contaminants in the Aquatic Environment, *Environmental Science & Technology*, 51 (2017) 1060-1067.

- [111] J. Kalina, M. Scheringer, J. Boruvkova, P. Kukucka, P. Pribylova, P. Bohlin-Nizzetto, J. Klanova, Passive Air Samplers As a Tool for Assessing Long-Term Trends in Atmospheric Concentrations of Semivolatile Organic Compounds, *Environmental Science & Technology*, 51 (2017) 7047-7054.
- [112] K. Vorkamp, L. Odsbjerg, M. Langeland, P. Mayer, Utilizing the partitioning properties of silicone for the passive sampling of polychlorinated biphenyls (PCBs) in indoor air, *Chemosphere*, 160 (2016) 280-286.
- [113] A. Martin, C. Margoum, J. Randon, M. Coquery, Silicone rubber selection for passive sampling of pesticides in water, *Talanta*, 160 (2016) 306-313.
- [114] N. Morin, C. Miede, J. Randon, M. Coquery, Chemical calibration, performance, validation and applications of the polar organic chemical integrative sampler (POCIS) in aquatic environments, *Trac-Trends in Analytical Chemistry*, 36 (2012) 144-175.
- [115] L.M. Mayer, Chemical water sampling in lakes and sediments with dialysis bags, *Limnology and Oceanography*, 21 (1976) 909-912.
- [116] B.A. Byrne, R.I. Aylott, Concentrator for Removing Organic Materials from Aqueous Systems, London, UK, 1980.
- [117] A. Södergren, Solvent-filled dialysis membranes simulate uptake of pollutants by aquatic organisms., *Environ Sci Technol*, 21 (1987) 5.
- [118] J. Huckins, M. Tubergen, G. Manuweera, Semipermeable membrane devices containing model lipid: A new approach to monitoring the bioavailability of lipophilic contaminants and estimating their bioconcentration potential., *Chemosphere*, 20 (1990) 20.
- [119] S. Litten, B. Mead, J. Hassett, Application of passive samplers (piscines) to locating a source of pcbs on the black river, New-York, *Environmental Toxicology and Chemistry*, 12 (1993) 639-647.
- [120] W. Davison, H. Zhang, In-situ speciation measurements of trace components in natural-waters using thin-film gels, *Nature*, 367 (1994) 546-548.
- [121] R.S.S. Wu, T.C. Lau, Polymer-ligands: A novel chemical device for monitoring heavy metals in the aquatic environments, *Marine Pollution Bulletin*, 32 (1996) 391-396.
- [122] N. You, S. Chen, Y. Wang, H.-T. Fan, L.-N. Sun, T. Sun, In situ sampling of tetracycline antibiotics in culture wastewater using diffusive gradients in thin films equipped with graphene nanoplatelets, *Environmental Research*, 191 (2020) 110089.
- [123] Q. Duan, L. Duan, Y. Liu, R. Naidu, H. Zhang, Y. Lei, A novel in-situ passive sampling technique in the application of monitoring diuron in the aquatic environment, *Environmental Technology & Innovation*, 20 (2020) 101073.

