

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
Instituto de Ciências Exatas
Departamento de Química

Nayara Silva Fraga

**DESENVOLVIMENTO DE NOVA FASE EXTRATORA PARA
AMOSTRAGEM PASSIVA DE AGROTÓXICOS EM ÁGUAS COM
DETERMINAÇÃO POR GCXGC/Q-TOFMS/MS**

Belo Horizonte

2023

UFMG/ICEX/DQ. 1.544

D. 839

Nayara Silva Fraga

**DESENVOLVIMENTO DE NOVA FASE EXTRATORA PARA AMOSTRAGEM
PASSIVA DE AGROTÓXICOS EM ÁGUAS COM DETERMINAÇÃO POR
GCXGC/Q-TOFMS/MS**

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

Orientador: Prof. Dr. Helvécio Costa Menezes

Coorientadora: Prof^a. Dr^a. Zenilda de Lourdes Cardeal

Belo Horizonte

2023

Ficha Catalográfica

F811d Fraga, Nayara Silva.
2023 Desenvolvimento de nova fase extratora para amostragem passiva de agrotóxicos
D em águas com determinação por GCxGC/Q-TOFMS/MS [manuscrito] / Nayara Silva
Fraga. 2023.
105 f. : il., gráfs., tabs.

Orientador: Helvécio Costa Menezes.
Coorientadora: Zenilda de Lourdes Cardeal.

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

Bibliografia: f. 75-81.
Apêndices: f. 82-105.

1. Química analítica – Teses. 2. Produtos químicos agrícolas – Teses. 3. Águas superficiais – Teses. 4. Amostragem – Teses. 5. Extração (Química) – Teses. 6. Silicones – Teses. 7. Polímeros – Teses. 8. Fibras de polipropileno – Teses. 9. Cromatografia de gás – Teses. 10. Espectrometria de massa – Teses. I. Menezes, Helvécio Costa, Orientador. II. Cardeal, Zenilda de Lourdes, Coorientadora. III. Título.

CDU 043



UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS

UFMG

Programa de Pós-Graduação em Química
Departamento de Química - ICEX

quí
pós-gra

"Desenvolvimento de nova fase extratora para amostragem passiva de agrotóxicos em águas com determinação por GCxGC/Q-TOFMS/MS"

Nayara Silva Fraga

Dissertação aprovada pela banca examinadora constituída pelos Professores:

Prof. Helvécio Costa Menezes - Orientador
UFMG

Profa. Zenilda de Lourdes Cardeal - Coorientadora
UFMG

Profa. Leiliane Coelho André
UFMG/Farmácia

Profa. Zenilde das Graças Guimarães Viola
CIT-SENAI-FIEMG

Belo Horizonte, 29 de maio de 2023.



Documento assinado eletronicamente por **Helvecio Costa Menezes, Professor do Magistério Superior**, em 29/05/2023, às 17:11, 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 **Zenilda de Lourdes Cardeal, Professora do Magistério Superior**, em 30/05/2023, às 09:33, 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 **Leiliane Coelho Andre, Diretor(a) de unidade**, em 30/05/2023, às 12:13, 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 **Zenilde das Graças Guimarães Viola, Usuário Externo**, em 12/06/2023, às 12:17, 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 **2338285** e o código CRC **CC86116E**.

DEDICATÓRIA

Aos meus pais, que sempre acreditaram que eu seria capaz de vencer meus medos internos e, assim, alcançar os meus sonhos.

AGRADECIMENTOS

Agradeço, primeiramente, à Deus, meu guia espiritual, por quem tenho imensa gratidão por guiar-me e dar-me as forças necessárias para conseguir concretizar mais uma etapa importante em minha vida.

Aos meus pais, Maria das Dores Fraga e João Bosco Fraga, por serem exemplos de perseverança, de fé, de humildade, de empatia, de amor, por acreditaram na minha capacidade e torcerem sempre pelos meus sonhos.

Ao meu companheiro, Lucas Santos, por estar ao meu lado nos momentos mais difíceis, dando apoio, força, escuta, apesar da distância física, e assim ser parte essencial desta conquista.

Aos meus orientadores, Dr. Helvécio Menezes e Dr.^a Zenilda Cardeal, por depositarem a sua confiança no trabalho desenvolvido e por todos os ensinamentos transmitidos.

Aos meus colegas do laboratório 171, Josimar Marques, Nathan Coelho e Lucas Eduardo, por todos os ensinamentos compartilhados, pelos momentos de leveza e de empatia proporcionados, que contribuíram para eu não me sentir sozinha nesse processo difícil.

Ao Dr. Eduard Valenzuela, por todo o conhecimento compartilhado e apoio para a conclusão deste trabalho.

Ao colega Jhonatan Bispo, pelo auxílio na caracterização física do material desenvolvido por meio dos laboratórios InTechLab (Laboratório de Tecnologias Integradas) e Laboratório de Caracterização de Materiais do Departamento de Engenharia de Materiais do Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais (Cefet-MG).

Às alunas de iniciação científica, Mirelle Vieira, Maria Fernanda Mendes e Júlia Monteiro, por auxiliarem na produção das novas fibras de extração, estarem sempre dispostas a ajudar e permitirem que eu tomasse gosto por orientar.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pelo apoio financeiro.

Ao Programa de Pós-graduação do Departamento de Química da UFMG, pelo ensino de qualidade, pelo apoio e pelo suporte.

À Universidade Federal de Minas Gerais, pelo ensino público e de qualidade oferecido, por ter se tornado casa nesses últimos anos e participado de grande parte de minha formação profissional e humana.

“Não é o que o mundo reserva para você,
Mas o que você traz para o mundo.”
(Anne Shirley-Cuthbet, *Anne with an E*)

RESUMO

Os agrotóxicos constituem uma classe de compostos empregadas largamente, sobretudo em países agrícolas, como o Brasil, no combate de pragas, como fungos, insetos, bactérias, ervas, roedores, dentre outros. O consumo exacerbado desses produtos alerta a comunidade científica em vista do seu perigo para a saúde humana, das águas, do solo, dos animais, ou seja, do meio ambiente como um todo. Assim, é importante propiciar o estudo de técnicas que sejam eficientes na extração e na identificação destes poluentes em matrizes ambientais, bem como o seu monitoramento para fins de regulação. O presente trabalho propôs o desenvolvimento de um método para amostragem passiva de 23 agrotóxicos em águas superficiais. O método de extração empregado baseou-se no uso do polímero polidimetilsiloxano como sorvente, preenchendo uma fibra de polipropileno. A fibra preparada neste estudo foi caracterizada por análise térmica, espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier e microscopia eletrônica de varredura. O processo de extração foi otimizado em termos da escolha do solvente extrator, avaliando-se as influências dos fatores: tempo de extração, agitação durante a extração, tempo de dessorção, temperatura de dessorção e tempo de agitação em vórtex. O solvente escolhido foi o acetato de etila e os fatores estudados não apresentaram influência estatisticamente significativa para o domínio experimental considerado. As condições selecionadas foram 30 min de extração, agitação a 400 rpm, 5 min de dessorção a 65 °C e 1 min de agitação no vórtex. Para o processo de calibração do sistema de amostragem proposto foi conduzido um estudo prévio da cinética de degradação, que resultou em estabilização das concentrações em um período de 10 dias para a maioria dos agrotóxicos de interesse. Para o método de extração otimizado foram avaliadas algumas figuras de mérito. As variâncias foram explicadas com níveis acima a 92,0 %; os limites de quantificação variaram entre 0,0011 e 33,30 $\mu\text{g L}^{-1}$; a repetibilidade e a precisão intermediária ficaram abaixo de 20,0%; e as recuperações ficaram entre 80,20 e 119,7 %. O método de extração e análise de agrotóxicos proposto mostra-se promissor para aplicação em amostragem passiva em função da estabilidade do material polimérico extrator, da possibilidade de modificação de sua afinidade química pela incorporação a outros materiais poliméricos e/ou nanomateriais, da fácil construção do dispositivo de amostragem, bem como da sensibilidade e da seletividade oferecidas pela técnica GCxGC/Q-TOFMS/MS.

Palavras-chave: Pesticidas. PDMS. Fibra Oca. Microextração em Fase Líquida. GCxGC.

ABSTRACT

Pesticides are a class of compounds widely used, especially in agricultural countries, such as Brazil, in the fight against pests such as fungi, insects, bacteria, herbs, rodents, among others. The exacerbated consumption of these products alerts the scientific community to its potential danger to human health, water, soil, animals, that is, the environment. Thus, it is important to provide the study of techniques that are efficient in the extraction and identification of these pollutants in environmental matrices, as well as their monitoring for regulatory purposes. The present work proposed the development of a method for passive sampling of 23 pesticides in surface waters. The extraction method used was based on the use of polydimethylsiloxane polymer as sorbent, filling a polypropylene fiber. The polydimethylsiloxane fiber prepared in this study was characterized by thermal analysis, infrared spectroscopy with Fourier transform and scanning electron microscopy. The extraction process was optimized in terms of the choice of solvent extractor, evaluating the influences of the factors: extraction time, agitation during extraction, desorption time, desorption temperature and stirring time in vortex. The solvent chosen was ethyl acetate and the factors studied showed no statistically significant influence for the experimental domain considered. The selected conditions were 30 min of extraction, agitation at 400 rpm, 5 min of desorption at 65 °C and 1 min of agitation in the vortex. For the calibration process of the proposed sampling system was conducted a previous study of degradation kinetics, which resulted in stabilization of concentrations in a period of 10 days for most pesticides of interest. For the optimized extraction method were evaluated some figures of merit. The variances were explained with levels above 92.0 %; the limits of quantification ranged between 0,0011 and 33,30 $\mu\text{g L}^{-1}$; repeatability and intermediate accuracy were below 20,0 %; and recoveries were between 80,20 and 119,7 %. The proposed method of extraction and analysis of pesticides is promising for application in passive sampling due to the stability of the polymeric material extractor, the possibility of modification of its chemical affinity by incorporation to other polymeric materials and/or nanomaterials, the easy construction of the sampling device, as well as the sensitivity and selectivity offered by the GCxGC/Q-TOFMS/MS technique.

Key-words: Pesticides. PDMS. Hollow Fiber. Liquid-phase Microextraction. GCxGC.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Perfil do processo de extração por amostragem passiva, adaptado de [3]. <i>Software: OriginPro 2021.</i>	31
Figura 2. Gráfico de barras das publicações referentes ao descritor <i>passive sampling</i> (todos os campos) <i>AND pesticides</i> (todos os campos) <i>AND water analysis</i> (todos os campos) nos últimos 20 anos. <i>Software: OriginPro 2021.</i>	33
Figura 3. Gráfico de barras das publicações referentes aos descritores <i>pesticides</i> (Tópico) <i>AND SPE or solid phase extraction</i> (em laranja) / <i>SPME or solid phase microextraction</i> (em verde) / <i>LPME or liquid phase microextraction</i> (em roxo) (Tópico) <i>AND water analysis</i> (Tópico) no período de 2003 a 2023. <i>Software: OriginPro 2021.</i>	37
Figura 4. Dispositivo para amostragem passiva de poluentes orgânicos em matrizes aquosas: (1) Fibra acoplada à rolha de cortiça por agulhas, (2) Desenho do corpo cilíndrico do amostrador metálico e (3) Esquema com as dimensões do amostrador.....	38
Figura 5. Estrutura química do polidimetilsiloxano.	39
Figura 6. Mapa de árvore das publicações por área de pesquisa com o descritor <i>pdms or polydimethylsiloxane or poly(dimethylsiloxane)</i> (todos os campos) <i>AND applications</i> (todos os campos). <i>Software: Excel.</i>	40
Figura 7. Gráfico de barras das publicações entre os anos de 1982 e 2023 com o descritor <i>pdms or polydimethylsiloxane or poly(dimethylsiloxane)</i> (todos os campos) <i>AND analytical chemistry</i> (todos os campos). <i>Software: OriginPro 2021.</i>	41
Figura 8. Esquema das etapas de extração conforme descrito no texto acima.	51
Figura 9. Esquema da montagem do estudo de degradação dos agrotóxicos.....	56
Figura 10. Esquema de calibração do dispositivo de amostragem passiva proposto.	57
Figura 11. Curva de decomposição térmica (preto) e curva da 1ª derivada (vermelho) da amostra de fibra oca de PP. <i>Software: OriginPro 2021.</i>	58
Figura 12. Curva de decomposição térmica (preto) e curva da 1ª derivada (vermelho) da amostra de fibra preenchida com PDMS. <i>Software: OriginPro 2021.</i>	59
Figura 13. Espectro de infravermelho com transformada de Fourier da amostra da fibra desenvolvida. <i>Software: OriginPro 2021.</i>	60
Figura 14. Diagramas morfológicos da seção transversal da fibra de PDMS desenvolvida obtidos por MEV. (a) Aumento de 60 vezes, (b) 180 vezes, (c) 200 vezes, (d) 700 vezes, (e) 800 vezes, (f) 1500 vezes, (g) 2400 vezes.	61
Figura 15. Diagrama morfológico da seção longitudinal da fibra de PDMS desenvolvida obtidos por MEV (Aumento de 30 vezes).	62
Figura 16. Superfície 3D do planejamento de misturas <i>Simplex Lattice Design {3,3}</i> para determinar o melhor solvente extrator com triplicada no ponto	

central. Componentes da mistura: acetonitrila (A), acetona (B) e acetato de etila (C). <i>Software: Design Expert 13</i>	63
Figura 17. Gráfico de Pareto do planejamento fatorial fracionário 2 ⁵⁻² (resolução III) com triplicada no ponto central. <i>Software: Design Expert 13</i>	64
Figura 18. Cromatograma total dos íons obtido por análise da extração de uma solução padrão de 10,00 mg L ⁻¹ por GC/MS. <i>Software: GCMSsolution</i>	66
Figura 19. Diagrama de cores dos íons totais de uma solução padrão de 0,500 mg L ⁻¹ por GCxGC/Q-TOFMS/MS. <i>Software: GC Image</i>	68
Figura 20. Gráfico da cinética de degradação de 17 agrotóxicos monitorada durante 21 dias (n=3). <i>Software: OriginPro 2021</i>	71
Figura 21. Gráfico da cinética de degradação do Clorpirifós, do Cresoxim Metílico, 4,4'-DDD e do Metoxicloro durante 21 dias (n=3). <i>Software: OriginPro 2021</i>	72
Figura 22. Gráfico que mostra o monitoramento de 17 agrotóxicos durante 10 dias para calibração do dispositivo de amostragem passiva. <i>Software: OriginPro 2021</i>	73
Figura 23. Cromatograma total dos íons obtido por análise da extração de uma solução padrão de 10 mg L ⁻¹ por GC/MS. <i>Software: GCMSsolution</i>	82
Figura 24. Diagrama de cores dos íons extraídos do Forato. <i>Software: GC Image</i>	83
Figura 25. Espectro de massas do Forato. <i>Software: GC Image</i>	83
(<i>Relative Intensity versus m/z: Intensidade Relativa versus m/z</i>).....	83
Figura 26. Diagrama de cores dos íons extraídos do α-HCH e do β-HCH. <i>Software: GC Image</i>	84
Figura 27. Espectro de massas do α-HCH. <i>Software: GC Image</i>	84
(<i>Relative Intensity versus m/z: Intensidade Relativa versus m/z</i>).....	84
Figura 28. Espectro de massas do β-HCH. <i>Software: GC Image</i>	85
(<i>Relative Intensity versus m/z: Intensidade Relativa versus m/z</i>).....	85
Figura 29. Diagrama de cores dos íons extraídos da Atrazina e da Propazina. <i>Software: GC Image</i>	86
Figura 30. Espectro de massas da Atrazina. <i>Software: GC Image</i>	86
(<i>Relative Intensity versus m/z: Intensidade Relativa versus m/z</i>).....	86
Figura 31. Espectro de massas da Propazina. <i>Software: GC Image</i>	87
(<i>Relative Intensity versus m/z: Intensidade Relativa versus m/z</i>).....	87
Figura 32. Diagrama de cores dos íons extraídos do Diazinon. <i>Software: GC Image</i>	88
Figura 33. Espectro de massas do Diazinon. <i>Software: GC Image</i>	88
(<i>Relative Intensity versus m/z: Intensidade Relativa versus m/z</i>).....	88
Figura 34. Diagrama de cores dos íons extraídos do Disulfoton. <i>Software: GC Image</i>	89
Figura 35. Espectro de massas do Disulfoton. <i>Software: GC Image</i>	89
(<i>Relative Intensity versus m/z: Intensidade Relativa versus m/z</i>).....	89

Figura 36. Diagrama de cores dos íons extraídos do Secbumeton. <i>Software: GC Image.</i>	90
Figura 37. Espectro de massas do Secbumeton. <i>Software: GC Image.</i>	90
(<i>Relative Intensity versus m/z: Intensidade Relativa versus m/z</i>)	90
Figura 38. Diagrama de cores dos íons extraídos do Pirimifós Metílico. <i>Software: GC Image.</i>	91
Figura 39. Espectro de massas do Pirimifós Metílico. <i>Software: GC Image.</i>	91
(<i>Relative Intensity versus m/z: Intensidade Relativa versus m/z</i>)	91
Figura 40. Diagrama de cores dos íons extraídos da Cianazina. <i>Software: GC Image.</i>	92
Figura 41. Espectro de massas da Cianazina. <i>Software: GC Image.</i>	92
(<i>Relative Intensity versus m/z: Intensidade Relativa versus m/z</i>)	92
Figura 42. Diagrama de cores dos íons extraídos do Clorpirifós. <i>Software: GC Image.</i>	93
Figura 43. Espectro de massas do Clorpirifós. <i>Software: GC Image.</i>	93
(<i>Relative Intensity versus m/z: Intensidade Relativa versus m/z</i>)	93
Figura 44. Diagrama de cores dos íons extraídos da Fentiona. <i>Software: GC Image.</i>	94
Figura 45. Espectro de massas da Fentiona. <i>Software: GC Image.</i>	94
(<i>Relative Intensity versus m/z: Intensidade Relativa versus m/z</i>)	94
Figura 46. Diagrama de cores dos íons extraídos da Procimidona. <i>Software: GC Image.</i>	95
Figura 47. Espectro de massas da Procimidona. <i>Software: GC Image.</i>	95
(<i>Relative Intensity versus m/z: Intensidade Relativa versus m/z</i>)	95
Figura 48. Diagrama de cores dos íons extraídos do Endosulfan I e do Endosulfan II. <i>Software: GC Image.</i>	96
Figura 49. Espectro de massas do Endosulfan I. <i>Software: GC Image.</i>	96
(<i>Relative Intensity versus m/z: Intensidade Relativa versus m/z</i>)	96
Figura 50. Espectro de massas do Endosulfan II. <i>Software: GC Image.</i>	97
(<i>Relative Intensity versus m/z: Intensidade Relativa versus m/z</i>)	97
Figura 51. Diagrama de cores dos íons extraídos da Napropamida. <i>Software: GC Image.</i>	98
Figura 52. Espectro de massas da Napropamida. <i>Software: GC Image.</i>	98
(<i>Relative Intensity versus m/z: Intensidade Relativa versus m/z</i>)	98
Figura 53. Diagrama de cores dos íons extraídos do Cresoxim Metílico. <i>Software: GC Image.</i>	99
Figura 54. Espectro de massas do Cresoxim Metílico. <i>Software: GC Image.</i>	99
(<i>Relative Intensity versus m/z: Intensidade Relativa versus m/z</i>)	99
Figura 55. Diagrama de cores dos íons extraídos do Oxyfluorfen. <i>Software: GC Image.</i>	100

Figura 56. Espectro de massas do Oxyfluorfen. <i>Software: GC Image</i>	100
(<i>Relative Intensity versus m/z: Intensidade Relativa versus m/z</i>)	100
Figura 57. Diagrama de cores dos íons extraídos da Buprofezina. <i>Software: GC Image</i>	101
Figura 58. Espectro de massas da Buprofezina. <i>Software: GC Image</i>	101
(<i>Relative Intensity versus m/z: Intensidade Relativa versus m/z</i>)	101
Figura 59. Diagrama de cores dos íons extraídos do Endrin. <i>Software: GC Image</i>	102
Figura 60. Espectro de massas do Endrin. <i>Software: GC Image</i>	102
(<i>Relative Intensity versus m/z: Intensidade Relativa versus m/z</i>)	102
Figura 61. Diagrama de cores dos íons extraídos do 4,4'-DDD. <i>Software: GC Image</i>	103
Figura 62. Espectro de massas do 4,4'-DDD. <i>Software: GC Image</i>	103
(<i>Relative Intensity versus m/z: Intensidade Relativa versus m/z</i>)	103
Figura 63. Diagrama de cores dos íons extraídos do Metoxicloro. <i>Software: GC Image</i>	104
Figura 64. Espectro de massas do Metoxicloro. <i>Software: GC Image</i>	104
(<i>Relative Intensity versus m/z: Intensidade Relativa versus m/z</i>)	104
Figura 65. Diagrama de cores dos íons extraídos do Mirex. <i>Software: GC Image</i>	105
Figura 66. Espectro de massas do Mirex. <i>Software: GC Image</i>	105
(<i>Relative Intensity versus m/z: Intensidade Relativa versus m/z</i>)	105

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Grupos químicos e valores do coeficiente de partição octanol / água (K_{ow}) dos agrotóxicos estudados.....	25
Tabela 2. Classificação dos agrotóxicos estudados conforme a autorização ou não autorização da Anvisa e seus respectivos aplicações e efeitos prejudiciais à saúde. Adaptado de [3].....	27
Tabela 3. Valores máximos permitidos em $\mu\text{g L}^{-1}$ para alguns agrotóxicos em água bruta de acordo com o CONAMA.....	29
Tabela 4. Ensaios do estudo de misturas com os componentes acetonitrila, acetona e acetato de etila, na ordem em que foram realizados.*	49
Tabela 5. Ensaios do planejamento fracionário 2^{5-2} na ordem em que foram realizados.*	50
Tabela 6. Massa molar, temperatura de ebulição e fragmentação dos agrotóxicos de acordo com NIST e [3].	53
Tabela 7. Condições de análise do sistema GCxGC/QTOFMS/MS e do modulador térmico.....	54
Tabela 8. Tempos de retenção (T_r), íons de quantificação e de identificação dos analitos por GC/MS pela injeção de uma solução padrão $10,00 \text{ mg L}^{-1}$	65
Tabela 9. Tempos de retenção (T_R) na primeira dimensão (D^1) e na segunda dimensão D^2 , íons de quantificação e caracterização dos respectivos analitos estudados.	67
Tabela 10. Valores obtidos para os parâmetros de validação estudados para o método desenvolvido.	70

LISTA DE ABREVIATURAS

Anvisa	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
CAPES	Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior
Cefet-MG	Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais
CNMs	Nanomateriais de carbono (<i>Carbon nanomaterials</i>)
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
CV	Coeficiente de variação
D ¹	Primeira dimensão
D ²	Segunda dimensão
DDD	Diclorodifenildicloroetileno
DE	Delaware
DDE	Diclorodifenildicloroetano
DDT	Diclorodifeniltricloroetileno
DLLME	Microextração líquido-líquido dispersiva (<i>Dispersive liquid-liquid microextraction</i>)
DTGA	Derivada primeira termogravimétrica (<i>Differential thermal analysis</i>)
DVB	Divinilbenzeno
EI	Ionização por elétrons (<i>Electron ionization</i>)
EUA	Estados Unidos da América
FTIR	Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (<i>Fourier-transform infrared spectroscopy</i>)
GC	Cromatografia gasosa (<i>Gas chromatography</i>)
GHS	Sistema Globalmente Harmonizado de Classificação e Rotulagem de Produtos Químicos (<i>Globally Harmonized System of Classification and Labelling of Chemicals</i>)
GC/MS	Cromatografia a gás acoplada à espectrometria de massas (<i>Gas chromatography mass spectrometry</i>)
GCxGC/Q-TOFMS/MS	Cromatografia a gás bidimensional abrangente acoplada à espectrometria de massas com analisador híbrido

	quadrupolo-tempo de voo (<i>Comprehensive two-dimensional gas chromatography coupled with quadrupole-time-of-flight mass spectrometry</i>)
HCH	Hexaclorocicloexano
HF-LPME	Microextração em fase líquida com fibra oca (<i>Hollow fiber liquid-phase microextraction</i>)
IBAMA	Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis
IR	Infravermelho (<i>Infrared</i>)
Kow	Coeficiente de partição octanol / água
LD	Limite de detecção
LOC	Laboratório em um chip (<i>Lab-on-a-chip</i>)
LPME	Microextração em fase líquida (<i>Liquid-phase microextraction</i>)
LQ	Limite de quantificação
MA	Massachusetts
MDGC	Cromatografia a gás multidimensional (<i>Multidimensional gas chromatography</i>)
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MOFs	Estruturas metal-orgânicas (<i>Metal-organic frameworks</i>)
<i>m/z</i>	Razão massa / carga (<i>Mass to charge ratio</i>)
NV	Nevada
OMS	Organização Mundial da Saúde
PA	Pensilvânia
PCBs	Bifenilas policloradas
PDMS	Polidimetilsiloxano
POCIS	Amostrador integrativo de compostos orgânicos polares (<i>Polar organic chemical integrative sampler</i>)
PP	Polipropileno
SBSE	Extração sortiva em barra de agitação (<i>Stir bar sorptive extraction</i>)
SC	Santa Catarina

SDME	Microextração em gota única (<i>Single-drop microextraction</i>)
SIC	Cromatograma do íon selecionado (<i>Selected ion chromatogram</i>)
SIM	Monitoramento de Íon Único (<i>Single Ion Monitoring</i>)
SP	São Paulo
SPE	Extração em fase sólida (<i>Solid-phase extraction</i>)
SPME	Microextração em fase sólida (<i>Solid-phase microextraction</i>)
TGA	Análise termogravimétrica (<i>Thermal gravimetric analysis</i>)
TSH	Hormônio estimulador da tireoide
US EPA	Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (<i>United States Environmental Protection Agency</i>)
VPM	Valor máximo permitido
WI	Wisconsin

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	21
1.1	OBJETIVO GERAL	22
1.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	23
2	CONCEITOS GERAIS E REVISÃO DA LITERATURA	24
2.1	AGROTÓXICOS	24
2.1.1	Toxicologia dos agrotóxicos	25
2.1.2	Legislação nacional e internacional para agrotóxicos	28
2.2	AMOSTRAGEM PASSIVA	30
2.2.1	Calibração dos dispositivos de amostragem passiva	30
2.2.2	Amostragem passiva de agrotóxicos	33
2.3	TÉCNICAS DE EXTRAÇÃO DE AGROTÓXICOS	35
2.3.1	Uso de novas fibras para extração.....	37
2.3.2	Polidimetilsiloxano (PDMS) como fase aceptora para extração de poluentes.....	39
2.4	TÉCNICAS DE ANÁLISE DE AGROTÓXICOS	43
3	PARTE EXPERIMENTAL (METODOLOGIA)	45
3.1	MATERIAIS E EQUIPAMENTOS.....	45
3.2	SOFTWARES	46
3.3	REAGENTES	47
3.4	PREPARO DA FIBRA OCA PREENCHIDA COM PDMS	47
3.5	CARACTERIZAÇÃO DA FIBRA DESENVOLVIDA	48
3.5.1	Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).....	48
3.5.2	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	48
3.5.3	Análises termogravimétrica (TGA) e derivada primeira termogravimétrica (DTGA)	48
3.6	OTIMIZAÇÃO DO MÉTODO DE EXTRAÇÃO COM A FIBRA DESENVOLVIDA	49
3.7	PROCEDIMENTO DE EXTRAÇÃO DOS AGROTÓXICOS COM A FIBRA OCA PREENCHIDA COM PDMS.....	50
3.8	ANÁLISE POR GC/MS E POR GCXGC/Q-TOFMS/MS	51
3.9	VALIDAÇÃO DO MÉTODO HF-LPME-PDMS- GCXGC/Q-TOFMS/MS	54

3.10	ESTUDO DA CINÉTICA DE DEGRADAÇÃO DOS AGROTÓXICOS	55
3.11	CALIBRAÇÃO DO DISPOSITIVO PARA AMOSTRAGEM PASSIVA UTILIZANDO A NOVA FIBRA.....	56
3.12	ANÁLISE DE AMOSTRAS REAIS DE ÁGUAS SUPERFICIAIS	57
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	58
4.1	CARACTERIZAÇÃO DAS FIBRAS POR TGA, DTGA, FTIR E MEV	58
4.2	OTIMIZAÇÃO DOS PARÂMETROS DE EXTRAÇÃO	62
4.3	SEPARAÇÃO CROMATOGRÁFICA DOS AGROTÓXICOS POR GC/MS E GCXGC/Q-TOFMS/MS	64
4.4	ESTUDO DOS PARÂMETROS DE VALIDAÇÃO	68
4.5	ANÁLISE DA CINÉTICA DE DEGRADAÇÃO DOS AGROTÓXICOS	70
4.6	CALIBRAÇÃO DO DISPOSITIVO DE AMOSTRAGEM PASSIVA UTILIZANDO A NOVA FIBRA.....	72
5	CONCLUSÕES	74
	REFERÊNCIAS.....	75
	APÊNDICE 1.....	82
	APÊNDICE 2.....	83

1 INTRODUÇÃO

Os agrotóxicos constituem diversos grupos de compostos químicos, dentre eles inseticidas, fungicidas, herbicidas e desinfetantes, que são comumente empregados para o controle de parasitas, como insetos, roedores, fungos e ervas daninhas [1,2]. Algumas agências internacionais, como a Organização Mundial da Saúde (OMS) e a União Europeia, classificam algumas de suas classes como tóxicas, persistentes, bioacumuladoras, afetando negativamente as propriedades químicas e físicas de solos e corpos d'água, além de serem extremamente prejudiciais à saúde ambiental e à do homem [1]. À nível nacional, o Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), por meio da resolução nº 357/2005, estabelece valores máximos permitidos para alguns agrotóxicos em água bruta [3].

Estes compostos apresentam alta relevância para o Brasil, uma vez que o país é um importante consumidor com, aproximadamente, 720 mil toneladas de pesticidas vendidas internamente somente no ano de 2021, de acordo com o Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis (IBAMA) [4,5]. Nesse contexto, sobretudo para a regulamentação de fontes hídricas, mostra-se importante a busca pelo desenvolvimento de procedimentos eficazes, sobretudo, para a amostragem passiva de poluentes orgânicos ambientais, permitindo o seu monitoramento [3].

A amostragem passiva consiste em um conjunto de métodos que visam monitorar poluentes de diversas classes ao longo de um período por meio da coleta de uma única amostra [6]. O fenômeno observado é o de transporte de massa dos analitos presentes no meio estudado em função de um potencial químico diferencial existente entre este meio e o dispositivo de coleta [3]. O dispositivo de coleta, por sua vez, é capaz não só de coletar, mas também de extrair e de pré-concentrar os analitos [3].

As técnicas mais comumente empregadas em associação à amostragem passiva são a extração em fase sólida (SPE), a microextração em fase sólida (SPME - *Solid Phase Microextraction*) e a microextração em fase líquida (LPME - *Liquid Phase Microextraction*). Ao longo do desenvolvimento de pesquisas na área, estas

técnicas foram sendo aprimoradas conforme o intuito de facilitar os processos, deixá-los mais baratos, mais rápidos, além de aumentar suas eficiências [5,7,8].

Valenzuela desenvolveu dois sistemas de amostragem passiva, utilizando microextração em fase sólida com nanomateriais de carbono (SPME-CNMs) e microextração em fase líquida com fibra oca (HF-LPME), cujo solvente extrator empregado foi o decanoato de etila [3]. Os dispositivos foram empregados para análise de pesticidas em lagoas marginais do Rio São Francisco, em Minas Gerais, Brasil, como demonstrado acima, mostrando-se promissores para o monitoramento de poluentes em águas superficiais [3].

Duas limitações foram observadas no emprego do decanoato de etila como agente extrator. Uma delas foi sua fugacidade, ou seja, sua perda ao longo do monitoramento por evaporação nos poros da fibra; e a outra limitação está relacionada com o equipamento GCxGC/Q-TOFMS/MS. Foi observado que o decanoato de etila deposita na fonte de íons, e diminui o tempo de vida do filamento.

O trabalho desenvolvido objetivou o aprimoramento do sistema de amostragem passiva HF-LPME desenvolvido por Valenzuela por meio do emprego de polidimetilsiloxano (PDMS) como agente extrator no interior de uma membrana oca de polipropileno para a amostragem de agrotóxicos. A avaliação da eficiência de extração foi realizada por meio da análise de uma série de 23 pesticidas por meio de cromatografia a gás bidimensional acoplada à espectrometria de massas com analisador híbrido quadrupolo-tempo de voo (GCxGC/Q-TOFMS/MS).

1.1 Objetivo geral

Desenvolver um método de extração de agrotóxicos em águas superficiais usando uma fibra oca de polipropileno preenchida com polidimetilsiloxano (PDMS) e, posterior, determinação por cromatografia a gás bidimensional abrangente acoplada à espectrometria de massas com analisador híbrido quadrupolo-tempo de voo (GCxGC/Q-TOFMS/MS).

1.2 Objetivos específicos

- Desenvolver uma nova fibra de extração baseada em microextração em fase líquida, utilizando como fase extratora o polímero polidimetilsiloxano no interior de uma membrana oca de polipropileno;
- Desenvolver um método cromatográfico para a análise de agrotóxicos utilizando a cromatografia a gás convencional acoplada à espectrometria de massas com analisador quadrupolo simples (GC/MS);
- Calibrar o dispositivo de amostragem passiva empregando a fibra de extração desenvolvida;
- Adaptar o método cromatográfico desenvolvido em GC/MS para um sistema (GCxGC/Q-TOFMS/MS);
- Aplicar técnicas de planejamentos de experimentos para otimizar o processo de extração com a fibra desenvolvida;
- Validar o método desenvolvido por meio do estudo de alguns parâmetros de desempenho: seletividade, limite de detecção, limite de quantificação, repetibilidade, precisão intermediária e recuperação.

2 CONCEITOS GERAIS E REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Agrotóxicos

Agrotóxico é um termo utilizado para definir uma classe de compostos que, individualmente ou em misturas, atua na prevenção, na destruição ou na mitigação de qualquer praga; é usado para regular plantas, desfolhantes ou dessecantes; ou é empregada para estabilizar o nitrogênio no solo [9]. De acordo com o tipo de praga combatida, os agrotóxicos são classificados como: inseticidas (insetos), fungicidas (fungos); herbicidas (ervas daninhas), formicidas (formigas), acaricidas (ácaros), nematicidas (nematoides), rodenticidas (roedores), bactericidas (bactéria), dentre outros [3]. Porém, de acordo com o grupo funcional, a classificação passa a ser de organofosforados, organoclorados, triazinas, ureias, carbamatos, cloroacetanilidas, triazóis, alcanamidas, éteres difenílicos, dinitroanilina, piretrinas e piretróides [3].

A produção agrícola no Brasil é favorecida por diversos fatores, dentre eles, o clima propício e o solo fértil do país, associados à grande demanda pela produção e vendas interna e externa de alimentos [10]. Este cenário induz a um consumo excessivo de agrotóxicos, à nível nacional, transformando-se em uma importante fonte de contaminação de ambientes aquosos [10,11].

A Tabela 1, a seguir, mostra o grupo químico e o coeficiente de partição teórico dos agrotóxicos escolhidos para este estudo. Esta escolha foi fundamentada nas principais culturas desenvolvidas no estado de Minas Gerais (café, milho, cana de açúcar, tomate, abacaxi e eucalipto), bem como na toxicidade intrínseca e na não autorização pela Anvisa.

