

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

FREDERICO HAYALA FERNANDES BARBOSA

Desenvolvimento de método de amostragem de agrotóxicos em águas utilizando nanotubos de carbono e determinação por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas.

Belo Horizonte

2015

UFMG / ICEx / DQ. 1113<sup>a</sup>  
D. 612<sup>a</sup>

FREDERICO HAYALA FERNANDES BARBOSA

Desenvolvimento de método de amostragem de agrotóxicos em águas utilizando nanotubos de carbono e determinação por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas.

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

Belo Horizonte  
2015

B238a      Barbosa, Frederico Hayala Fernandes  
2015          Desenvolvimento de método de amostragem de  
D              agrotóxicos em águas utilizando nanotubos de carbono e  
                determinação por cromatografia gasosa acoplada à  
                espectrometria de massas [manuscrito] / Frederico  
                Hayala Fernandes Barbosa. 2015.  
                [xi], 70 f. : il.

                Orientador: Zenilda de Lourdes Cardeal.  
                Coorientador: Helvecio Costa Menezes.

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

                1. Química analítica - Teses 2. Produtos químicos  
                agrícolas - Teses 3. Cromatografia de gás - Teses 4.  
                Nanotubos de carbono - Teses 5. Água - Análise - Teses  
                I. Cardeal, Zenilda de Lourdes, Orientadora II.  
                Menezes, Helvecio Costa, Coorientador III. Título.

CDU 043

**"Desenvolvimento de Método de Amostragem de Agrotóxicos em Águas  
Utilizando Nanotubos de Carbono e Determinação por Cromatografia Gasosa  
Acoplada à Espectrometria de Massas"**

**Frederico Hayala Fernandes Barbosa**

Dissertação aprovada pela banca examinadora constituída pelos Professores:



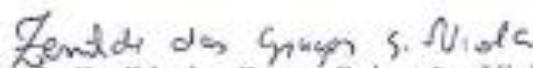
Prof. Zenilda de Lourdes Cardeal - Orientadora  
UFMG



Prof. Helvécio Costa Menezes - Coorientador  
UFMG



Prof. Evandro Piccin  
UFMG



Prof. Zenilde das Graças Guimarães Viola  
IGAM

Belo Horizonte, 30 de setembro de 2015.

Não confunda jamais conhecimento com sabedoria. Um  
o ajuda a ganhar a vida, o outro a construir uma vida.

Sandra Carey

## AGRADECIMENTOS

Uma folha é pouco para colocar todas as pessoas que de alguma forma fizeram com que essa dissertação pudesse se tornar realidade. Agradeço:

Primeiramente a Deus pela sabedoria que me foi dada.

A minha mãe Fátima pelo apoio incondicional em todos os momentos da minha vida, me dando força para que todos os meus sonhos se tornem realidade.

Ao meu pai Airton que mesmo do céu, tem olhado por mim.

Aos meus irmãos Alessandro e Vinicius pela amizade e apoio de sempre.

A professora Dra. Zenilda de Lourdes Cardeal por acreditar no meu potencial e por todo o amplo conhecimento passado.

Ao professor Helvécio Costa Menezes pela paciência e pelos inúmeros e valiosos ensinamentos.

A todos colegas do Laboratório 171, pelo grande apoio em todos os momentos, em especial ao Vitor Antipoff pela grande parceria nesse projeto contribuindo para que ele se torne realidade.

Aos meus primos Cristiane e Lucas pela hospedagem, conselhos e paciência.

A todos meus familiares e amigos que me apoiaram e que contribuíram de forma direta ou indireta para que esse sonho seja realizado, em especial minha prima Lorryne sempre orientando e ajudando profissionalmente; e aos amigos André Faria, Arthur Costa, Flávio Ribeiro, Gustavo Freitas, João Paulo Alves, Pedro Emilio e Vinicius Oliveira pelas longas conversas e experiências vividas.

A empresa Corplab e todos os funcionários que tiveram uma contribuição enorme com as amostras, e em especial ao Thiago Freitas pelo incentivo em concretizar esse trabalho.

## RESUMO

O crescimento populacional mundial ocasiona uma grande demanda por alimentos, os quais devem ter boa qualidade e durabilidade. Os agrotóxicos são produtos importantes para o controle e prevenção de organismos nocivos, minimizando as perdas, aumentando a qualidade e quantidade dos produtos obtidos. No entanto, a maioria dos agrotóxicos são nocivos e podem causar problemas de contaminação ambiental e alimentar. O risco da exposição aos agrotóxicos requer o controle do uso destes compostos e torna necessário o desenvolvimento de métodos eficientes para sua identificação e quantificação.

Esse trabalho apresenta o desenvolvimento de um novo método de extração multiresíduo para análise de agrotóxicos em água com determinação por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (GC/MS). O procedimento de extração proposto foi baseado na utilização de nanotubos de carbono híbridos e anfifílicos com propriedades magnéticas (mNTC). Os mNTC usados foram produzidos no Departamento de Química da UFMG. Eles possuem estruturas de paredes múltiplas (MWNTC) e são constituídos por uma fração hidrofóbica e uma fração hidrofílica (dopada com Nitrogênio). A constituição híbrida possibilita a total dispersão em água e ao mesmo tempo uma elevada eficiência para a sorção dos agrotóxicos. Além do mais, a propriedade magnética permite que os mNTC sejam facilmente retirados da solução. Portanto, uma pequena quantidade de mNTC é necessária para a extração, e após separação da solução por um ímã estes mNTC são dessorvidos com micro quantidades de solventes.

Foram estudados 19 agrotóxicos que foram escolhidos através do inventário, dos compostos de uso extensivo no estado de Minas Gerais, em culturas de abacaxi, café, cana de açúcar, eucalipto, mamão, maracujá, melão, morango, uva e trigo. O estudo de validação do método mostrou que os parâmetros de méritos estão adequados para a quantificação de 16 agrotóxicos em água. O método apresentou boa linearidade na faixa de 0,5 a 4,0 mg L<sup>-1</sup> com coeficientes de determinação entre 0,9040 e 0,9733. Os limites de detecção ficaram entre 0,51 e 2,29 µg L<sup>-1</sup>, e os limites de quantificação entre 1,19 a 5,35 µg L<sup>-1</sup>. A recuperação variou entre 79,9 e 111,6 %.

A aplicação do método foi feita através da análise de 48 amostras de água coletadas em diversas localidades do estado de Minas Gerais. Em 10 amostras foram determinados 6 agrotóxicos, cresoxim metílico, trifluralina, terbufós, dissulfotom, alacloro e buprofenzina.

**Palavras-chave:** Agrotóxicos; GC/MS; nanotubos de carbono magnéticos; análise de água.

## ABSTRACT

### **Development of water in pesticide sampling method using carbon nanotubes and determination by gas chromatography-mass spectrometry.**

World population growth causes a great demand for food, which must have good quality and durability. The pesticides are important products for the control and prevention of harmful organisms, minimizing losses, increasing the quality and quantity of the products obtained. However, most pesticides are harmful and can cause environmental and food contamination problems. The risk of pesticides exposure requires controlled use of these compounds and the development of efficient methods for their identification and quantification.

This work presents the development of a new multiresidue method for pesticides analysis in water by gas chromatography coupled to mass spectrometry (GC/MS). The proposed extraction procedure was based on the use of carbon nanotubes amphiphilic and hybrids with magnetic properties (mCNT). The mCNT used were produced in the Department of chemistry at UFMG. They have multiple-walled structures (MWNTC) and are composed of a hydrophobic and a hydrophilic fraction (doped with nitrogen). That hybrid constitution allows their total dispersion in water and at the same time a high efficiency for the sorption of pesticides. Besides, the magnetic property allows easy removal of the mCNT from the solution. Therefore, a small amount of mCNT is required for extraction, and after separation from the solution by a magnet these are mCNT desorbed with micro amounts of solvents.

The 19 pesticides studied were extensively used in Minas Gerais State in cultures of pineapple, coffee, sugarcane, eucalyptus, papaya, passion fruit, melon, strawberry, grape and wheat. The study of method validation showed appropriate merit parameters to the quantification of 16 pesticides in water. The method presented good linearity in the range of 0.5 to 4.0 mg L<sup>-1</sup> coefficients of determination were in the range of 0.904 to 0.973. The detection limits were in the range of 0.51 to 2.29 µg L<sup>-1</sup> and the quantification limits between 1.19 to 5.35 µg L<sup>-1</sup>. The recovery ranged from 79.9 to 111.6 %.

The method application was realised by analyzing 48 water samples collected at various locations in the State of Minas Gerais. 10 samples were contaminated with 6 pesticides, kresoxim methyl, trifluralin, terbufos, disulfoton, alachlor and buprofezin.