- [124] Z.Y. Zhang, J. Poerschmann, J. Pawliszyn, Direct solid phase microextraction of complex aqueous samples with hollow fibre membrane protection, *Analytical Communications*, 33 (1996) 219-221.
- [125] D.A. Álvarez, Development of an integrative sampling device for hydrophilic organic contaminants in aquatic environment, *Environmental/Analytical Chemistry*, University of Missouri-Columbia, 1999.
- [126] J.K. Kingston, R. Greenwood, G.A. Mills, G.M. Morrison, L.B. Persson, Development of a novel passive sampling system for the time-averaged measurement of a range of organic pollutants in aquatic environments, *Journal of Environmental Monitoring*, 2 (2000) 487-495.
- [127] B. Vrana, P. Popp, A. Paschke, G. Schuurmann, Membrane-enclosed sorptive coating. An integrative passive sampler for monitoring organic contaminants in water, *Analytical Chemistry*, 73 (2001) 5191-5200.
- [128] J.N. Huckins , J.D. Petty , K. Booij Semipermeable Membrane Devices, in: Springer (Ed.) *Monitors of Organic Chemicals in the Environment* 2006.
- [129] C.E. Chen, H. Zhang, K.C. Jones, A novel passive water sampler for in situ sampling of antibiotics, *Journal of Environmental Monitoring*, 14 (2012) 1523-1530.
- [130] Z.L. Zhang, A. Hibberd, J.L. Zhou, Analysis of emerging contaminants in sewage effluent and river water: Comparison between spot and passive sampling, *Analytica Chimica Acta*, 607 (2008) 37-44.
- [131] J. Knutsson, Passive sampling for monitoring of inorganic pollutants in water Department of Civil and Environmental Engineering, *Universidade Técnica Chalmers*, Gothenburg, Sweden, 2013.
- [132] G.F. Ouyang, J. Pawliszyn, Configurations and calibration methods for passive sampling techniques, *Journal of Chromatography A*, 1168 (2007) 226-235.
- [133] A.P. Tcaciuc, J.N. Apell, P.M. Gschwend, Modeling the transport of organic chemicals between polyethylene passive samplers and water in finite and infinite bath conditions, *Environmental Toxicology and Chemistry*, 34 (2015) 2739-2749.
- [134] J.N. Huckins, K. Booij, J.D. Petty, Theory and Modeling, in: J.N. Huckins, K. Booij, J.D. Petty (Eds.) *Monitors of Organic Chemicals in the Environment: Semipermeable Membrane Devices*, Springer US, Boston, MA, 2006, pp. 45-85.
- [135] T. Gorecki, X.M. Yu, J. Pawliszyn, Theory of analyte extraction by selected porous polymer SPME fibres, *Analyst*, 124 (1999) 643-649.
- [136] K. Booij, B. Vrana, J. Huckins, Chapter 7 Theory, modelling and calibration of passive samplers used in water monitoring, *Comprehensive Analytical Chemistry*, 48 (2007) 141-169.

- [137] F. Salim, T. Górecki, Theory and modelling approaches to passive sampling, *Environmental Science: Processes & Impacts*, 21 (2019) 1618-1641.
- [138] D.O. Murillo-Martínez, D.E. León-Perez, G.J. Correa-Restrepo, J. Londoño-Londoño, C. Jiménez-Cartagena, Chapter 11 - Passive Sampling to Monitor Hazardous Compounds in Water: A Tool for the Risk Assessment of Consuming Aquatic Food, in: A.M. Holban, A.M. Grumezescu (Eds.) *Food Control and Biosecurity*, Academic Press 2018, pp. 373-406.
- [139] H. Soderstrom, R.H. Lindberg, J. Fick, Strategies for monitoring the emerging polar organic contaminants in water with emphasis on integrative passive sampling, *Journal of Chromatography A*, 1216 (2009) 623-630.
- [140] N. Hordy, N.Y. Mendoza-Gonzalez, S. Coulombe, J.L. Meunier, The effect of carbon input on the morphology and attachment of carbon nanotubes grown directly from stainless steel, *Carbon*, 63 (2013) 348-357.
- [141] L. Martinez-Latorre, P. Ruiz-Cebollada, A. Monzon, E. Garcia-Bordeje, Preparation of stainless steel microreactors coated with carbon nanofiber layer: Impact of hydrocarbon and temperature, *Catalysis Today*, 147 (2009) S87-S93.
- [142] C.E. Baddour, D.C. Upham, J.L. Meunier, Direct and repetitive growth cycles of carbon nanotubes on stainless steel particles by chemical vapor deposition in a fluidized bed, *Carbon*, 48 (2010) 2652-2656.
- [143] L.G. Bulusheva, A.V. Okotrub, I.A. Kinloch, I.P. Asanov, A.G. Kurennya, A.G. Kudashov, X. Chen, H. Song, Effect of nitrogen doping on Raman spectra of multi-walled carbon nanotubes, *Physica Status Solidi B-Basic Solid State Physics*, 245 (2008) 1971-1974.
- [144] K. Yamagiwa, Y. Ayato, J. Kuwano, Liquid-phase synthesis of highly aligned carbon nanotubes on preheated stainless steel substrates, *Carbon*, 98 (2016) 225-231.
- [145] H.F. Arani, A.R. Mirhabibi, S. Collins, R. Daroughegi, A.K. Soltani, R. Naghizadeh, N. Riahi-Noori, R. Aghababazadeh, A. Westwood, Enhancement in graphitization of coal tar pitch by functionalized carbon nanotubes, *Rsc Advances*, 7 (2017) 5533-5540.
- [146] Z. Cardeal, H. Menezes, Desenvolvimento de um novo sistema de microextração em fase sólida com fibra resfriada, *Scientia Chromatographica*, 5(4) (2013) 301-309.
- [147] J.X. Lu, J.F. Liu, Y. Wei, K.L. Jiang, S.S. Fan, J.Y. Liu, G.B. Jiang, Preparation of single-walled carbon nanotube fiber coating for solid-phase microextraction of organochlorine pesticides in lake water and wastewater, *Journal of Separation Science*, 30 (2007) 2138-2143.
- [148] E.M. Perez, N. Martin, pi-pi interactions in carbon nanostructures, *Chemical Society Reviews*, 44 (2015) 6425-6433.