Tabela 1. Grupos químicos e valores do coeficiente de partição octanol / água (K_{ow}) dos agrotóxicos estudados.

Agrotóxico	Grupo Químico ^[3]	Log K_{ow} ^[12]
Cianazina	Triazinas	2,22
Atrazina	Triazinas	2,70
Procimidona	Dicarboximidas	3,30
Napropamida	Alcanamidas	3,30
Cresoxim Metílico	Estrobilurinas	3,40
Forato	Organofosforados	3,56
Secbumeton	Triazinas	3,64
Diazinona	Organofosforados	3,69
Hexaclorocicloexano - β -HCH	Organoclorados	3,72
Hexaclorocicloexano - α -HCH	Organoclorados	3,82
Propazina	Triazinas	3,95
Dissulfoton	Organofosforados	4,02
Fentiona	Organofosforados	4,09
Pirimifós Metílico	Organofosforados	4,20
Buprofezina	Tiadiazinonas	4,30
Clorpirifós	Organofosforados	4,70
Endosulfan I	Organoclorados	4,75
Oxyfluorfen	Éteres difenílicos	4,75
Endosulfan II	Organoclorados	4,75
Endrin	Organoclorados	5,20
Metoxicloro	Organoclorados	5,83
4,4'-DDD	Organoclorados	6,02
Mirex	Organoclorados	6,89

2.1.1 Toxicologia dos agrotóxicos

A exposição a agrotóxicos pode ocorrer diretamente, de forma ocupacional, e/ou indiretamente, por meio de um ambiente contaminado, como o ar, a água, o solo e a cadeia alimentar. As principais rotas de entrada no corpo humano são as vias dérmica, oral e respiratória [13]. A rota mais comum de contaminação é a exposição oral em que boa parte da população está sujeita quando consome alimentos que podem estar contaminados, e/ou os ingere por meio da água potável por meio do escoamento destes poluentes em corpos d'água superficiais ou sua infiltração em águas subterrâneas [6,13].

Recentes pesquisas apontam os efeitos à saúde humana relacionados à exposição ocupacional e crônica aos pesticidas. Ambos os tipos de exposição podem causar sérios efeitos tóxicos, como tentativas de suicídio, intoxicação em grande

quantidade por alimentos contaminados, acidentes químicos na indústria, exposição ocupacional na indústria agrícola e diversas doenças crônicas graves (asma, diabetes, comprometimento cognitivo) [13]. Os herbicidas e os fungicidas ditiocarbamatos, sobretudo, estão associados a danos na função da tireoide masculina com a diminuição da produção de hormônios e a consequente redução do hormônio estimulador da tireoide (TSH) [6]. Estudos também apontam a influência dos agrotóxicos no desenvolvimento de diferentes tipos de câncer, como o câncer colorretal, câncer infantil, câncer pulmonar, câncer de próstata e câncer no sistema linfático (Linfoma não Hodgkin) [6]. Além disso, doenças neurodegenerativas, como o Parkinson e o Alzheimer, também estão associados à exposição a estes contaminantes [6].

A Agência Nacional de Vigilância Sanitária (Anvisa), recentemente, reclassificou os agrotóxicos em termos de sua toxicidade: Categoria 1 – Produto Extremamente Tóxico, Categoria 2 – Produto Altamente Tóxico, Categoria 3 – Produto Moderadamente Tóxico, Categoria 4 – Produto Pouco Tóxico, Categoria 5 – Produto Improvável de Causar Dano Agudo, Não classificado – Produto Não Classificado, Não informado - Produtos cujo processo matriz não foi localizado [14]. A reformulação desta classificação foi realizada em vista do novo marco regulatório aprovado, em que o país passou a adotar os padrões estabelecidos pelo Sistema Globalmente Harmonizado de Classificação e Rotulagem de Produtos Químicos (*Globally Harmonized System of Classification and Labelling of Chemicals* – GHS), ajustando-se com os demais países da União Europeia, da Ásia, dentre outros [14]. A Tabela 2 a seguir relaciona os agrotóxicos estudados de acordo com sua classificação, uso agrícola e efeitos à saúde humana a partir de sua autorização ou não autorização pela Anvisa.

Tabela 2. Classificação dos agrotóxicos estudados conforme a autorização ou não autorização da Anvisa e seus respectivos aplicações e efeitos prejudiciais à saúde. Adaptado de [3].

Autorizados pela ANVISA			
Agrotóxico	Classificação ^[5]	Aplicação nas culturas ^[3]	Efeitos adversos à saúde humana ^[12,15]
Atrazina	Herbicida Classe III	Abacaxi, cana-de-açúcar, milho, pinus, seringueira, sisal e sorgo.	Problemas no sistema cardiovascular ou reprodutivo.
Procimidona	Fungicida Classe IV	Feijão, maçã, melancia, melão, morango, pêssego, uva, dentre outras.	Danos a fertilidade e ao feto.
Napropamida	Herbicida Classe III	Tabaco e tomate.	Séria irritação aos olhos.
Cresoxim Metílico	Fungicida	Abacaxi, acerola, algodão, amora, alho, arroz, azeitona, banana, dentre outras.	Pode causar câncer.
Secbumeton	Herbicida Classe III	Abacaxi, banana, cacau, café, cana de açúcar, citros e uva.	Séria irritação aos olhos.
Diazinona	Acaricida Classe II	Citros e maça.	Perigoso ao ser ingerido.
Propazina	Herbicida Classe III	Algodão, arroz, café, cana-de-açúcar, cebola, citros e soja.	Pode causar câncer.
Disulfoton	Inseticida, acaricida e fungicida Classe I	Café e sementes de algodão.	Fatal se ingerido ou em contato com a pele.
Pirimifós Metílico	Inseticida e acaricida Classe III	Arroz, milho e trigo.	Perigoso se ingerido; causa danos aos órgãos com exposição prolongado ou retida.
Buprofezina	Inseticida e Acaricida Classe IV	Abacate, abacaxi, abóbora, algodão, berinjela, cacau, mamão, dentre outras	Não encontrado.
Clorpirifós	Inseticida, formicida e acaricida Classe II	Algodão, batata, café, cevada, citros, feijão, soja, tomate, dentre outras.	Tóxico se ingerido.
Oxyfluorfen	Herbicida Classe III	Algodão, arroz, café, cana de açúcar, cebola, citros e soja.	Não encontrado.

Continuação

Não autorizados pela ANVISA			
Agrotóxico	Classificação ^[5]	Aplicação nas culturas ^[3]	Efeitos adversos à saúde ^[12,15]
Cianazina	Herbicida	Algodão, arroz, batata, café, cana-de-açúcar, citros, eucalipto e mandioca.	Perigoso se ingerido.
Fentiona	Inseticida, formicida e acaricida Classe II	Abóbora, algodão, ameixa, pêssago, uva, dentre outras	Perigoso ao ser ingerido ou em contato com a pele; pode causar danos genéticos.
Forato	Inseticida	Algodão, amendoim, batata, café, feijão, milho, tomate, trigo.	Fatal se ingerido ou em contato com a pele.
α -HCH	Inseticida	Preservação de madeiras compensadas e serradas, utilizadas em construções.	Tóxico se ingerido; perigoso em contato com a pele e se inalado.
β -HCH	Inseticida	Preservação de madeiras compensadas e serradas, utilizadas em construções.	Tóxico se ingerido; perigoso em contato com a pele e se inalado.
Endosulfan I	Inseticida	Soja, algodão, café e cana de açúcar.	Tóxico se ingerido e em contato com a pele; séria irritação aos olhos.
Endosulfan II	Inseticida	Soja, algodão, café e cana de açúcar.	Tóxico se ingerido e em contato com a pele; séria irritação aos olhos.
Endrin	Inseticida	Algodão, milho e arroz.	Problemas no fígado.
Metoxicloro	Inseticida	Armazenamento de cereais e de aplicação foliar em algumas plantações.	Dificuldades reprodutivas
4,4'-DDD	Inseticida	Controle de insetos que transmitiam a malária e na agricultura.	Tóxico se ingerido; perigoso em contato com a pele; pode causar câncer.
Mirex	Inseticida	Armazenamento de cereais e de aplicação foliar em algumas plantações.	Perigoso se ingerido e em contato com a pele; pode causar câncer; pode causar danos ao feto; pode causar danos a crianças amamentadas.

2.1.2 Legislação nacional e internacional para agrotóxicos

Como discutido anteriormente, o elevado potencial toxicológico apresentado pelos agrotóxicos em corpos d'água alerta os principais órgãos de regulamentação e fiscalização a estabelecerem valores máximos permitidos (VMPs), bem como proibir a comercialização deles, caso necessário.

No âmbito internacional, a Agência de Proteção Ambiental do Estados Unidos (US EPA) regulamenta os níveis máximos de contaminantes em água potável por meio do documento *National Primary Drinking Water Regulations* (Regulamentos Nacionais de Água Potável Primária) [15]. A Organização Mundial da Saúde (OMS) determina recomendações para o gerenciamento do risco apresentado por poluentes em água potável por meio do documento *Guidelines for drinking-water quality* (Orientações para a qualidade da água potável) [16]. O Ministério do Meio Ambiente do Brasil, por sua vez, por meio do CONAMA regula limites máximos permitidos de poluentes pela Resolução CONAMA nº 357/2005, estabelecendo padrões de qualidade para a água bruta (Classes I, II e III) no país, [17]. A Tabela 3 mostra os analitos estudados neste trabalho e seus respectivos VMPs, quando especificados, de acordo com esta Resolução do CONAMA.

Tabela 3. Valores máximos permitidos em $\mu\text{g L}^{-1}$ para alguns agrotóxicos em água bruta de acordo com o CONAMA.

Agrotóxico	CONAMA Nº 357/2005 ^[17]	
	Classe I e II	Classe III
Forato	N.E.	N.E.
α -HCH	N.E.	N.E.
Atrazina	2,000	2,000
Propazina	N.E.	N.E.
β -HCH	N.E.	N.E.
Diazinona	N.E.	N.E.
Dissulfoton	N.E.	N.E.
Sebumeton	N.E.	N.E.
Pirimifós Metílico	N.E.	N.E.
Clorpirifós	N.E.	N.E.
Fentiona	N.E.	N.E.
Cianazina	N.E.	N.E.
Procimidona	N.E.	N.E.
Endosulfan I	0,056*	0,220*
Napropamida	N.E.	N.E.
Oxyfluorfen	N.E.	N.E.
Buprofezina	N.E.	N.E.
Cresoxim Metílico	N.E.	N.E.
Endrin	0,004	0,200
Endosulfan II	0,056*	0,220*
4,4'-DDD	0,002#	1,000#
Metoxicloro	0,030	N.E.
Mirex	N.E.	N.E.

Legenda: N.E. – Não encontrado; * Endosulfan (I + II + sulfato); # Quantificado junto com o 4,4'-DDT e o 4,4'-DDE).

2.2 Amostragem passiva

A metodologia de amostragem passiva mostra-se como uma importante ferramenta no monitoramento de poluentes orgânicos em águas subterrâneas, águas doces, águas residuais e águas marinhas [18]. Algumas das vantagens apresentadas por esta metodologia em relação à amostragem pontual são: a redução do número de amostras coletadas, minimizando, conseqüentemente, o preparo de amostras e o processo de análise, e, assim, diminuindo os custos com os materiais e os reagentes; a capacidade em detectar contaminações pontuais, uma vez que os dispositivos empregados são sensíveis às variações na concentração dos analitos na água; a determinação das concentrações dos analitos diretamente *in situ*, o que reduz os limites de detecção e de quantificação; o emprego de amostradores simples, baratos e fáceis de serem transportados, minimizando a decomposição dos analitos durante o transporte e o armazenamento [6].

Entretanto, a metodologia também apresenta limitações que podem dificultar sua aplicação, bem como a coleta dos amostradores [3]. Em função do processo ocorrer *in situ* não é possível controlar todas as condições em que os dispositivos estão sujeitos, como o fluxo da água, a temperatura, as possíveis bioincrustações, além de sua perda por influência do próprio meio (fluxos maiores que podem arrastá-los, animais que podem estragá-los), ou por vandalismo [3]. Estas limitações podem ser minimizadas por meio de um estudo prévio para otimizar o processo de calibração do dispositivo de amostragem passiva.

2.2.1 Calibração dos dispositivos de amostragem passiva

O processo de calibração de um dispositivo de amostragem passiva envolve o estudo do processo de acumulação dos analitos em uma determinada fase aceitadora (solventes, resinas de polímero, reagentes químicos ou adsorventes porosos) para a determinação de suas taxas de amostragem, dos seus tempos de exposição / amostragem, das suas concentrações médias na água e dos seus coeficientes de partição [3]. Esta etapa mostra-se crítica por exigir o emprego de modelos

matemáticos que podem ser complexos, dependendo do tipo do amostrador [3]. Assim mostra-se importante o entendimento da teoria matemática que envolve o processo.

No processo de amostragem, os analitos são transferidos, em termos de massa, e retidos na fase aceptora em função de um potencial químico diferencial [19]. Este processo de transferência é mantido até que esta diferença de potencial seja cessada, ou seja, o equilíbrio seja alcançado [20]. O modelo matemático deste processo é regido por uma cinética de primeira ordem de acordo com a Equação 1, ocorrendo com três regiões: a região cinética (linear), a região curvilínea e a região do equilíbrio [3,21]. O perfil deste modelo é representado no gráfico da Figura 1.

$$C_{amostrador}(t) = C_{TWA}K(1 - e^{-Ket}) \quad (1)$$

Em que $C_{amostrador}(t)$ é a concentração do analito no amostrador em função do tempo; C_{TWA} é a concentração média na água; K é o coeficiente de partição entre o analito e a fase aceptora, Ke é a constante de taxa de eliminação do analito da fase aceptora [3,22].

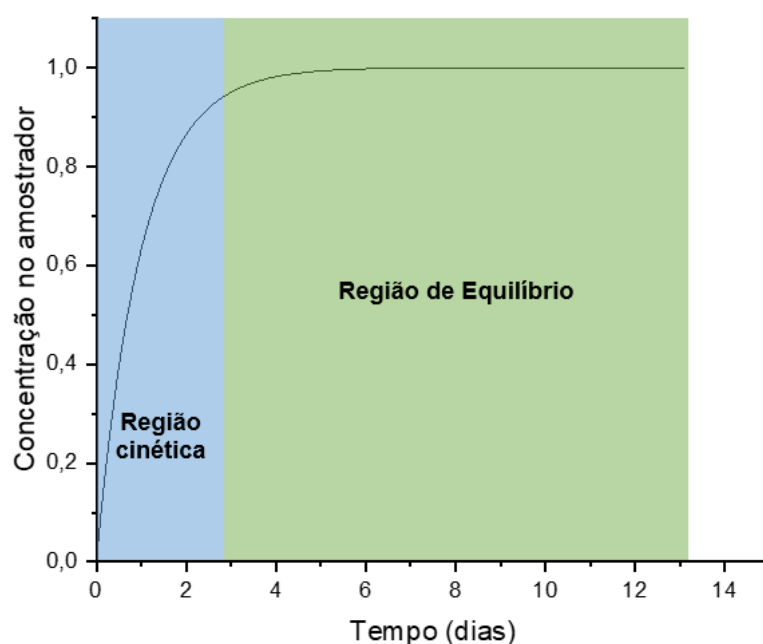


Figura 1. Perfil do processo de extração por amostragem passiva, adaptado de [3].

Software: OriginPro 2021.

O tipo de calibração a ser empregada, ou seja, se será cinética ou no equilíbrio, depende do tempo em que o dispositivo será capaz de atingir o equilíbrio, o que pode ser de segundos a meses [3]. Para amostradores que demoram a atingir o equilíbrio, a calibração pode ser realizada na região linear [3].

No equilíbrio, a concentração do analito não varia e pode ser determinada pelo coeficiente de partição K [22]. Como não há mais variação ao longo do tempo, a concentração do analito no amostrador passa a ser expressa pela Equação 2.

$$C_{amostrador} = C_{TWA}K \text{ ou } C_{TWA} = \frac{n_{amostrador}}{KV_{amostrador}} \quad (2)$$

Em que $n_{amostrador}$ é quantidade de matéria do analito na fase acceptora e $V_{amostrador}$ é o volume da fase de extração. Dessa forma, a amostragem passiva, nesse caso, não depende do volume da amostra, não requerendo a coleta e extração de uma amostra *in situ* [3].

Para amostradores de calibração cinética, considera-se que a taxa de transferência de massa ou a taxa de amostragem é constante ao longo do processo [3]. Nesse caso, realizando simplificações na Equação 1, têm-se a concentração dos analitos na água expressa pela Equação 3 [3].

$$C_{TWA} = \frac{n_{amostrador}}{R_s t} \quad (3)$$

Em que R_s é a taxa de amostragem do analito ($\text{cm}^3 \text{ mL}^{-1}$), em outras palavras, o volume de água equivalente extraído por unidade de tempo e t é o tempo de amostragem [3].

Conhecendo-se a geometria do dispositivo de amostragem, considerando a temperatura constante, R_s é expressa pela Equação 4 [3].

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

Em que 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 [3]. O valor de D pode ser calculado por meio da Equação 5 [3].

$$D = \frac{1,326 \times 10^{-6}}{\eta_{\text{água}} \bar{v}^{0,589}} \quad (5)$$

Em que $\eta_{\text{água}}$ é o valor de viscosidade cinemática da água à temperatura de interesse e \bar{v} é o volume molar do analito.

2.2.2 Amostragem passiva de agrotóxicos

Nos últimos 20 anos, observou-se um aumento no número de trabalhos que envolvem o emprego de amostragem passiva para a extração de agrotóxicos em ambientes aquáticos. A Figura 2 demonstra esta tendência em publicações no banco de dados *Web of Science* e alguns exemplos serão comentados a seguir.

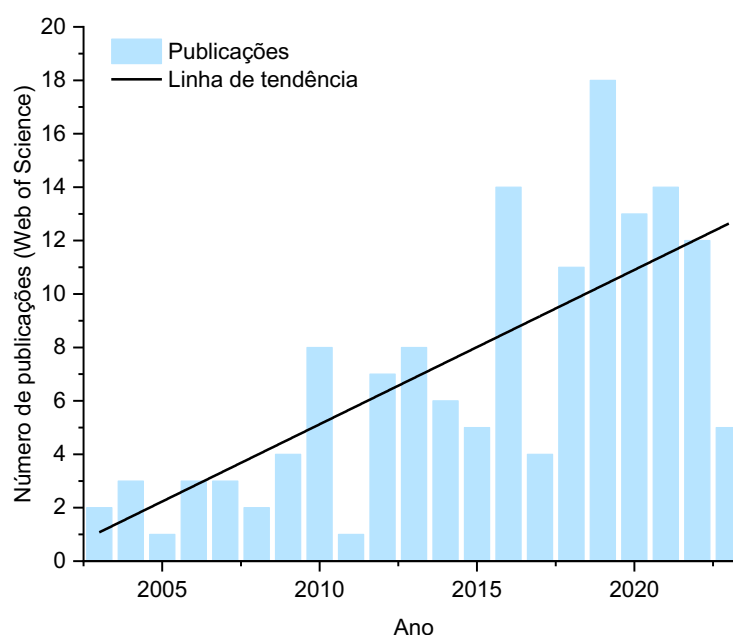


Figura 2. Gráfico de barras das publicações referentes ao descritor *passive sampling* (todos os campos) *AND pesticides* (todos os campos) *AND water analysis* (todos os campos) nos últimos 20 anos. *Software: OriginPro 2021.*

Fonte: *Web of Science*, total de resultados = 144, acessado no dia 25/04/2023 às 11h22min.

O amostrador passivo universal usando disco Empore ou *Chemcatcher*[®], desenvolvido no ano 2000 por Kingston *et al.*, emprega uma membrana de difusão composta por polietileno de baixa densidade ou de polietersulfona e um disco Empore

C₁₈ como fase aceptora [3,23]. Em estudo recente, Taylor *et al.* utilizaram um dispositivo *Chemcatcher*[®] com membrana de difusão de polietersulfona e disco hidrofílico-lipofílico de extração em fase sólida [24]. Foram estudados 8 pontos ao longo de uma bacia hidrográfica, localizada no sudeste da Inglaterra a cada duas semanas consecutivas por dozes meses [24]. Foram identificados 128 pesticidas de diversas classes, dentre estes compostos aprovados, proibidos, obsoletos e produtos de transformação e desenvolvido um programa de monitoramento sazonal com o intuito de estudar a distribuição espacial destes pesticidas na região [24].

Silva-Barni *et al.* usaram um amostrador passivo de borracha de silicone para investigar, durante um ano, a contaminação de um rio na Argentina por pesticidas organoclorados, bifenilas policloradas (PCBs) e outras classes de agrotóxicos [25]. Endosulfan, banido na Argentina em 2013, e Clorpirifós, um inseticida largamente empregado, foram detectados em concentrações elevadas [25]. Entretanto, foi observada redução nas concentrações de Heptacloros, de DDTs (Diclorodifeniltricloroetilenos), do Dieldrin e Clordanos em relação ao último estudo realizado na região [25].

Outro estudo de contaminação por agrotóxicos foi realizado por Berton *et al.* no rio São Lourenço (Mato Grosso, Brasil). Os autores empregaram um amostrador integrativo de compostos orgânicos polares (*POCIS – Polar Organic Chemical Integrative Sampler*), com fase aceptora contendo o adsorvente *Oasis HLB*, um polímero universal de fase reversa, em três pontos do rio por ciclos de quatorze dias entre dezembro de 2015 e junho de 2016 [26]. Além da realização da calibração do dispositivo, foi possível identificar os pesticidas Atrazina e Piraclostrobina (fungicida), não detectados anteriormente pela amostragem pontual [26].

Valenzuela *et al.* desenvolveram e calibraram um amostrador passivo contendo nanomateriais de carbono para a extração de pesticidas em diversas fontes hídricas brasileiras (lagos, lagoas, rios e córregos) [5]. O estudo foi realizado entre junho e novembro de 2018 com amostragens realizadas na bacia do Rio São Francisco (Minas Gerais, Brasil) e na região metropolitana de Belo Horizonte (Minas Gerais, Brasil) [5]. As taxas de amostragem e as concentrações na água foram determinadas em cinco dias com boa sensibilidade, comparadas ao estudo pontual das amostras, e para 26 agrotóxicos de diferentes classes [5]. As amostras coletadas apresentaram

organoclorados, como o 4,4-DDE, o 4,4'-DDD e o α -HCH, proibidos pela Anvisa, conforme mostra a Tabela 2.

Assim, os trabalhos publicados recentemente envolvem o emprego de sistemas de amostragem passiva clássicos, bem como o desenvolvimento de novos dispositivos a partir de pequenas modificações destes [3]. Esta tendência mostra o interesse científico em aplicar as vantagens oferecidas por este método de amostragem associado a técnicas de extração, aprimorando-os para garantir o monitoramento eficiente desses tipos de poluentes em ambientes aquáticos.

2.3 Técnicas de extração de agrotóxicos

As técnicas de extração mais comumente empregadas para a determinação de agrotóxicos em corpos d'água são a extração em fase sólida (SPE), a microextração em fase sólida (SPME) e a microextração em fase líquida (LPME).

A extração em fase sólida, introduzida na década de 1970, consiste em passar a amostra, contendo os compostos de interesse, por um material sólido adsorvente e, posterior, eluição dos analitos com um solvente orgânico mais adequado [27]. Atualmente, uma variedade de discos e cartuchos estão disponíveis comercialmente, como C₁₈ suportado em sílicas, copolímeros de estireno / divinilbenzeno e polímeros impressos molecularmente [27].

A microextração em fase líquida (LPME – *Liquid Phase Microextraction*) é uma técnica de preparo de amostras, desenvolvida na década de 1990, a partir da miniaturização da técnica tradicional de extração líquido-líquido [28,29]. A proposta inicial foi utilizar um solvente como fase extratora em pequenos volumes, na ordem de microlitros, podendo ser empregado sob diferentes configurações: de forma estática ou dinâmica, em gota, em filme líquido, em um sistema gota-em-gota [29], [30]. Avanços na técnica propiciaram o desenvolvimento de diferentes procedimentos baseados em LPME. A microextração em gota única (SDME – *Single-drop microextraction*), a microextração em fase líquida com fibra oca (HF-LPME – *Hollow fiber solid-phase microextraction*) e a microextração líquido-líquido dispersiva (DLLME

– *Dispersive liquid-liquid microextraction*) são exemplos dessas novas configurações [30,31].

A microextração em fase sólida (SPME – *Solid-phase microextraction*) é uma técnica de preparo de amostras, introduzida por Arthur e Pawlyszyn, que se destaca na análise de compostos orgânicos voláteis e semi-voláteis em matrizes ambientais [32]. Esta técnica é capaz de integrar amostragem, extração, pré-concentração e introdução no equipamento de análise em um único dispositivo [6]. Além disso, apresenta outras vantagens como a ausência de solvente, a facilidade para automação, o tempo reduzido de extração, o não uso de cartuchos plásticos, proporcionando um processo menos suscetível à contaminação das amostras e à perda de analitos, se comparada à técnica de SPE [6].

O gráfico da Figura 3 relaciona o número de publicações na base de dados *Web of Science* de trabalhos que pesquisam agrotóxicos em água com as técnicas descritas anteriormente. Observa-se que a técnica de SPE apresenta o maior número de artigos publicados, considerando todos os anos analisados. Este fenômeno pode ser associado com o aumento no emprego da amostragem passiva para a pesquisa desses poluentes, uma vez que boa parte dos dispositivos disponíveis no mercado baseiam-se nos princípios da extração em fase sólida (POCIS, dosímetro cerâmico, *Chemcatcher*[®]) [3,33]. Entretanto, as tendências atuais concentram-se no crescente uso das técnicas miniaturizadas, bem como no seu aperfeiçoamento.

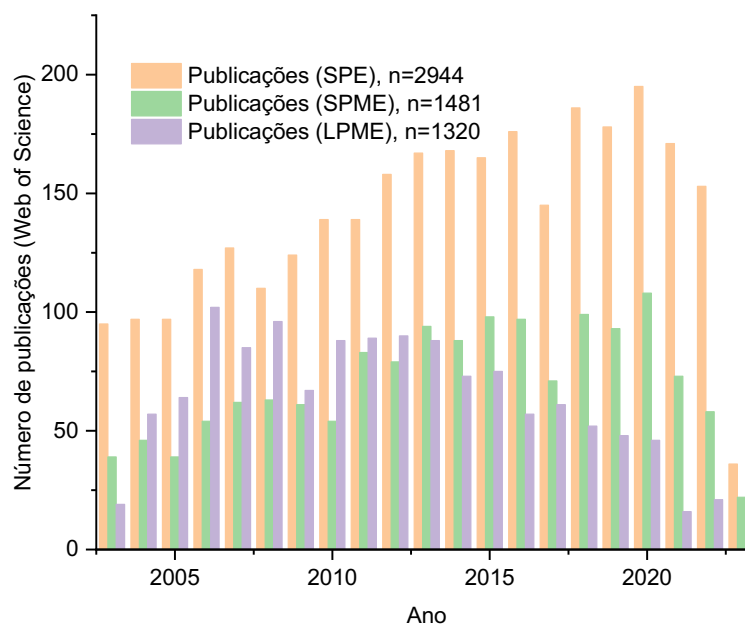


Figura 3. Gráfico de barras das publicações referentes aos descritores *pesticides* (Tópico) AND *SPE or solid phase extraction* (em laranja) / *SPME or solid phase microextraction* (em verde) / *LPME or liquid phase microextraction* (em roxo) (Tópico) AND *water analysis* (Tópico) no período de 2003 a 2023. Software: OriginPro 2021. Fonte: Web of Science, acessado no dia 26/04/2023 às 14h33min.

2.3.1 Uso de novas fibras para extração

A procura pelo aperfeiçoamento das técnicas de extração, sobretudo àquelas que permitem a realização de amostragem passiva, tem ganhado destaque no estudo do monitoramento de compostos orgânicos persistentes a nível traço em ambientes aquáticos. Os principais objetivos almejados são minimizar ou eliminar o uso de solventes orgânicos tóxicos, diversificar as classes dos compostos extraídos, preservando a seletividade, a sensibilidade e a recuperação dos métodos desenvolvidos [29].

As inovações realizadas em termos da técnica de SPME estão relacionadas com o emprego de novos revestimentos, como líquidos iônicos, nanomateriais, polímeros condutores, polímeros impressos molecularmente e estruturas metal-orgânicas (MOFs), dentre outros [34]. Valenzuela *et al.*, por exemplo, desenvolveram um novo dispositivo de amostragem passiva para o monitoramento de agrotóxicos em

águas superficiais, empregando um sistema de microextração em fase sólida com nanotubos de carbono apolares suportados em uma haste de aço [3,5]. O método desenvolvido mostrou-se eficiente em termos de sensibilidade, linearidade e precisão, além de permitir a detecção de compostos organoclorados proibidos pela legislação nacional em cursos de água no Brasil [3].

A técnica de LPME, por sua vez, passou também por esses processos de aprimoramento com foco em sua miniaturização e redução de solventes, bem como de amostras [31]. Atualmente, tem-se configurações diversas que envolvem desde o uso de uma gota discreta de um solvente imiscível suspensa em uma amostra ao emprego de membranas poliméricas preenchidas por solventes, que podem ainda receber outros aperfeiçoamentos [31]. Minho *et al.* basearam-se na técnica de microextração em fase líquida com fibra oca para desenvolverem um novo dispositivo miniaturizado de amostragem passiva de compostos orgânicos em amostras de água *in natura* [7]. O dispositivo consiste em duas membranas de polipropileno funcionalizadas com nanofibras de celulose acopladas a uma rolha de cortiça por seringas hipodérmicas de 30 x 0.8 mm em formato de “U” [7,33]. Este conjunto, por sua vez, é adicionado a um cilindro perfurado de alumínio com 7 cm de comprimento, 2,4 cm de diâmetro externo e 0,2 cm de espessura, [7,33]. O esquema do novo dispositivo desenvolvido pode ser observado na Figura 4 a seguir.

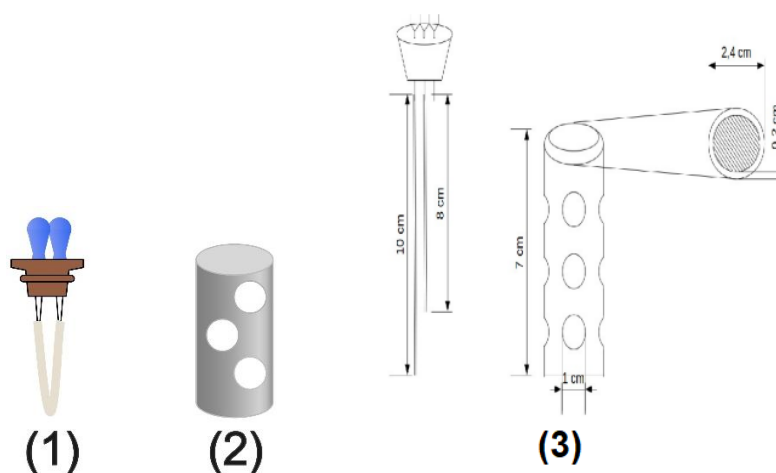


Figura 4. Dispositivo para amostragem passiva de poluentes orgânicos em matrizes aquosas: (1) Fibra acoplada à rolha de cortiça por agulhas, (2) Desenho do corpo cilíndrico do amostrador metálico e (3) Esquema com as dimensões do amostrador.

Fonte imagens: Própria autora pelo software *Wondershare EdrawMax* (1 e 2) e [33] (3).

O dispositivo foi empregado por Minho *et al.* e Valenzuela para o monitoramento de ésteres do ácido ftálico (PAEs) e agrotóxicos em águas superficiais, respectivamente [3,7,33]. Os métodos desenvolvidos, além de terem apresentado bons resultados em termos de seletividade, limites de quantificação e detecção, e recuperação, mostram-se promissores no monitoramento de diversas classes de poluentes em matrizes aquosas de forma eficaz e rápida.

2.3.2 Polidimetilsiloxano (PDMS) como fase aceptora para extração de poluentes

O polidimetilsiloxano ou PDMS é um polímero da classe dos silicones composto por flexíveis ligações -Si-O- e, para completar a unidade de repetição, têm-se dois grupos metil em cada átomo de silício, conforme pode ser visualizado na Figura 5 [21,35]. Dentre as suas principais propriedades, têm-se as estabilidades térmica e química, a transparência óptica abaixo de 300 nm, o isolamento térmico e elétrico, e a biocompatibilidade [21,36]. Três outras importantes características deste material são a permeabilidade, ou seja, a capacidade de solubilização e, conseqüente, difusão de um gás pelo material; a flexibilidade, que seria a capacidade de suas cadeias poliméricas arranjam e se rearranjam facilmente; e a hidrofobicidade [35,36].

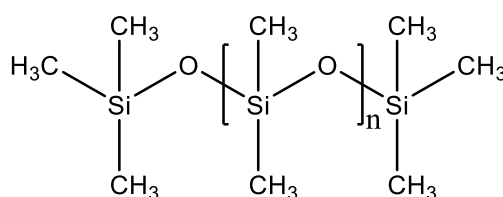


Figura 5. Estrutura química do polidimetilsiloxano.

Fonte: Autora baseada em [21]. Software: ChemDraw Professional.

Em decorrência de suas propriedades, da facilidade de ser modificado e misturado a outros materiais, bem como seu baixo custo para manuseio, o PDMS tem sido muito empregado em diversas áreas [37]. O mapa de árvore da Figura 6 mostra as principais áreas de pesquisa de aplicação do material de acordo com a base de dados *Web of Science*, com destaque para a Ciência dos Materiais, a Química, a

Engenharia, a Ciência e Tecnologia e a Física. Alguns exemplos relevantes destas aplicações são: a fabricação de sensores mecânicos e eletroquímicos; a composição de dispositivos eletrônicos e equipamentos médicos; em películas de proteção, em chips de dispositivos microfluídicos e como material suporte para fotocatalise [37–40].

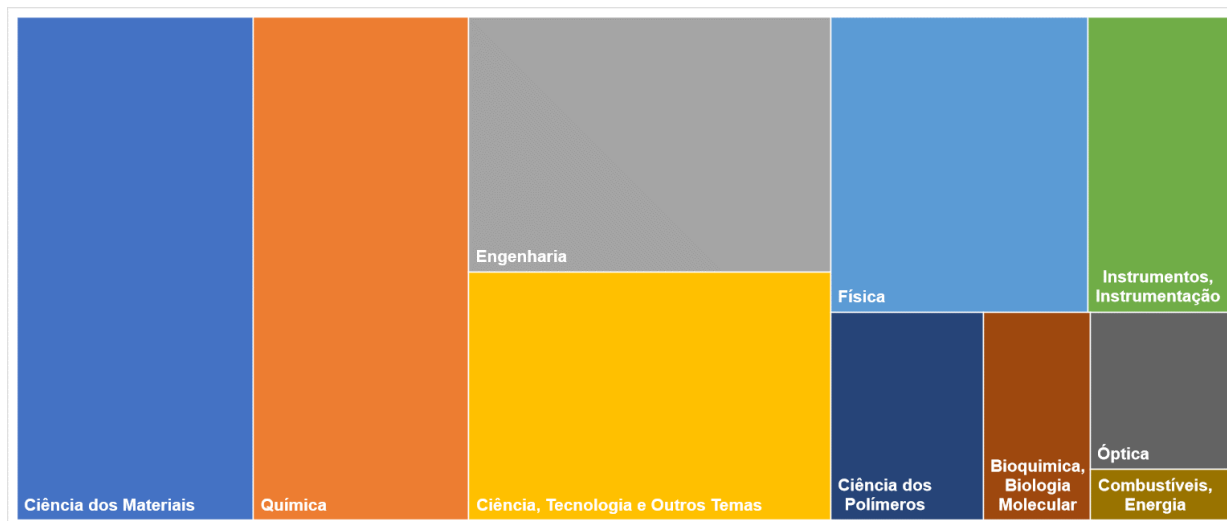


Figura 6. Mapa de árvore das publicações por área de pesquisa com o descritor *pdms or polydimethylsiloxane or poly(dimethylsiloxane)* (todos os campos) AND *applications* (todos os campos). Software: Excel.