**Keywords:** Pesticides ; GC/MS ; magnetic carbon nanotubes; water analysis.



## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Estrutura molecular do alacloro .....	3
Figura 2 – Estrutura molecular do benalaxil. ....	4
Figura 3 – Estrutura molecular da buprofenzina. ....	4
Figura 4 – Estrutura molecular do cadusafós. ....	5
Figura 5 – Estrutura molecular do clorfenapir.....	5
Figura 6 – Estrutura molecular do clorotalonil.....	6
Figura 7 – Estrutura molecular do cresoxim metílico. ....	6
Figura 8 – Estrutura molecular do dissulfotom. ....	7
Figura 9 – Estrutura molecular do espiromesifeno.....	7
Figura 10 – Estrutura molecular da fenamidona. ....	8
Figura 11 – Estrutura molecular da fenpropatrina.....	8
Figura 12 – Estrutura molecular do fentoato. ....	9
Figura 13 – Estrutura molecular do metalaxil-M. ....	9
Figura 14 – Estrutura molecular da pendimetalina.....	10
Figura 15 – Estrutura molecular da procimidona. ....	10
Figura 16 – Estrutura molecular do terbufós. ....	11
Figura 17 – Estrutura molecular da trifloxistrobina. ....	11
Figura 18 – Estrutura molecular da trifluralina. ....	12
Figura 19 – Estrutura molecular da zoxamida.....	12
Figura 20 – Dinâmica dos agrotóxicos no meio ambiente. ....	13
Figura 21 – Representação esquemática: (A) Microextração em gota suspensa - SDME e (B) Microextração em fase líquida – LPME.....	18
Figura 22 – Representação esquemática do método de DLLME. ....	20
Figura 23 – Técnicas de microextração SPME. ....	22
Figura 24 – Microseringa com fibra de sílica.....	23
Figura 25 - Imagens da microscopia eletrônica de transmissão do NTC híbrido N-dopado....	27
Figura 27 – Representação esquemática do nanotubo de carbono dopado com nitrogênio. ....	37
Figura 28 – Dispositivo para purificação dos nanotubos de carbono.....	38
Figura 29 – Procedimento para adsorção dos nanotubos de carbono.....	39
Figura 30 – Fluxograma de todos os experimentos realizados.....	40

Figura 31 – Mapa de Minas Gerais destacando as bacias hidrográficas com os pontos coletados destacados.....	42
Figura 32 - Cromatograma de massas dos compostos estudados.....	46
Figura 33 - Estudo de eficiência de adsorção com diferentes massas de mNTC.....	47
Figura 34 – Estudo da temperatura de dessorção utilizando 2,0 mg de mNTC.....	48
Figura 35 - Gráfico de barras para o estudo do método de dessorção com variação no tempo no ultrassom utilizando 2,00 mg de mNTC.....	49
Figura 36 - Estudo comparativo método de dessorção por aquecimento em chapa elétrica (T 70 °C) e ultrassom (U 3 min). .....	50
Figura 37 – Imagem de satélite do ponto P01 coletado no Rio Doce no município de Belo Oriente/MG, georeferenciado com coordenadas 19°20'10.2"S 42°25'16.6"W, gerada pelo programa Google Earth. ....	66
Figura 38 – Imagem de satélite do ponto P02 coletado no Rio Cabo Verde no município de Alfenas/MG, georeferenciado com coordenadas 21°23'38.8"S 45°59'43.2"W, gerada pelo programa Google Earth. ....	66
Figura 39 – Imagem de satélite do ponto P03 coletado no Rio Sapucaí no município de Fama/MG, georeferenciado com coordenadas 21°24'03.9"S 45°49'57.5"W, gerada pelo programa Google Earth. ....	67
Figura 40 – Imagem de satélite do ponto P04 coletado no Rio Sapucaí no município de Pouso Alegre/MG, georeferenciado com coordenadas 22°12'44.2"S 45°52'03.6"W, gerada pelo programa Google Earth. ....	67
Figura 41 – Imagem de satélite do ponto P05 coletado no Rio Grande no município de Frutal/MG, georeferenciado com coordenadas 21°01'01.7"S 46°08'20.2"W, gerada pelo programa Google Earth. ....	68
Figura 42 – Imagem de satélite do ponto P06 coletado no Rio Claro no município de Carmo do Rio Claro/MG, georeferenciado com coordenadas 20°09'36.8"S 48°41'24.3"W, gerada pelo programa Google Earth.....	68
Figura 43 – Imagem de satélite do ponto P07 coletado no Rio Araguari no município de Nova Ponte/MG, georeferenciado com coordenadas 19°15'56.8"S 47°38'31.3"W, gerada pelo programa Google Earth. ....	69
Figura 44 – Imagem de satélite do ponto P08 coletado no Ribeirão da Lourdes no município de Barroso/MG, georeferenciado com coordenadas 21°08'44.5"S 43°58'49.7"W, gerada pelo programa Google Earth. ....	69

Figura 45 – Imagem de satélite do ponto P09 coletado no Rio São Francisco no município de Januária/MG, georeferenciado com coordenadas 15°35'40.9"S 44°23'27.6"W, gerada pelo programa Google Earth. .... 70

Figura 46 – Imagem de satélite do ponto P10 coletado no Córrego Barreado no município de Nanuque/MG, georeferenciado com coordenadas 17°55'14.7"S 40°22'01.4"W, gerada pelo programa Google Earth. .... 70

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Vendas de produtos formulados divididos por classe no Brasil em 2013.....	2
Tabela 2 – Classificação dos agrotóxicos de acordo com a periculosidade aos seres humanos.	3
Tabela 3 – Classificação dos agrotóxicos de acordo com a periculosidade ambiental. ....	14
Tabela 4 – Propriedades gerais dos agrotóxicos estudados.....	15
Tabela 5 - Valores máximo permitido em $\mu\text{g L}^{-1}$ para agrotóxicos em água de acordo com os principais órgãos regulamentadores. ....	16
Tabela 6 – Trabalhos entre os anos de 2013 e 2015 realizados em diversos países para identificação de agrotóxicos em águas. ....	17
Tabela 7 – Métodos recentes para amostragem de agrotóxicos por LPME. ....	21
Tabela 8 – Trabalhos utilizando nanotubos para amostragem e pré-concentração de substâncias tóxicas.....	28
Tabela 9 – Concentrações das soluções estoque de agrotóxicos. ....	33
Tabela 10 - Parâmetros do GC/MS – Método empregado na análise dos agrotóxicos. ....	34
Tabela 11 – Pontos de coleta com localização, coordenadas e culturas predominantes na região. ....	43
Tabela 12 – Pontos de amostragem com o mês das coletas realizadas em 2015 e os dados pluviométricos da região. ....	44
Tabela 13 - Agrotóxicos analisados por GC/MS; tempo de retenção e íons monitorados retirados da literatura. ....	45
Tabela 14 – Equação das curvas analíticas e o coeficiente de determinação ( $R^2$ ) dos agrotóxicos estudados.....	51
Tabela 15 – Limite de quantificação (LQ) e detecção (LD) calculado para soluções padrão de agrotóxicos em $\mu\text{g L}^{-1}$ .....	52
Tabela 16 – Estudo da precisão da análise de agrotóxicos pelo método de extração com mNTC e determinação por GC/MS. ....	53
Tabela 17 – Porcentagem média de recuperação de agrotóxicos analisados pelo método mNTC – GC/MS.....	54
Tabela 18 – Resultados das amostras ambientais. ....	55
Tabela 19 – Pontos com resultados acima do limite permitido pelas legislações. ....	56

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AG-LPME	<i>Agarose gel liquid phase microextraction</i>
ANVISA	Agência Nacional de vigilância sanitária
C.V.	Coefficiente de variação
CVD	Deposição química de vapor ( <i>Chemical Vapor Deposition</i> )
DI-HS-SPME	<i>Direct immersion headspace-solid phase microextraction</i>
DL50	Dose Letal 50
DLLME	<i>Dispersive liquid liquid microextraction</i>
DPR	Desvio padrão relativo
EI	Impacto eletrônico ( <i>Eletronic Impact</i> )
EURACHEM	<i>Analytical Chemistry in Europe</i>
FTIR	<i>Fourier transform infrared</i>
GC	Cromatografia gasosa ( <i>Gas chromatography</i> )
GC-FPD	<i>Gas chromatography Flame Photometric Detector</i>
GC-MS	Cromatografia gasosa acoplada com espectrometria de massas ( <i>Gas chromatography mass spectrometry</i> )
G-HF-LPME	<i>Graphene reinforced hollow fiber liquid phase microextraction</i>
HF-LPME	<i>Hollow fiber-liquid phase microextraction</i>
HPLC	Cromatografia líquida de alta eficiência ( <i>High Performance Liquid Chromatography</i> )
HPLC-UV	<i>High Performance/Pressure Liquide Chromatography</i>
HS-SDME	<i>Headspace single drop microextraction</i>
IBAMA	Instituto brasileiro do meio ambiente e dos recursos naturais renováveis
IGEC	Instituto de geoinformação e tecnologia
INMET	Instituto nacional de meteorologia
INMETRO	Instituto nacional de metrologia
KW-LPME	<i>Knitting wool liquid phase microextraction</i>
LANAGRO-MG	Laboratório nacional agropecuário de Minas Gerais
LD	Limite de detecção
LPME	Microextração em fase Líquida ( <i>Liquid phase microextraction</i> )

LQ	Limite de quantificação
MF-LPME	<i>Microfunnel-supported liquid-phase microextraction</i>
MS	Espectrometria de Massas ( <i>Mass Spectrometry</i> )
MWCNTs	<i>Multi-walled Carbon nanotubes</i>
NFC	Nanofibra de carbono
NHMRC/NRMMC	Ministerial para gerenciamento de recursos naturais do governo australiano ( <i>National Health and Medical Research Council /Natural Resource Management Ministerial Council</i> )
NIST	<i>National Institute of Standards and Technology</i>
NTC	Nanotubos de carbono
NWS-SWCNTs	<i>Nanowires and single-walled carbon nanotubes</i>
OMS	Organização Mundial da Saúde
PVDF-LPME	<i>Porous polyvinylidene fluoride liquid phase microextraction</i>
QuEChERS	<i>Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged, Safe</i>
RSD	Desvio padrão relativo ( <i>Relative standard deviation</i> )
SBSE	<i>Stir bar sorptive extraction</i>
SDME	Micro extração com única gota ( <i>Single-Drop Microextraction</i> )
SEM	<i>Scanning electron microscopy</i>
SFODME	<i>Microextraction solidification of floating organic drop</i>
SPE	Extração em fase sólida ( <i>Solid Phase Extraction</i> )
SPME	Micro extração em fase sólida ( <i>Solid Phase Micro Extraction</i> )
SWCNTs	<i>Single-walled Carbon nanotubes</i>
TEM	Microscopia de transmissão eletrônica ( <i>Transmission electronic microscopy</i> )
UDSA-DLLME	<i>Up-and-down-shaker-assisted dispersive liquid–liquid microextraction</i>
UFMG	Universidade Federal de Minas Gerais
USEPA	Agência de proteção ambiental dos Estados Unidos ( <i>United States Environmental Protection Agency</i> )
UV	Ultravioleta ( <i>Ultraviolet</i> )
VLDS-SD-DLLME	<i>Vortex-assisted low density solvent based solvent demulsified dispersive liquid–liquid microextraction</i>
XRD	<i>X-ray diffraction</i>