- [149] X. Feng, S. Irle, H. Witek, K. Morokuma, R. Vidic, E. Borguet, Sensitivity of ammonia interaction with single-walled carbon nanotube bundles to the presence of defect sites and functionalities, *Journal of the American Chemical Society*, 127 (2005) 10533-10538.
- [150] S.J. Zhang, T. Shao, H.S. Kose, T. Karanfil, Adsorption of Aromatic Compounds by Carbonaceous Adsorbents: A Comparative Study on Granular Activated Carbon, Activated Carbon Fiber, and Carbon Nanotubes, *Environmental Science & Technology*, 44 (2010) 6377-6383.
- [151] J. Li, C.L. Chen, S.W. Zhang, X.K. Wang, Surface functional groups and defects on carbon nanotubes affect adsorption-desorption hysteresis of metal cations and oxoanions in water, *Environmental Science-Nano*, 1 (2014) 488-495.
- [152] L. Valentini, L. Lozzi, S. Picozzi, C. Cantalini, S. Santucci, J.M. Kenny, Adsorption of oxidizing gases on multiwalled carbon nanotubes, *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 22 (2004) 1450-1454.
- [153] K. Pyrzyńska, Carbon nanotubes as sorbents in the analysis of pesticides, *Chemosphere*, 83 (2011) 1407-1413.
- [154] ICH guideline. 2020. ICH guideline M10 on bioanalytical method validation. [ONLINE] Available at: https://www.ema.europa.eu/en/documents/scientific-guideline/draft-ich-guideline-m10-bioanalytical-method-validation-step-2b_en.pdf [Accessed 6 July 2021].
- [155] S. Wang, P. Zhao, G. Min, G.Z. Fang, Multi-residue determination of pesticides in water using multi-walled carbon nanotubes solid-phase extraction and gas chromatography-mass spectrometry, *Journal of Chromatography A*, 1165 (2007) 166-171.
- [156] H.M. Liu, J.B. Li, X. Liu, S.X. Jiang, A novel multiwalled carbon nanotubes bonded fused-silica fiber for solid phase microextraction-gas chromatographic analysis of phenols in water samples, *Talanta*, 78 (2009) 929-935.
- [157] C.W. Zhuo, X. Wang, W. Nowak, Y.A. Levendis, Oxidative heat treatment of 316L stainless steel for effective catalytic growth of carbon nanotubes, *Applied Surface Science*, 313 (2014) 227-236.
- [158] C. Masarapu, B.Q. Wei, Direct growth of aligned multiwalled carbon nanotubes on treated stainless steel substrates, *Langmuir*, 23 (2007) 9046-9049.
- [159] S. Kruehong, C. Kruehong, A. Artnaseaw, Branched carbon carbon fibres and other carbon nanomaterials grown directly from 304 stainless steel using a chemical vapour deposition process, *Diamond and Related Materials*, 64 (2016) 143-152.
- [160] E.F. Kukovitsky, S.G. L'Vov, N.A. Sainov, V.A. Shustov, L.A. Chernozatonskii, Correlation between metal catalyst particle size and carbon nanotube growth, *Chemical Physics Letters*, 355 (2002) 497-503.