Fonte: Web of Science, primeiros 10 resultados, acessado no dia 12/04/2023 às 10h00min.

No setor da Química Analítica, o emprego do PDMS iniciou-se com a elaboração de fases estacionárias para a construção de colunas de cromatografia a gás, como a HP5-MS da Agilent®, cuja fase estacionária é composta por (5% fenil)-metilpolisilosano [21]. Posteriormente, o polímero passou a ser extensivamente utilizado para outras finalidades, como a amostragem de compostos orgânicos no ar, na água e no solo, e na fabricação de dispositivos *lab-on-a-chip* – LOC (microssistemas que miniaturizam as funções de um laboratório) [21,41]. A Figura 7 demonstra o número de publicações envolvendo o material e a Química Analítica desde a primeira publicação em 1982, indicando tendência de crescimento do interesse em sua aplicação nesta área.

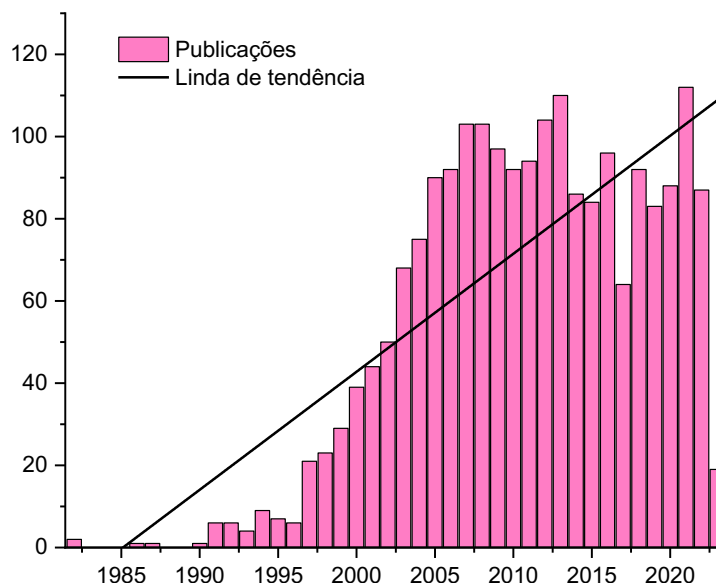


Figura 7. Gráfico de barras das publicações entre os anos de 1982 e 2023 com o descritor *pdms or polydimethylsiloxane or poly(dimethylsiloxane)* (todos os campos) AND *analytical chemistry* (todos os campos). Software: OriginPro 2021.

Fonte: Web of Science, acessado no dia 20/04/2023 às 9h00min.

As principais propriedades exploradas do PDMS na área da Química Analítica, sobretudo em procedimentos que envolvem a extração de compostos em uma matriz complexa, são a partição e a permeabilidade [21]. A partição consiste na distribuição de um soluto entre duas fases durante um processo de separação e a permeabilidade é a capacidade deste soluto em fluir através do material.

O processo de sorção de um analito pelo PDMS ocorre por meio de um processo de absorção, ou seja, a molécula do analito difunde-se no interior do material [21]. Assim, a razão entre a concentração deste analito na fase líquida ou na fase vapor ($C_{\text{aquosa/vapor}}$) e sua concentração no polímero no equilíbrio (C_{PDMS}) define o coeficiente de partição ou de distribuição (K), conforme demonstra a Equação 6 abaixo.

$$K = \frac{C_{\text{aquosa/vapor}}}{C_{\text{PDMS}}} \quad (6)$$

O gráfico da Figura 1 pode ser utilizado para ilustrar o acúmulo de massa de analito no polímero ao longo do tempo. Na região cinética, a quantidade de massa coletada do analito é diretamente proporcional à sua concentração na amostra e ao tempo de exposição do material polimérico ao meio [21]. O coeficiente de partição,

por sua vez, explica a relação entre a massa do analito e sua concentração na porção do equilíbrio [21].

Após ser dissolvida, a molécula de interesse difunde-se por meio do polímero a certo gradiente de concentração. O coeficiente de permeabilidade P de uma molécula, por sua vez, é definido pelo produto entre o seu coeficiente de difusão D no polímero e o seu coeficiente de partição K , conforme Equação 7 abaixo.

$$P = DK \quad (7)$$

Milhorne *et al.* empregaram as propriedades do polidimetilsiloxano no estudo de métodos multirresíduos para a extração de agrotóxicos em matriz aquosa. O estudo comparou a técnica de SPE, utilizando cartuchos C_{18} e acetato de etila como eluente, e a técnica de microextração em fase sólida, utilizando uma fibra comercial de PDMS de 100 μm de espessura. Os métodos desenvolvidos apresentaram linearidade entre 1,0 e 8,0 $\mu\text{g L}^{-1}$ e os limites de detecção e quantificação ficaram abaixo dos limites máximos permitidos pela legislação brasileira [42].

O PDMS pode ser encontrado em fibras comerciais sozinho (fibras de 7 e 30 μm) ou copolimerizado (fibras de PDMS-DVB, DVB / Carboxen-PDMS e Carboxen-PDMS), ou seja, juntamente com outro polímero, demonstrando a sua versatilidade [43]. De la Rosa *et al.* desenvolveram um método multirresíduo para a extração e a determinação de 90 agrotóxicos em água subterrânea [44]. Uma fibra de polidimetilsiloxano / divinilbenzeno (PDMS/DVB) de 65 μm de espessura foi empregada para a microextração por imersão direta e os analitos foram determinados por GC/MS [44]. O método desenvolvido apresentou limite de quantificação entre 0,009 e 0,976 $\mu\text{g L}^{-1}$ e a faixa de recuperação nas amostras de água subterrânea variou entre 60 e 120 % [44].

Martin *et al.* avaliaram a amostragem passiva de pesticidas em amostras de água com sete tipos diferentes de silicone com diferentes reações de cura, formulações e formato (em folha de 3 mm de espessura, barra de agitação de 20 mm comprimento x 1 mm de espessura e fio / haste de 3 mm de espessura) pela técnica de extração sortiva em barra de agitação (SBSE – *Stir bar sorptive extraction*) [8]. Foram determinados os coeficientes de partição de 21 pesticidas, informações que não existiam ainda na literatura [8]. Assim, o PDMS mostra-se como um material potencial para estudos que envolvem extração de agrotóxicos em água.

2.4 Técnicas de análise de agrotóxicos

Existem diversos trabalhos de quantificação de agrotóxicos realizada por cromatografia líquida ou gasosa acoplada à espectrometria de massas [45–49]. Entretanto, estas técnicas oferecem limitações em termos de seletividade devido à complexidade das matrizes em estudo, havendo muitos casos de co-eluição, além dos limites de detecção não serem suficientes para concentrações a nível traço, comuns em amostras desse tipo [3].

A cromatografia a gás bidimensional abrangente (GCxGC) representa um dos avanços mais recentes em cromatografia, descrita pela primeira vez por Phillips e Liu em 1991 [50]. A GCxGC foi originada a partir da cromatografia a gás multidimensional (*Multidimensional Gas Chromatography* – MDGC), que por sua vez, consiste, de forma simplificada, na combinação em sequência de dois cromatógrafos gasosos convencionais [51]. Nesse novo sistema foi introduzido um modulador térmico que auxilia no processo de transferência do eluato que sai da primeira coluna ou primeira dimensão (D^1), para a segunda coluna ou segunda dimensão (D^2) [52]. Além disso, as colunas empregadas apresentam polaridades diferentes (ortogonalidade), sendo geralmente a D^1 apolar, e a D^2 uma coluna curta polar para separações rápidas [52].

A técnica de GCxGC tem sido utilizada com sucesso em análises de matrizes complexas tais como ambientais, forenses, biológicas, de alimentos, e de plantas [50,53–55]. A GCxGC é uma ferramenta importante nesses casos por ser capaz de eliminar a co-eluição entre interferentes e analitos, além de reduzir possíveis erros durante a análise dos dados [51,53]. Como consequência há aumento na resolução e na sensibilidade das análises com o aumento da capacidade de pico [3].

Em função destas características, é necessário o emprego de um detector que seja capaz de realizar a aquisição de forma rápida da enorme quantidade de dados gerada [56]. Além disso, a modulação criogênica gera picos estreitos na segunda dimensão, exigindo uma taxa de varredura rápida, sobretudo para possibilitar a identificação em matrizes complexas [56]. E, mesmo que os compostos co-eluem deve ser possível realizar a separação pelo espectro de massas [56]. O detector quadrupolo associado ao tempo de voo (Q-TOF) apresenta todas estas características, sendo o acoplamento ideal com a técnica de GCxGC [3,56].

Quando a detecção é feita por meio da espectrometria de massas, os recursos de identificação são ampliados, permitindo que possam ser feitos estudos de varredura (*screening*), de construção de perfil ou uma abordagem direcionada para um conjunto de analitos alvo (*target*) [50].

Minho *et al.* realizaram análises de varredura em amostras de águas de lagoas marginais do Rio São Francisco, utilizando a técnica de GCxGC acoplada a um detector híbrido Q-TOF. O estudo de amostragem passiva permitiu a identificação de uma variedade de classes de poluentes, dentre eles agrotóxicos, plastificantes, fármacos, drogas ilícitas e seus metabólitos [57].

3 PARTE EXPERIMENTAL (METODOLOGIA)

3.1 Materiais e equipamentos

- Agulhas hipodérmicas Descarpack® (São Paulo, SP, Brasil) de 30 x 0,70 mm;
- Amostradores passivos metálicos (Número de registro da patente: BR1020170284913);
- Aquário de vidro com 3 canais (capacidade de 1,5 L cada);
- Balões volumétricos calibrados de volumes variados Pirex® (Nova Iorque, EUA);
- Barra magnética para agitação da Prolab (São Paulo, SP, Brasil);
- Béqueres de volumes variados;
- Bombas de aquário 80-120 L/h, 2,5 V a 6V;
- Coluna capilar HP-5MS [(5% fenil)-metilpolisiloxano] de 30 m de comprimento x 0,25 mm de diâmetro interno x 0,25 µm de espessura de fase da Agilent Technologies® (Santa Clara, EUA);
- Coluna capilar DB-17ht [(50% fenil)-metilpolisiloxano] de 5 m de comprimento x 0,25 mm de diâmetro interno x 0,15 µm de espessura de fase da Agilent Technologies® (Santa Clara, EUA);
- Ebulidor para aquecimento do banho ultrassônico;
- Fibras ocas de polipropileno Membrana Underlying Performance Co (Wuppertal, Alemanha);
- Frascos de vidro transparentes com tampa de rosca de 2,0 mL da Analítica (São Paulo, SP, Brasil);
- Frasco de vidro transparente de 25 mL da Supelco® (Bellefonte, PA, EUA);
- Lacre de alumínio tipo crimp de 20 mm da Analítica (São Paulo, SP, Brasil);
- Micropipetas de 2,0-20,0 µL, 50,0-200,0 µL e 100,0-1000,0 µL Gilson® (Middleton, WI, EUA);
- Microseringa de 10,0 µL da Hamilton® (Reno, NV, EUA);
- Rolhas de cortiça;

- Seringa descartável Descarpack® (São Paulo, SP, Brasil) de 10,0 mL;
- Septo de PTFE/Butil com 20 mm da Supelco® (Bellefonte, PA, EUA);
- Balança analítica Shimadzu® (Quioto, Japão) Modelo AW220D com incerteza de medição $u = \pm 0,00001$ g;
- Banho ultrassônico UltraSonic Cleaner® 1400 Unique (Indaiatuba, SP, Brasil);
- Chapa de aquecimento com agitação magnética Marconi® modelo MA085 (Piracicaba, SP, Brasil);
- Cromatógrafo a gás Agilent® modelo 7890B acoplado a um espectrômetro de massas com analisador híbrido quadrupolo – tempo de voo Agilent® modelo 7250 (Wilmington, DE, EUA);
- Cromatógrafo a gás acoplado a um espectrômetro de massas Shimadzu® modelo QP2010 Plus (Quioto, Japão);
- Equipamento de análise termogravimétrica Shimadzu® DTG-60H (Quioto, Japão);
- Espectrofotômetro no infravermelho com transformada de Fourier Shimadzu® modelo *IR Prestige-21* (Quioto, Japão);
- Estufa Biomatic Aparelho Científicos Ltda. (Porto Alegre, SC, Brasil);
- Freezer Consul (São Bernardo do Campo, SP, Brasil);
- Microscópio eletrônico de varredura Shimadzu® SSX-550 (Quioto, Japão);
- Refrigerador Consul (São Bernardo do Campo, SP, Brasil);
- Vórtex Biomixer® modelo QL-901 (São Paulo, SP, Brasil).

3.2 Softwares

- *GCMS Real Time Analysis* (Shimadzu®, Quioto, Japão);
- *GCMSsolution® versão 4.45* (Shimadzu®, Quioto, Japão);
- *MassHunter Workstation* (Agilent®, Wilmington, DE, EUA);
- *GC Image versão 2.9r1 GCxGC* (LLC®, Lincoln, Nebraska, EUA);
- *Wondershare EdrawMax* (Wondershare Technology, Shenzhen, China);
- *ChemDraw Professional Version 16.0.082(68)* (PerkinElmer®, Waltham, MA,

EUA);

- *Designer Expert v13* (StatEase®, Minneapolis, Minnesota);
- *Origin Pro 2021* (OriginLab®, Northampton, MA, EUA);
- *Excel* (Microsoft 365, Redmond, Washington, EUA).

3.3 Reagentes

Forato, α -HCH, β -HCH, Atrazina, Propazina, Sebumeton, Buprofezina, Diazinona, Disulfoton, Cresoxim Metílico, Pirimifós Metílico, Clorpirifós, Fentiona, Procimidona, Endosulfan (I+II), Napropamida, Endrin, Mirex, Oxyfluorfen, 4,4'-DDD e Metoxicloro de pureza superior a 98 % foram adquiridos da Sigma-Aldrich (St. Louis, Missouri, EUA). Os reagentes de polimerização foram adquiridos a partir do conjunto Sylgard® 184 Silicone Elastomer Kit da D'Altomare Química (São Paulo, SP, Brasil). Acetona grau HPLC foi obtida da J.T. Baker (PA, EUA), acetonitrila grau HPLC da Carlo Erba (Milão, Itália), metanol grau HPLC da Sigma-Aldrich (St. Louis, Missouri, EUA), hexano grau HPLC da Sigma-Aldrich (St. Louis, Missouri, EUA) e acetato de etila grau para análise da Vetec (Duque de Caxias, Rio de Janeiro, Brasil). As soluções-estoque dos agrotóxicos listados foram preparadas em acetato de etila com concentrações de, aproximadamente, 10,00 mg L⁻¹ e 500,00 mg mL⁻¹.

3.4 Preparo da fibra oca preenchida com PDMS

Polidimetilsiloxano foi sintetizado a partir da mistura do silicone e o agente de cura em uma proporção 10:1 m m⁻¹. Hexano foi adicionado a esta mistura numa proporção de 1,5:10 m m⁻¹ para diminuir a viscosidade do conjunto e facilitar o manuseio. Fibras ocas de polipropileno foram cortadas a 8,0 cm e, com auxílio de uma seringa, foram totalmente preenchidas pela mistura preparada anteriormente. As fibras produzidas foram levadas à estufa a 80 °C por 48 horas. Após resfriar à temperatura ambiente, as fibras passaram por um procedimento de limpeza que

consistiu em três ciclos em banho ultrassônico por 30 min em 20,00 mL em uma mistura 5 % v v⁻¹ de metanol grau HPLC em água ultrapura.

3.5 Caracterização da fibra desenvolvida

3.5.1 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Uma fibra preenchida com PDMS foi levada para análise no espectrofotômetro FTIR Shimadzu® *IR Prestige-21* com reflectância total atenuada. Foram obtidos 64 *scans* acumulados, na resolução de 4 cm⁻¹ e na faixa de 4000 a 400 cm⁻¹ do infravermelho (IR).

3.5.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Uma amostra da seção transversal da fibra desenvolvida com o PDMS foi pulverizada com ouro e sua morfologia foi observada por meio de um microscópio eletrônico de varredura Shimadzu® SSX-550.

3.5.3 Análises termogravimétrica (TGA) e derivada primeira termogravimétrica (DTGA)

As análises termogravimétricas das fibras (oca e preenchida com PDMS) foram realizadas no equipamento Shimadzu® DTG-60H sob as seguintes condições: atmosfera de nitrogênio, taxa de fluxo a 50 mL min⁻¹, temperatura de 25 °C a 900 °C e taxa de aquecimento constante de 10 °C min⁻¹.

3.6 Otimização do método de extração com a fibra desenvolvida

O *software Design Expert v13* foi empregado para o estudo de misturas para determinação do solvente de dessorção adequado. A resposta monitorada foi a média geométrica dos volumes dos picos / g PDMS, extraídos pela análise dos diagramas de contorno gerados pelo *software GC Image* após corrida no GCxGC/Q-TOFMS/MS. As misturas em estudo apresentaram três componentes: acetato de etila, acetonitrila e acetona. O valor correspondente ao nível mais baixo das componentes foi de 0 μL e o nível mais alto foi de 1500,00 μL . Foram realizados 13 ensaios conforme a Tabela 4 a seguir, considerando a triplicata no ponto central (750,00 μL).

Tabela 4. Ensaios do estudo de misturas com os componentes acetonitrila, acetona e acetato de etila, na ordem em que foram realizados.*

Ensaio	Componente 1	Componente 2	Componente 3
	Acetonitrila (μL)	Acetona (μL)	Acetato de Etila (μL)
1	1000,00	250,00	250,00
2	1500,00	0,00	0,00
3	750,00	0,00	750,00
4	0,00	1500,00	0,00
5	0,00	750,00	750,00
6	0,00	0,00	750,00
7	0,00	1500,00	1500,00
8	0,00	0,00	1500,00
9	750,00	750,00	0,00
10	250,00	100,00	250,00
11	1500,00	0,00	0,00
12	250,00	250,00	1000,00
13	500,00	500,00	500,00

* Tabela gerada pelo *software Design Expert v13*.

A otimização do processo de extração em si foi também realizada com o auxílio do *software Design Expert v13* com a execução do planejamento fracionário 2^{5-2} de resolução III. A resposta monitorada também foi a média geométrica dos volumes dos picos / g PDMS, extraídos pela análise dos diagramas de contorno gerados pelo *software GC Image*. Os fatores avaliados foram: tempo de extração, agitação da extração, tempo de dessorção, temperatura de dessorção e tempo de agitação no

vórtex. Foram realizados 11 ensaios, conforme Tabela 5 a seguir, considerando as respectivas triplicatas nos pontos centrais.

Tabela 5. Ensaios do planejamento fracionário 2^{5-2} na ordem em que foram realizados. *

Ensaio	Fator 1	Fator 2	Fator 3	Fator 4	Fator 5
	Tempo de extração (min)	Agitação da extração (rpm)	Tempo de dessorção (min)	Temperatura de dessorção (°C)	Tempo de agitação no vórtex (min)
1	30 (-)	0 (-)	5 (+)	75 (+)	1 (-)
2	60 (+)	0 (-)	5 (+)	65 (-)	3 (+)
3	30 (-)	400 (+)	1 (-)	65 (-)	3 (+)
4	60 (+)	0 (-)	1 (-)	65 (-)	1 (-)
5	60 (+)	400 (+)	5 (+)	75 (+)	3 (+)
6	30 (-)	400 (+)	5 (+)	65 (-)	1 (-)
7	60 (+)	400 (+)	1 (-)	75 (+)	1 (-)
8	45	200	3	70	2
9	45	200	3	70	2
10	45	200	3	70	2
11	30 (-)	0 (-)	1 (-)	75 (+)	3 (+)

Legenda: (-) – Nível baixo; (+) Nível alto.

* Tabela gerada pelo software *Design Expert v13*.

3.7 Procedimento de extração dos agrotóxicos com a fibra oca preenchida com PDMS

A fibra oca de polipropileno preenchida com polidimetilsiloxano foi colocada em forma de U dentro de um frasco de 25,0 mL contendo uma solução padrão com 23 agrotóxicos a $0,03 \text{ mg L}^{-1}$ **(1)**. A sorção foi realizada durante 30 min sob agitação a 400 rpm em temperatura ambiente **(2)**. Após este período, a dessorção foi feita com 1500,00 μL de acetato de etila em banho ultrassônico durante 5 min a $65,0 \text{ }^\circ\text{C}$ **(3)**, seguida de agitação em um vórtex durante 1 min **(4)**. O extrato foi separado e 0,20 μL foi injetado no cromatógrafo a gás bidimensional abrangente acoplado ao analisador híbrido quadrupolo-tempo de voo, conforme as condições descritas na Seção 3.8 **(5)**. As etapas 1 a 5 estão representadas na Figura 8 a seguir.

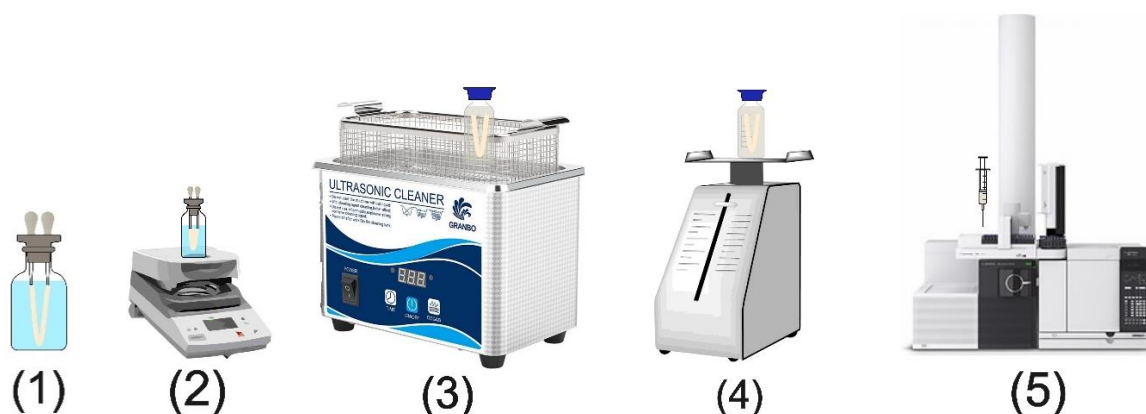


Figura 8. Esquema das etapas de extração conforme descrito no texto acima.

Fonte das imagens: Própria autora pelos softwares *Wondershare EdrawMax* e *ChemDraw Professional* (1,2,3 e 4) e google imagens (5).

3.8 Análise por GC/MS e por GCxGC/Q-TOFMS/MS

Com o intuito de otimizar a análise cromatográfica e os estudos de degradação e calibração do dispositivo de amostragem passiva, inicialmente os ensaios foram realizados em um cromatógrafo a gás unidimensional acoplado a um espectrômetro de massas Shimadzu® Modelo QP2010 com detector do tipo quadrupolo simples. O volume injetado foi 1,00 μL . Foi utilizada uma coluna HP-5MS de 30m x 0,25 mm x 0,25 μL da Agilent Technologies®, cuja fase estacionária é constituída por (5 % fenil) - metilpolisiloxano. O hélio (99,999 %) foi empregado como gás de arraste a um fluxo de 1,5 mL min^{-1} e o injetor mantido à temperatura de 250 °C no modo *splitless* durante 2 min, seguido de uma razão de divisão de 1:20. A programação de temperatura do forno foi iniciada a 80 °C durante 3,00 min e, em seguida, elevada até 160 °C na taxa de 20 °C min^{-1} . Posteriormente, a temperatura atingiu 255 °C a 5 °C min^{-1} e, por fim, elevada a 280 °C a 20 °C min^{-1} , permanecendo por 1,00 min. Dessa forma, o tempo total de corrida foi de 28,25 min e os cromatogramas gerados foram analisados por meio do programa *GCMS Solution*® versão 4.45.

O espectrômetro de massas operou no modo de ionização por elétrons (EI) com uma voltagem de ionização de 70 eV. A temperatura da interface foi de 280 °C e da fonte de íons correspondente à 250 °C. O modo de varredura (*SCAN*) foi aplicado

na faixa de 50 a 400 m/z . O modo *SIM* (*Single Ion Monitoring*) foi também utilizado como modo padrão para análise dos analitos, tendo como referência os valores de m/z do banco de dados de espectro de massas da NIST obtidos por EI e o estudo realizado por [3], dispostos na Tabela 6, juntamente com as massas molares e as temperaturas de ebulição.

Após otimização do método cromatográfico empregado, as análises passaram a ser realizadas em um cromatógrafo a gás bidimensional abrangente GCxGC Modelo Agilent 7890B acoplado a um analisador quadrupolo-tempo de voo Modelo Agilent 7250 com modulador térmico da ZOEX®. O tempo total de corrida foi de 29,25 min e o injetor *split/splitless* foi configurado no modo *splitless* por 2 min. O volume de injeção foi de 0,20 μL realizada pelo amostrador automático Agilent GC *autosampler* 80, IP-80 *PolyScience*. Os dados foram processados e tratados no software *GC Image* versão 2.9r1 GCxGC. Os compostos foram identificados por meio da extração dos íons de maior abundância característicos e comparação com a biblioteca NIST 17 presente no *software*. As demais condições empregadas no cromatógrafo a gás, analisador e modulador térmico estão descritas na Tabela 7.

Tabela 6. Massa molar, temperatura de ebulição e fragmentação dos agrotóxicos de acordo com NIST e [3].

Composto	Massa molecular (g mol ⁻¹)	Temperatura de Ebulição (°C)	Fragmentação (m/z)
Forato	260,38	75,0-78,0	75,0; 121,0; 97,0
α-HCH	290,80	288,0	182,9; 218,8; 110,9
Atrazina	215,68	N.E.	200,0; 215,1; 58,0
Propazina	229,71	Decompõe-se	214,0; 229,0; 172,0
α-HCH	290,83	N.E.	182,9; 218,8; 110,9
Diazinona	304,35	N.E.	137,0; 179,1; 152,0
Dissulfoton	274,4	225,0	88,0; 60,9; 141,9
Sebumenton	225,29	N.E.	196,0; 169,0; 210,0
Pirimifós Metílico	305,33	NE	290,0; 276,0; 305,0
Clorpirifós	350,59	375,9	196,8; 96,9; 313,9
Fentiona	287,33	N.E.	278,0; 125,0; 109,0
Cianazina	240,69	N.E.	68,0; 225,0; 44,0
Procimidona	284,14	N.E.	96,0; 282,9; 67,0
Endosulfan I	406,93	N.E.	194,9; 206,9; 236,8
Napropamida	271,35	N.E.	72,0; 128,1; 271,1
Oxyfluorfen	361,70	N.E.	252,0; 361,0; 300,0
Buprofezina	305,44	267,6	105,0; 106,0; 172,0
Cresoxim Metílico	313,35	N.E.	116,0; 206,0; 131,0
Endrin	380,91	245,0	81,0; 79,0; 263,0
Endosulfan II	406,93	N.E.	194,9; 206,9; 236,8
4,4'-DDD	320,00	350,0	235,0; 165,0; 198,9
Metoxicloro	345,65	346,0	227,0; 152,0; 212,0
Mirex	545,54	485,0	272,0; 274,0; 270,0

Legenda: N.E. – Não encontrado.

Tabela 7. Condições de análise do sistema GCxGC/QTOFMS/MS e do modulador térmico.

GCxGC	
Coluna primeira dimensão	HP-5MS Agilent [(5 % fenil) – metilpolisiloxano] (30 m x 0.25 mm x 0.25 µm)
Coluna segunda dimensão	DB-17th Agilent [(50% fenil)-metilpolisiloxano] (5 m x 0,25 mm x 0,15 µm)
Fluxo de hélio	1 mL min ⁻¹
Temperatura do injetor	250 °C
Programação do forno	80 °C (3 min) Até 160 °C a 20 °C min ⁻¹ Até 255 °C a 5 °C min ⁻¹ 280 °C (1 min) a 20 °C min ⁻¹
Q-TOFMS/MS	
Temperatura da linha de transferência	280 °C
Modo de ionização	EI
Temperatura da fonte	230 °C
Temperatura do quadrupolo	150 °C
Faixa de massa monitorada	40-500 <i>m/z</i>
Razão de aquisição espectral	5 Hz
Modulador térmico	
Período de modulação	5 s
Fluxo de jato frio	20 L min ⁻¹
Temperatura do jato quente	300 °C
Tempo do jato quente	350 ms

3.9 Validação do método HF-LPME-PDMS- GCxGC/Q-TOFMS/MS

Os parâmetros de desempenho avaliados para o método de extração e análise desenvolvido foram a seletividade, o limite de detecção (LD), o limite de quantificação

(LQ), a linearidade, as precisões intradia (repetibilidade) e interdía (reprodutibilidade intermediária) e a recuperação, seguindo as orientações do Guia Eurachem [58].

A seletividade foi analisada por meio da boa separação e identificação dos analitos presentes nas amostras. Os valores de LD e LQ foram determinados a partir de dez replicatas independentes de amostras do branco analítico, ou seja, de dez soluções de água mineral, que passaram por todo o procedimento de extração e quantificação. A linearidade foi estabelecida pela construção da curva de calibração contendo sete níveis de concentração entre $0,0011 \mu\text{g L}^{-1}$ e $200,00 \mu\text{g L}^{-1}$, sendo cada nível determinado em triplicata. A avaliação da repetibilidade foi feita a partir da análise de seis replicatas das concentrações referentes aos pontos centrais das curvas analíticas de cada analito ($25,00 \mu\text{g L}^{-1}$: Atrazina e Diazinon; $50,00 \mu\text{g L}^{-1}$: a-HCH, Pirimifós Metílico, Clorpirifós, Fentiona, Endrin e Cianazina; e $100,00 \mu\text{g L}^{-1}$: Demais analitos); enquanto a reprodutibilidade intermediária foi determinada pelo conjunto de dados formado pelos resultados da repetibilidade e pela repetição desta análise no dia seguinte. As recuperações foram avaliadas, também, por meio dos resultados obtidos com as análises dos pontos centrais de cada curva construída.

3.10 Estudo da cinética de degradação dos agrotóxicos

Fibras ocas preenchidas por PDMS foram afixadas em rolhas de cortiça com o auxílio de agulhas hipodérmicas **(1)**, em seguida, acopladas a amostradores metálicos de formato cilíndrico **(2)** e imersas em um recipiente âmbar de 3 L, contendo água da torneira fortificada com uma solução padrão de 23 agrotóxicos a uma concentração final de $0,05 \text{ mg L}^{-1}$ **(3)** [7]. O ensaio foi realizado sem agitação e sem acréscimos da solução padrão. Os processos de dessorção foram conduzidos conforme descrito na Seção 3.7 com 1, 2, 6, 10 e 21 dias de estudo. Os extratos obtidos foram analisados por cromatografia a gás acoplada à espectrometria de massas com analisador quadrupolo simples, conforme Seções 3.7 e 3.8.

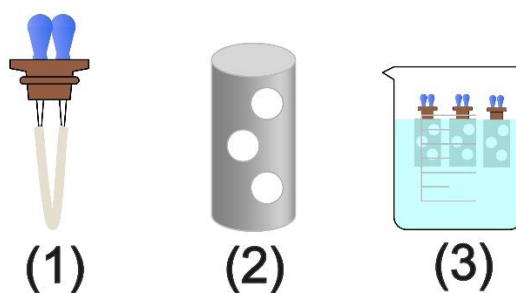


Figura 9. Esquema da montagem do estudo de degradação dos agrotóxicos.

Fonte das imagens: Própria autora pelo software *Wondershare EdrawMax*.

3.11 Calibração do dispositivo para amostragem passiva utilizando a nova fibra

As fibras desenvolvidas foram afixadas em rolhas de cortiça e os conjuntos foram adicionados aos amostradores metálicos [7]. Cinco recipientes de vidro, com capacidade aproximada de 1,5 L, foram preenchidos com água da torneira fortificada com uma solução padrão de 23 agrotóxicos a uma concentração final de $20,0 \text{ mg L}^{-1}$. Os amostradores preparados foram inseridos, em triplicata, nestes recipientes de vidro e o fluxo de cada foi mantido a, aproximadamente, $22,0 \text{ mL s}^{-1}$ com o auxílio de bombas de aquário (Figura 10). Os processos de dessorção e, posteriormente, de análise por GC/MS dos extratos obtidos foram conduzidos com 18 h, 42 h, 70 h, 187 h, 214 h e 240 h de estudo, conforme descrito nas Seções 3.7 e 3.10.

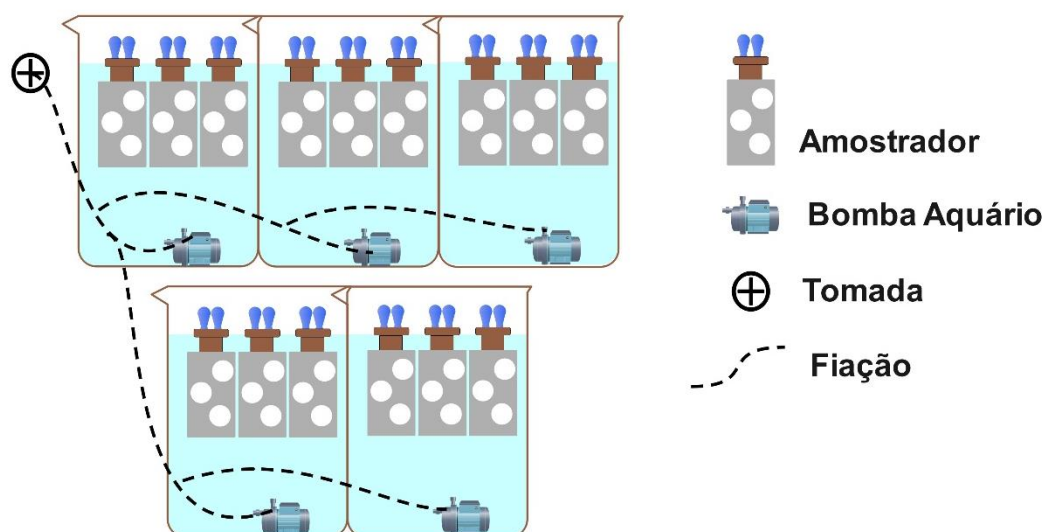


Figura 10. Esquema de calibração do dispositivo de amostragem passiva proposto.

Fonte das imagens: Própria autora pelo software *Wondershare EdrawMax*.