## SUMÁRIO

Agradecimentos .....	i
Resumo .....	ii
Abstract .....	iv
Lista de Figuras .....	vi
Lista de Tabela .....	ix
Lista de abreviaturas e siglas .....	x
1 INTRODUÇÃO.....	1
1.1 Agrotóxicos .....	1
1.1.1 Classificação dos agrotóxicos.....	2
1.1.2 Agrotóxicos estudados.....	3
1.1.2.1 Alacloro .....	3
1.1.2.2 Benalaxil.....	4
1.1.2.3 Buprofenzina .....	4
1.1.2.4 Cadusafós .....	5
1.1.2.5 Clorfenapir.....	5
1.1.2.6 Clorotalonil.....	6
1.1.2.7 Cresoxim metílico .....	6
1.1.2.8 Dissulfotom .....	7
1.1.2.9 Espiromesifeno .....	7
1.1.2.10 Fenamidona .....	7
1.1.2.11 Fenpropatrina.....	8
1.1.2.12 Fentoato .....	8
1.1.2.13 Metalaxil-M.....	9
1.1.2.14 Pendimetalina .....	9
1.1.2.15 Procimidona.....	10
1.1.2.16 Terbufós.....	10
1.1.2.17 Trifloxistrobina.....	11
1.1.2.18 Trifluralina.....	11

1.1.2.19 Zoxamida .....	12
1.1.3 Dinâmica dos agrotóxicos no meio ambiente .....	12
1.1.4 Valores máximos permitidos (VMPs) de resíduos de agrotóxicos em água .....	15
1.2.1 Microextração em fase líquida (LPME) .....	18
1.2.2 Microextração em fase sólida (SPME) .....	21
1.3 Nano extração em fase sólida com o mNTC .....	24
2 OBJETIVOS .....	29
2.1 Objetivo geral .....	29
2.2 Objetivos específicos .....	29
3 PARTE EXPERIMENTAL .....	30
3.1 Instrumentação .....	30
3.2 Reagentes e materiais .....	31
3.3 Análise por cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas .....	32
3.4 Validação do método analítico .....	35
3.5 Nanotubos de carbono .....	36
3.5.1 Purificação e magnetismo .....	37
3.5.2 Extração dos agrotóxicos .....	38
3.5.2.1 Adsorção dos agrotóxicos .....	38
3.5.2.2 Dessorção dos agrotóxicos .....	39
3.6 Coleta das amostras reais .....	40
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	44
4.1 Testes de otimização de análise por GC/MS .....	44
4.2 Ensaios para otimização do método de extração .....	47
4.3 Estudo dos parâmetros de mérito do método GC/MS .....	50
4.4 Análises das amostras reais .....	54
5 CONCLUSÃO .....	56
6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	57
ANEXO – FOTOS COM LOCALIZAÇÃO DOS PONTOS .....	66



# 1 INTRODUÇÃO

Com o aumento da população mundial, há uma demanda crescente por alimentos, o que tem se tornado um problema global. Com isso a agricultura passou a criar novas técnicas e insumos para minimizar as perdas e aumentar a produção [1]. Os mais usados são os agrotóxicos, que são compostos com atividade biocida, sendo utilizados para remover insetos, fungos e ervas daninhas, que causam grandes danos as plantações [2].

No entanto a utilização indiscriminada de agrotóxicos pode gerar diversos danos ao homem e ao meio ambiente [3]. Por esse motivo a determinação desses compostos em alimentos, solos, ar, e águas tem despertado grande interesse [2].

A toxicidade desses compostos tem sido objeto de diversos estudos que demonstram os efeitos agudos e crônicos da exposição do homem aos agrotóxicos. Dentre os principais efeitos adversos à saúde pode-se citar efeitos sobre o sistema nervoso [4], disfunção cognitiva e psicomotora [5], depressão [6], doenças mentais e neurodegenerativas [7], afetando também as funções reprodutivas [8], e o crescimento [9].

## 1.1 Agrotóxicos

Os agrotóxicos são produtos importantes para o controle e prevenção de organismos nocivos, sendo utilizados para minimizar os problemas, não só na agricultura, como também na preservação de madeiras, desinfecção ou usos domésticos. A eficiência dos agrotóxicos está relacionada com a sua ação em determinados organismos, no entanto alguns agrotóxicos são tão potentes que se tornam tóxicos para os seres humanos e animais e a sua aplicação pode causar problemas de contaminação ambiental e alimentar [10]. Entre os anos de 2002 e 2012, enquanto o mercado mundial de agrotóxicos cresceu 93%, o brasileiro cresceu 190%, sendo que em 2008 o Brasil se tornou o maior mercado de defensivos agrícolas do mundo, superando os Estados Unidos [11]. De acordo com o Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis (IBAMA), no ano de 2013 foram vendidos no Brasil aproximadamente 495 mil toneladas de ingrediente ativo, sendo que a grande maioria foi de herbicidas, conforme mostrado na Tabela 1 [12].

Tabela 1 - Vendas de produtos formulados divididos por classe no Brasil em 2013. Adaptado Relatório anual IBAMA 2013 [12].

<b>Classe de Uso</b>	<b>Quantidade (toneladas de Ingrediente Ativo)</b>	<b>Percentual (%)</b>
Herbicida	303573,23	61,23
Inseticida	56993,88	11,50
Fungicida	54030,27	10,90
Inseticida, Acaricida	31725,65	6,40
Adjuvante	19038,99	3,84
Outros*	30402,52	6,13

\* Acaricida, espalhante, nematocida, regulador de crescimento, bactericida, cupinicida, protetor de sementes, formicida, feromônio e moluscicida.

#### 1.1.1 Classificação dos agrotóxicos

Os agrotóxicos são classificados em função de alguns aspectos, como por exemplo, grau de toxicidade, estrutura química e modo de ação.

O grau de toxicidade determina o quanto os agrotóxicos são prejudiciais à vida e está relacionado com a dose letal 50 (DL50 - dose necessária de uma dada substância para eliminar 50% de uma população animal em teste).

No modo de ação do ingrediente ativo, os agrotóxicos são classificados de acordo com a forma com que agem nos organismos alvos ou à natureza da praga, e são classificados como inseticidas, fungicidas, herbicidas, raticidas, acaricidas, nematocidas, fumigantes, moluscicidas, etc. Os modos de ação podem ocorrer pela ingestão (agrotóxico ingerido pelo organismo alvo), contato (organismo alvo atingido diretamente pelo biocida) e sistêmico (agindo nas plantas ou contra insetos).

Os agrotóxicos também são classificados por sua estrutura química, Os compostos orgânicos constituem a classe mais importante entre os grupos de agrotóxicos, e são divididos em naturais e sintéticos. Os principais compostos sintéticos são organoclorados, organofosforados, carbamatos e piretroides [13].

No Brasil, a agência nacional de vigilância sanitária (ANVISA) dividiu os agrotóxicos em 4 classes de acordo com sua toxicidade [14]. A classificação mostrada na tabela 2 foi baseada na DL50 em ratos.

Tabela 2 – Classificação dos agrotóxicos de acordo com a periculosidade aos seres humanos.

<b>Classificação</b>	<b>Classificação toxicológica</b>
Classe I	Extremamente tóxico
Classe II	Altamente tóxico
Classe III	Medianamente tóxico
Classe IV	Pouco tóxico

### 1.1.2 Agrotóxicos estudados

#### 1.1.2.1 Alacloro

O alacloro (2-cloro-2',6'-dietil-N-metoximetilacetanilida) cuja estrutura está sendo mostrada na Figura 1, é um herbicida e sua aplicação ocorre nos casos de plantas já infestadas. Por determinação da ANVISA, no Brasil seu uso é autorizado nas culturas de café, algodão, amendoim, girassol, cana-de-açúcar, milho, soja. O ingrediente ativo é considerado de Classe III [15].

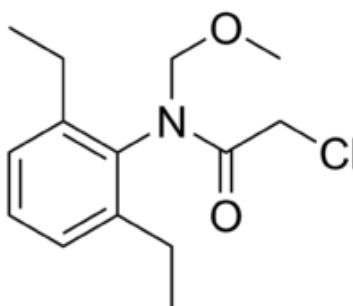


Figura 1 – Estrutura molecular do alacloro

### 1.1.2.2 Benalaxil

O benalaxil (metil-N-fenilacetil-N-2,6-xilil-DL-alaninato) cuja estrutura está sendo mostrada na Figura 2, é um fungicida e sua aplicação é foliar. Por determinação da ANVISA, no Brasil seu uso é autorizado nas culturas de batata, cebola, tomate e uva. O ingrediente ativo é considerado de Classe III [15].

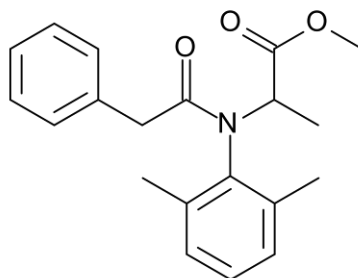


Figura 2 – Estrutura molecular do benalaxil.