- [161] E. Carasek, E. Martendal, D. Budziak, Microextração em fase sólida com recobrimento internamente refrigerado: fundamentos teóricos e aplicações, *Scientia Chromatographica*, 2 (2010) 11-20.
- [162] M.T.O. Jonker, B. Muijs, Using solid phase micro extraction to determine salting-out (Setschenow) constants for hydrophobic organic chemicals, *Chemosphere*, 80 (2010) 223-227.
- [163] A.C. Taylor, G.R. Fones, G.A. Mills, Trends in the use of passive sampling for monitoring polar pesticides in water, *Trends in Environmental Analytical Chemistry*, (2020) e00096.
- [164] X.Y. Gong, K. Li, C.L. Wu, L. Wang, H.W. Sun, Passive sampling for monitoring polar organic pollutants in water by three typical samplers, *Trends in Environmental Analytical Chemistry*, 17 (2018) 23-33.
- [165] A. Assoumani, C. Margoum, S. Chataing, C. Guillemain, M. Coquery, Use of passive stir bar sorptive extraction as a simple integrative sampling technique of pesticides in freshwaters: Determination of sampling rates and lag-phases, *Journal of Chromatography A*, 1333 (2014) 1-8.
- [166] J.A. Baz-Lomba, C. Harman, M. Reid, K.V. Thomas, Passive sampling of wastewater as a tool for the long-term monitoring of community exposure: Illicit and prescription drug trends as a proof of concept, *Water Research*, 121 (2017) 221-230.
- [167] H. Nyoni, L. Chimuka, B. Vrana, E. Cukrowska, Membrane assisted passive sampler for triazine compounds in water bodies—Characterization of environmental conditions and field performance, *Analytica Chimica Acta*, 694 (2011) 75-82.
- [168] J. Yoonah, S. Andreas, S. Kilian, Comparison of the sampling rates and partitioning behaviour of polar and non-polar contaminants in the polar organic chemical integrative sampler and a monophasic mixed polymer sampler for application as an equilibrium passive sampler, *Science of the Total Environment*, 627 (2018) 905-915.
- [169] P. Ormad, S. Cortes, A. Puig, J.L. Ovelleiro, Degradation of organochloride compounds by O-3 and O-3/H₂O₂, *Water Research*, 31 (1997) 2387-2391.
- [170] M. Arias-Estevez, E. Lopez-Periago, E. Martinez-Carballo, J. Simal-Gandara, J.C. Mejuto, L. Garcia-Rio, The mobility and degradation of pesticides in soils and the pollution of groundwater resources, *Agriculture Ecosystems & Environment*, 123 (2008) 247-260.
- [171] A.G. Souza, L.C.A. Amorin, Z.L. Cardeal, Studies of the Analysis of Pesticide Degradation in Environmental Samples, *Current Analytical Chemistry*, 6 (2010) 237-248.
- [172] E.L.M. Vermeirssen, N. Bramaz, J. Hollender, H. Singer, B.I. Escher, Passive sampling combined with ecotoxicological and chemical analysis of pharmaceuticals and biocides - evaluation of three Chemcatcher (TM) configurations, *Water Research*, 43 (2009) 903-914.