3.12 Análise de amostras reais de águas superficiais

Amostras foram coletadas pontualmente no Córrego Sarandi (Contagem, MG) (-19.86, -44.00 e -19.85, -43.99) e na Lagoa da Pampulha (Belo Horizonte, MG), próximo ao Mineirinho e à Praça de Iemanjá (-19.86, -43.97 e -19.85, -43.96, respectivamente). A fibra de PDMS-PP desenvolvida foi colocada em formato de U dentro de frascos de 20,0 mL contendo as amostras de água, após serem submetidas à centrifugação para separação dos sólidos em suspensão. Os processos de extração foram realizados durante 9 dias sob agitação de 400 rpm à temperatura ambiente. Após este período, as dessorções foram feitas com a adição de 1500,0 μL de acetato de etila em banho ultrassônico durante 5 min a 65,0 $^{\circ}\text{C}$, seguido de agitação em um vórtex durante 1 min. Cerca de 0,50 μL do extrato obtido foi levado para análise por GCxGC/Q-TOFMS/MS, conforme descrito na seção 3.8. Os compostos foram identificados por meio da extração dos íons de maior abundância característicos e comparação com a biblioteca NIST 17 presente no software.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Caracterização das fibras por TGA, DTGA, FTIR e MEV

Para fins comparativos, foi realizada a análise térmica diferencial tanto da membrana oca de polipropileno (PP) quanto de uma amostra desta membrana preenchida com o PDMS.

A primeira derivada da curva de decomposição térmica da membrana de polipropileno, indicada em vermelho no gráfico da Figura 11 abaixo, aponta dois processos de perdas de massa. O mínimo no gráfico demonstra um processo endotérmico a, aproximadamente, 410 °C, indicando o início da decomposição do material [59]. Em aproximadamente 480 °C, um pico positivo sinaliza processo de cristalização de forma exotérmica e, posteriormente, decomposição completa do polímero [59].

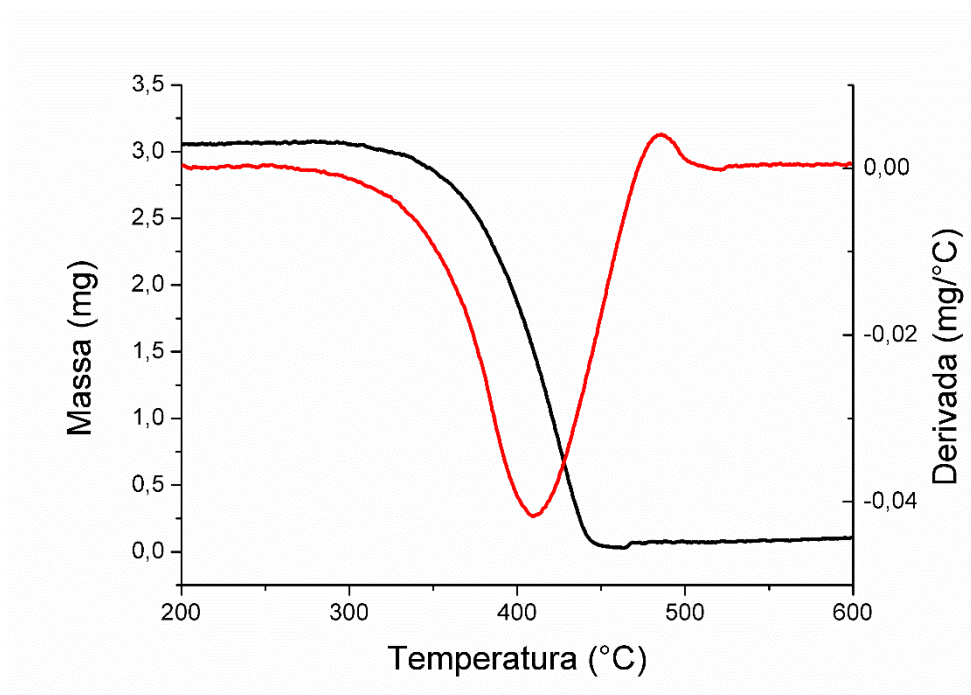


Figura 11. Curva de decomposição térmica (preto) e curva da 1ª derivada (vermelho) da amostra de fibra oca de PP. *Software: OriginPro 2021.*

A curva da derivada primeira da fibra preenchida com PDMS (Figura 12) demonstra quatro eventos importantes. Em, aproximadamente, 410 °C ocorre uma

perda de massa endotérmica e em, aproximadamente, 500°C, um processo exotérmico de cristalização. Como também observado na termogravimetria da membrana de PP, estes dois primeiros eventos provavelmente estão relacionados à porção PP da fibra PDMS-PP. Em aproximadamente 560 °C, tem-se o início de outro processo endotérmico de decomposição que, provavelmente, é do PDMS. Após 600°C, observa-se uma elevação na curva da derivada, completando-se a decomposição de todo o material.

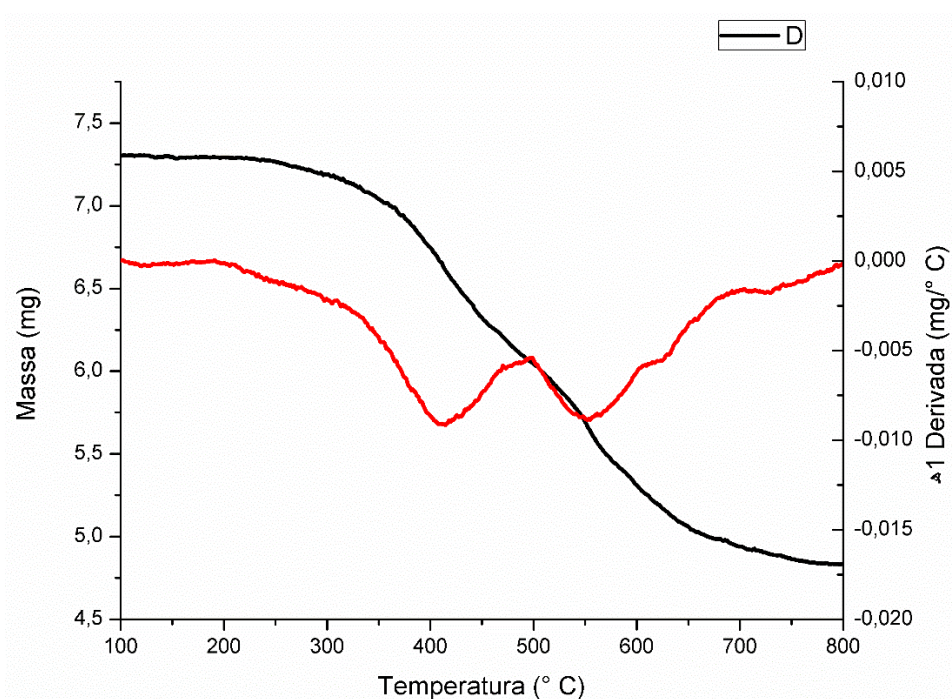


Figura 12. Curva de decomposição térmica (preto) e curva da 1ª derivada (vermelho) da amostra de fibra preenchida com PDMS. *Software: OriginPro 2021.*

O processo de introdução do PDMS na fibra oca de PP ocorreu mediante a cura do material no interior da membrana pelo processo de hidrossililação, tendo como agente de cura sílica modificada com vinil [8]. A hidrossililação é o método de vulcanização de silicones mais comumente utilizado, uma vez que não leva à formação de subprodutos e não libera compostos voláteis [60]. Esta reação envolve a adição de uma ligação (Si-H) a uma ligação insaturada de carbono (C=C) [60]. Para confirmar a ocorrência da polimerização do PDMS, fez-se a caracterização estrutural do interior da fibra por FTIR.

O espectro de infravermelho (*IR*) mostra na Figura 13 quatro regiões de absorção importantes e características do PDMS [61]. No comprimento de onda de 802 cm^{-1} tem-se a deformação simétrica da vibração C-H nos grupos Si-CH, assim como esta mesma deformação nos grupos Si-CH₃ indicadas na banda de 1200 cm^{-1} . As vibrações de alongamento simétrico das ligações Si-O-Si são observadas no comprimento de onda de 1080 cm^{-1} . Por fim, a faixa de 2980 a 2830 cm^{-1} está relacionada com as vibrações axiais de átomos de hidrogênio que estão ligados a carbonos. O perfil observado é idêntico ao encontrado por Bispo *et al.* na caracterização do PDMS utilizado como fase de retenção para a confecção de um intra-tubo para microextração em fase sólida, endossando a polimerização almejada no presente estudo [61].

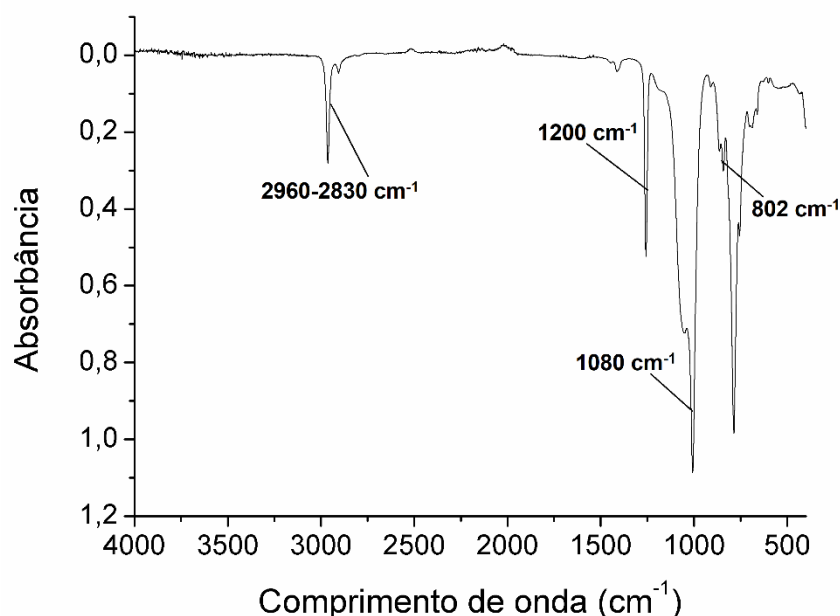


Figura 13. Espectro de infravermelho com transformada de Fourier da amostra da fibra desenvolvida. *Software: OriginPro 2021.*

A morfologia da nova fibra desenvolvida foi avaliada por microscopia eletrônica de varredura (MEV). Imagens da seção transversal geradas podem ser vistas na Figura 14 a seguir. Na imagem (a) destaca-se a estrutura tubular externa da fibra, porção composta pelo PP. À medida em que se aproxima o microscópio da superfície (imagens (b) a (f)), tem-se um panorama da morfologia interna do material. Em (g), observa-se como o PDMS se distribui nesta superfície. Observa-se uma possível

estrutura porosa que pode facilitar o processo de extração dos analitos em função do aumento da área de contato do material extrator com estes compostos de interesse.

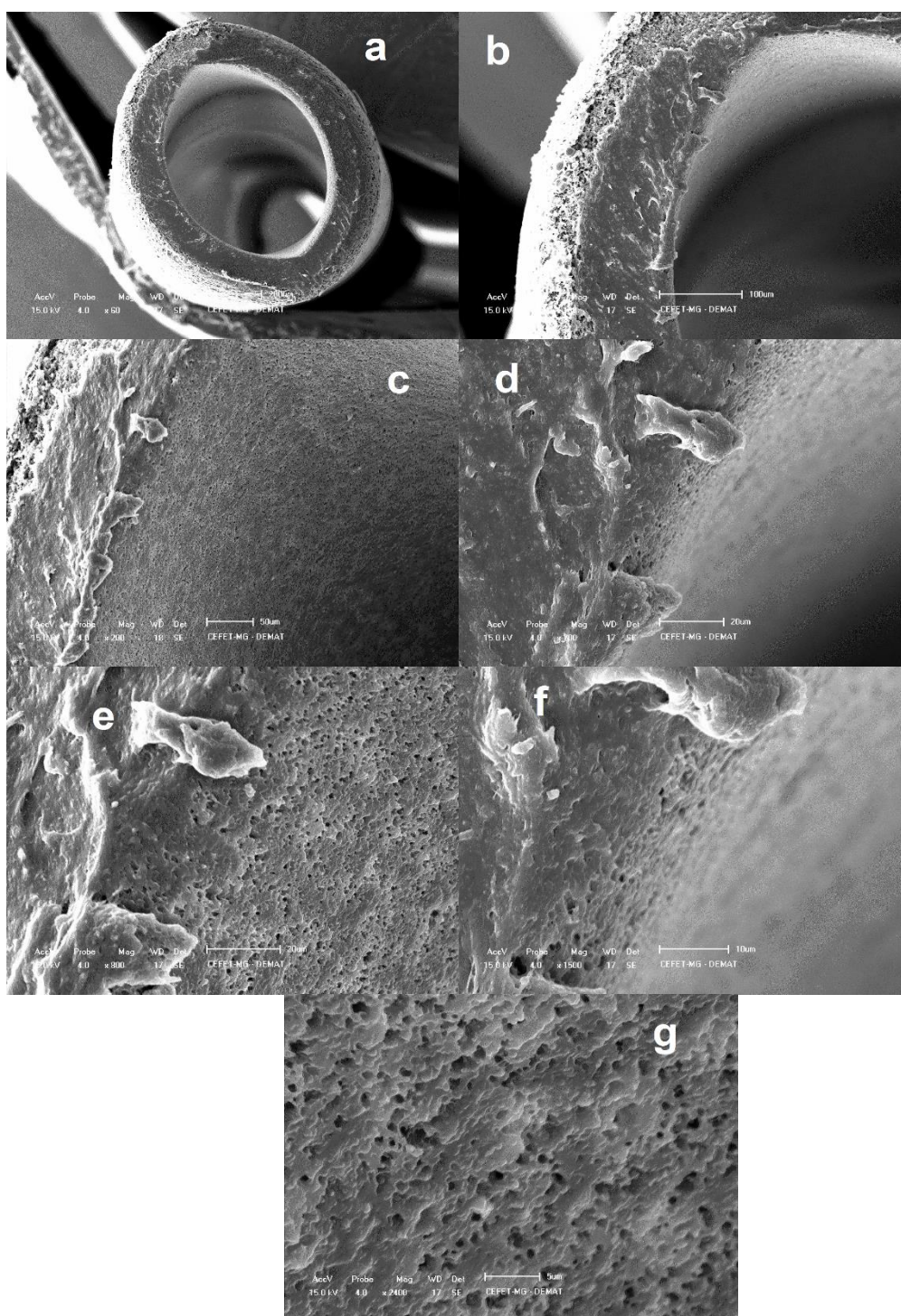


Figura 14. Diagramas morfológicos da seção transversal da fibra de PDMS desenvolvida obtidos por MEV. (a) Aumento de 60 vezes, (b) 180 vezes, (c) 200 vezes, (d) 700 vezes, (e) 800 vezes, (f) 1500 vezes, (g) 2400 vezes.

A Figura 15 a seguir mostra a presença do material polimérico no interior da membrana de polipropileno em camadas, indicando como ocorreu o seu processo de formação.

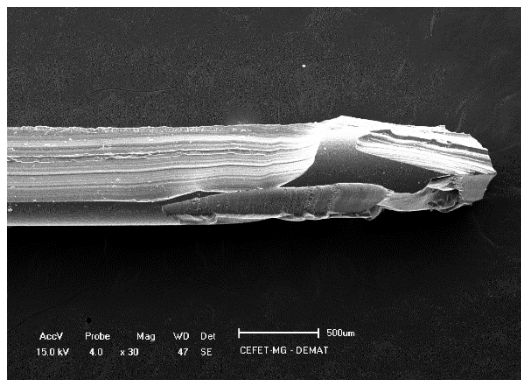


Figura 15. Diagrama morfológico da seção longitudinal da fibra de PDMS desenvolvida obtidos por MEV (Aumento de 30 vezes).

4.2 Otimização dos parâmetros de extração

A otimização do processo de extração começou com o estudo do melhor solvente para a dessorção dos analitos da fibra de PDMS suportado em uma membrana de PP. Aplicou-se um planejamento de misturas *Simplex Lattice Design* do tipo {3,3}, que permite a construção de modelos cúbicos completos, com os solventes acetonitrila, acetato de etila e acetona.

O resultado obtido com o planejamento de misturas indicou que o melhor solvente de dessorção é o acetato de etila, como pode ser visto na Figura 16 abaixo. Além disso, a superfície de resposta assinala que este solvente deve ser utilizado sozinho, ou seja, as melhores respostas serão obtidas sem que sejam feitas adições, em quaisquer proporções, dos demais componentes considerados no estudo.

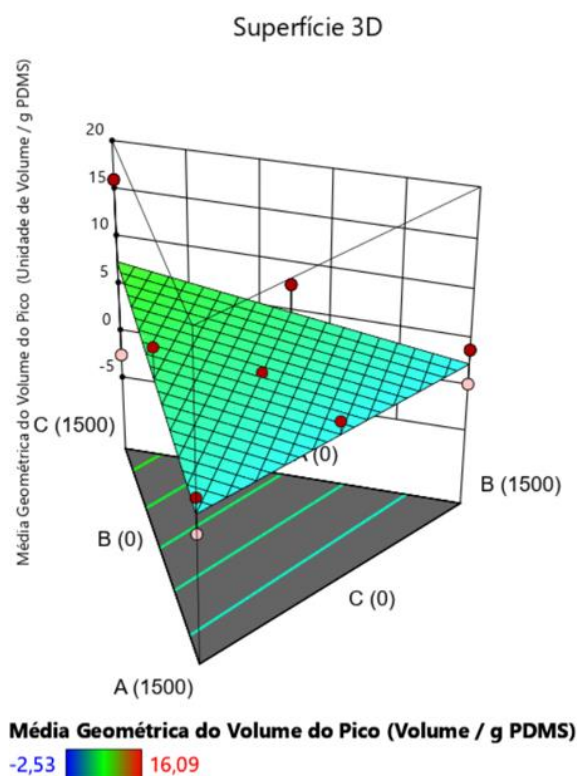


Figura 16. Superfície 3D do planejamento de misturas *Simplex Lattice Design {3,3}* para determinar o melhor solvente extrator com triplicada no ponto central. Componentes da mistura: acetonitrila (A), acetona (B) e acetato de etila (C).
Software: Design Expert 13.

Posteriormente, com o solvente extrator escolhido, empregou-se um planejamento para avaliar os efeitos de algumas variáveis no processo: tempo de extração, agitação durante o processo, tempo de dessorção, temperatura de dessorção e tempo de agitação no vortéx. Aplicou-se um planejamento fatorial fracionário 2^{5-2} de resolução III, visando a realização do menor número possível de experimentos, porém sem muita perda de informação.

O gráfico de Pareto gerado, indicado na Figura 17 abaixo, assinala que os fatores do processo de extração, bem como as suas interações de segunda ordem não são estatisticamente significativos para o domínio experimental estudado, visto que seus valores de t estão abaixo do limite de referência. Dessa forma, pode-se ajustar o nível de cada fator de forma arbitrária, uma vez que alterar os valores dos níveis baixos para os níveis altos, não irá afetar significativamente a resposta

observada. As condições de extração definidas foram: 30 min de extração a 400 rpm, 5 min de dessorção a 65 °C e, por fim, agitação no vórtex por 1 min.

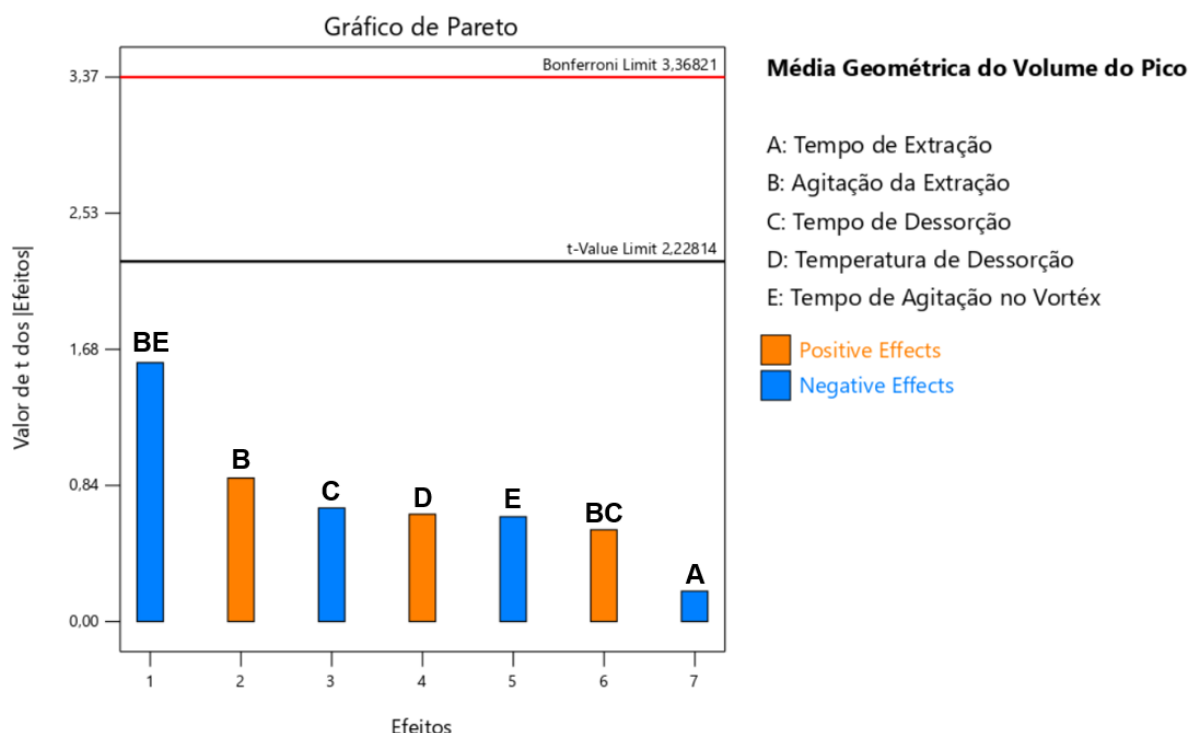


Figura 17. Gráfico de Pareto do planejamento fatorial fracionário 2^{5-2} (resolução III) com triplicada no ponto central. *Software: Design Expert 13.*

4.3 Separação cromatográfica dos agrotóxicos por GC/MS e GCxGC/Q-TOFMS/MS

Os testes iniciais, bem como a otimização do processo de extração e os estudos de degradação e calibração, foram realizados por cromatografia a gás acoplada à espectrometria de massas com detector quadrupolo simples. Os parâmetros de análise no cromatógrafo foram adaptados de Valenzuela *et al.* [62]. O cromatograma total dos íons da injeção direta de uma solução padrão de 10,00 mg L⁻¹ encontra-se no Apêndice 1.

Dos 23 agrotóxicos, foram identificados 21 (Tabela 8) com separação cromatográfica mediana mesmo após otimizações na programação de temperatura e

no fluxo do gás de arraste. A ausência de Cianazina e Endrin pode ser explicada pela baixa sensibilidade do equipamento para estes analitos.

Tabela 8. Tempos de retenção (T_r), íons de quantificação e de identificação dos analitos por GC/MS pela injeção de uma solução padrão 10,00 mg L⁻¹.

Analito	T_r (min)	Íon de quantificação (m/z)	Íons de identificação (m/z)
Forato	10,968	75	121, 97
α -HCH	11,057	181	219, 75
Atrazina	11,733	200	68, 215
B-HCH	11,820	181	219, 75
Diazinona	11,846	137	179, 97
Disulfoton	12,490	88	97, 61
Secbumeton	12,581	196	169,68
Pimirifós Metílico	12,678	290	276, 125
Fentiona	14,810	278	125, 79
Clorpirifós	15,332	97	197, 125
Procimidona	15,389	96	67, 68
Endosulfan I	17,045	75	195, 207
Napropamida	17,504	72	128, 116
Buprofezina	18,059	105	83, 72
Oxyfluorfen	18,851	252	79, 300
Cresoxim Metílico	18,973	116	81, 131
Endosulfan II	19,111	207	75, 197
4,4'-DDD	19,438	235	165, 75
Metoxicloro	19,868	227	212, 169
Mirex	23,204	272	207, 235

A aplicação do método para análise de uma solução de 10,00 mg L⁻¹ mostra (Figura 17) uma redução da resolução cromatográfica dos picos e da quantidade de analitos identificados (de 21 para 17) em relação à injeção direta. Como o processo de extração está sujeito a perdas, espera-se que as concentrações dos analitos retomadas no extrato sejam inferiores quando compradas à injeção. Além disso, observou-se co-eluição entre o Forato e o α -HCH, relacionada à sensibilidade do detector, que é prejudicada quanto menor a concentração em estudo.

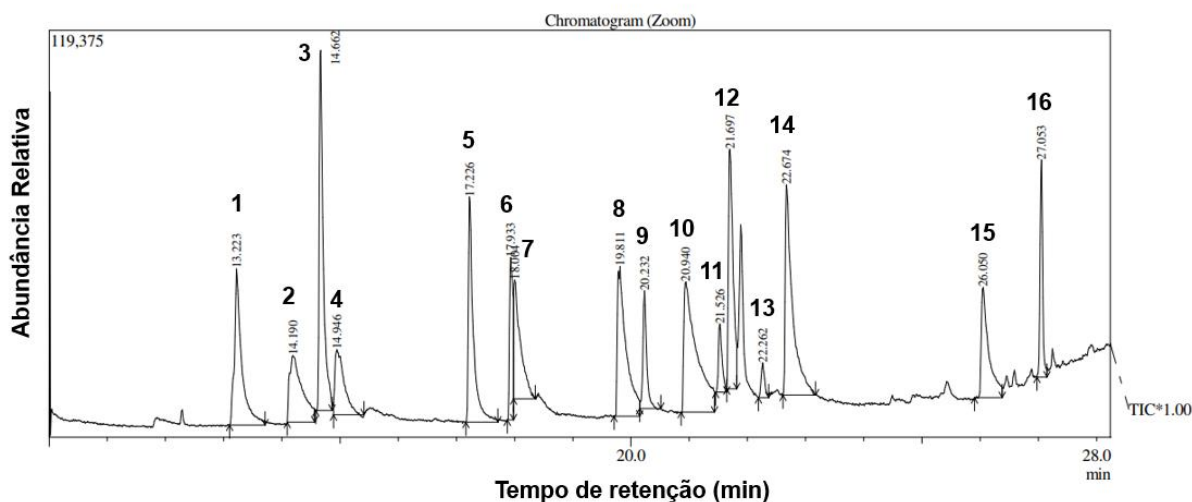


Figura 18. Cromatograma total dos íons obtido por análise da extração de uma solução padrão de $10,00 \text{ mg L}^{-1}$ por GC/MS. *Software: GCMSsolution.*

Legenda: 1-Forato e α -HCH, 2- β -HCH, 3-Diazinona, 4-Disulfoton, 5-Pirimifós Metílico, 6-Chlorpirifós, 7-Fentiona, 8-Procimidona, 9-Endosulfan I, 10-Napropamida, 11-Buprofezina, 12-Cresoxim Metílico, 13-Endosulfan II, 14-4,4'-DDD, 15-Metoxicloro, 16-Mirex.

O método usado no sistema unidimensional foi adaptado para a análise bidimensional com o detector híbrido quadrupolo-tempo de voo. Para garantir a ortogonalidade do processo de separação bidimensional, ou seja, que cada coluna empregada apresente mecanismos de retenção independentes, a coluna DB-17ht [(50%-Phenyl)-methylpolysiloxane] da Agilent® foi escolhida para a segunda dimensão (2^{D}) em função de sua média polaridade [63]. Os parâmetros modificados em relação à análise por GC/MS foram o fluxo do gás de arraste hélio e a temperatura da fonte de íons, que foram reduzidos. Novas variáveis passaram a ser consideradas como a taxa de aquisição espectral, empregada no máximo de capacidade do detector (50 Hz), período de modulação em segundos e tempo do jato quente em milissegundos [64]. Estes dois últimos fatores foram otimizados de forma univariada a partir de injeções de extratos obtidos da extração de uma solução padrão dos analitos a $0,500 \text{ mg L}^{-1}$, chegando-se aos valores ótimos de resolução das bolhas para período de modulação igual a 5 s e tempo do jato quente igual a 350 ms.

A Tabela 9 relaciona os tempos de retenção nas duas dimensões e os íons utilizados para a quantificação e identificação dos analitos pela injeção do extrato de uma solução padrão de $0,500 \text{ mg L}^{-1}$.

Tabela 9. Tempos de retenção (T_R) na primeira dimensão (D^1) e na segunda dimensão D^2 , íons de quantificação e caracterização dos respectivos analitos estudados.

Analito	T_R D^1 (min)	T_R D^2 (min)	Íon de quantificação (m/z)	Íons de caracterização (m/z)
Forato	13,53	1,21	75,0283	96,9531; 64,9816
α -HCH	13,78	1,41	180,9405	182,9375; 110,9864
Atrazina	14,45	1,21	200,0728	172,0413; 214,0886
β -HCH	14,53	1,21	73,0486	156,0082; 70,0451
Propazina	14,53	1,82	180,9403	182,9374; 110,9821
Diazinon	15,20	1,21	137,0736	179,1209; 153,0909
Disulfoton	15,36	1,41	60,0018	96,9492; 88,0327
Secbumeton	15,36	1,41	196,1223	169,0986; 88,0362
Pirimifós Metílico	17,70	1,41	290,0761	276,0603; 124,9845
Clorpirifós	18,36	1,41	96,9529	196,9227; 198,9198
Fentiona	18,36	1,82	278,0232	124,9898; 109,0079
Cianazina	18,45	2,22	68,0260	225,0678; 172,0411
Procimidona	20,20	1,61	96,0590	67,0561; 283,0201
Endosulfan I	20,86	1,61	194,9461	169,9713; 238,8644
Napropamida	21,28	1,82	72,0793	115,0566; 128,1000
Oxyfluorfen	21,86	1,41	252,0425	300,0068; 63,0246
Buprofezina	22,03	1,61	57,0716	105,0596; 70,0332
Cresoxim Metílico	22,20	2,02	116,0517	131,0753; 206,0841
Endrin	22,53	1,82	262,8601	81,0356; 139,0207
Endosulfan II	22,78	1,82	63,9629	194,9460; 158,9787
4,4'-DDD	23,11	1,61	235,0110	237,0082; 165,0727
Metoxicloro	26,36	1,82	227,1101	228,1134; 152,0646
Mirex	27,45	1,41	271,8136	273,8109; 236,8446

O diagrama de cores da Figura 18 mostra 22 manchas com boa resolução cromatográfica. A identificação dos analitos foi realizada no *software GC Image* a partir da construção de uma biblioteca própria (*Multiple SIC Views*), contendo os íons de quantificação e de caracterização indicados na injeção direta da mistura de padrões (Tabela 9) e, posterior, análise da biblioteca NIST 17. Visualmente, observa-se boa sensibilidade do equipamento em função de terem sido obtidos sinais intensos em uma concentração considerada baixa, além da eliminação de co-eluições para alguns analitos, como o Clorpirifós e a Fentiona (co-eluídos em GC/MS). A seletividade também pode ser observada na obtenção de valores de m/z com quatro casas decimais.

Em função do aumento de sensibilidade do detector, os ruídos também são intensificados, porém totalmente separados dos analitos na segunda dimensão. Apesar da existência de duas colunas de polaridades diferentes, não foi possível

separar o Disulfoton do Sebumeton. Entretanto, a deconvolução pode ser feita por meio dos respectivos espectros dos íons extraídos. Os diagramas de cores dos íons extraídos de cada analito, bem como os seus respectivos espectros de massas estão relacionados no Apêndice 2.

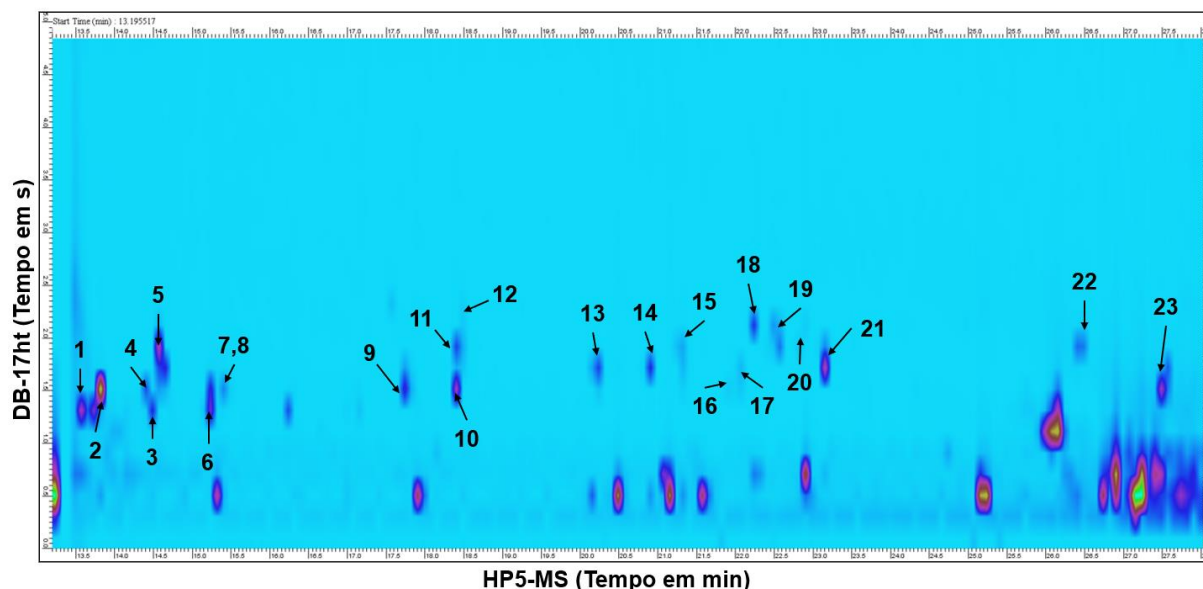


Figura 19. Diagrama de cores dos íons totais de uma solução padrão de 0,500 mg L⁻¹ por GCxGC/Q-TOFMS/MS. *Software: GC Image.*

Legenda: 1–Forato, 2– α -HCH, 3–Atrazina, 4–Propazina, 5– β -HCH, 6–Diazinon, 7–Disulfoton, 8–Sebumeton, 9– Pimifós Metílico, 10–Clorpirifós, 11–Fentiona, 12–Cianazina, 13–Procimidona, 14–Endosulfan I, 15–Napropamida, 16–Oxyfluorfen, 17–Buprofezina, 18–Cresoxim Metílico, 19–Endrin, 20–Endosulfan II, 21–4,4'-DDD, 22–Metoxicloro, 23–Mirex.

4.4 Estudo dos parâmetros de validação

Para determinação dos parâmetros de validação propostos, primeiramente, avaliou-se a presença de *outliers* pelo método da construção de gráficos *Box-Plot*, que auxilia na visualização da variabilidade de determinado domínio, e avaliação das variâncias pelo teste de Cochran, que avalia a homoscedasticidade de cada conjunto de dados. Os valores indicados como *outliers* foram removidos. A maioria dos conjuntos de dados foram homocedásticos, possibilitando a construção das curvas analíticas pelo método dos mínimos quadrados ordinários, e, para aqueles que apresentaram heterocedasticidade, o método dos mínimos quadrados ponderados foi aplicado. Os parâmetros obtidos encontram-se na Tabela 10.

Os modelos de regressão obtidos para os analitos explicaram as variâncias em níveis acima de 92,50 %. Os coeficientes de variação dos ensaios intradia e interdia ficaram entre 8,414 e 19,96 %, e os valores de recuperação entre 80,20 e 119,7 %. O Guia da Eurachem não estabelece limites para os parâmetros de precisão e recuperação. Entretanto, tendo como referência um órgão nacional de fiscalização, a Anvisa, os resultados obtidos enquadram dentro dos limites de até 20 % para a precisão e a faixa de 80 a 120 % para a recuperação [65].

Os resultados obtidos a partir da leitura das amostras de branco indicaram presença de contaminação, uma vez que os volumes referentes aos sinais dos analitos apresentaram intensidade superior aos volumes correspondentes aos primeiros pontos das curvas analíticas construídas. Não foi possível repetir estes valores antes do prazo de defesa deste trabalho de mestrado em função do equipamento possuir multiusuários e associado ao fato de ter ficado inativo desde janeiro/2023 por necessidade de reparo do gerador de nitrogênio e do dispositivo de resfriamento do gás.