### 1.1.2.3 Buprofenzina

A buprofenzina (2-terc-butylimino-3-isopropil-5-fenil-1,3,5-tiadiazinan-4-ona) cuja estrutura está sendo mostrada na Figura 3, é um inseticida e acaricida e sua aplicação é foliar. Por determinação da ANVISA, no Brasil uso é autorizado nas culturas de abacate, abacaxi, abóbora, abobrinha, algodão, anonáceas, begônia, berinjela, cacau, chuchu, citros, cupuaçu, feijão, guaraná, gérbera, jiló, kiwi, mamão, manga, maracujá, maxixe, melancia, melão, pepino, pimenta, pimentão, quiabo, romã, soja e tomate. O ingrediente ativo é considerado de Classe IV [15].

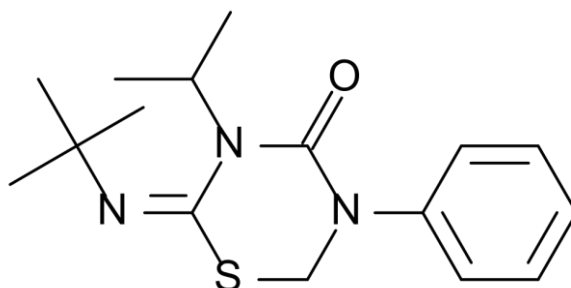


Figura 3 – Estrutura molecular da buprofenzina.

#### 1.1.2.4 Cadusafós

O cadusafós (S,S-di-sec-butil O-etil fosforoditoato) cuja estrutura está sendo mostrada na Figura 4, é um inseticida e nematicida e sua aplicação é no solo. Por determinação da ANVISA, no Brasil seu uso é autorizado nas culturas de algodão, batata, café e cana-de-açúcar. O ingrediente ativo é considerado de Classe I [15].

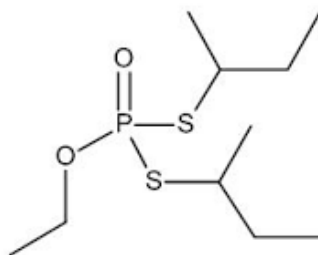


Figura 4 – Estrutura molecular do cadusafós.

#### 1.1.2.5 Clorfenapir

O clorfenapir (4-bromo-2-(4-clorofenil)-1-etoximetil-5-(trifluorometil)pirrole-3-carbonitrilo) cuja estrutura está sendo mostrada na Figura 5, é um inseticida e acaricida e sua aplicação é foliar. Por determinação da ANVISA, no Brasil tem seu uso autorizado nas culturas de acerola, algodão, alho, amora, batata, cebola, citros, couve, crisântemo, eucalipto, feijão, framboesa, maracujá, mamão, melancia, melão, milho, morango, pimentão, pitanga, repolho, rosa, soja e tomate. O ingrediente ativo é considerado de Classe II [15].

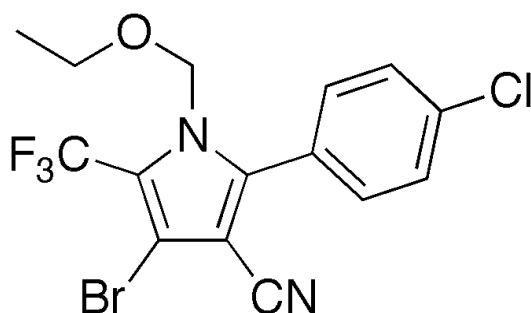


Figura 5 – Estrutura molecular do clorfenapir.

#### 1.1.2.6 Clorotalonil

O clorotalonil (tetracloroisoftalonitrilo) cuja estrutura está sendo mostrada na Figura 6, é um fungicida e sua aplicação é foliar. Por determinação da ANVISA, no Brasil tem seu uso autorizado nas culturas de alface, amendoim, arroz, banana, batata, begônia, berinjela, café, cebola, cenoura, citros, cravo, crisântemo, dália, feijão, gladiolo, gramados, hortênsia, maçã, mamão, melão, melancia, miosótis, pepino, pimentão, repolho, rosa, seringueira, soja, tomate, trigo, tulipa, uva e violeta. O ingrediente ativo é considerado de Classe III [15].

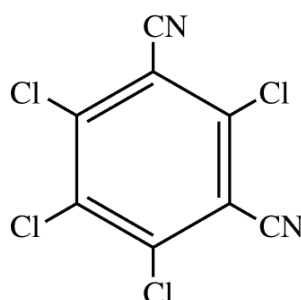


Figura 6 – Estrutura molecular do clorotalonil.

#### 1.1.2.7 Cresoxim metílico

O cresoxim metílico (metil (E) -2-metoxiimino [2- (o-toliloximetil) fenil] acetato de etilo) cuja estrutura está sendo mostrada na Figura 7, é um fungicida e sua aplicação é foliar. Por determinação da ANVISA, no Brasil tem seu uso autorizado nas culturas de acerola, algodão, alho, arroz, batata, berinjela, café, cebola, cevada, crisântemo, feijão, framboesa, jiló, kiwi, maçã, manga, maracujá, melancia, melão, morango, pepino, pimenta, pimentão, quiabo, rosa, soja, tomate, trigo e uva. O ingrediente ativo é considerado de Classe III [15].

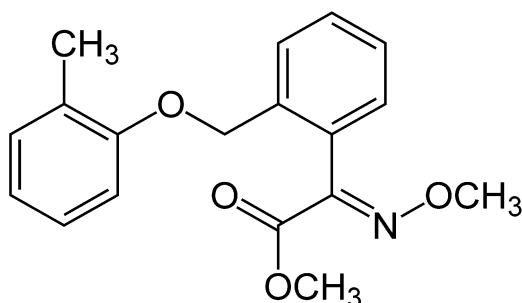


Figura 7 – Estrutura molecular do cresoxim metílico.

#### 1.1.2.8 Dissulfotom

O dissulfotom (O, O-dietilo S-2-etiltioetilo fosforoditioato) cuja estrutura está sendo mostrada na Figura 8, é um inseticida, acaricida e fungicida e sua aplicação é no solo e em sementes. Por determinação da ANVISA, no Brasil tem seu uso autorizado nas culturas de café e algodão. O ingrediente ativo é considerado de Classe I [15].

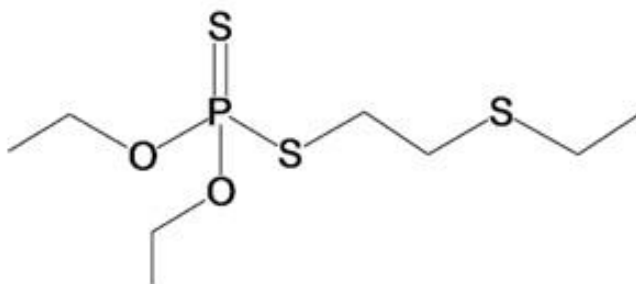


Figura 8 – Estrutura molecular do dissulfotom.

#### 1.1.2.9 Espiromesifeno

O espiromesifeno (3-mesitil-2-oxo-1-oxa-espiro [4.4] non-3-en-4-ilo 3,3-dimetilbutanoato) cuja estrutura está sendo mostrada na Figura 9, é um inseticida e acaricida e sua aplicação é foliar. Por determinação da ANVISA, no Brasil tem seu uso autorizado nas culturas de algodão, feijão, melão e tomate. O ingrediente ativo é considerado de Classe III [15].

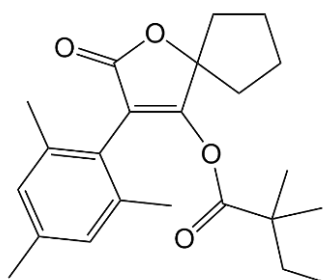


Figura 9 – Estrutura molecular do espiromesifeno.

#### 1.1.2.10 Fenamidona

A fenamidona ((S) -1-anilino-4-metil-2-metiltio-4-fenil-imidazolin-5-ona) cuja estrutura está sendo mostrada na Figura 10, é um fungicida e sua aplicação é foliar. Por

determinação da ANVISA, no Brasil tem seu uso autorizado nas culturas de alface, batata, cebola, melancia, melão, rosa, tomate e uva. O ingrediente ativo é considerado de Classe III [15].

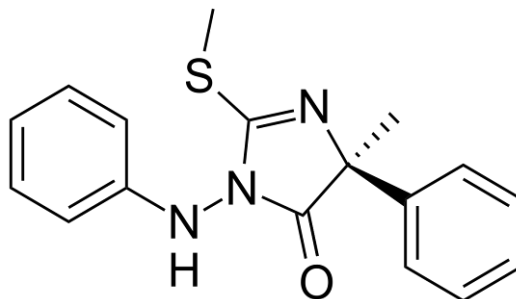


Figura 10 – Estrutura molecular da fenamidona.

#### 1.1.2.11 Fenpropratrina

A fenpropratrina ((RS)-alfa-ciano-3-fenoxibenzil 2,2,3,3-tetrametil ciclopropanocarboxilato) cuja estrutura está sendo mostrada na Figura 11, é um Inseticida e acaricida e sua aplicação é foliar. Por determinação da ANVISA, no Brasil tem seu uso autorizado nas culturas de algodão, café, cebola, citros, crisântemo, feijão, gladiolo, maçã, mamão, milho, morango, repolho, rosa, soja e tomate. O ingrediente ativo é considerado de Classe II [15].

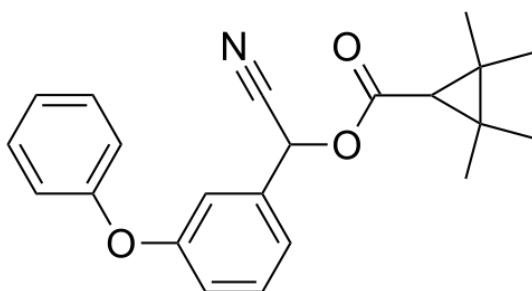


Figura 11 – Estrutura molecular da fenpropratrina.