- [173] J.N. Huckins, J.D. Petty, J.A. Lebo, F.V. Almeida, K. Booij, D.A. Alvarez, R.C. Clark, B.B. Mogensen, Development of the permeability/performance reference compound approach for in situ calibration of semipermeable membrane devices, *Environmental Science & Technology*, 36 (2002) 85-91.
- [174] D.A. Alvarez, Guidelines for the use of the semipermeable membrane device (SPMD) and the polar organic chemical integrative sampler (POCIS) in environmental monitoring studies, *Techniques and Methods* Reston, VA, 2010, pp. 38.
- [175] J. Criquet, D. Dumoulin, M. Howsam, L. Mondamert, J.F. Goossens, J. Prygiel, G. Billon, Comparison of POCIS passive samplers vs. composite water sampling: A case study, *Science of the Total Environment*, 609 (2017) 982-991.+
- [176] V. Fauvelle, N. Mazzella, A. Belles, A. Moreira, I.J. Allan, H. Budzinski, Optimization of the polar organic chemical integrative sampler for the sampling of acidic and polar herbicides, *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 406 (2014) 3191-3199.
- [177] Y.B. Lu, Z.J. Wang, Accumulation of organochlorinated pesticides by triolein-containing semipermeable membrane device (triolein-SPMD) and rainbow trout, *Water Research*, 37 (2003) 2419-2425.
- [178] J.K. Challis, M.L. Hanson, C.S. Wong, Development and Calibration of an Organic-Diffusive Gradients in Thin Films Aquatic Passive Sampler for a Diverse Suite of Polar Organic Contaminants, *Analytical Chemistry*, 88 (2016) 10583-10591.
- [179] J. Petersen, A. Paschke, R. Gunold, G. Schuurmann, Calibration of Chemcatcher (R) passive sampler for selected highly hydrophobic organic substances under fresh and sea water conditions, *Environmental Science-Water Research & Technology*, 1 (2015) 218-226.
- [180] E.L.M. Vermeirssen, C. Dietschweiler, B.I. Escher, J. van der Voet, J. Hollender, Uptake and release kinetics of 22 polar organic chemicals in the Chemcatcher passive sampler, *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 405 (2013) 5225-5236.
- [181] S. Vahid, A. Ali, N. Anahita, Application of hollow fiber liquid phase microextraction and dispersive liquid-liquid microextraction techniques in analytical toxicology, *Journal of food and drug analysis*, 24 (2016) 264-276.
- [182] A. Gjelstad, H. Jensen, K.E. Rasmussen, S. Pedersen-Bjergaard, Kinetic aspects of hollow fiber liquid-phase microextraction and electromembrane extraction, *Analytica Chimica Acta*, 742 (2012) 10-16.
- [183] J.L. Levy, H. Zhang, W. Davison, J. Galceran, J. Puy, Kinetic Signatures of Metals in the Presence of Suwannee River Fulvic Acid, *Environmental Science & Technology*, 46 (2012) 3335-3342.
- [184] H. Li, W. Jiang, Y. Pan, F. Li, C. Wang, H. Tian, Occurrence and partition of organochlorine pesticides (OCPs) in water, sediment, and organisms from the eastern sea area of Shandong Peninsula, Yellow Sea, China, *Marine Pollution Bulletin*, 162 (2021) 111906.

[185] S. Tyagi, M. Siddarth, B.K. Mishra, B.D. Banerjee, A.J. Urfi, S.V. Madhu, High levels of organochlorine pesticides in drinking water as a risk factor for type 2 diabetes: A study in north India, *Environmental Pollution*, 271 (2021) 116287.

[186] EST. 2021. Product: Semipermeable Membrane Device (SPMD) and its Deployment. [ONLINE] Available at: <https://www.est-lab.com/spmd.php>. [Accessed 6 July 2021].

[187] USGS. 2021. Passive Sampling Using SPMDs and POCIS. [ONLINE] Available at: https://www.usgs.gov/centers/cerc/science/passive-sampling-using-spmds-and-pocis?qt-science_center_objects=0#qt-science_center_objects. [Accessed 6 July 2021].

[188] DGT Research. 2021. About DGT. [ONLINE] Available at: <https://www.dgtresearch.com/about-dgt/>. [Accessed 6 July 2021]. [181] e.s. technologies, Product: POCIS and its Deployment, <http://www.est-lab.com/pocis.php>, 2019.