Desta forma, não foi possível calcular os limites de detecção, entretanto, para os limites de quantificação, considerou-se o nível mais baixo de concentração de cada curva analítica construída. De um modo geral, os LQs ficaram abaixo dos limites preconizados pelos órgãos de fiscalização, conforme Tabela 3.

Comparando-se os resultados obtidos com o trabalho desenvolvido por Valenzuela, observa-se que os parâmetros encontrados apresentaram resultados inferiores [3]. Esta constatação pode apresentar explicação num entendimento de como de fato ocorre a difusão dos analitos da superfície (fibra oca e porosa de LPME) para o interior (PDMS preenchido), uma vez que são mecanismos diferentes (Valenzuela utilizou decanoato de etila como fase aceptora), assim como o processo inverso durante a dessorção. Além disso, mal funcionamento do gerador e do dispositivo de resfriamento do nitrogênio pode ter influenciado no processo de modulação, contribuindo para aumentar a variabilidade dos resultados e diminuir o nível de explicação das variâncias dos dados. Entretanto, observa-se o potencial do método, sobretudo em amostragem passivas por possibilitar o monitoramento de poluentes pelo emprego de um dispositivo de fácil construção e que emprega pequenas quantidades de fase aceptora. Outro fator importante é o fácil manuseio da fase aceptora de PDMS, bem como sua estabilidade, baixa volatilidade e alta

viscosidade, que garante que o material absorvente não seja perdido ao longo do ensaio, como pode acontecer com outros solventes orgânicos em campo [66].

Tabela 10. Valores obtidos para os parâmetros de validação estudados para o método desenvolvido.

Analito	LQ ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Faixa Linearidade ($\mu\text{g L}^{-1}$)	R ²	CV ¹ (%)	CV ² (%)	Recuperação (%)
Forato	0,0011	0,0011- 200,0	0,9650	16,17	14,71	114,5
a-HCH	33,30	33,30-133,0	0,9479	14,71	8,754	83,67
Atrazina	0,0052	0,0052-133,0	0,9380	16,67	14,42	81,83
b-HCH	0,0087	0,0087-166,7	0,9681	14,41	11,76	103,9
Diazinon	0,0091	0,0091-25,00	0,9516	15,59	14,09	97,53
Disulfoton	0,0026	0,0026-100,0	0,9318	9,879	19,80	98,42
Propazina	0,0011	0,0011-166,7	0,9267	10,84	12,22	91,87
Secbumeton	0,0034	0,0034-200,0	0,9449	16,31	18,09	87,54
Pirimifós Metílico	0,0035	0,0035-83,33	0,9652	14,05	15,75	109,8
Cianazina	0,0018	0,0018-100,0	0,9692	13,51	17,49	108,7
Clorpirifós	0,0015	0,0015-13,33	0,9624	12,24	10,95	89,29
Fentiona	0,0016	0,0016-13,33	0,9473	18,72	18,90	117,9
Procimidona	0,0021	0,0021-13,33	0,9563	14,34	13,99	80,20
Endosulfan I	0,0020	0,0020-16,67	0,9250	15,18	14,85	119,7
Napropamida	0,0025	0,0025-200,0	0,9312	16,03	15,71	100,5
Cresoxim Metílico	0,0012	0,0012-16,67	0,9748	19,96	19,61	87,83
Oxifluorfen	0,0014	0,0014-166,7	0,9677	13,25	17,15	88,41
Buprofezin	0,0060	0,0060-100,0	0,9506	8,414	11,67	116,2
Endosulfan II	0,0020	0,0020-133,3	0,9663	17,70	18,11	117,7
4,4'-DDD	0,0027	0,0027-13,33	0,9392	17,79	18,19	80,65
Metoxicloro	0,0011	0,0011-100,0	0,9379	13,61	12,11	118,6
Mirex	0,0094	0,0094-133,3	0,9352	13,21	16,34	80,27

Legenda: ¹Coeficiente de variação intradia; ²Coeficiente de variação interdia.

4.5 Análise da cinética de degradação dos agrotóxicos

O estudo da degradação dos agrotóxicos foi realizado com o intuito de observar quanto tempo é necessário para que a concentração de cada analito atinja o equilíbrio no sistema de amostragem desenvolvido. O gráfico da Figura 20 mostra que a diminuição das concentrações, consideradas pelas áreas médias de cada pico, não apresentou mudanças significativas após 10 dias para a maioria dos compostos.

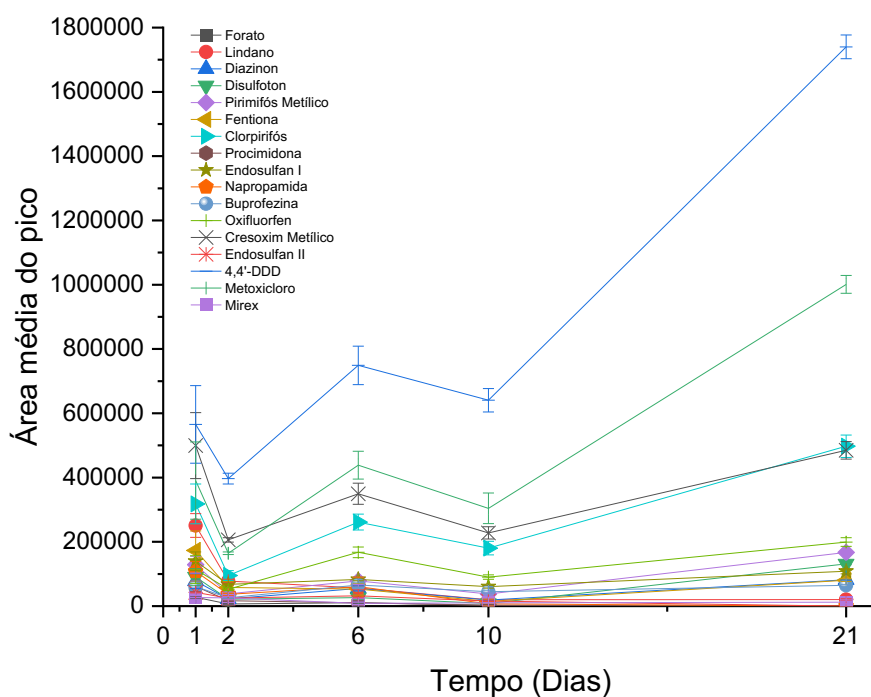


Figura 20. Gráfico da cinética de degradação de 17 agrotóxicos monitorada durante 21 dias (n=3). *Software: OriginPro 2021.*

Entretanto, observa-se que para os analitos Clorpirifós, Cresoxim Metílico, 4,4'-DDD e Metoxicloro, 21 dias não foram suficientes para atingir o estado de equilíbrio. No gráfico da Figura 21, nota-se que em, aproximadamente, 15 dias há um aumento na concentração destes compostos, indicando que ainda estariam na região cinética, sendo necessário, portanto, um tempo maior para o estudo de degradação destes.

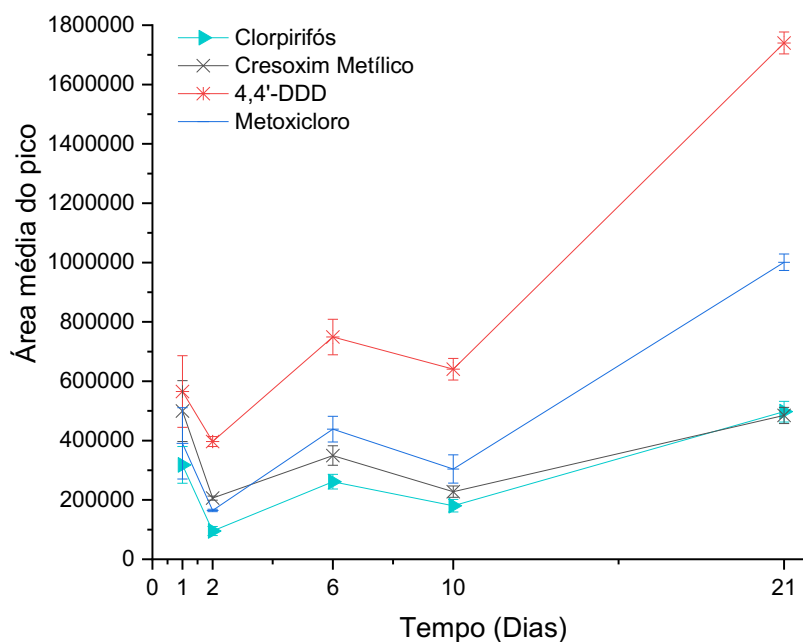


Figura 21. Gráfico da cinética de degradação do Clorpirifós, do Cresoxim Metílico, 4,4'-DDD e do Metoxicloro durante 21 dias (n=3). *Software: OriginPro 2021.*

4.6 Calibração do dispositivo de amostragem passiva utilizando a nova fibra

Considerando o tempo de degradação obtido para a maioria dos analitos (10 dias), conduziu-se o estudo da calibração do dispositivo de amostragem passiva proposto. Observa-se que para a maioria dos analitos, o tempo em que a concentração atinge o equilíbrio é de 9 dias, conforme mostra a Figura 22. Clorpirifós, Cresoxim Metílico, 4,4'-DDD e Metoxicloro não atingiram a região de equilíbrio, como já esperado pelo estudo de degradação, no tempo de execução do estudo, sendo mais adequado conduzir os demais estudos para estes compostos na região cinética.

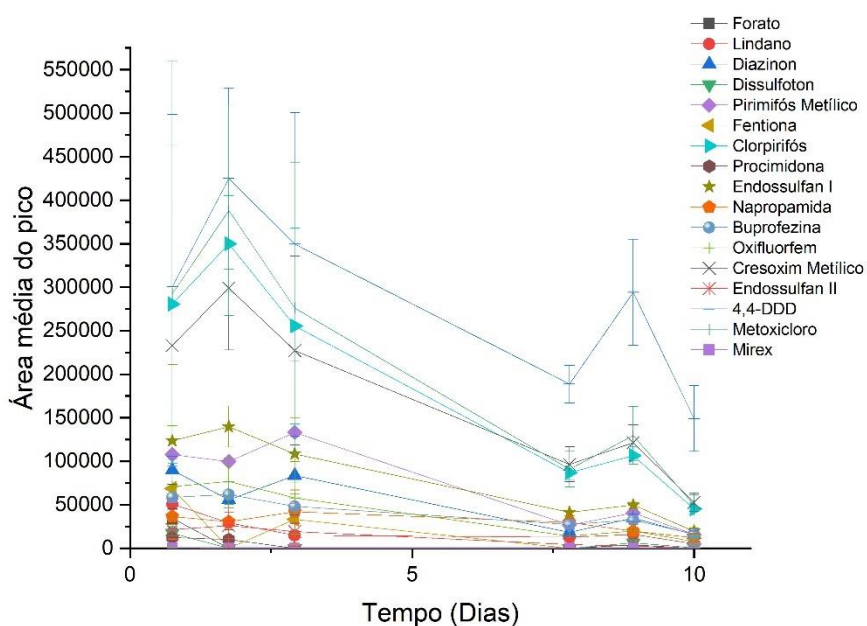


Figura 22. Gráfico que mostra o monitoramento de 17 agrotóxicos durante 10 dias para calibração do dispositivo de amostragem passiva. *Software: OriginPro 2021.*

É importante salientar que em função de problemas relacionados à inatividade também do equipamento de GC/MS (bomba mecânica com problemas e espera para reparo), não foi possível dar continuidade nesse estudo com o cálculo da concentração de cada analito na água, da taxa de amostragem, do tempo de amostragem e do coeficiente de partição para cada analito. Para fins de publicação em revistas científicas, também seria importante conduzir este estudo utilizando a técnica de GCxGC/QTOFMS/MS para aumentar a seletividade e sensibilidade do método.

5 CONCLUSÕES

A partir do trabalho desenvolvido, pode-se concluir que foi possível desenvolver um novo dispositivo para a extração de agrotóxicos baseada em microextração em fase líquida com fibra oca, tendo como fase aceptora o polímero polidimetilsiloxano no interior de uma membrana de polipropileno. O material desenvolvido foi caracterizado, confirmando a síntese do polímero no interior da fibra oca, e o sistema de extração foi otimizado pelo emprego de planejamentos de experimentos para misturas e para avaliação da influência das variáveis no processo.

O método cromatográfico unidimensional foi adaptado para o sistema bidimensional composto pelo cromatógrafo bidimensional abrangente com analisador híbrido quadrupolo-tempo de voo. Este método foi submetido à validação e os parâmetros obtidos foram a seletividade, o limite de quantificação, a linearidade, a repetibilidade (ensaios intradia), a precisão intermediária (ensaios interdia) e a recuperação. Os valores estabelecidos encontram-se dentro dos limites ótimos considerados para análises ambientais.

Foi possível conduzir um estudo de degradação, que avaliou o tempo necessário para a estabilização das concentrações na água dos compostos de interesse. Para a maioria dos compostos, o tempo ideal foi de 10 dias, porém 21 dias não foram suficientes para o Clorpirifós, Cresoxim Metílico, 4,4'-DDD e Metoxicloro. O estudo de calibração foi realizado, considerando os 10 dias obtidos no estudo de degradação

O método de extração e análise de agrotóxicos proposto apresenta grande potencial para aplicação em amostragem passiva. A estabilidade do material polimérico, a possibilidade de modificação de sua afinidade química pela incorporação a outros materiais poliméricos e/ou nanomateriais, a fácil construção do dispositivo de amostragem, mostra seu uso promissor para o monitoramento de poluentes em águas superficiais.

Como perspectivas futuras, pretende-se conduzir o estudo de calibração no sistema GCxGC/Q-TOFMS/MS e determinar todos os parâmetros da amostragem e realizar amostragem passiva para avaliação de amostras reais de águas superficiais.

REFERÊNCIAS

- [1] C. Campanale, C. Massarelli, D. Losacco, D. Bisaccia, M. Triozzi, and V. F. Uricchio, "The monitoring of pesticides in water matrices and the analytical criticalities: A review," *TrAC - Trends Anal. Chem.*, vol. 144, p. 116423, 2021, doi: 10.1016/j.trac.2021.116423.
- [2] M. A. Hassaan and A. El Nemr, "Pesticides pollution: Classifications, human health impact, extraction and treatment techniques," *Egypt. J. Aquat. Res.*, vol. 46, no. 3, pp. 207–220, 2020, doi: 10.1016/j.ejar.2020.08.007.
- [3] E. F. Valenzuela, "Novos procedimentos de extração aplicados à análise de agrotóxicos em água usando amostragem passiva, cromatografia gasosa convencional e bidimensional abrangente," UFMG, 2021.
- [4] IBAMA, "Relatórios de comercialização de agrotóxicos," 2021.
- [5] E. F. Valenzuela, F. F. de Paula, A. P. C. Teixeira, H. C. Menezes, and Z. L. Cardeal, "Assessment of pesticides in water using time-weighted average calibration of passive sampling device manufactured with carbon nanomaterial coating on stainless steel wire," *Anal. Bioanal. Chem.*, vol. 413, no. 12, pp. 3315–3327, 2021, doi: 10.1007/s00216-021-03270-2.
- [6] E. F. Valenzuela, H. C. Menezes, and Z. L. Cardeal, "Passive and grab sampling methods to assess pesticide residues in water. A review," *Environ. Chem. Lett.*, vol. 18, no. 4, pp. 1019–1048, 2020, doi: 10.1007/s10311-020-00998-8.
- [7] L. A. C. Minho, E. F. Valenzuela, Z. de L. Cardeal, and H. C. Menezes, "Novel miniaturized passive sampling devices based on liquid phase microextraction equipped with cellulose-grafted membranes for the environmental monitoring of phthalic acid esters in natural waters," *Anal. Chim. Acta*, vol. 1231, no. September, 2022, doi: 10.1016/j.aca.2022.340405.
- [8] A. Martin, C. Margoum, J. Randon, and M. Coquery, "Silicone rubber selection for passive sampling of pesticides in water," *Talanta*, vol. 160, pp. 306–313, 2016, doi: 10.1016/j.talanta.2016.07.019.
- [9] EPA, "Basic Information about Pesticide Ingredients," 2022. <https://www.epa.gov/ingredients-used-pesticide-products/basic-information-about-pesticide-ingredients> (accessed Apr. 24, 2023).
- [10] E. M. Brovini *et al.*, "Three-bestseller pesticides in Brazil: Freshwater concentrations and potential environmental risks," *Sci. Total Environ.*, vol. 771, 2021, doi: 10.1016/j.scitotenv.2020.144754.

- [11] A. Della-Flora *et al.*, “Comprehensive investigation of pesticides in Brazilian surface water by high resolution mass spectrometry screening and gas chromatography–mass spectrometry quantitative analysis,” *Sci. Total Environ.*, vol. 669, pp. 248–257, 2019, doi: 10.1016/j.scitotenv.2019.02.354.
- [12] S. Kim *et al.*, “PubChem 2023 update,” *Nucleic Acids Res.*, vol. 51, no. D1, pp. D1373–D1380, 2023, doi: <https://doi.org/10.1093/nar/gkac956>.
- [13] M. Tudi *et al.*, “Exposure Routes and Health Risks Associated with Pesticide Application,” *Toxics*, vol. 10, no. 6, pp. 1–23, 2022, doi: 10.3390/toxics10060335.
- [14] ANVISA, “Publicada reclassificação toxicológica de agrotóxicos,” 2022. <https://www.gov.br/anvisa/pt-br/assuntos/noticias-anvisa/2019/publicada-reclassificacao-toxicologica-de-agrotoxicos#:~:text=Categoria 1 – Produto Extremamente Tóxico,Tóxico – faixa azul%3A 599>. (accessed Apr. 25, 2023).
- [15] EPA, “National Primary Drinking Water Regulations,” 2009. <https://www.epa.gov/pesticide-registration/about-pesticide-registration#label> (accessed Apr. 24, 2023).
- [16] WHO, “Guidelines for drinking-water quality:fourth edition incorporating the first and second addenda,” World Health Organization, Geneva, 2022.
- [17] Brasil, *Resolução Conama nº 357 de 17 de março de 2005*. 2005.
- [18] L. Ahrens, A. Daneshvar, A. E. Lau, and J. Kreuger, “Characterization and Application of Passive Samplers for Monitoring of Pesticides in Water,” *J. Vis. Exp.*, vol. 114, pp. 1–7, 2016, doi: 10.3791/54053.
- [19] P. Patnaik, *Handbook of Environmental Analysis*, Terceira E. Taylor & Francis Group, LLC, 2010.
- [20] A. C. Taylor *et al.*, “Applications for Passive Sampling of Hydrophobic Organic Contaminants in Water — A Review,” *Crit. Rev. Anal. Chem.*, vol. 0, no. 0, pp. 1–35, 2019, doi: 10.1080/10408347.2019.1675043.
- [21] S. Seethapathy and T. Górecki, “Applications of polydimethylsiloxane in analytical chemistry: A review,” *Anal. Chim. Acta*, vol. 750, pp. 48–62, 2012, doi: 10.1016/j.aca.2012.05.004.
- [22] A. C. Taylor, G. R. Fones, and G. A. Mills, “Trends in the use of passive sampling for monitoring polar pesticides in water,” *Biochem. Pharmacol.*, vol. 27, p. e00096, 2020, doi: 10.1016/j.teac.2020.e00096.
- [23] J. K. Kingston, R. Greenwood, G. A. Mills, G. M. Morrison, and L. B. Persson, “Development of a novel passive sampling system for the time-averaged measurement of a range of organic pollutants in aquatic environments,” *J. Environ. Monit.*, vol. 2, no. 5, pp. 487–495, 2000, doi: 10.1039/b003532g.

- [24] A. C. Taylor, G. A. Mills, A. Gravell, M. Kerwick, and G. R. Fones, "Passive sampling with suspect screening of polar pesticides and multivariate analysis in river catchments: Informing environmental risk assessments and designing future monitoring programmes," *Sci. Total Environ.*, vol. 787, p. 147519, 2021, doi: 10.1016/j.scitotenv.2021.147519.
- [25] M. F. Silva-Barni, F. Smedes, G. Fillmann, and K. S. B. Miglioranza, "Passive sampling of pesticides and polychlorinated biphenyls along the Quequén Grande River watershed, Argentina," *Environ. Toxicol. Chem.*, vol. 38, no. 2, pp. 340–349, 2019, doi: 10.1002/etc.4325.
- [26] A. Berton, M. F. Brugnera, and E. F. G. C. Dores, "Grab and passive sampling applied to pesticide analysis in the São Lourenço river headwater in Campo Verde–MT, Brazil," *J. Environ. Sci. Heal. - Part B Pestic. Food Contam. Agric. Wastes*, vol. 53, no. 4, pp. 237–245, 2018, doi: 10.1080/03601234.2017.1410412.
- [27] Y. Picó, M. Fernández, M. J. Ruiz, and G. Font, "Current trends in solid-phase-based extraction techniques for the determination of pesticides in food and environment," *J. Biochem. Biophys. Methods*, vol. 70, no. 2, pp. 117–131, 2007, doi: 10.1016/j.jbbm.2006.10.010.
- [28] C. Mahugo-Santana, Z. Sosa-Ferrera, M. E. Torres-Padrón, and J. J. Santana-Rodríguez, "Application of new approaches to liquid-phase microextraction for the determination of emerging pollutants," *TrAC - Trends Anal. Chem.*, vol. 30, no. 5, pp. 731–748, 2011, doi: 10.1016/j.trac.2011.01.011.
- [29] H. Sereshti, P. Khorram, and N. Nouri, "Recent trends in replacement of disperser solvent in dispersive liquid-liquid microextraction methods," *Sep. Purif. Rev.*, vol. 48, no. 2, pp. 159–178, 2019, doi: 10.1080/15422119.2018.1460851.
- [30] E. Carasek, J. Merib, G. Mafra, and D. Spudeit, "A recent overview of the application of liquid-phase microextraction to the determination of organic micro-pollutants," *TrAC - Trends Anal. Chem.*, vol. 108, pp. 203–209, 2018, doi: 10.1016/j.trac.2018.09.002.
- [31] D. A. Lambropoulou and T. A. Albanis, "Liquid-phase micro-extraction techniques in pesticide residue analysis," *J. Biochem. Biophys. Methods*, vol. 70, no. 2, pp. 195–228, 2007, doi: 10.1016/j.jbbm.2006.10.004.
- [32] K. D. Buchholz and J. Pawliszyn, "Optimization of Solid-Phase Microextraction Conditions for Determination of Phenols," *Anal. Chem.*, vol. 66, no. 1, pp. 160–167, 1994, doi: 10.1021/ac00073a027.
- [33] L. A. C. Minho, "Desenvolvimento de dispositivo miniaturizado baseado em microextração em fase líquida para amostragem passiva de ésteres do ácido ftálico (Paes) em lagoas marginais do Rio São Francisco," UFMG, 2021.

- [34] A. Omarova, N. V. Bakaikina, A. Muratuly, H. Kazemian, and N. Baimatova, "A review on preparation methods and applications of metal–organic framework-based solid-phase microextraction coatings," *Microchem. J.*, vol. 175, no. December 2021, p. 107147, 2022, doi: 10.1016/j.microc.2021.107147.
- [35] J. Liu, Y. Yao, X. Li, and Z. Zhang, "Fabrication of advanced polydimethylsiloxane-based functional materials: Bulk modifications and surface functionalizations," *Chem. Eng. J.*, vol. 408, no. September 2020, p. 127262, 2021, doi: 10.1016/j.cej.2020.127262.
- [36] A. Victor, J. Ribeiro, and F. F. Araújo, "Study of PDMS characterization and its applications in biomedicine: A review," *J. Mech. Eng. Biomech.*, vol. 4, no. 1, pp. 1–9, 2019, doi: 10.24243/jmeh/4.1.163.
- [37] I. Teixeira *et al.*, "Polydimethylsiloxane mechanical properties: A systematic review," *AIMS Mater. Sci.*, vol. 8, no. 6, pp. 952–973, 2021, doi: 10.3934/matensci.2021058.
- [38] Q. Zaman, K. M. Zia, M. Zuber, Y. N. Mabkhot, F. Almalki, and T. Ben Hadda, "A comprehensive review on synthesis, characterization, and applications of polydimethylsiloxane and copolymers," *Int. J. Plast. Technol.*, vol. 23, no. 2, pp. 261–282, 2019, doi: 10.1007/s12588-019-09259-y.
- [39] K. Raj M and S. Chakraborty, "PDMS microfluidics: A mini review," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 137, no. 27, pp. 1–14, 2020, doi: 10.1002/app.48958.
- [40] I. M. Sosnin, S. Vlassov, and L. M. Dorogin, "Application of polydimethylsiloxane in photocatalyst composite materials: A review," *React. Funct. Polym.*, vol. 158, no. September 2020, p. 104781, 2021, doi: 10.1016/j.reactfunctpolym.2020.104781.
- [41] P. V. S. Campos, "Desenvolvimento de sistema *lab-on-a-chip* para detecção de adulteração em bebidas," Universidade Federal do Rio de Janeiro - UFRJ, 2020.
- [42] M. A. L. Milhome, P. L. R. Sous, D. De Keukeleire, and R. F. Nascimento, "Multiresidue methods for determination of pesticides using SPME and SPE followed by GC-NPD system: A comparative study," *J. Braz. Chem. Soc.*, vol. 22, no. 11, pp. 2048–2055, 2011, doi: 10.1590/S0103-50532011001100005.
- [43] J. Pawliszyn, *Handbook of Solid Phase Microextraction*, First. Elsevier Inc., 2012.
- [44] D. Elizarragaz-de la Rosa *et al.*, "Multi-Residual Determination of Multi-Class Pesticides in Groundwater by Direct Immersion Solid-Phase Microextraction with Gas Chromatography-Selected Ion Monitoring Mass Spectrometry (GC–MS/SIM) Detection," *Water. Air. Soil Pollut.*, vol. 233, no. 3, 2022, doi: 10.1007/s11270-022-05555-3.

- [45] Z. X. Hui, "The application of gas chromatography tandem mass spectrometry in determination of pesticide residues," *Proc. - 2017 Int. Conf. Smart Grid Electr. Autom. ICSGEA 2017*, vol. 2017-Janua, pp. 427–431, 2017, doi: 10.1109/ICSGEA.2017.149.
- [46] E. Pitarch, C. Medina, T. Portolés, F. J. López, and F. Hernández, "Determination of priority organic micro-pollutants in water by gas chromatography coupled to triple quadrupole mass spectrometry," *Anal. Chim. Acta*, vol. 583, no. 2, pp. 246–258, 2007, doi: 10.1016/j.aca.2006.10.012.
- [47] D. M. Cárdenas-Soracá, F. I. Tucca, C. A. Mardones-Peña, and R. O. Barra-Ríos, "Development of an analytical methodology for the determination of organochlorine pesticides by ethylene-vinyl acetate passive samplers in marine surface waters based on ultrasound-assisted solvent extraction followed with headspace solid-phase microextrac," *J. Chromatogr. A*, vol. 1605, 2019, doi: 10.1016/j.chroma.2019.06.062.
- [48] S. Lissalde, N. Mazzella, V. Fauvelle, F. Delmas, P. Mazellier, and B. Legube, "Liquid chromatography coupled with tandem mass spectrometry method for thirty-three pesticides in natural water and comparison of performance between classical solid phase extraction and passive sampling approaches," *J. Chromatogr. A*, vol. 1218, no. 11, pp. 1492–1502, 2011, doi: 10.1016/j.chroma.2011.01.040.
- [49] K. Wille *et al.*, "Rapid quantification of pharmaceuticals and pesticides in passive samplers using ultra high performance liquid chromatography coupled to high resolution mass spectrometry," *J. Chromatogr. A*, vol. 1218, no. 51, pp. 9162–9173, 2011, doi: 10.1016/j.chroma.2011.10.039.
- [50] F. A. Franchina, D. Zanella, L. M. Dubois, and J. F. Focant, "The role of sample preparation in multidimensional gas chromatographic separations for non-targeted analysis with the focus on recent biomedical, food, and plant applications," *J. Sep. Sci.*, vol. 44, no. 1, pp. 188–210, 2021, doi: 10.1002/jssc.202000855.
- [51] P. J. Marriott;, P. D. Morrison;, R. A. Shellie;, M. S. Dunn;, E. Sari;, and D. Ryan;, "Multidimensional and Comprehensive: Two-Dimensional Gas Chromatography," *Recent Appl. Multidimens. Chromatogr.*, pp. 1–10, 2003.
- [52] M. Pursch *et al.*, "Modulation techniques and applications in comprehensive two-dimensional gas chromatography (GCxGC)," *Anal. Bioanal. Chem.*, vol. 373, no. 6, pp. 356–367, 2002, doi: 10.1007/s00216-002-1318-7.
- [53] M. A. M. Fernandez, L. C. André, and Z. de Lourdes Cardeal, "Perspectives of Biological Analysis in Latin America Using Multi and Comprehensive Two-Dimensional Gas Chromatography: A Mini-review," *Chromatographia*, vol. 83, no. 9, pp. 1045–1053, 2020, doi: 10.1007/s10337-020-03910-2.

- [54] B. Gruber, B. A. Weggler, R. Jaramillo, K. A. Murrell, P. K. Piotrowski, and F. L. Dorman, "Comprehensive two-dimensional gas chromatography in forensic science: A critical review of recent trends," *TrAC - Trends Anal. Chem.*, vol. 105, pp. 292–301, 2018, doi: 10.1016/j.trac.2018.05.017.
- [55] Y. Pico, A. H. Alfarhan, and D. Barcelo, "How recent innovations in gas chromatography-mass spectrometry have improved pesticide residue determination: An alternative technique to be in your radar," *TrAC - Trends Anal. Chem.*, vol. 122, no. October 2019, p. 115720, 2020, doi: 10.1016/j.trac.2019.115720.
- [56] S. Prebihalo, A. Brockman, J. Cochran, and F. L. Dorman, "Determination of emerging contaminants in wastewater utilizing comprehensive two-dimensional gas-chromatography coupled with time-of-flight mass spectrometry," *J. Chromatogr. A*, vol. 1419, pp. 109–115, 2015, doi: 10.1016/j.chroma.2015.09.080.
- [57] L. Almir, C. Minho, Z. D. L. Cardeal, and C. Menezes, "Development of polypropylene membranes grafted with nanocellulose to analyze organic pollutants in environmental waters using miniaturized passive samplers based on liquid-phase microextraction," vol. 190, no. March, 2023, doi: 10.1016/j.microc.2023.108641.
- [58] Eurachem, *Eurachem Guide: The Fitness for Purpose of Analytical Methods - A Laboratory Guide to Method Validation and Related Topics*, 2nd ed. 2014.
- [59] H. M. Ng, N. M. Saidi, F. S. Omar, K. Ramesh, S. Ramesh, and S. Bashir, "Thermogravimetric Analysis of Polymers," *Encycl. Polym. Sci. Technol.*, no. November, pp. 1–29, 2018, doi: 10.1002/0471440264.pst667.
- [60] M. A. Schiavon, J. L. Ferrari, M. Hojamberdiev, I. Valéria, and P. Yoshida, "Vidros de oxícarbeto de silício obtidos a partir de polissiloxanos," *Quí*, vol. 38, no. 7, pp. 972–979, 2015.
- [61] J. B. de Oliveira, V. M. Vieira Ferreira, P. S. de Oliveira Patricio, and P. P. de Souza, "Applicability of new configuration of open tubular solid phase microextraction for determination of free (unconjugated) testosterone esters by gas chromatography with barrier ionization discharge detector," *Microchem. J.*, vol. 183, no. November, p. 108104, 2022, doi: 10.1016/j.microc.2022.108104.
- [62] E. F. Valenzuela, "Determinação de agrotóxicos em águas superficiais através de amostragem passiva e de cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas," UFMG, 2017.
- [63] C. Von Mühlen, C. A. Zini, E. B. Caramão, and P. J. Marriott, "Nomenclatura na língua Portuguesa em cromatografia multidimensional abrangente," *Quim. Nova*, vol. 30, no. 3, pp. 682–687, 2007, doi: 10.1590/S0100-40422007000300030.

- [64] Agilent, “Obtenha uma visão mais ampla: GC/Q-TOF Agilent 7250,” 2017.
- [65] ANVISA, “Resolução-RE nº 899, de 29 de maio de 2003,” 2003. [Online]. Available: https://bvsms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/anvisa/2003/res0899_29_05_2003.html.
- [66] I. Teixeira, I. Castro, V. Carvalho, C. Rodrigues, and A. Souza, “Polydimethylsiloxane mechanical properties : A systematic review,” vol. 8, no. November, pp. 952–973, 2021, doi: 10.3934/matersci.2021058.

APÊNDICE 1

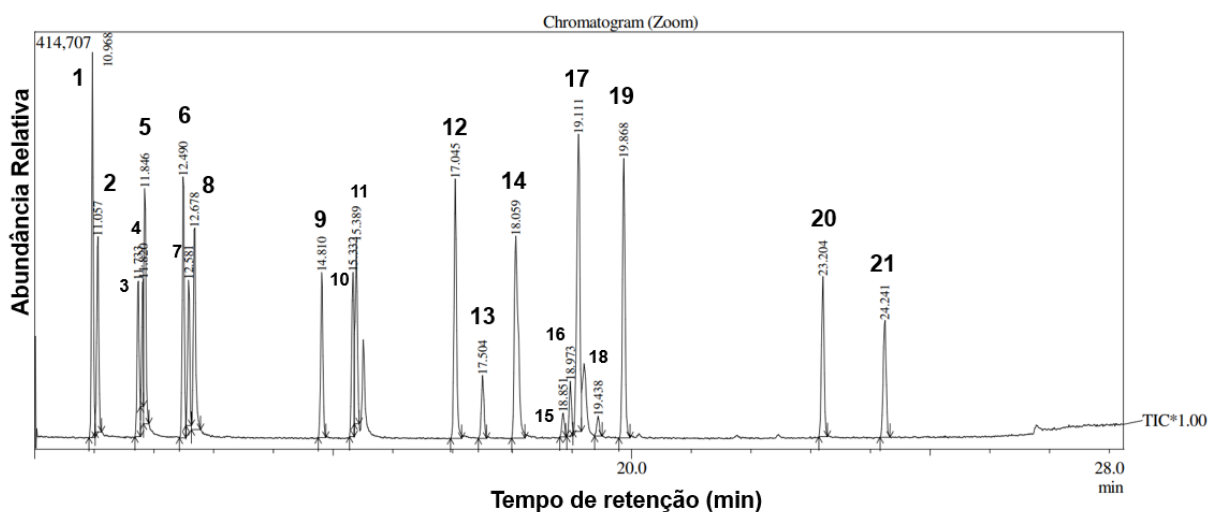


Figura 23. Cromatograma total dos íons obtido por análise da extração de uma solução padrão de 10 mg L⁻¹ por GC/MS. *Software: GCMSSolution*

Legenda: 1-Forato, 2- α -HCH, 3-Atrazina, 4- β -HCH, 5-Propazina, 6-Diazinona, 7-Disulfoton, 8-Scbumeton, 9-Pirimifós Metílico, 10- Fentiona, 11-Clorpirifós, 12-Procimidona, 13-Endosulfan I, 14-Napropamida, 15-Buprofezina, 16-Oxyfluorfen, 17-Cresoxim Metílico, 18-Endosulfan II, 19-4,4'-DDD, 20-Metoxicloro, 21-Mirex.