#### 1.1.2.12 Fentoato

O fentoato (S-alfa-etoxicarbonilbenzil O,O-dimetil fosforoditioato metoxi) cuja estrutura está sendo mostrada na Figura 12, é um inseticida e acaricida e sua aplicação é foliar. Por determinação da ANVISA, no Brasil tem seu uso autorizado nas culturas de tomate. O ingrediente ativo é considerado de Classe III [15].



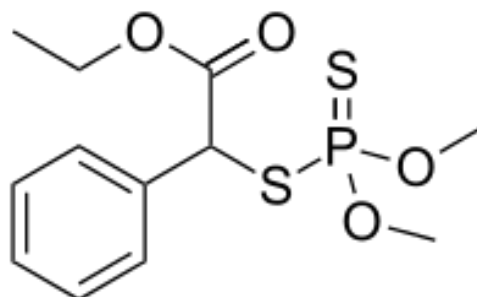


Figura 12 – Estrutura molecular do fentoato.

#### 1.1.2.13 Metalaxil-M

O metalaxil-M (metil-N-metoxiacetil-N-2,6-xilil-D-alaninato) cuja estrutura está sendo mostrada na Figura 13, é um fungicida e sua aplicação é foliar e sementes. Por determinação da ANVISA, no Brasil tem seu uso autorizado nas culturas de algodão, amendoim, arroz, canola, feijão, girassol, milho, pastagens, soja, sorgo batata, cana-de-açúcar, cebola, fumo, melancia, melão, pepino, repolho, rosa, tomate e uva. O ingrediente ativo é considerado de Classe II [15].

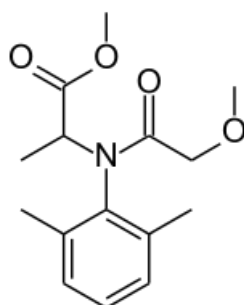


Figura 13 – Estrutura molecular do metalaxil-M.

#### 1.1.2.14 Pendimetalina

A pendimetalina (N- (1-etilpropil) -2,6-dinitro-3,4-xilidina) cuja estrutura está sendo mostrada na Figura 14, é um herbicida e sua aplicação é em pré emergência nos casos de plantas já infestadas. Por determinação da ANVISA, no Brasil tem seu uso autorizado nas culturas de acácia, algodão, alho, amendoim, arroz, batata, café, cana-de-açúcar, cebola, eucalipto, feijão, fumo, milho, pinus, soja e trigo. O ingrediente ativo é considerado de Classe III [15].

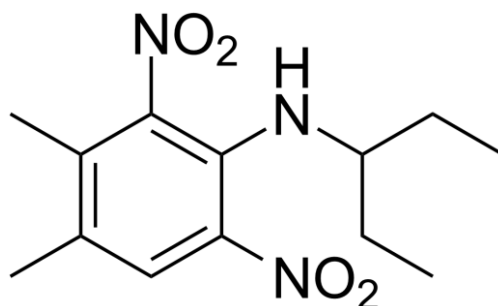


Figura 14 – Estrutura molecular da pendimetalina.

#### 1.1.2.15 Procimidona

A procimidona (N- (3,5-diclorofenil) -1,2-dimetilciclopropano-1,2-dicarboximida) cuja estrutura está sendo mostrada na Figura 15, é um fungicida e sua aplicação é no solo, semente e foliar. Por determinação da ANVISA, no Brasil tem seu uso autorizado nas culturas de alface, alho, algodão, batata, cebola, cenoura, feijão, gladiolo, maçã, melancia, melão, morango, pêsego, rosa, soja, tomate e uva. O ingrediente ativo é considerado de Classe IV [15].

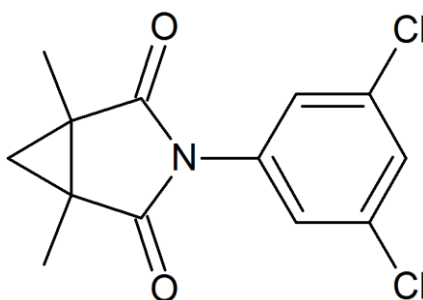


Figura 15 – Estrutura molecular da procimidona.

#### 1.1.2.16 Terbufós

O terbufós (S-terc-butiltio metilo de O, O-dietil fosforoditioato) cuja estrutura está sendo mostrada na Figura 16, é um inseticida e nematicida e sua aplicação é no solo. Por determinação da ANVISA, no Brasil tem seu uso autorizado nas culturas de algodão, amendoim, banana, café, cana-de-açúcar, feijão e milho. O ingrediente ativo é considerado de Classe I [15].

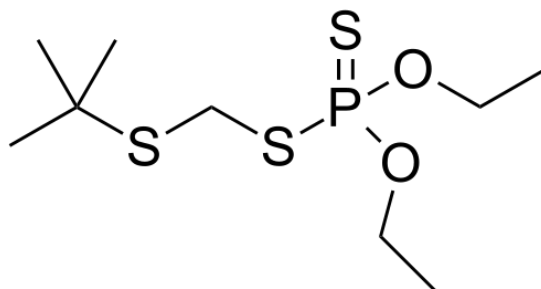


Figura 16 – Estrutura molecular do terbufós.

#### 1.1.2.17 Trifloxistrobina

A trifloxistrobina (metil (E) -metoxi-imino - {(E) - $\alpha$ - 1- ( $\alpha$ ,  $\alpha$ ,  $\alpha$ -trifluoro-m-tolil) - etilidenoaminoxil -o-tolil} acetato) cuja estrutura está sendo mostrada na Figura 17, é um fungicida e sua aplicação é foliar. Por determinação da ANVISA, no Brasil tem seu uso autorizado nas culturas de algodão, alho, amendoim, arroz, aveia, banana, batata, café, caqui, cana-de-açúcar, cebola, cenoura, cevada, citros, eucalipto, feijão, goiaba, maçã, mamão, manga, maracujá, melancia, melão, milho, soja, tomate e trigo. O ingrediente ativo é considerado de Classe II [15].

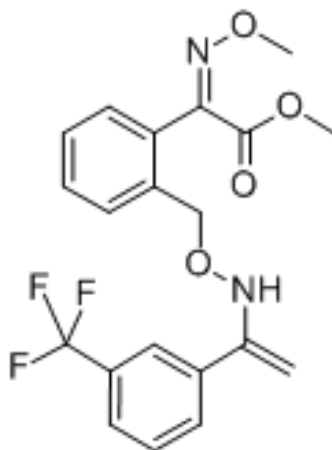


Figura 17 – Estrutura molecular da trifloxistrobina.

#### 1.1.2.18 Trifluralina

A trifluralina (alfa, alfa, alfa-trifluoro-2,6-dinitro-N, N-dipropil-p-toluidina) cuja estrutura está sendo mostrada na Figura 18, é um herbicida e sua aplicação ocorre nos casos de plantas já infestadas. Por determinação da ANVISA, no Brasil tem seu uso autorizado nas

culturas de algodão, alho, amendoim, arroz, berinjela, cana-de-açúcar, cebola, cenoura, citros, couve, couve-flor, eucalipto, feijão, feijão-vagem, girassol, gladiolo, mamona, mandioca, milho, pimentão, pinus, quiabo, repolho, seringueira, rosa, soja e tomate. O ingrediente ativo é considerado de Classe III [15].

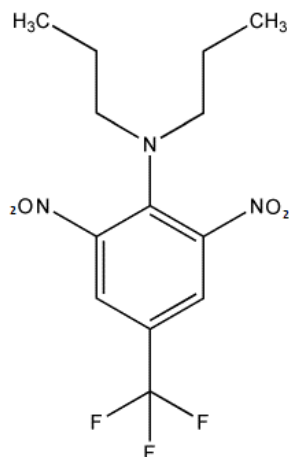


Figura 18 – Estrutura molecular da trifluralina.

#### 1.1.2.19 Zoxamida

A zoxamida ((R, S) -3,5-dicloro-N-(3-cloro-1-etil-1-metil-2-oxo-propil) -p-toluamida) cuja estrutura está sendo mostrada na Figura 19, é um fungicida e sua aplicação é foliar. Por determinação da ANVISA, no Brasil tem seu uso autorizado nas culturas de batata, rosa, tomate e uva. O ingrediente ativo é considerado de Classe II [15].

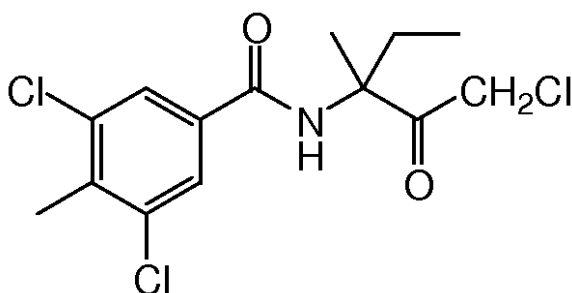


Figura 19 – Estrutura molecular da zoxamida.

#### 1.1.3 Dinâmica dos agrotóxicos no meio ambiente

O uso de agrotóxicos na agricultura é a principal fonte de contaminação no meio ambiente. Essa contaminação pode ocorrer pela perda do produto no momento da aplicação,

pelo uso em excesso, durante o transporte, no descarte de frascos e na lavagem dos equipamentos.

Os riscos ambientais ocasionados pelo uso de agrotóxicos dependem, principalmente, da sua dissipação ou degradação nas culturas, no solo e na água. A persistência dos resíduos tóxicos e sua migração para regiões distantes é determinada pelo seu comportamento ambiental, como lixiviação, volatilização, carreamento superficial, adsorção e dessorção, e outros processos físico-químicos [16].