[189] EST. 2021. Product: POCIS and its Deployment. [ONLINE] Available at: <https://www.est-lab.com/pocis.php>. [Accessed 6 July 2021].

[190] CHEMCATCHER®. 2021. WHAT IS CHEMCATCHER®. [ONLINE] Available at: <https://chemcatcher.ie/>. [Accessed 6 July 2021].

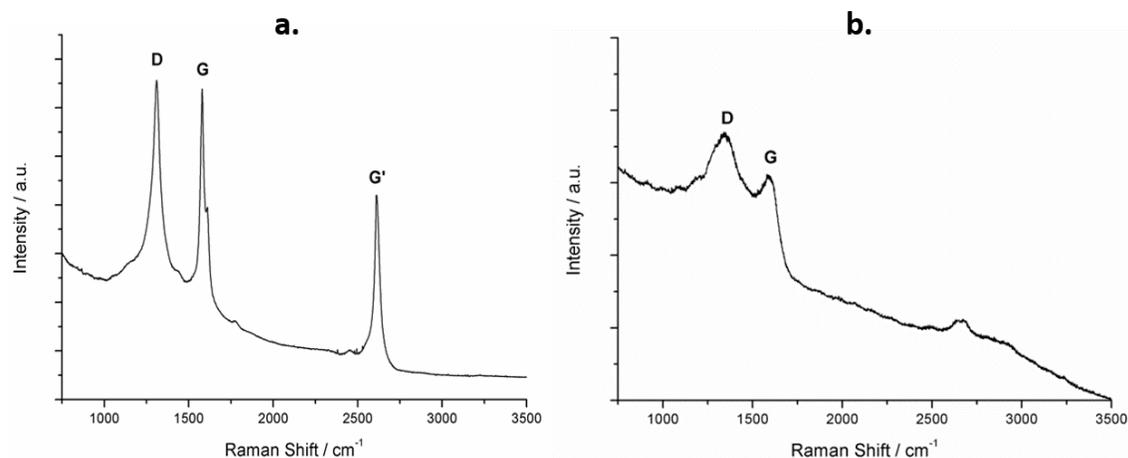
[191] X. Jin, Y. Liu, X. Qiao, R. Guo, C. Liu, X. Wang, X. Zhao, Risk assessment of organochlorine pesticides in drinking water source of the Yangtze River, *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 182 (2019) 109390.

[192] S. Sundhar, R.J. Shakila, G. Jeyasekaran, S. Aanand, R. Shalini, U. Arisekar, T. Surya, N.A.H. Malini, S. Boda, Risk assessment of organochlorine pesticides in seaweeds along the Gulf of Mannar, Southeast India, *Marine Pollution Bulletin*, 161 (2020) 111709.

[193] P.M. Vonier, D.A. Crain, J.A. McLachlan, L.J. Guillette, Jr., S.F. Arnold, Interaction of environmental chemicals with the estrogen and progesterone receptors from the oviduct of the American alligator, *Environmental health perspectives*, 104 (1996) 1318-1322.