APÊNDICE 2

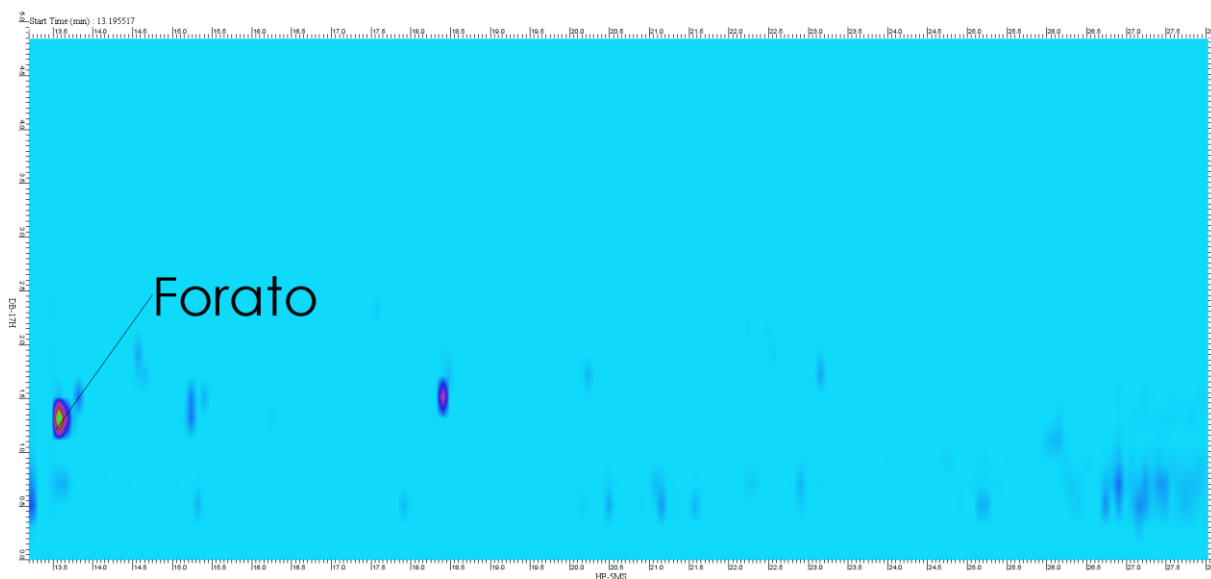


Figura 24. Diagrama de cores dos íons extraídos do Forato. *Software: GC Image.*

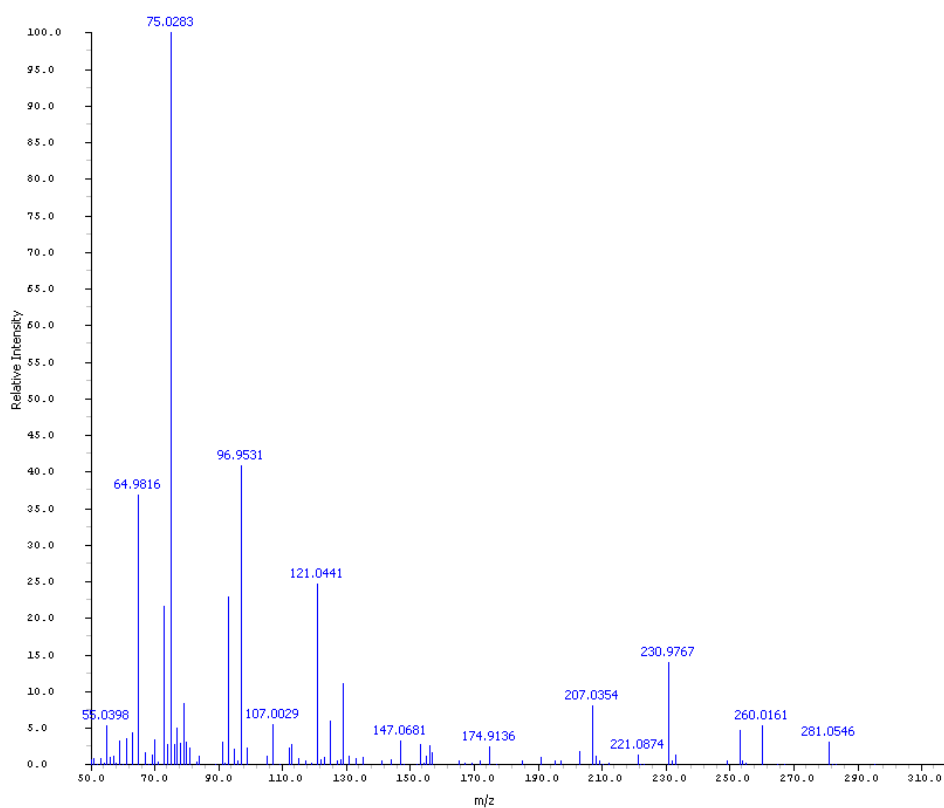


Figura 25. Espectro de massas do Forato. *Software: GC Image.*
(*Relative Intensity versus m/z : Intensidade Relativa versus m/z*)

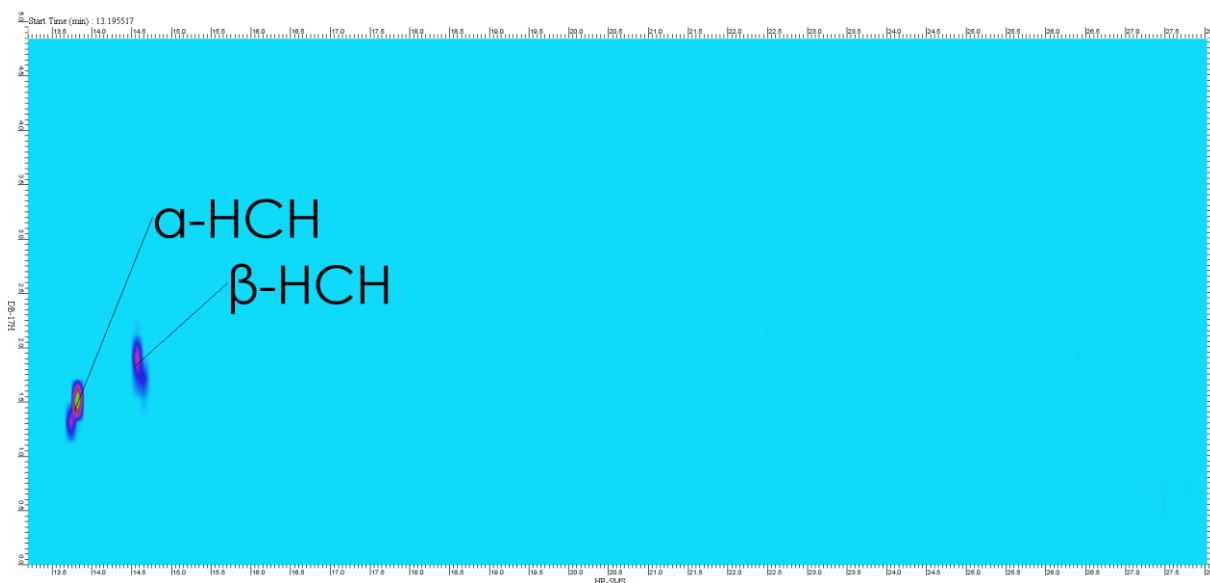


Figura 26. Diagrama de cores dos íons extraídos do α -HCH e do β -HCH. *Software: GC Image.*

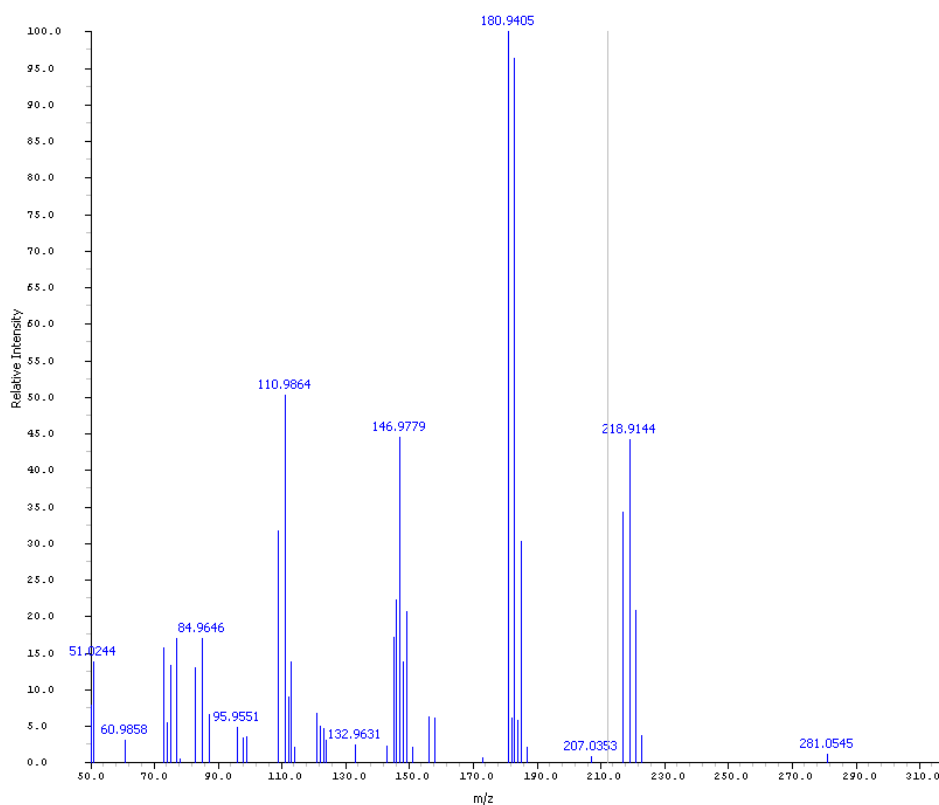


Figura 27. Espectro de massas do α -HCH. *Software: GC Image.*
(Relative Intensity versus m/z: Intensidade Relativa versus m/z)

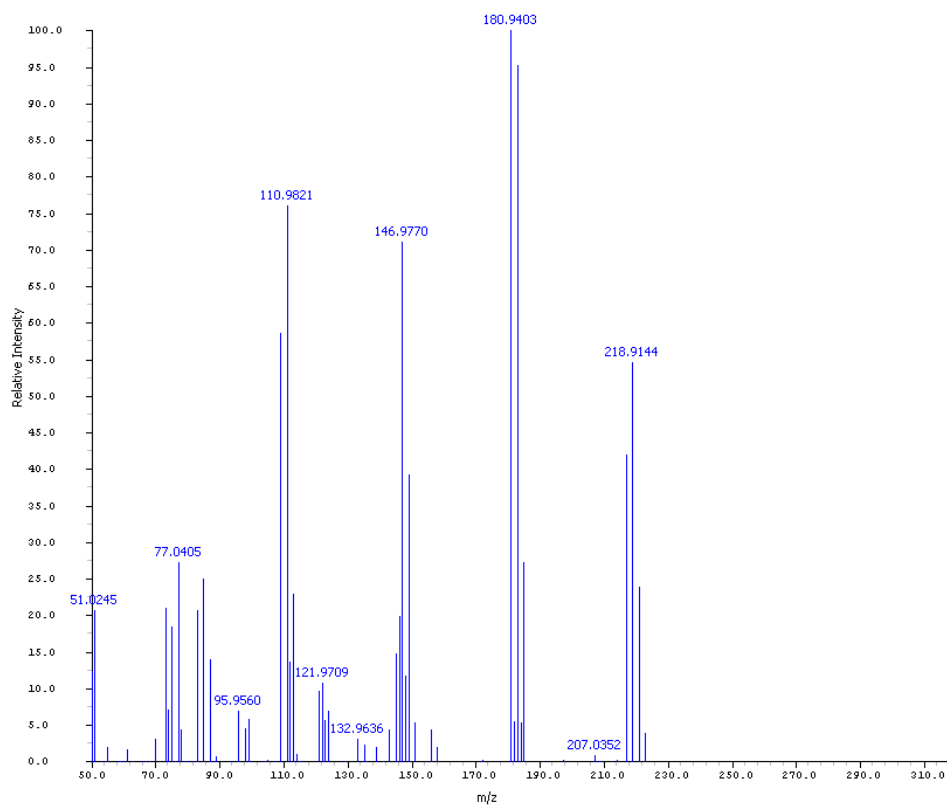


Figura 28. Espectro de massas do β -HCH. *Software: GC Image.*
(*Relative Intensity versus m/z : Intensidade Relativa versus m/z*)

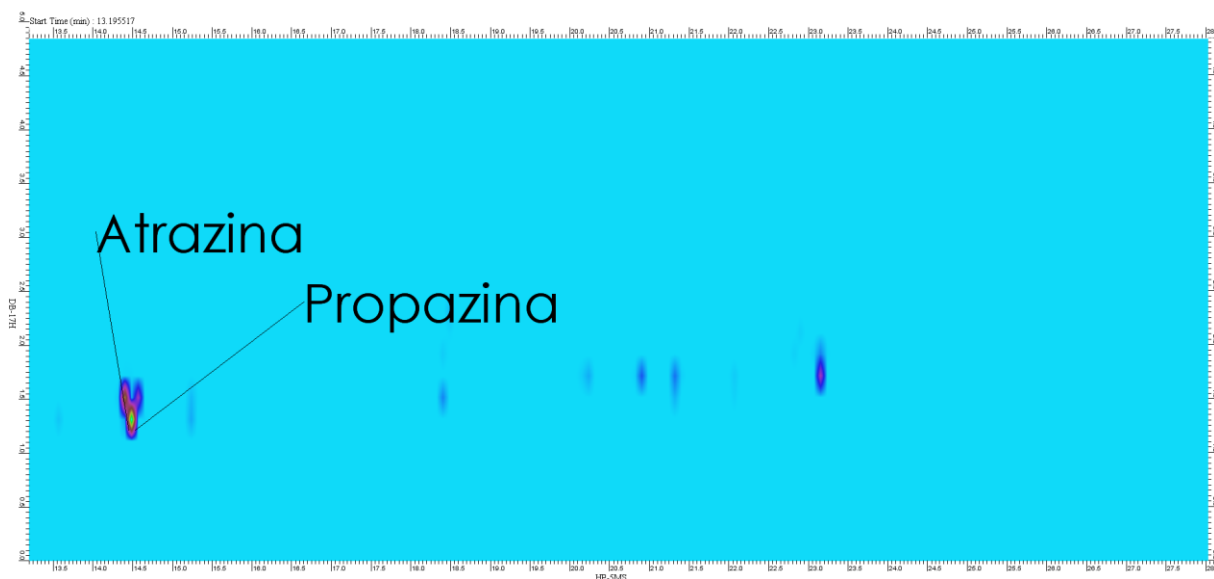


Figura 29. Diagrama de cores dos íons extraídos da Atrazina e da Propazina.

Software: GC Image.

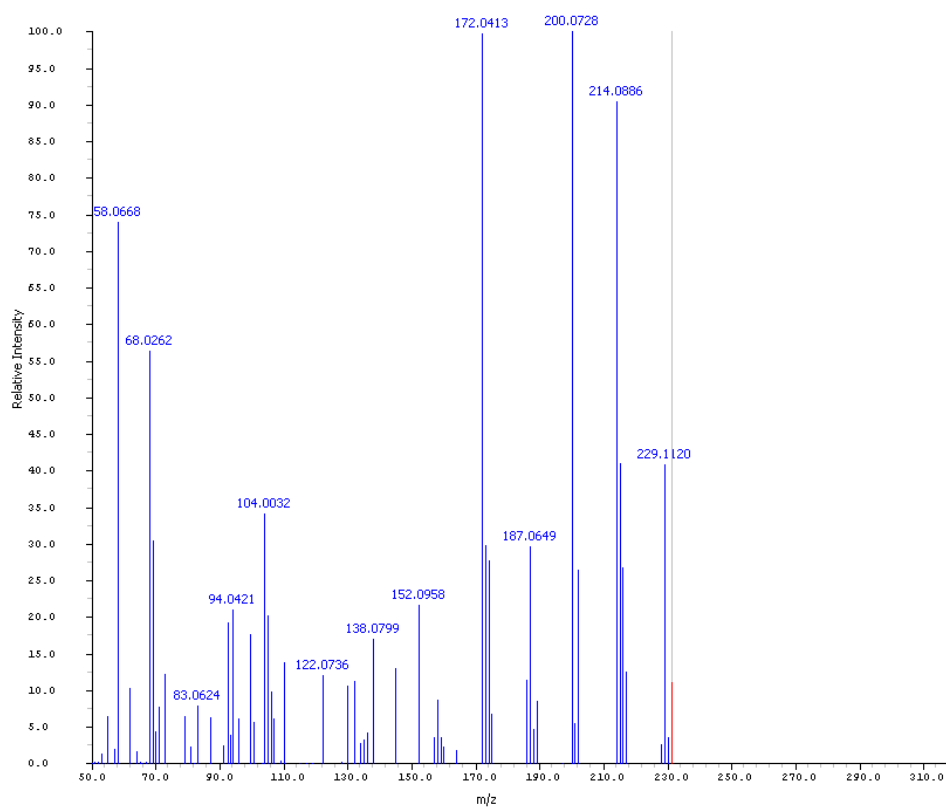


Figura 30. Espectro de massas da Atrazina. *Software: GC Image.*

(Relative Intensity versus m/z: Intensidade Relativa versus m/z)

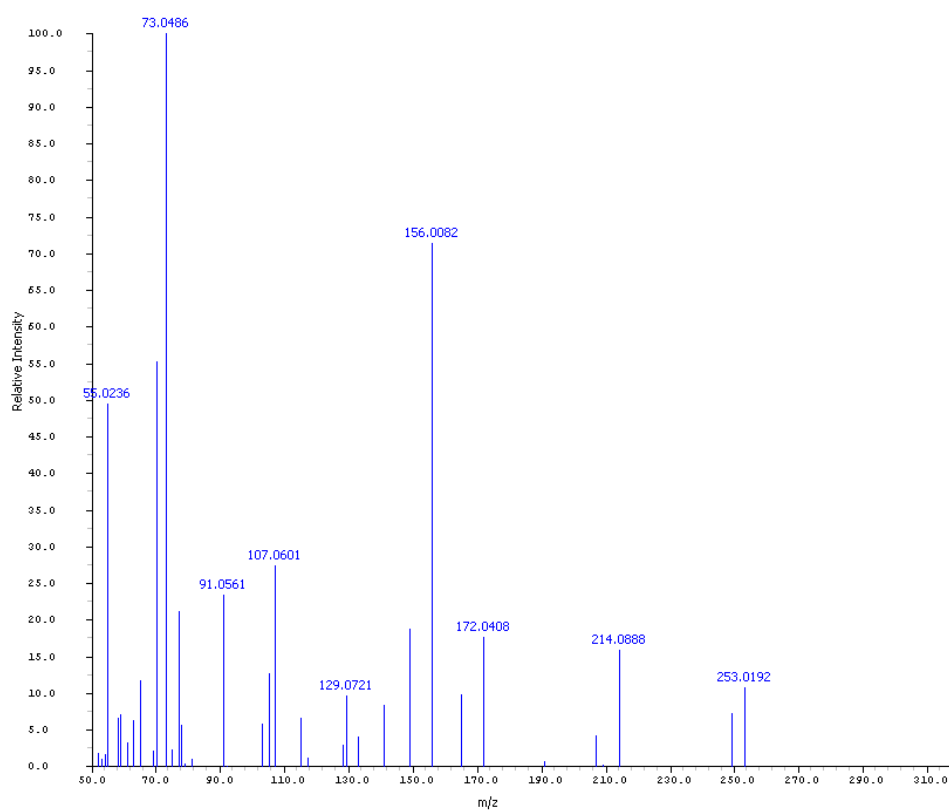


Figura 31. Espectro de massas da Propazina. *Software: GC Image.*
(*Relative Intensity versus m/z: Intensidade Relativa versus m/z*)

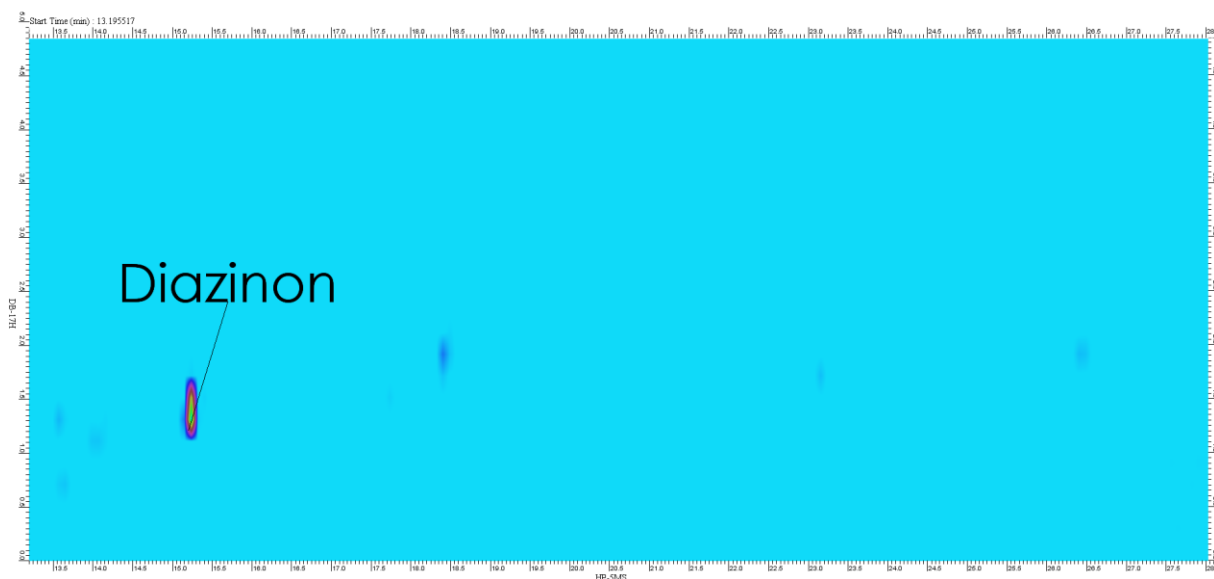


Figura 32. Diagrama de cores dos íons extraídos do Diazinon. *Software: GC Image.*

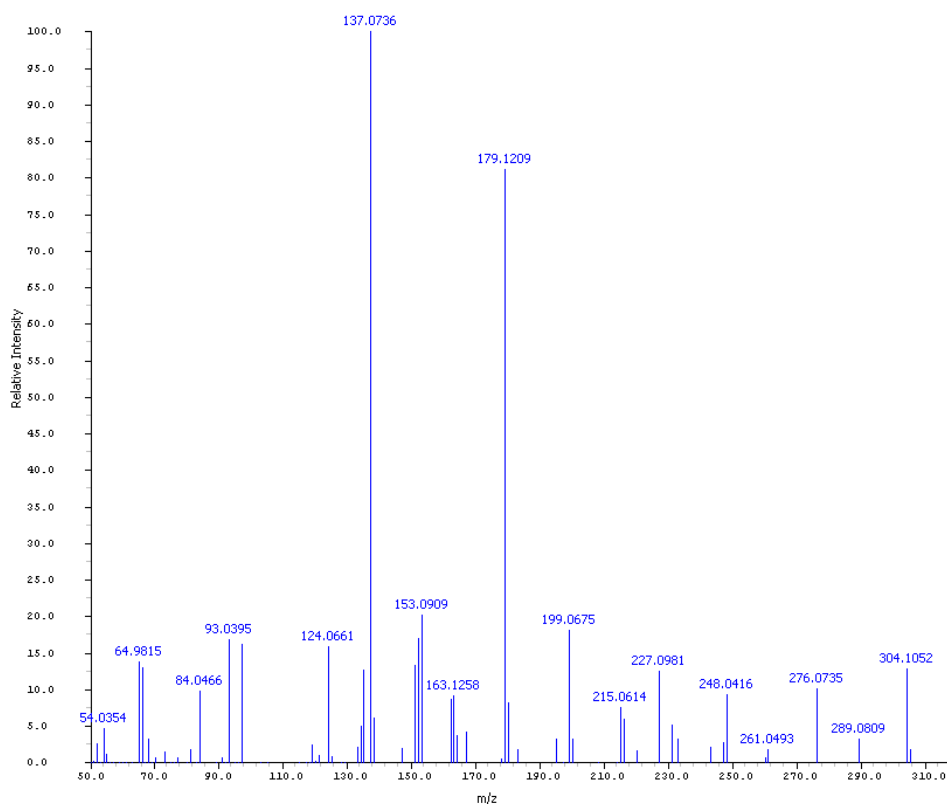


Figura 33. Espectro de massas do Diazinon. *Software: GC Image.*
(Relative Intensity versus m/z: Intensidade Relativa versus m/z)

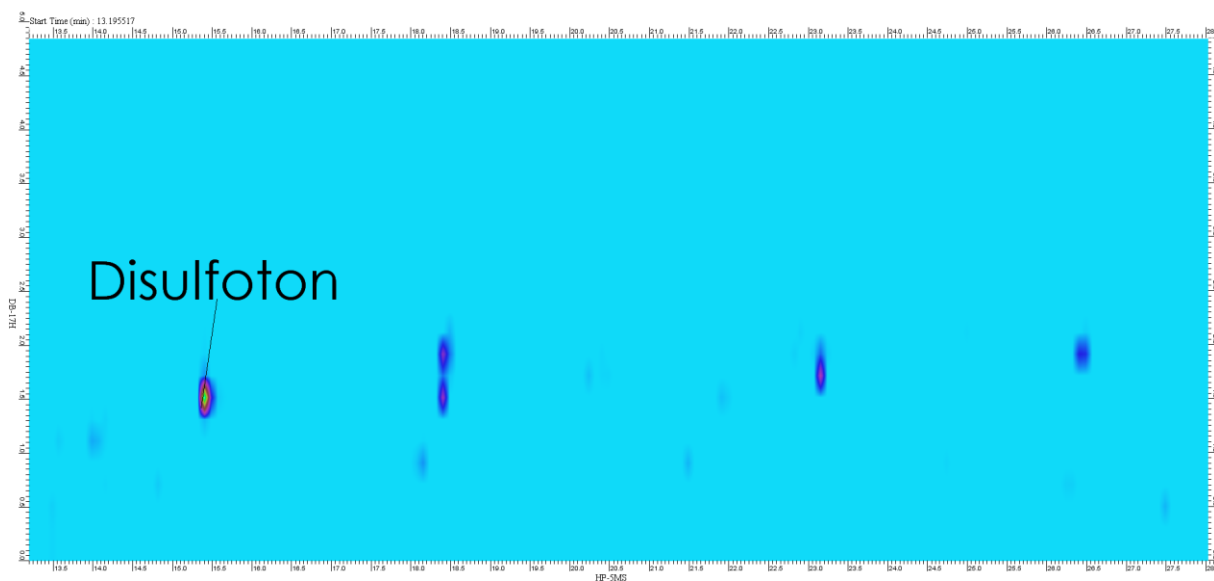


Figura 34. Diagrama de cores dos íons extraídos do Disulfoton. *Software: GC Image.*

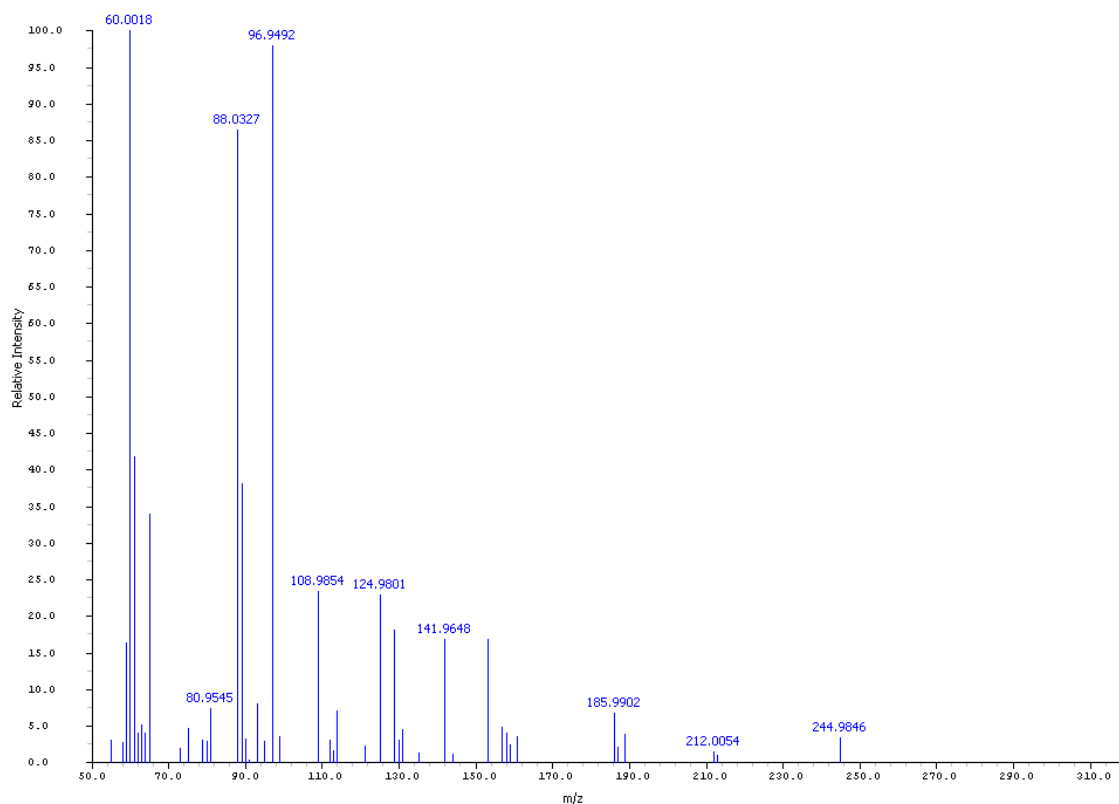


Figura 35. Espectro de massas do Disulfoton. *Software: GC Image.*
(*Relative Intensity versus m/z: Intensidade Relativa versus m/z*)

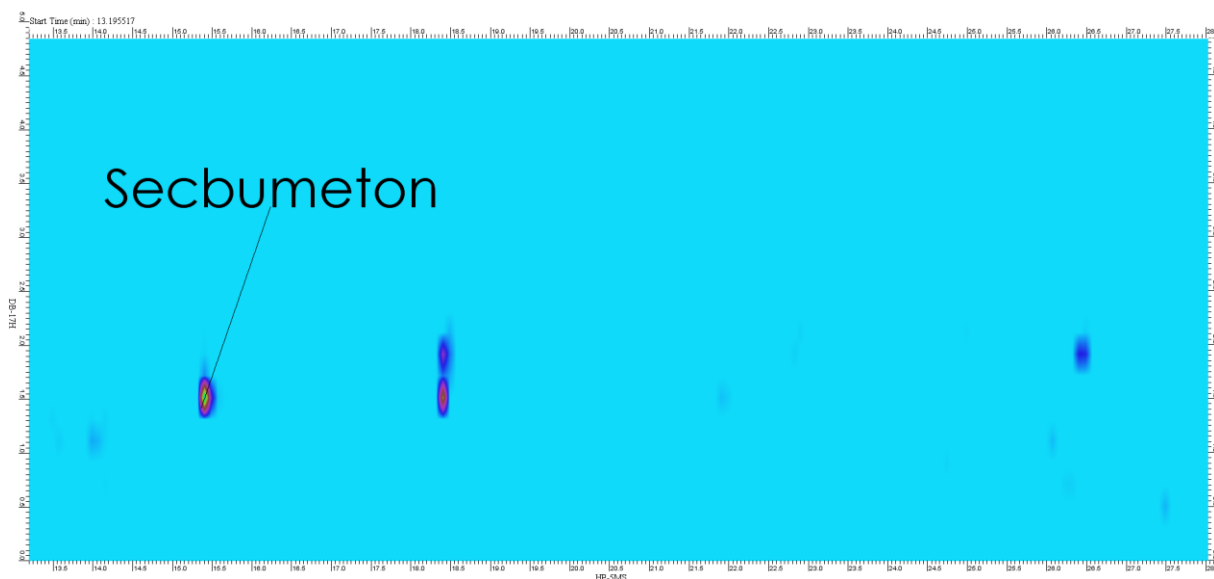


Figura 36. Diagrama de cores dos íons extraídos do Sebumeton. *Software: GC Image.*

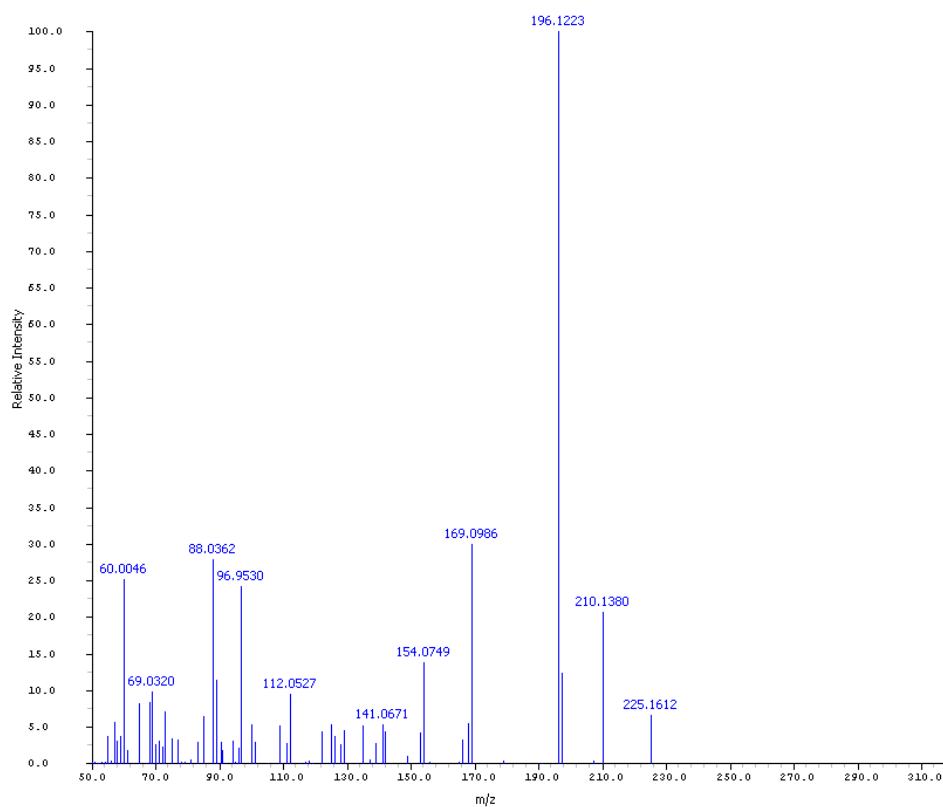


Figura 37. Espectro de massas do Sebumeton. *Software: GC Image.*
(*Relative Intensity versus m/z: Intensidade Relativa versus m/z*)