A Figura 20 mostra a dinâmica de dispersão dos agrotóxicos no meio ambiente, onde o agrotóxico que foi pulverizado é transportado pela água da chuva que escoam superficialmente pelo solo, chegando até o corpo receptor de água. Os picos de concentrações desses produtos nos corpos hídricos estão relacionados com aumentos bruscos na precipitação pluviométrica. A lixiviação é um processo que depende das propriedades do agrotóxico e do solo, onde a água da chuva com os resíduos penetra no solo, podendo atingir a água subterrânea. O transporte dos agrotóxicos pela atmosfera ocorre pelo material particulado carregado pelo vento através dos processos de deriva, dispersão global, evaporação e deposição. A evaporação pode ocorrer durante e após a aplicação, a partir das plantas, do solo, assim como na superfície do corpo receptor.

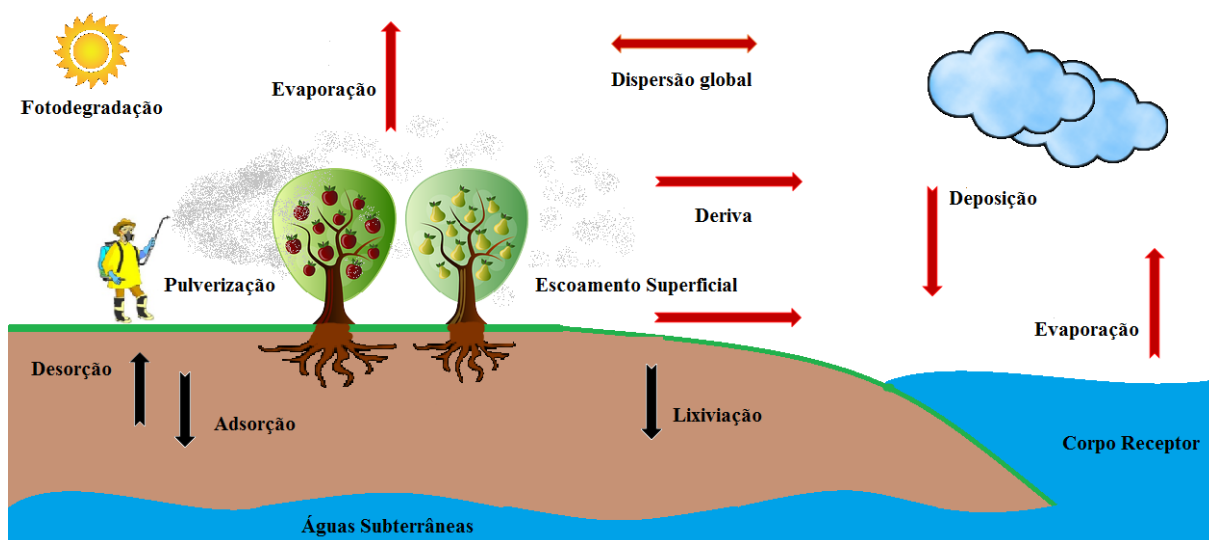


Figura 20 – Dinâmica dos agrotóxicos no meio ambiente.

Essa dinâmica de dispersão após aplicação a culturas, causam riscos à saúde para os organismos não-alvo, incluindo animais e seres humanos [17].

No Brasil, a Portaria normativa nº 84 do IBAMA [18], classifica os agrotóxicos em 4 classes de acordo com sua periculosidade ambiental. A classificação baseia-se nos parâmetros persistência no ambiente, bioacumulação, probabilidade de ser teratogênico, cuidados no transporte, toxicidade a diversos organismos, potencial mutagênico, carcinogênico, sendo então divididos em classes conforme mostra a Tabela 3.

Tabela 3 – Classificação dos agrotóxicos de acordo com a periculosidade ambiental.

<b>Classificação</b>	<b>Periculosidade ambiental</b>
Classe I	Produto altamente perigoso
Classe II	Produto muito perigoso
Classe III	Produto perigoso
Classe IV	Produto pouco perigoso

Para o estudo de sorção dos agrotóxicos pelo NTC, foi avaliado o coeficiente de partição óleo/água, chamado também de  $k_{ow}$ , que avalia a polaridade dos compostos. Compostos que apresentam  $k_{ow}$  acima de 350 já são considerados como apolares, portanto, apenas o Metalaxil-M é considerado polar, conforme pode-se observar na Tabela 4, que mostra também as classes dos agrotóxicos estudados assim como seu grupo químico.

Entre os grupos químicos, os organofosforados possuem o maior número de representantes no estudo, eles são inseticidas e são facilmente decompostos por reações químicas e biológicas. Já os compostos do grupo dinitroanilina são herbicidas e possuem em suas estruturas anilina e o radical nitro. O grupo estrobilurina são fungicidas e possuem ésteres em suas formulas químicas.

Tabela 4 – Propriedades gerais dos agrotóxicos estudados.

<b>Nomes</b>	<b>K<sub>ow</sub></b>	<b>Classificação toxicológica</b>	<b>Grupo químico</b>
Alacloro	1230	III	Cloroacetanilida
Benalaxil	3470	III	Acilalaninato
Buprofenzina	85100	IV	Tiadiazinona
Cadusafós	7080	I	Organofosforado
Clorfenapir	67670	III	Análogo de pirazol
Clorotalonil	794	III	Isoftalonitrila
Cresoxim metílico	2510	III	Estrobilurina
Dissulfotom	8910	I	Organofosforado
Espiromesifeno	35500	III	Cetoenol
Fenamidona	631	III	Imidazolinona
Fenpropatrina	1100000	II	Piretróide
Fentoato	4900	III	Organofosforado
Metalaxil-M	51	II	Acilalaninato
Pendimetalina	158000	III	Dinitroanilina
Procimidona	2000	IV	Dicarboximida
Terbufós	32400	I	Organofosforado
Trifloxistrobina	31600	II	Estrobilurina
Trifluralina	186000	III	Dinitroanilina
Zoxamida	5750	II	Benzamida

#### 1.1.4 Valores máximos permitidos (VMPs) de resíduos de agrotóxicos em água

Os valores máximos permitidos de agrotóxicos devem estar conforme as legislações vigentes de cada região. Existem diversos organismos internacionais que preconizam os limites permitidos desses resíduos em água potável onde destacam-se a organização mundial da saúde (OMS) [19], o ministério da saúde canadense (Health Canada) [20], o conselho nacional de saúde e pesquisa médica/conselho ministerial para gerenciamento de recursos naturais do governo australiano (NHMRC/NRMMC) [21] e no Brasil o Ministério da Saúde

estabelece os limites, conforme publicado na Portaria 2914/2011 [22] e para corpos de águas a Resolução No 357, de 17 de março de 2005 [23]. Para águas de reuso, existe também a agência de proteção ambiental dos Estados Unidos (US-EPA) [24].

A Tabela 5 apresenta os valores máximos permitidos dos agrotóxicos estudados de acordo com esses órgãos governamentais reguladores.

Tabela 5 - Valores máximo permitido em  $\mu\text{g L}^{-1}$  para agrotóxicos em água de acordo com os principais órgãos regulamentadores.

<i>Agrotóxicos</i>	<i>Portaria 2914/2011</i>	<i>CONAMA 357/05</i>	<i>OMS</i>	<i>US-EPA</i>	<i>Health Canada</i>	<i>NHMRC/ NRMCC</i>
Alacloro	20	20	20	2	x	x
Benalaxil	x	x	x	x	x	x
Buprofenzina	x	x	x	x	x	x
Cadusafós	x	x	x	x	x	x
Clorfenapir	x	x	x	x	x	x
Clorotalonil	x	x	x	x	x	0,1
Cresoxim metílico	x	x	x	x	x	x
Dissulfotom	x	x	x	x	x	1
Espiromesifeno	x	x	x	x	x	x
Fenamidona	x	x	x	x	x	x
Fenpropatrina	x	x	x	x	x	x
Fentoato	x	x	x	x	x	x
Metalaxil-M	x	x	x	x	x	x
Pendimetalina	20	x	300	x	1	x
Procimidona	x	x	x	x	x	x
Terbufós	1,2	x	x	x	0,5	0,5
Trifloxistrobina	x	x	x	x	x	x
Trifluralina	20	0,2	20	x	0,1	45
Zoxamida	x	x	x	x	x	x

Legenda: x (Valor não determinado ou listado).



Nos sistemas fluviais, os agrotóxicos podem entrar como fontes difusas ou pontuais, ao longo de todo o curso da água [25]. A Tabela 6 mostra alguns estudos realizados entre os anos de 2013 e 2015 para determinação de agrotóxicos em águas. Foram estudados diferentes compostos usando métodos distintos.

Tabela 6 – Trabalhos entre os anos de 2013 e 2015 realizados em diversos países para identificação de agrotóxicos em águas.

<b>Local</b>	<b>Extração</b>	<b>Analitos</b>	<b>Determinação</b>	<b>Ref.</b>
Bangladesh	SPE	Agrotóxicos Organoclorados	GC/MS	[26]
Espanha	SPE	Herbicidas, fungicidas e inseticidas	LC/MS	[27]
Holanda	SPE	Fármacos e agrotóxicos	HPLC/MS-MS	[28]
China	Soxhlet	Organoclorados	GC/ECD	[29]
Portugal	SPE	Diversos	LC/MS	[30]
Irã	DLLME	Fungicida	Espectrofotômetro de UV-Visível	[31]
França	SPE	Diversos	LC/MS	[32]
China	SPE	Agrotóxicos Organoclorados	GC/MS	[33]
China	$\mu$ -SPE	Diversos	HPLC-UV	[34]
Espanha	DLLME	Herbicidas	GC/MS	[35]
China	SPE	Herbicidas	HPLC-UV	[36]

## 1.2 Técnicas de microextração

Para a maioria dos agrotóxicos, os limites estabelecidos pelos órgãos governamentais estão em concentrações muito baixas na faixa de partes por bilhão e em alguns casos até partes por trilhão [37, 38]. Para que essas baixas concentrações sejam detectadas e quantificadas, são necessários métodos de amostragem eficazes para a extração e pré-concentração.