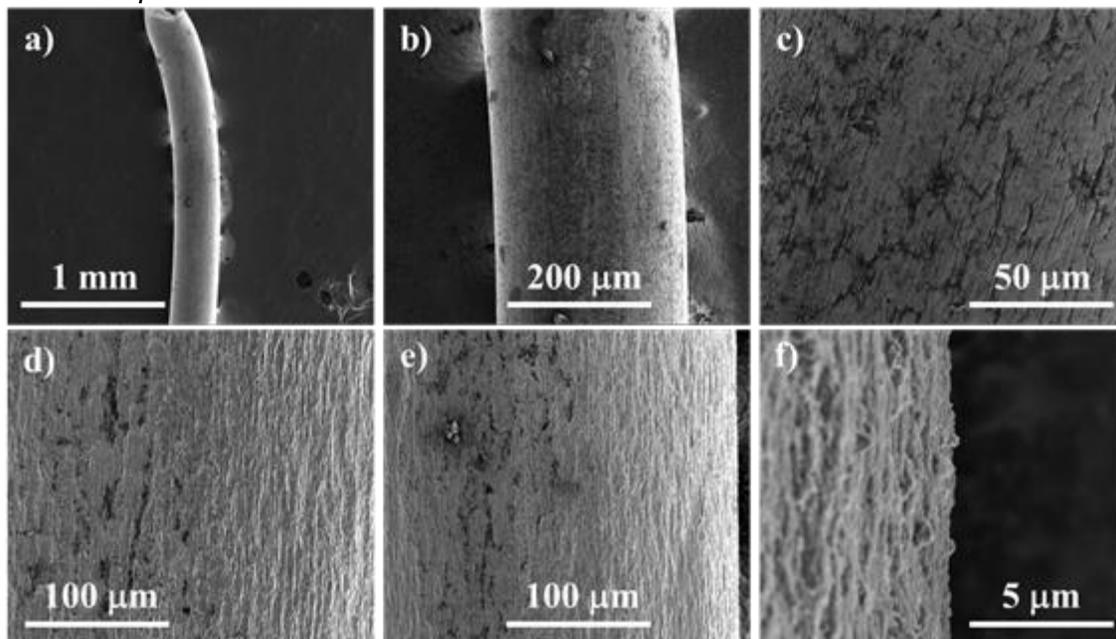
ANEXOS

Anexo 1. Espectroscopia Raman dos CNMs da seringa. CNMs apolares (a) e CNMs polares (b).

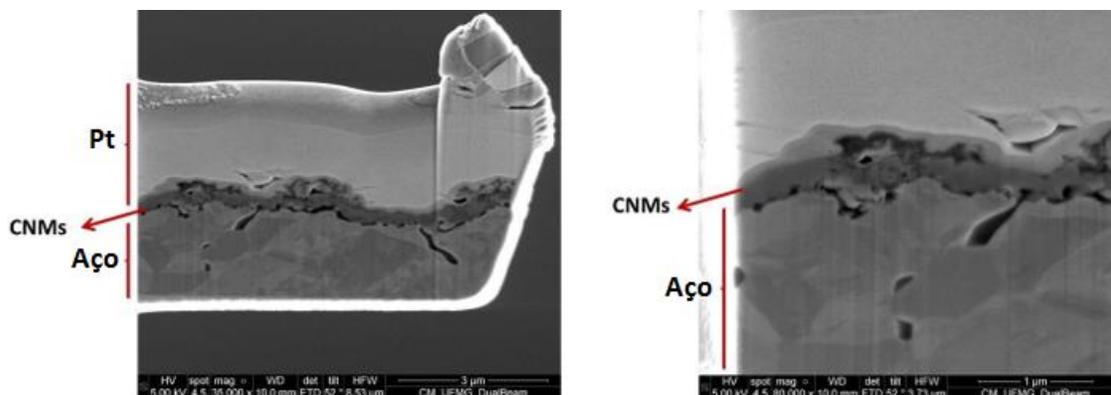


Anexo 2. Imagens MEV dos CNMS apolares da seringa:

Anexo 2.1. Imagens MEV da haste de aço antes (a, b, c) e após (d, e, f) do crescimento dos CNMs apolares.



Anexo 2.2. Imagens MEV de uma seção transversal do aço após o crescimento dos CNMs (a camada de platina é necessária para proteger o material do feixe de íons).