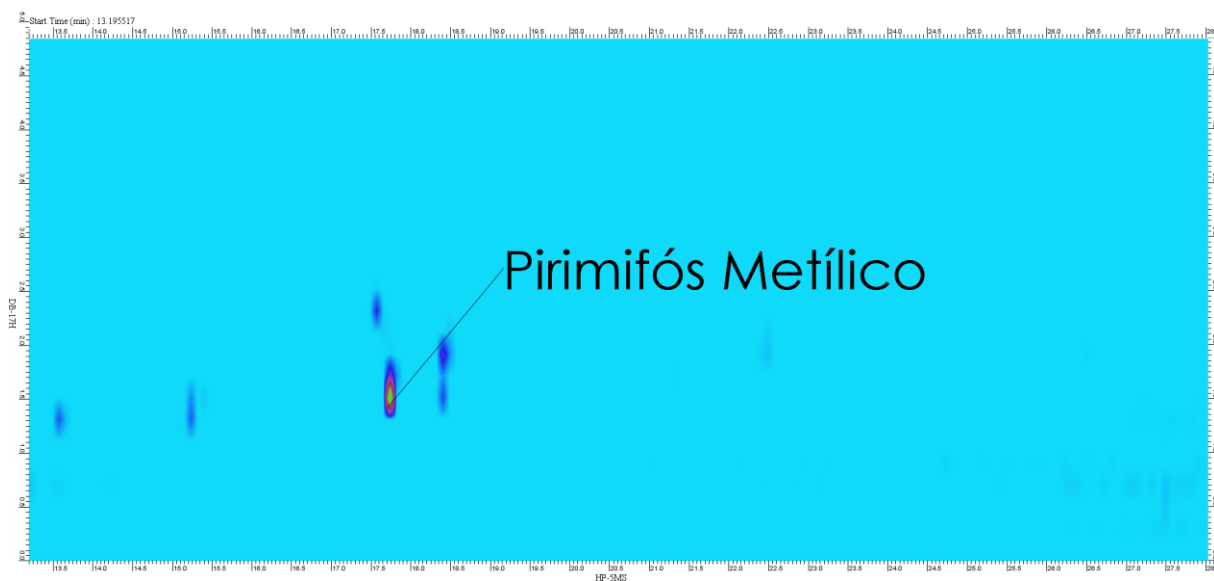


Figura 38. Diagrama de cores dos íons extraídos do Pirimifós Metílico. *Software: GC Image.*

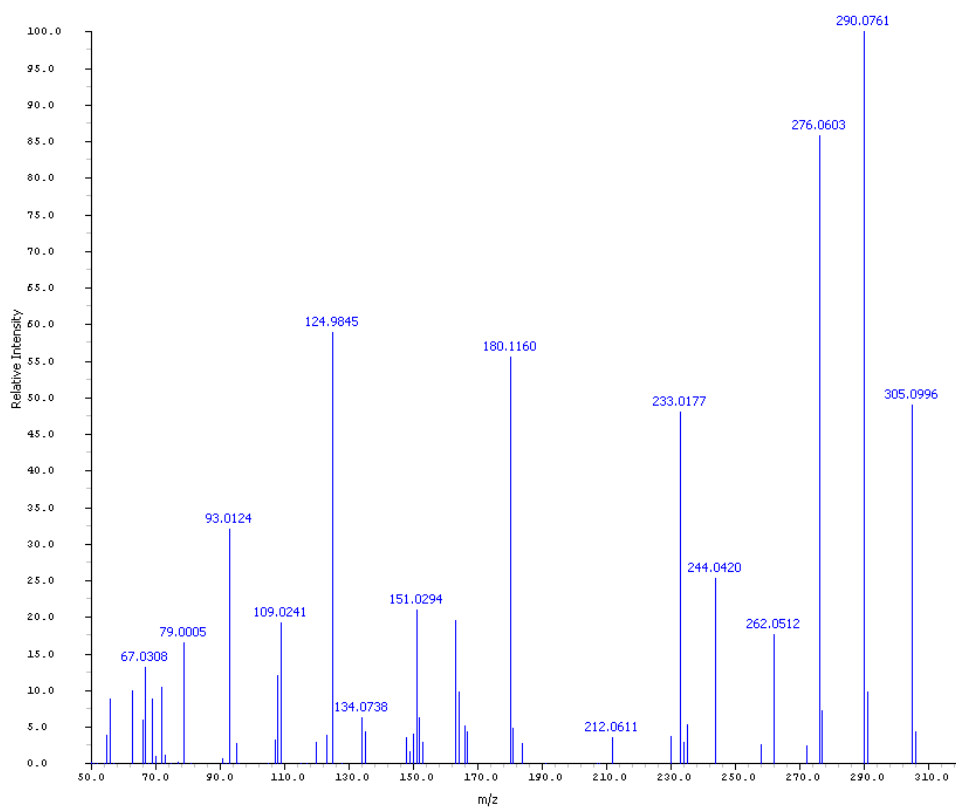


Figura 39. Espectro de massas do Pirimifós Metílico. *Software: GC Image.*
(*Relative Intensity versus m/z: Intensidade Relativa versus m/z*)

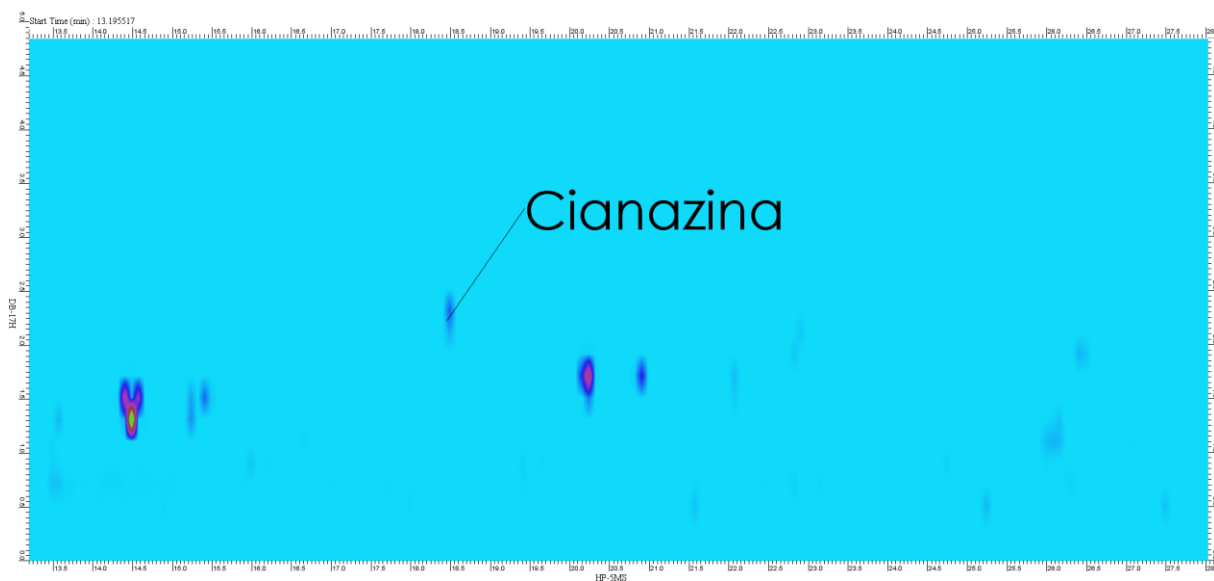


Figura 40. Diagrama de cores dos íons extraídos da Cianazina. *Software: GC Image.*

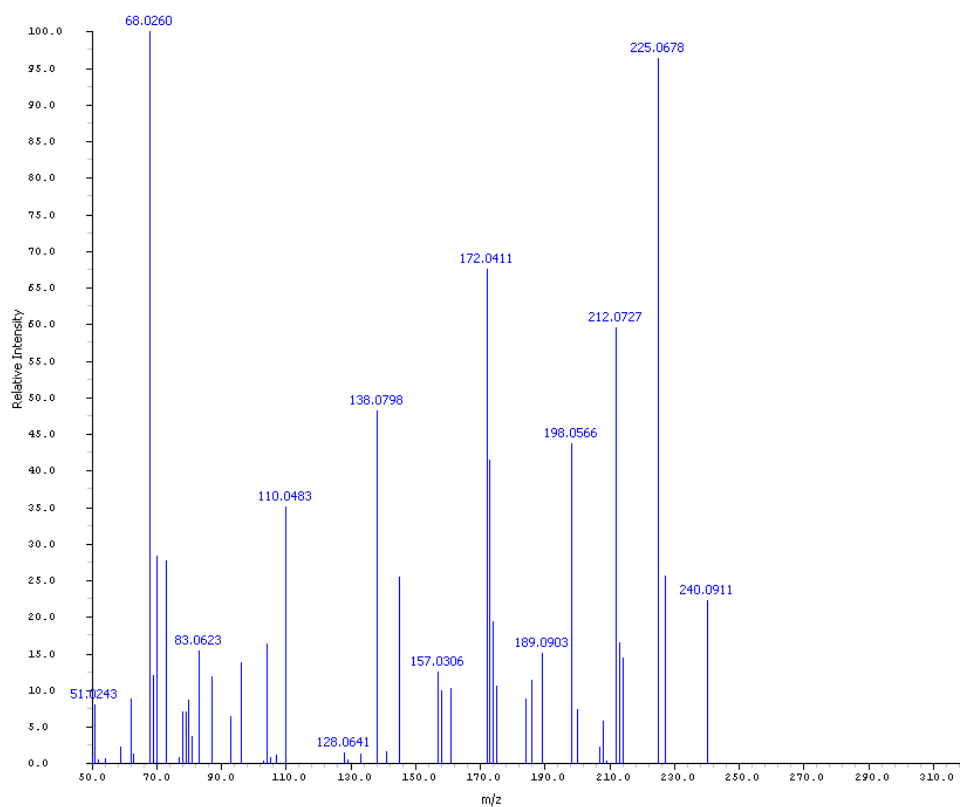


Figura 41. Espectro de massas da Cianazina. *Software: GC Image.*
(*Relative Intensity versus m/z: Intensidade Relativa versus m/z*)

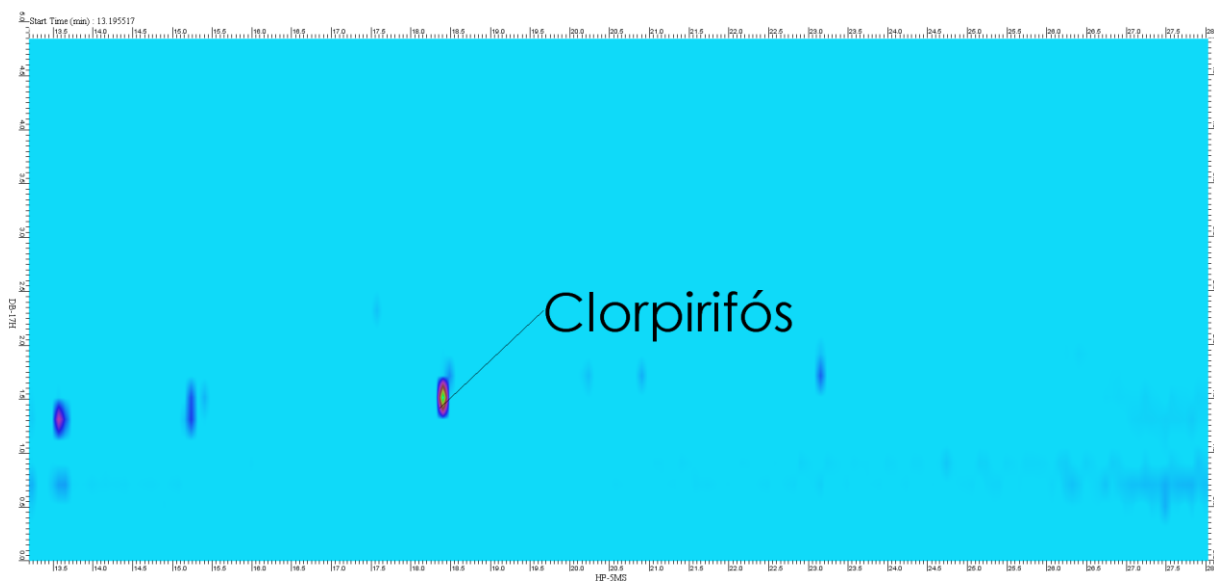


Figura 42. Diagrama de cores dos íons extraídos do Clorpirifós. *Software: GC Image.*

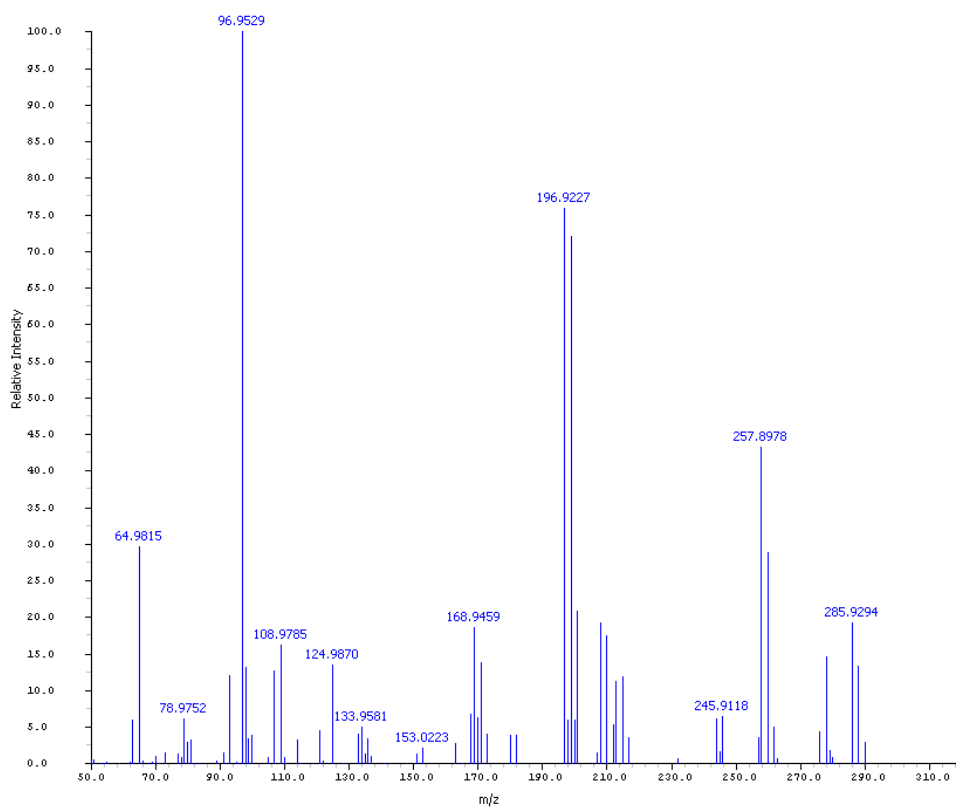


Figura 43. Espectro de massas do Clorpirifós. *Software: GC Image.*
(*Relative Intensity versus m/z: Intensidade Relativa versus m/z*)

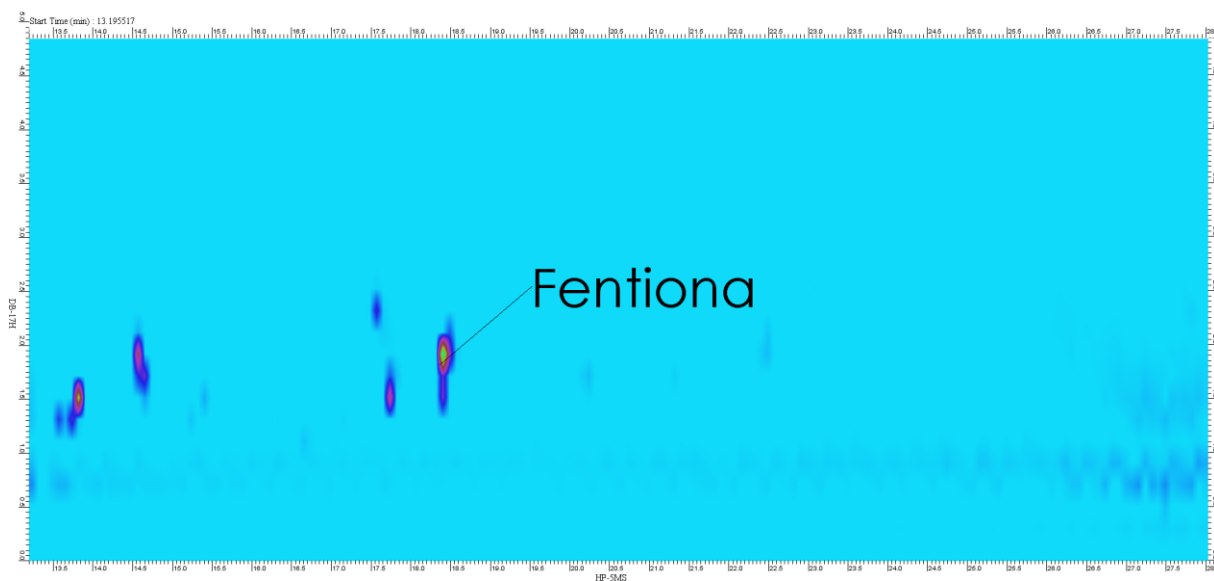


Figura 44. Diagrama de cores dos íons extraídos da Fentiona. *Software: GC Image.*

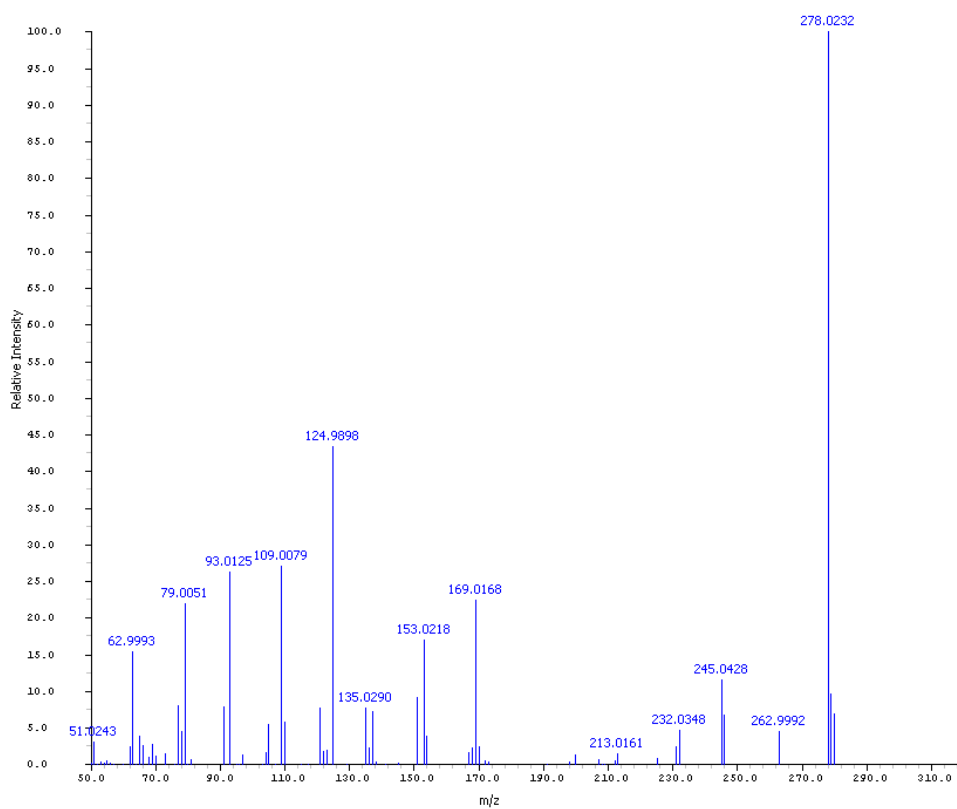


Figura 45. Espectro de massas da Fentiona. *Software: GC Image.*
(Relative Intensity versus m/z: Intensidade Relativa versus m/z)

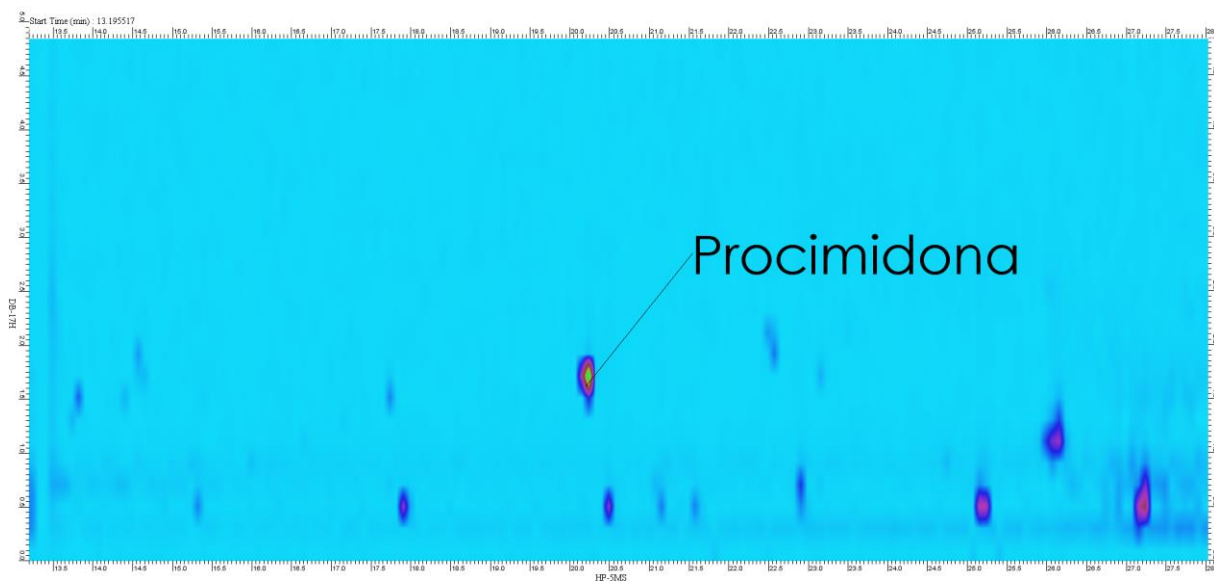


Figura 46. Diagrama de cores dos íons extraídos da Procimidona. *Software: GC Image.*

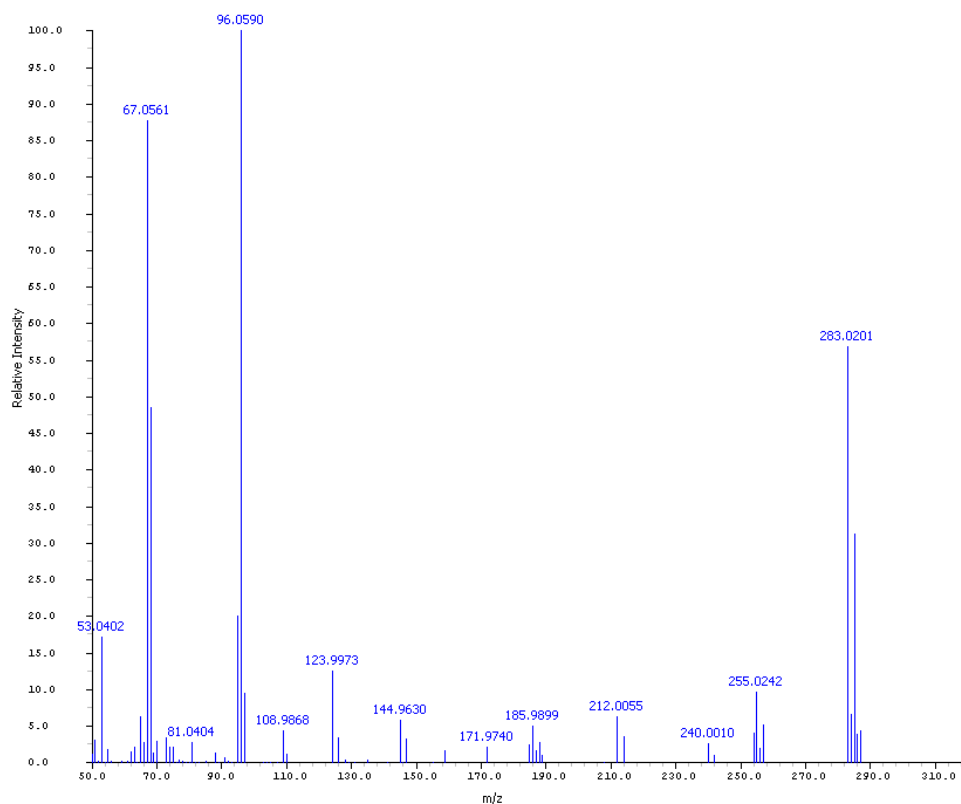


Figura 47. Espectro de massas da Procimidona. *Software: GC Image.*
(Relative Intensity versus m/z : Intensidade Relativa versus m/z)

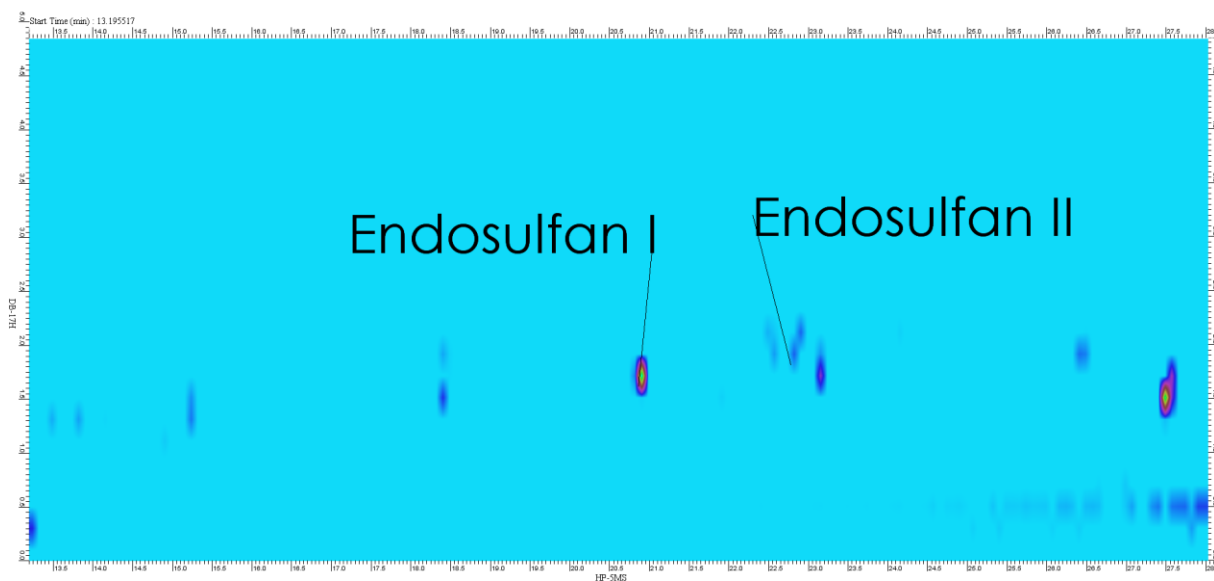


Figura 48. Diagrama de cores dos íons extraídos do Endosulfan I e do Endosulfan II.
Software: GC Image.

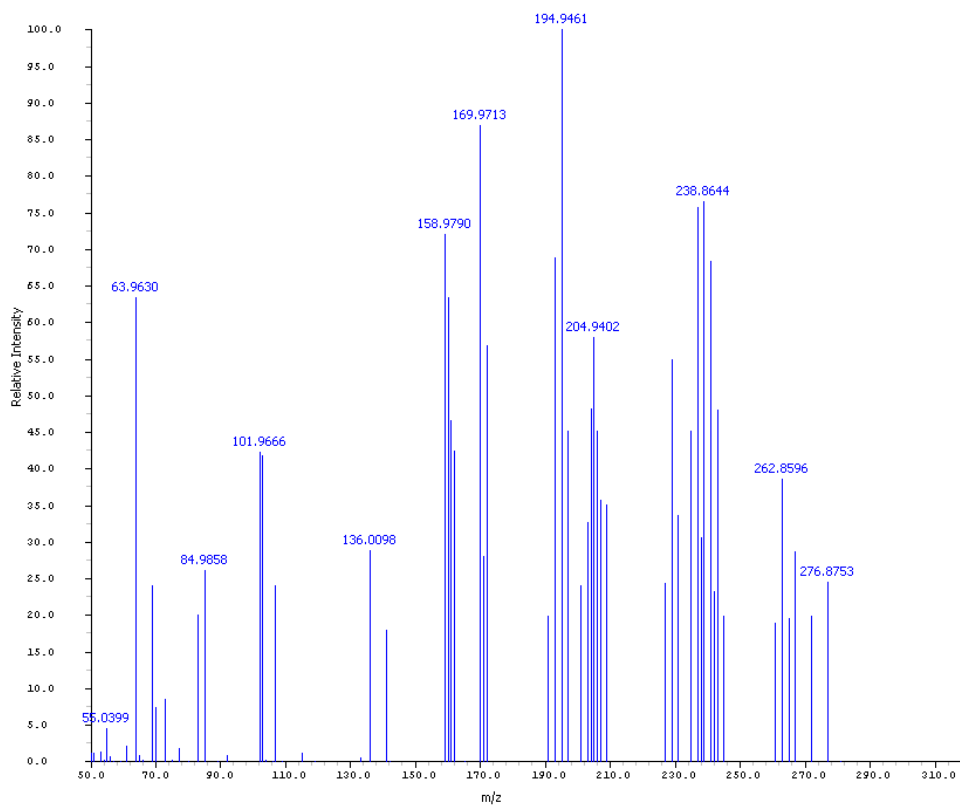


Figura 49. Espectro de massas do Endosulfan I. *Software: GC Image.*
(Relative Intensity versus m/z: Intensidade Relativa versus m/z)

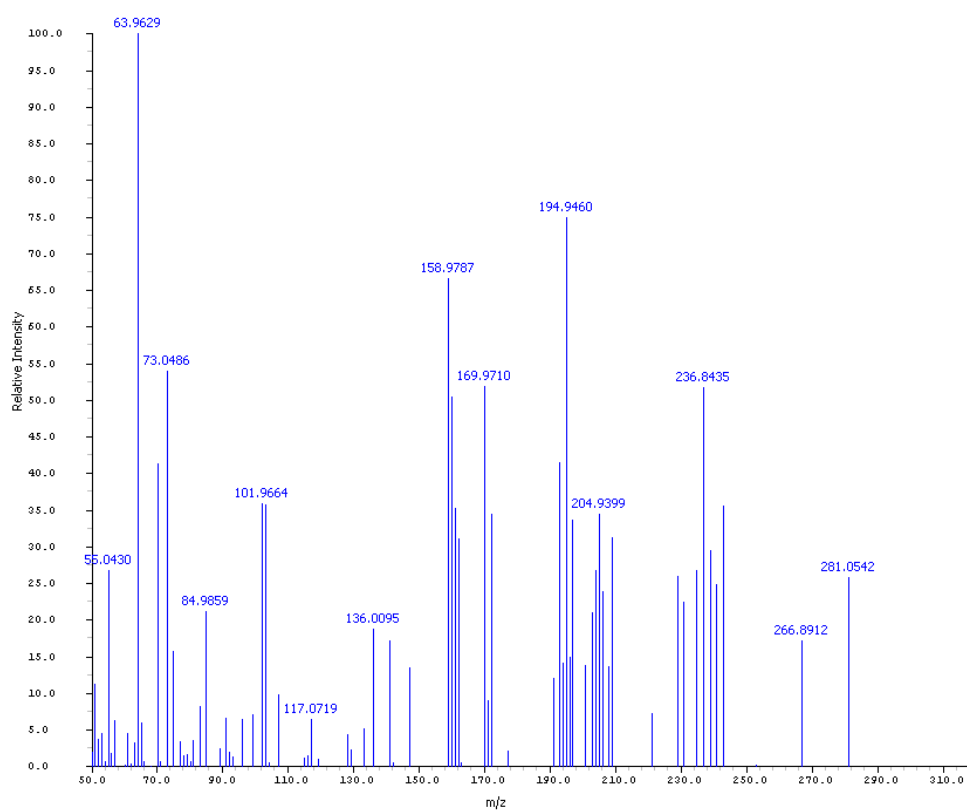


Figura 50. Espectro de massas do Endosulfan II. *Software: GC Image.*
(Relative Intensity versus m/z: Intensidade Relativa versus m/z)

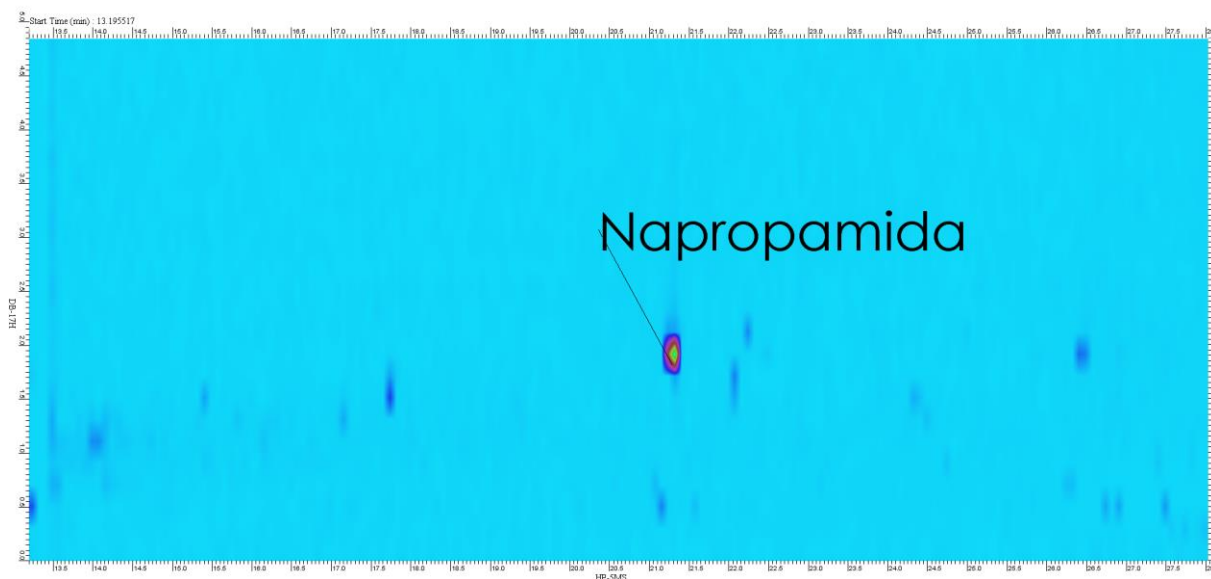


Figura 51. Diagrama de cores dos íons extraídos da Napropamida. *Software: GC Image.*

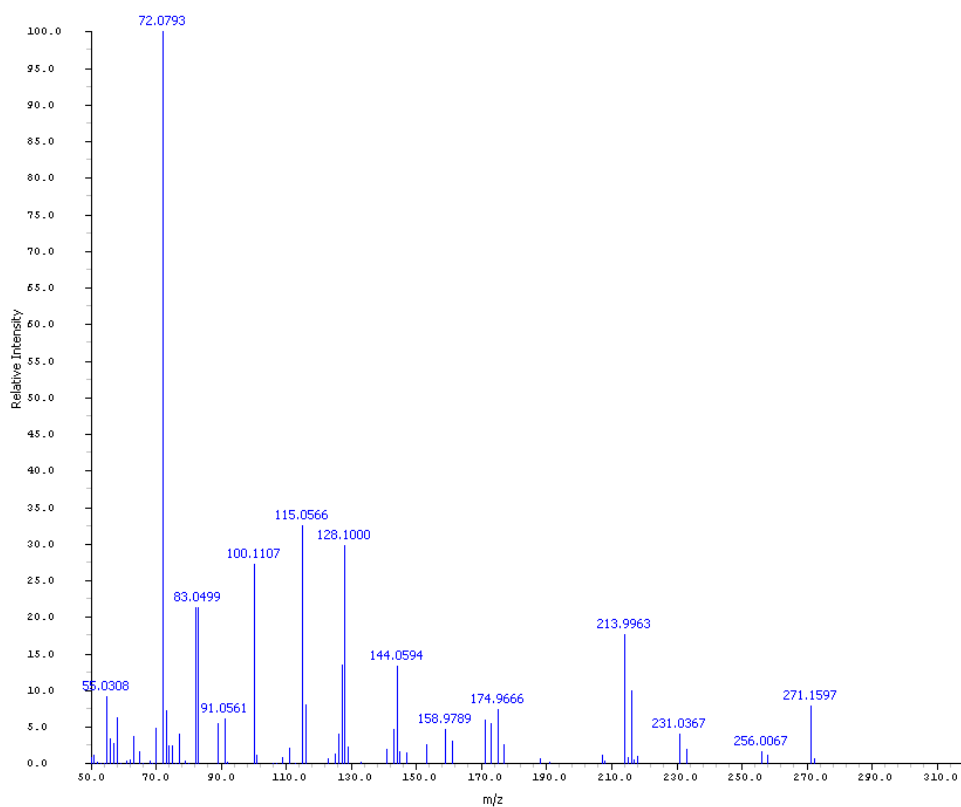


Figura 52. Espectro de massas da Napropamida. *Software: GC Image.*
(*Relative Intensity versus m/z: Intensidade Relativa versus m/z*)