### 1.2.1 Microextração em fase líquida (LPME)

O método de microextração em fase líquida, LPME (*Liquid phase microextraction*), é barato, rápido e simples quando comparado com as outras técnicas de extração e também pode ser aplicado a uma grande quantidade de compostos [10].

Dentre os vários métodos de LPME, SDME (*Single-Drop Microextraction*), HF-LPME (*hollow fiber-liquid phase microextraction*) e DLLME (*dispersive liquid liquid microextraction*) são as técnicas mais representativas para análise de agrotóxicos em águas [39].

A LPME foi desenvolvida em 1996, por dois grupos de pesquisa quase que ao mesmo tempo, Liu e Dasgupta [40] e Jeannot e Cantwell [41] relataram um sistema gota-a-gota para extrair suas amostras e em seguida injetada num sistema de cromatografia em fase gasosa para a análise. O método possuía uma desvantagem já que a extração e a injeção devem ser realizadas separadamente e com aparelhos diferentes. Em 1997, para suprir esse problema, Jeannot e Cantwell [42] desenvolveram um método de microextração, onde é deixado 1  $\mu\text{L}$  do solvente na ponta da agulha da seringa e em seguida ela é imersa na solução aquosa contendo os analitos alvo sob agitação, a gota é então recolhida de volta após a extração e injetada no GC (*gas chromatography*) para análise posterior, o que integra a extração e injeção em um só sistema. Com isso houve o surgimento de algumas novas configurações LPME, como SDME e HF-LPME. A Figura 21 mostra a representação esquemática de SDME e LPME.

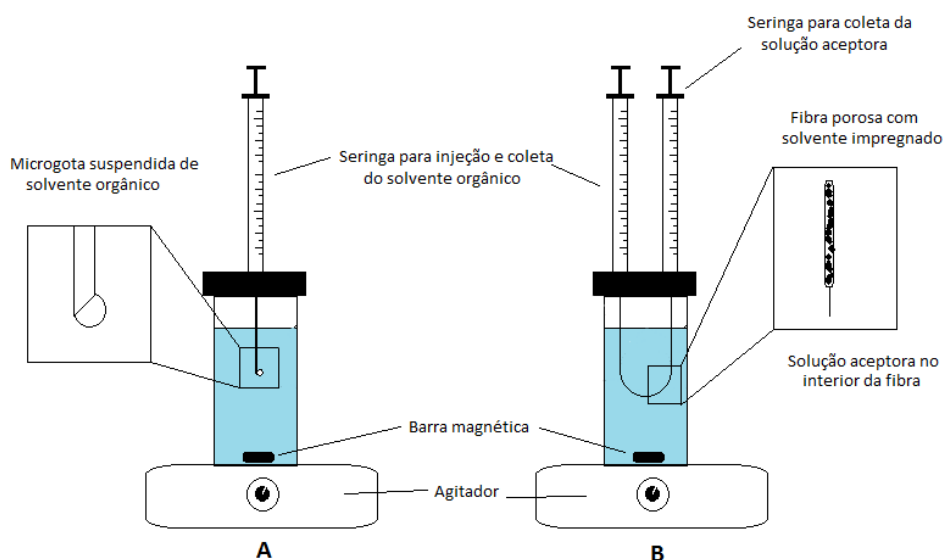


Figura 21 – Representação esquemática: (A) Microextração em gota suspensa - SDME e (B) Microextração em fase líquida – LPME.

Yunli Wu e colaboradores [43] compararam dois métodos microextração líquida com gota única utilizando headspace HS-SDME (*headspace single drop microextraction*) e microextração líquida com fibra oca utilizando headspace HS-HF-LPME (*headspace hollow fiber liquid phase microextraction*) com a determinação por HPLC-UV (*High Performance/Pressure Liquide Chromatography*) de compostos fenólicos em amostras de água, mel e toner. Os limites de detecção ficaram na faixa de 0,2 a 4,2 ng mL<sup>-1</sup> e os desvios padrão relativos ficaram entre 3,1 e 9,8 %. Os dois modos têm desempenhos analíticos comparáveis, no entanto HS-SDME foi menos robusto porém mais simples do que o HS-HF-LPME, este último tem maior interface de extração o que permite que os compostos voláteis, alcancem o equilíbrio em um menor período.

O problema da SDME é o tempo de extração longo e taxas de agitação mais rápidas que normalmente resultam em dissolução e/ou deslocamento queda. Para resolver esse problema, em 1999, Pedersen-Bjergaard e colaboradores [44], introduziu um método denominado de microextração de fase líquida com fibra oca (HF-LPME), onde existe uma fibra porosa oca que protege o micro-extrato tornando o método mais robusto do que SDME. Wang e colaboradores [45] desenvolveram um método de pré-tratamento de amostras de água do mar para determinação de ésteres organofosforados, por microextração em fase líquida com fibra oca (HF-LPME) juntamente com a cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massa (GC-MS). Os resultados mostraram que esse método é rápido, preciso e possui uma alta sensibilidade com os limites de detecção (LD), variando de 2,6 a 120 ng L<sup>-1</sup> para diferentes organofosforados, e os desvios padrão relativos variaram de 2,1 a 10,4 %.

Em 2006, Assadi e colaboradores [46], introduziram o método de microextração dispersiva líquido-líquido (DLLME), onde os aparelhos e o modo de operação são muito diferentes dos SDME e HF-LPME. Basicamente o método DLLME consiste em uma mistura de um solvente imiscível na água e um solvente miscível em ambas as fases, com uma micro-seringa, sendo rapidamente injetada na solução aquosa da amostra, resultando em uma solução turva constituída por partículas finas do solvente de extração dispersos na fase aquosa, o que resulta em uma grande área de contato entre o solvente de extração e a amostra aquosa, onde o solvente contendo os analitos alvo é separado por centrifugação e analisado. A Figura 22 mostra a representação esquemática do método DLLME.

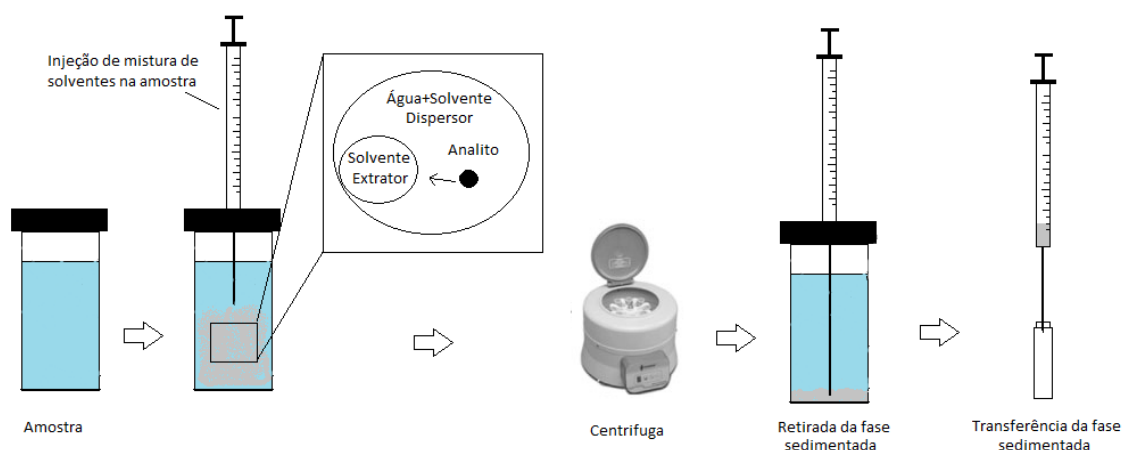


Figura 22 – Representação esquemática do método de DLLME.

Chen e colaboradores [47] desenvolveram um estudo em amostras de rios e lagos da técnica chamada de UDSA-DLLME (*up-and-down-shaker-assisted dispersive liquid-liquid microextraction*) acoplado a um GC-MS para determinação de herbicidas na água. O limite de detecção foi de 0,02 a 0,04  $\mu\text{g L}^{-1}$ , a linearidade do método foi de 0,2 a 200,0  $\mu\text{g L}^{-1}$ . As recuperações relativas de amostras em rios e lagos enriquecida com 2,0  $\mu\text{g L}^{-1}$  de triazinas foram de 94,2 a 102,2 % e 98,5 a 104,1 %, respectivamente. Sendo assim a técnica proporcionou alta repetibilidade e recuperação dentro de um prazo curto de extração.

Em 2007, Khalili Zanjani e colaboradores [48] desenvolveram uma nova técnica de microextração em fase líquida com flutuação da gota orgânica por solidificação, SFODME (*microextraction solidification of floating organic drop*) onde um pequeno volume de solvente orgânico com um ponto de fusão próximo da temperatura ambiente é misturada com a solução aquosa da amostra. O método consiste em transferir o solvente orgânico, depois de fundido, para um frasco cônico, onde este é usado para a determinação dos analitos. SFODME, possui baixo custo, é sensível, eficaz na remoção de matrizes interferentes e reduz a quantidade de solvente.