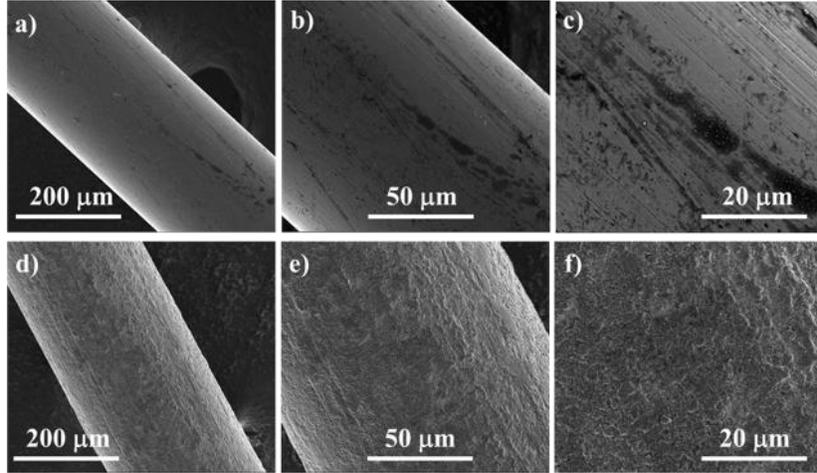


Anexo 3. Agrotóxicos analisados nos capítulos 3 e 4 por GC/MS; tempo de retenção e íons monitorados.

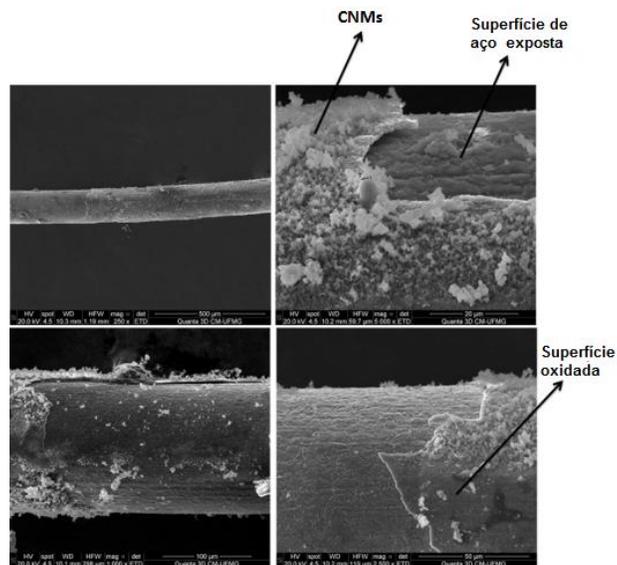
Agrotóxicos	Tempo de retenção (min)	Íon para quantificação	Íons para confirmação	
Diclorvós	4,08	109,0	184,9	219,9
Trifluralina	8,29	306,0	264,0	289,9
Forato	8,74	75,0	121,0	96,9
α -HCH	8,89	182,9	218,8	110,9
Atrazina	9,48	200,0	215,1	58,0
Propazina	9,68	214,0	229,0	172,0
Lindano	9,81	181,0	218,9	110,9
Diazinona	10,16	137,0	179,1	152,0
Dissulfotom	10,47	88,0	60,9	141,9
δ -BHC	10,69	182,8	218,9	110,9
Alacloro	11,83	160,0	188,0	146,0
Pirimifós M.	12,54	290,0	276,0	305,0
Clorpirifós	13,12	196,8	96,9	313,9
Fentiona	13,27	278,0	124,9	108,9
Procimidona	14,92	96,0	282,9	67,0
Endossulfam	15,73	194,9	206,9	236,8
Napropamida	16,03	72,0	128,1	271,1
Hexaconazol	16,24	83,0	213,9	174,9
4,4-DDE	16,54	246	317,9	176,0
Oxyfluorfem	16,87	252,0	361,0	299,9
Endrim	17,35	262,8	80,9	280,9
Endossulfam II	17,73	194,8	206,8	240,9
4,4-DDD	18,03	235,0	165,0	198,9
Triazofós	18,67	161,0	256,9	77,0
Carfentrazona	18,94	312,0	330,0	289,9
Metoxicloro	21,35	227,0	152,0	212,0
Prochloraz	24,77	180,0	309,9	70,0

Anexo 4. Imagens MEV dos CNMS apolares do amostrador:

Anexo 4.1. Imagens MEV da haste de aço antes (a, b, c) e após (d, e, f) do crescimento dos CNMs apolares.



Anexo 4.2. imagens MEV do revestimento dos CNMs em aço inoxidável após o uso.



Anexo 5. Espectroscopia Raman da haste de aço inoxidável com CMNs crescidos em sua superfície.