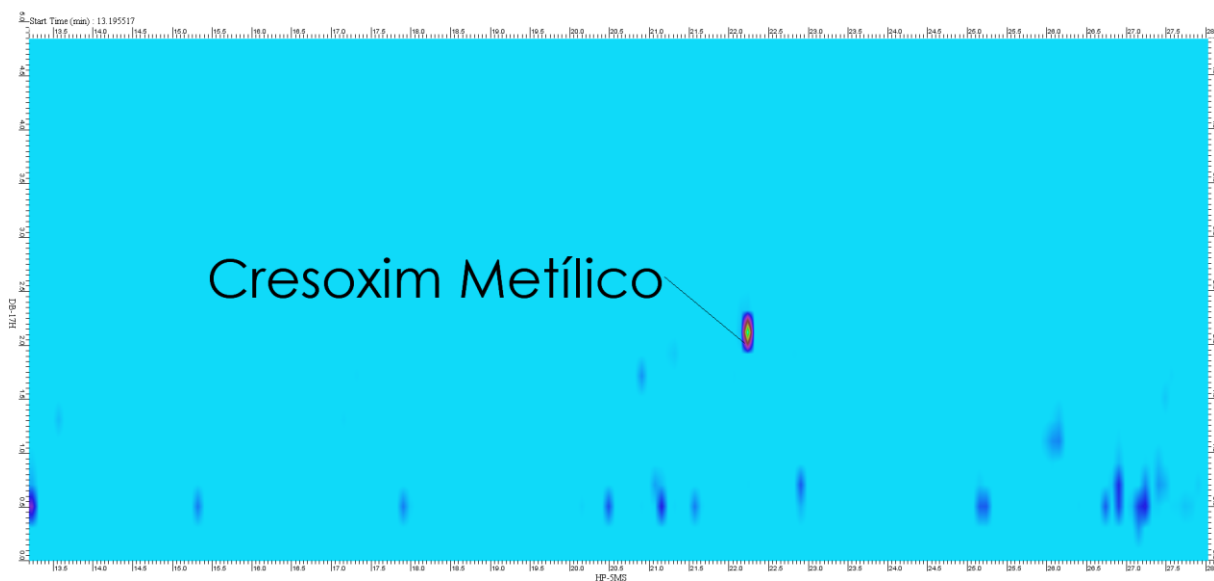


Figura 53. Diagrama de cores dos íons extraídos do Cresoxim Metílico. *Software: GC Image.*

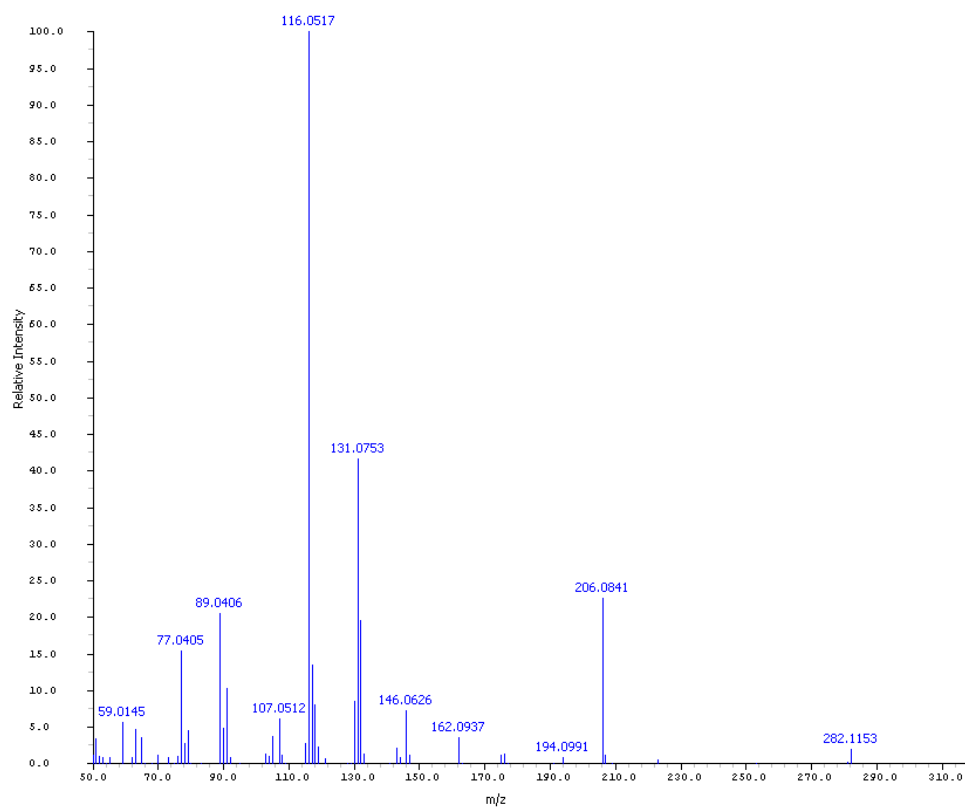


Figura 54. Espectro de massas do Cresoxim Metílico. *Software: GC Image.*
(Relative Intensity versus m/z: Intensidade Relativa versus m/z)

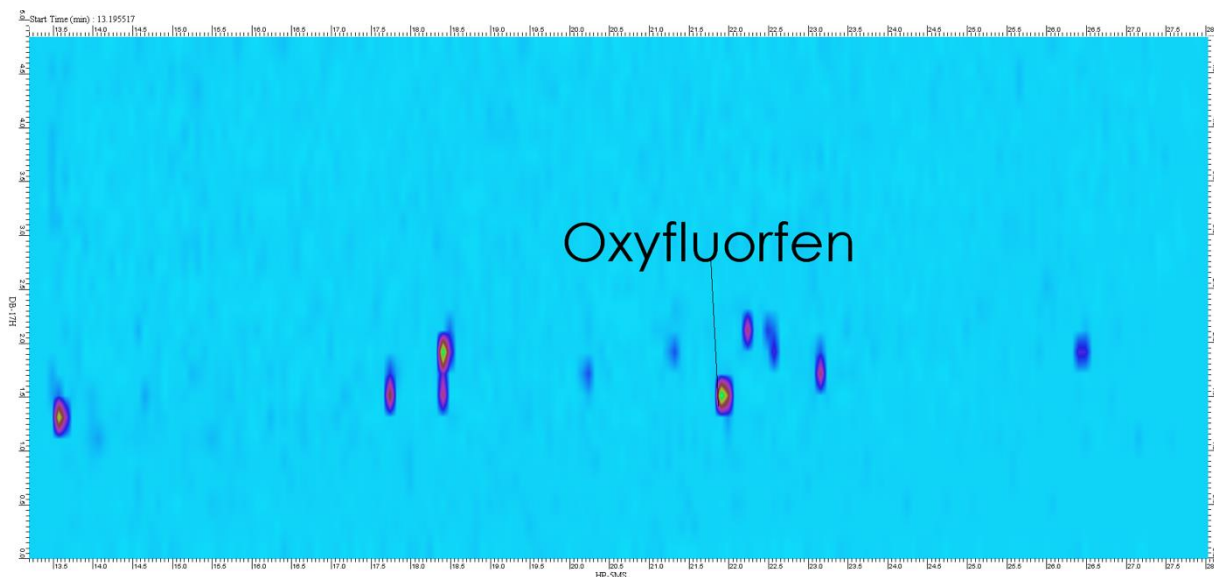


Figura 55. Diagrama de cores dos íons extraídos do Oxyfluorfen. *Software: GC Image.*

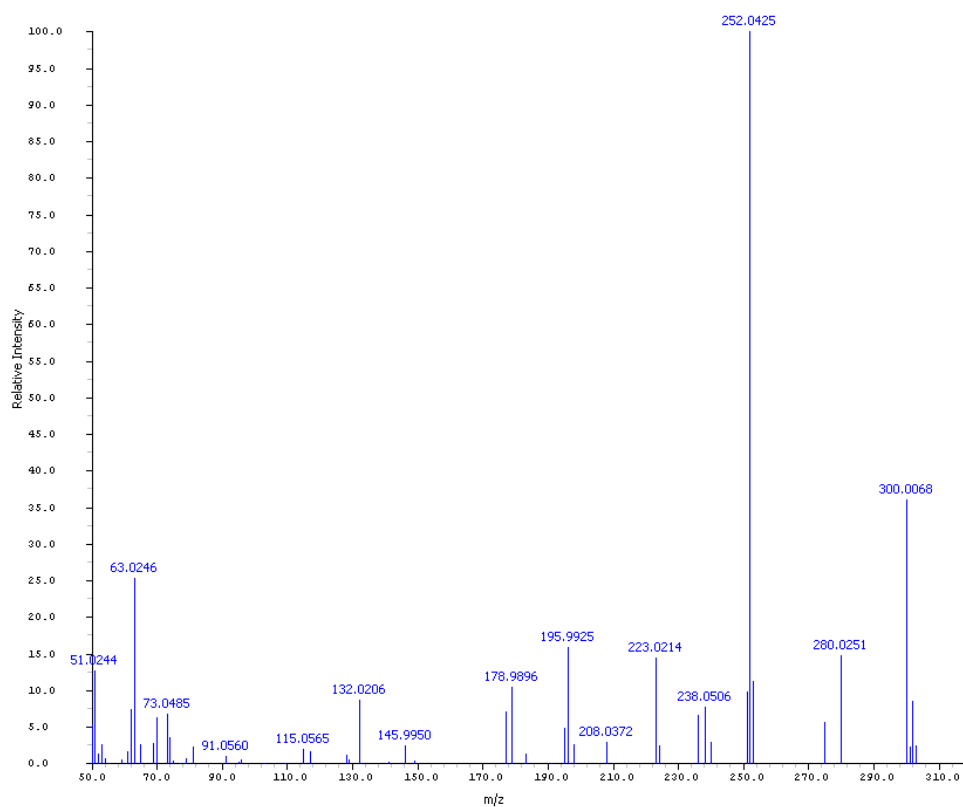


Figura 56. Espectro de massas do Oxyfluorfen. *Software: GC Image.*
(Relative Intensity versus m/z: Intensidade Relativa versus m/z)

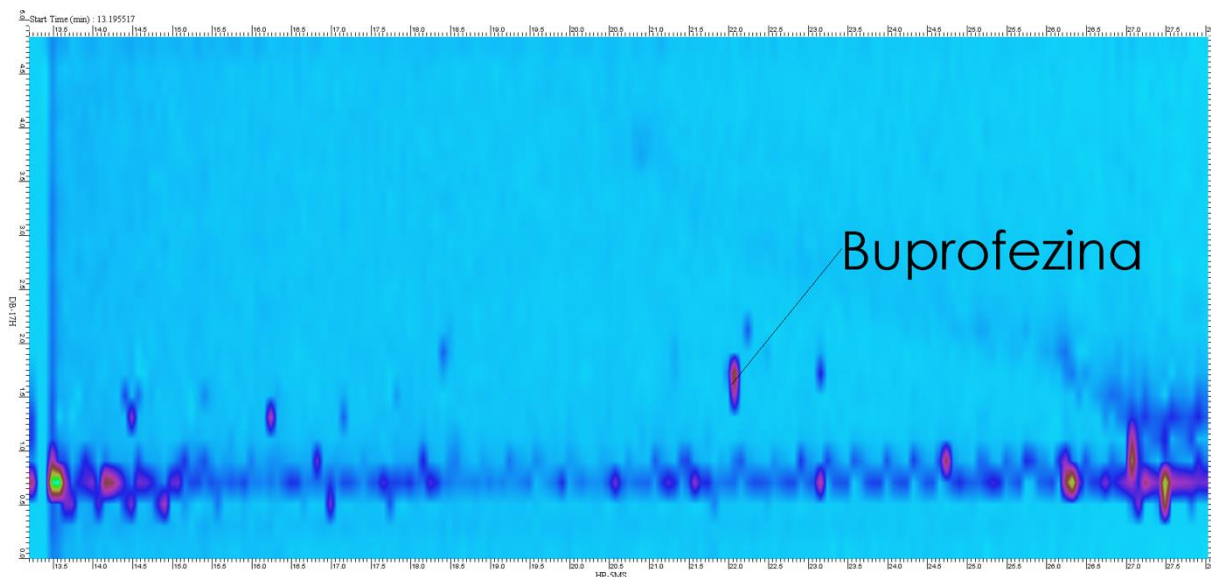


Figura 57. Diagrama de cores dos íons extraídos da Buprofezina. *Software: GC Image.*

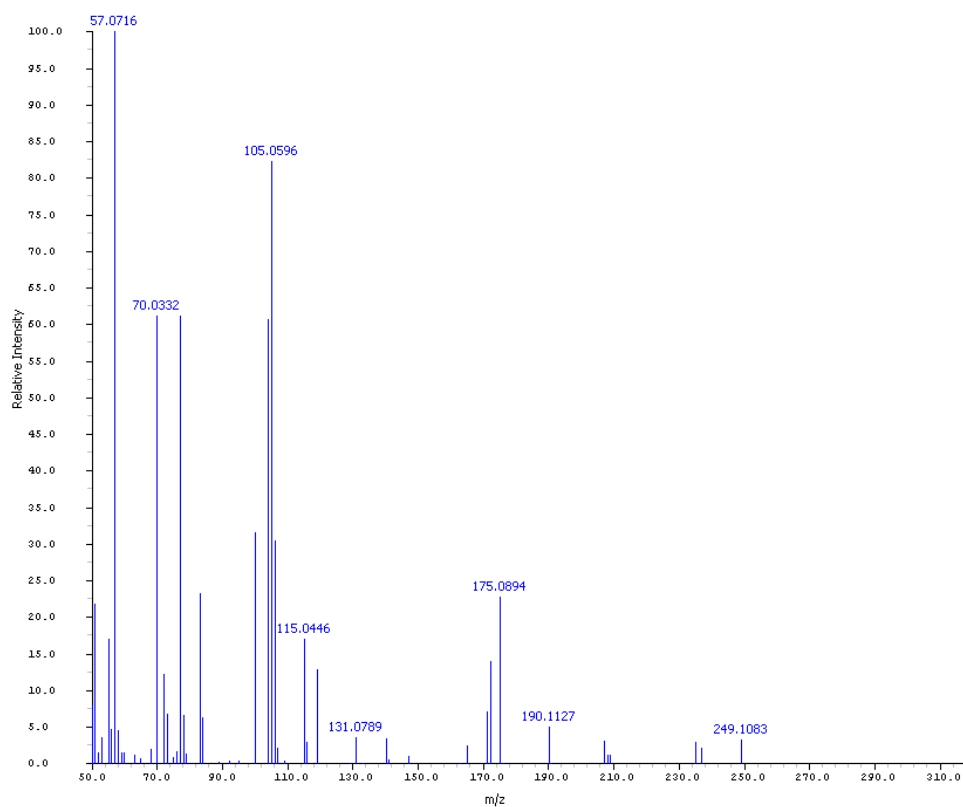


Figura 58. Espectro de massas da Buprofezina. *Software: GC Image.*
(*Relative Intensity versus m/z : Intensidade Relativa versus m/z*)

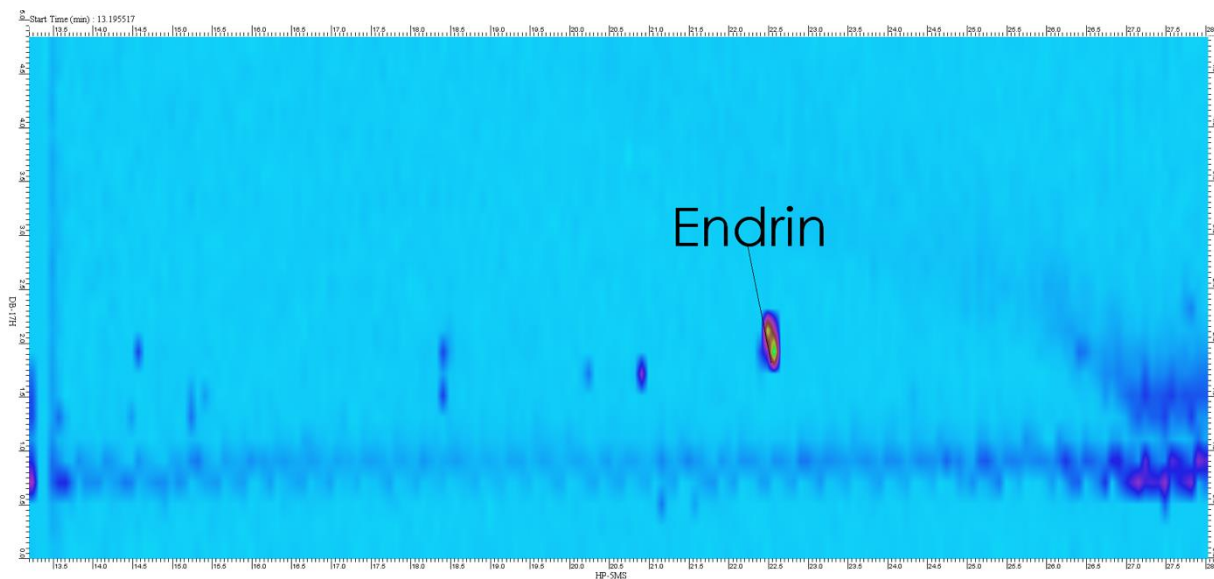


Figura 59. Diagrama de cores dos íons extraídos do Endrin. *Software: GC Image.*

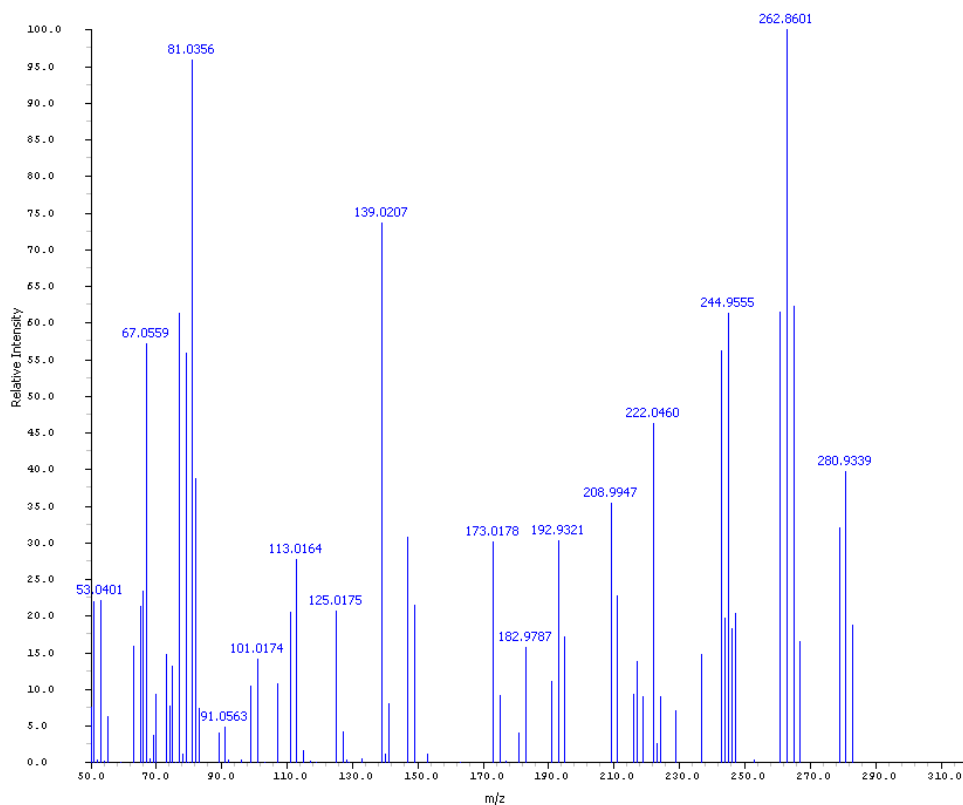


Figura 60. Espectro de massas do Endrin. *Software: GC Image.*
(Relative Intensity versus m/z: Intensidade Relativa versus m/z)

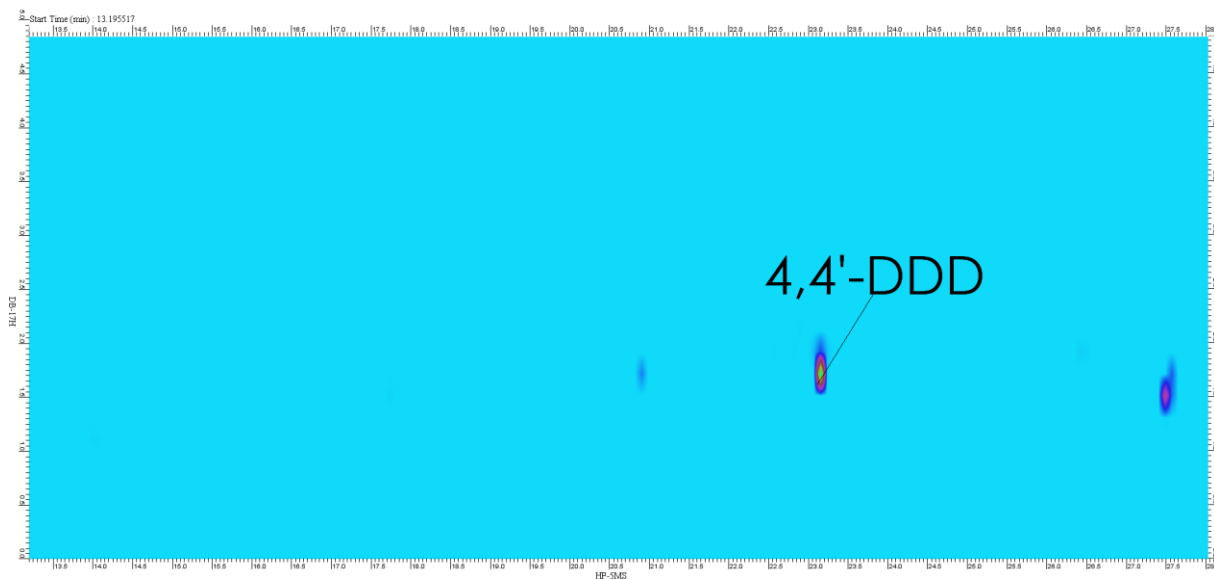


Figura 61. Diagrama de cores dos íons extraídos do 4,4'-DDD. *Software: GC Image.*

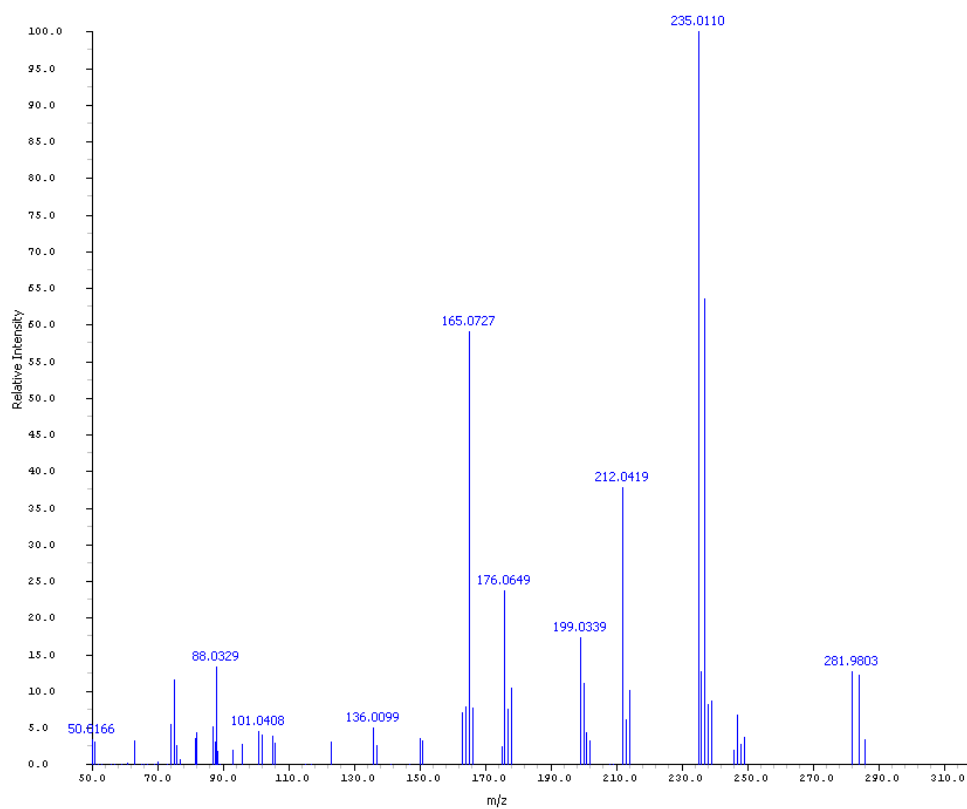


Figura 62. Espectro de massas do 4,4'-DDD. *Software: GC Image.*
(*Relative Intensity versus m/z: Intensidade Relativa versus m/z*)

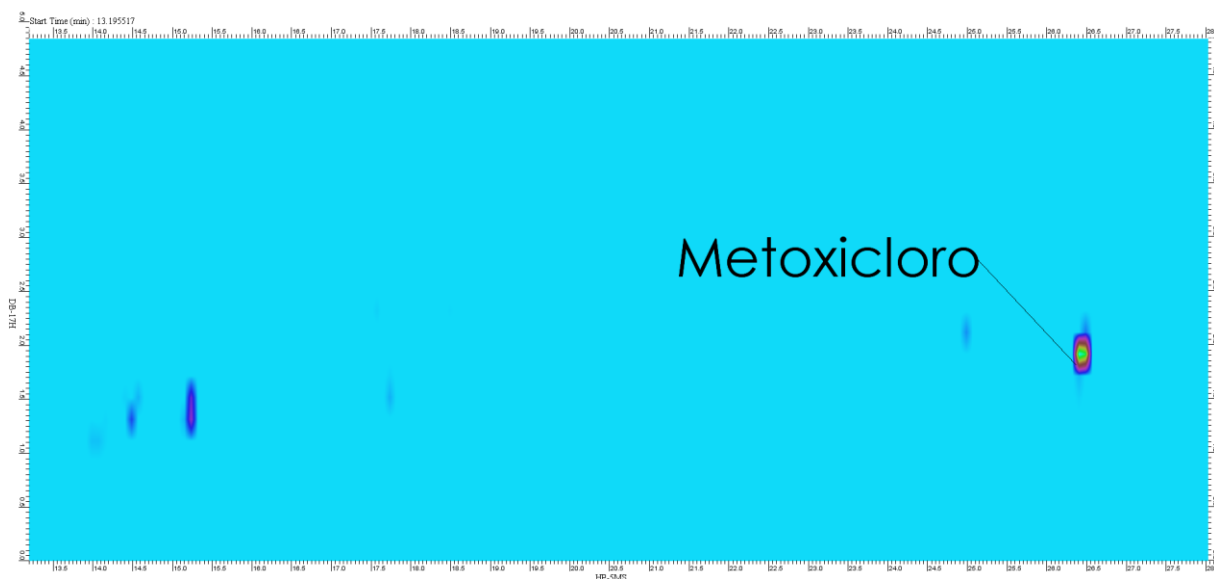


Figura 63. Diagrama de cores dos íons extraídos do Metoxicloro. *Software: GC Image.*

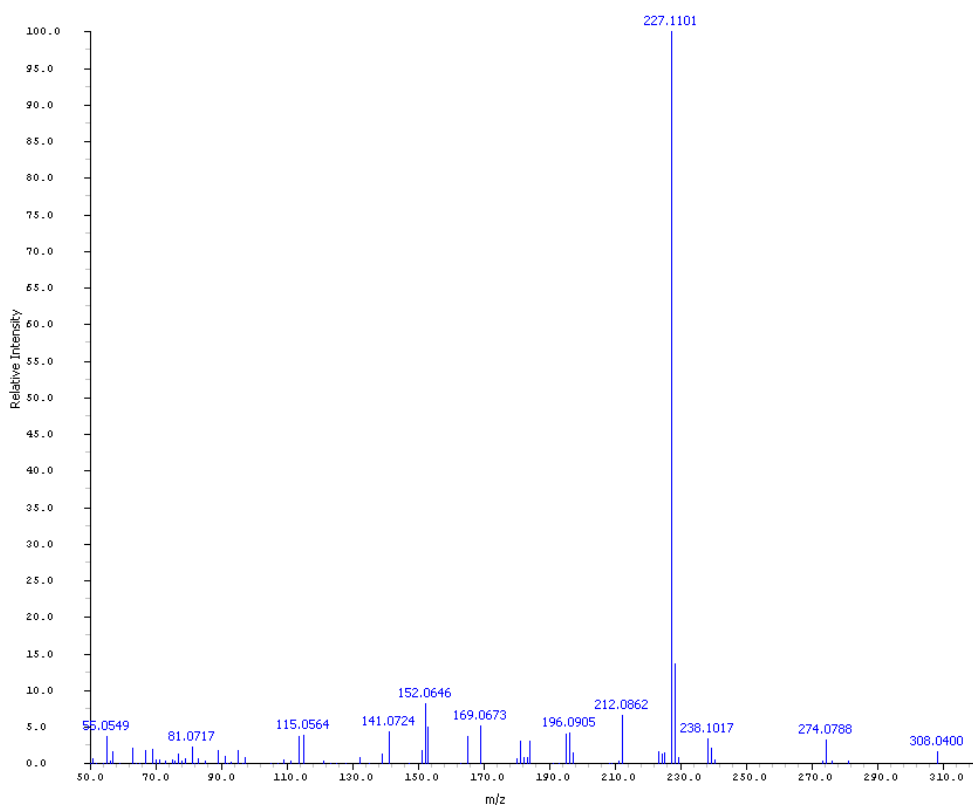


Figura 64. Espectro de massas do Metoxicloro. *Software: GC Image.*
(*Relative Intensity versus m/z: Intensidade Relativa versus m/z*)

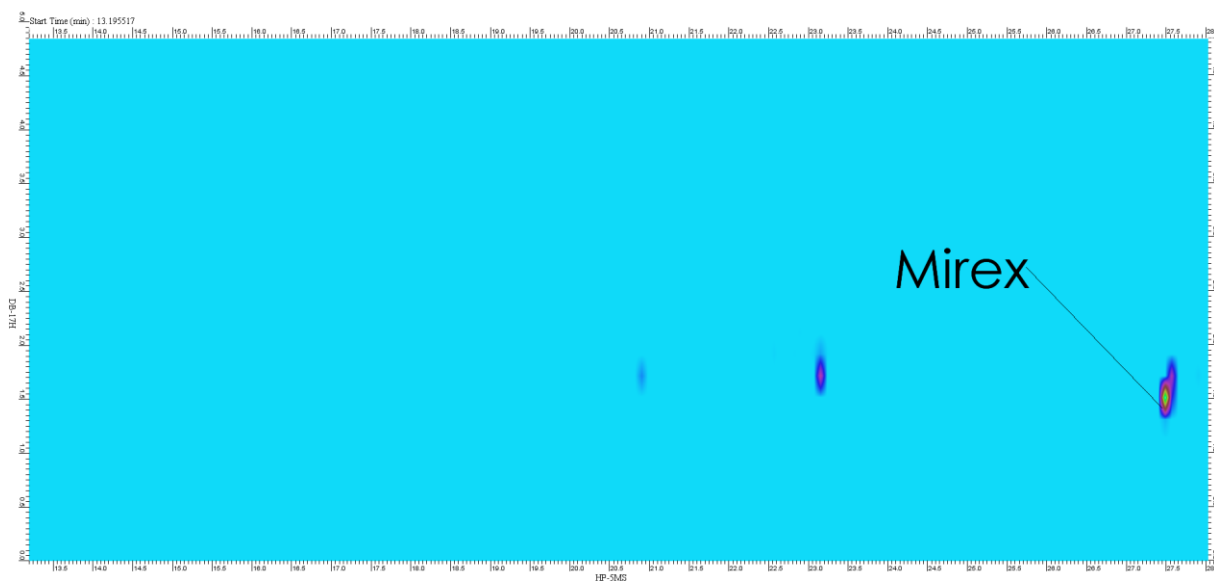


Figura 65. Diagrama de cores dos íons extraídos do Mirex. *Software: GC Image.*

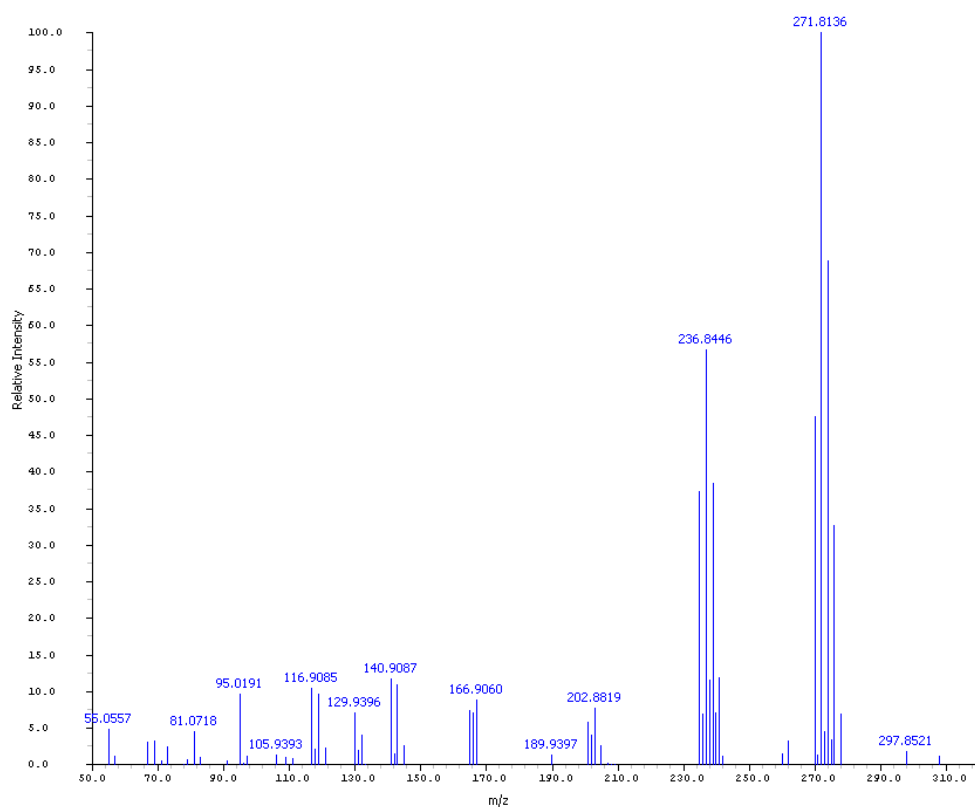


Figura 66. Espectro de massas do Mirex. *Software: GC Image.*
(*Relative Intensity versus m/z: Intensidade Relativa versus m/z*)