Novos métodos de extração LPME tem sido desenvolvidos recentemente. Saleh e seus colaboradores [49] utilizaram o método chamado de MF-LPME (*microfunnel-supported liquid-phase microextraction*), onde foi aplicado solvente orgânico de baixa densidade (tolueno) para a determinação de anti-incrustantes (Irgarol 1051, diuron e 3,4-dicloroanilina) a partir de amostras de água do mar. As amostras extraídas foram analisadas por cromatografia líquida de alta eficiência com detecção de UV (HPLC-UV). Os limites de detecção na água do

mar foram de 1,0, 4,8 e 1,4 ng L<sup>-1</sup> para Irgarol 1051, diuron e 3,4-dicloroanilina, respectivamente. A precisão da técnica foi avaliada em termos de reprodutibilidade que era menos do que 12,0 % (n = 5). O método oferece bom LD (em ng L<sup>-1</sup> gama), bem como boa linearidade e reprodutibilidade aceitável para os analitos sendo eficiente, simples e sensível e podendo também ser utilizado pelas técnicas convencionais, tais como SPE, SPME e outros tipos de LLME.

Outros métodos têm sido desenvolvidos para a microextração em fase líquida, a Tabela 7 mostra alguns desses experimentos.

Tabela 7 – Métodos recentes para amostragem de agrotóxicos por LPME.

<b>Técnica</b>	<b>Descrição</b>	<b>Analito</b>	<b>Ref.</b>
AG-LPME	Utilização de Gel de agarose na microextração e análise em GC-MS	Hidrocarbonetos aromáticos	[50]
VLDS–SD–DLLME	Utilização de Vortex com solvente desmulsificado de baixa densidade para a microextração e análise por HPLC	Agrotóxicos organofosforados	[51]
KW-LPME	Utilização de lã na microextração e análise por LC-UV	2,4-dihidroxibenzofenona, benzofenona e 2-hidroxi-4-metoxibenzofenona	[52]
G-HF-LPME	Utilização do fibra oca de grafeno na microextração e análise por HPLC	Herbicidas de fenil	[53]
PVDF-LPME	Utilização de fibra oca de fluoreto de polivinilideno poroso na microextração e análise por UHPLC–MS/MS	Agrotóxicos (propoxur, carbofurano, cianatrin, prometrina e tebuconazol) atrazina, metolacloro,	[54]

### 1.2.2 Microextração em fase sólida (SPME)

A Microextração em fase sólida (*Solid Phase Microextraction* - SPME) foi criada em 1990 por Pawliszyn e Arthur [55]. Desde então, a técnica de SPME foi muito utilizada pois não é necessário solvente e também devido à sua facilidade e rapidez na preparação da

amostra em qualquer local [56]. A SPME é uma técnica onde a pré-concentração e a extração dos analitos não utiliza solvente e tem alto poder de concentração. A técnica consiste na separação no equilíbrio e é desenvolvida em duas etapas, sendo a primeira a etapa de adsorção (extração) já na segunda etapa ocorre a dessorção do material extraído para a análise cromatográfica. No método de SPME são consideradas basicamente três fases: a fibra extratora, a fase gasosa (*headspace*) e a matriz homogênea, sendo um processo baseado em equilíbrios simultâneos em sistemas multifásicos ocorrendo processos da termodinâmica e da transferência de massa. Atualmente existem diversas configurações de SPME e também com diversas aplicações como análise de alimentos, solo, água, produtos naturais e farmacêuticos, forense e análise clínica [57].

Os métodos de SPME são classificados em procedimentos estáticos e dinâmicos. Os processos estáticos são realizados para amostras sob agitação, e tem como principais métodos, fibra de SPME, Microextração com película fina, extração com disco rotativo de sorção, extração com barra magnética (SBSE) e SPME dispersiva, já os processos dinâmicos tem como exemplos as microextrações com capilar utilizando as configurações de agulha, tubo ou ponteira [56]. Algumas dessas técnicas encontram-se na Figura 23.

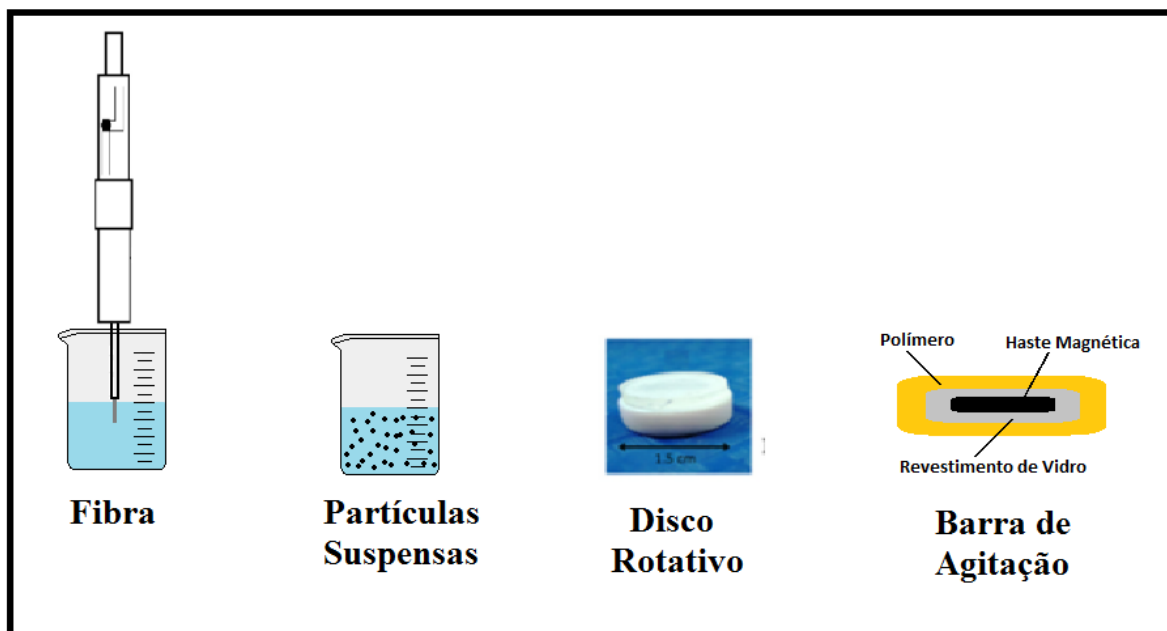


Figura 23 – Técnicas de microextração SPME. Adaptado [56].

O primeiro dispositivo de SPME teve início em 1990 com Arthur e seus colaboradores [58], onde foi feita a implementação de fibras revestidas em uma microseringa. Basicamente,

tem-se uma fibra de sílica dentro da agulha da microseringa, conforme ilustrado na Figura 24. Quando em contato com a amostra a fibra é exposta pelo movimento do êmbolo, que permite a sua exposição durante a extração e a dessorção quando injetado no equipamento, onde a agulha protege a fibra no processo.

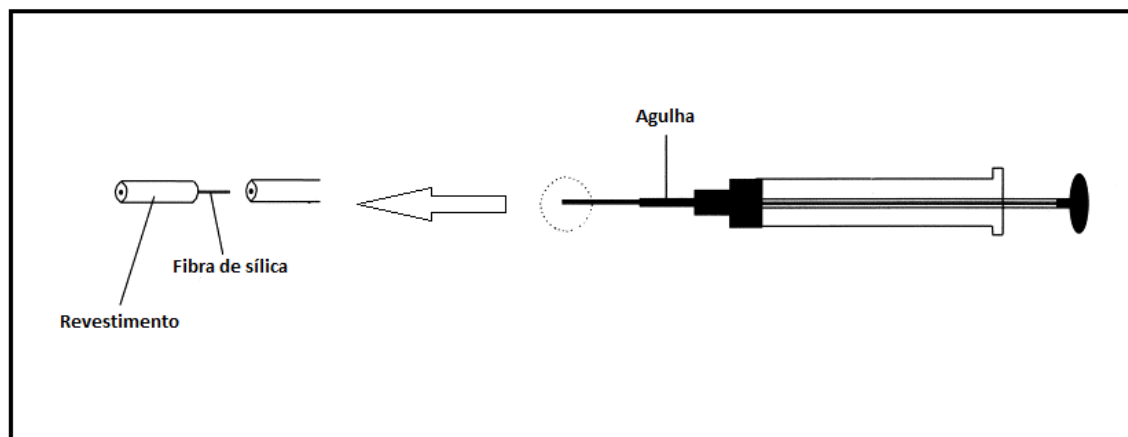


Figura 24 – Microseringa com fibra de sílica.

Merib e colaboradores [59] propuseram um método de extração simultânea de voláteis (trihalometanos) e semi-voláteis (agrotóxicos organoclorados) de amostras de água por imersão direta em *headspace* utilizando fibras para a microextração em fase sólida chamado de DI-HS-SPME (*direct immersion headspace-solid phase microextraction*) onde foram otimizados e comparados. Os modos de extração SPME foram comparados e o DI-HS-SPME produziu excelentes resultados para ambos os compostos voláteis e semi-voláteis onde o limite de quantificação variaram de 0,02 a 2,0 mg L<sup>-1</sup> para agrotóxicos organoclorados e 0,30 a 0,77 mg L<sup>-1</sup> para os trihalometanos. O uso do método DI-HS-SPME representa uma técnica de fácil utilização para a análise de rotina das amostras e foi mais eficaz do que o uso de modos tradicionais de SPME para a extração das duas classes de compostos estudados (trihalometanos e agrotóxicos organoclorados).

O método que utiliza cartuchos descartáveis para extração em fase sólida (SPE) teve seus primeiros trabalhos em 1978. O método diminui o uso de solventes quando comparado com os métodos de LPME já que consiste na adsorção de compostos da amostra por algum material com capacidade de capturar, por diferença de polaridade, os analitos [60].

Bonanseña e colaboradores [61] realizaram amostragens para o estudo da distribuição de agrotóxicos na bacia do Rio Suquía (Córdoba-Argentina), onde utilizaram um método de extração em fase sólida (SPE) combinada com a microextração em fase sólida (SPME) para

extrair diferentes agrotóxicos presentes em baixas concentrações em amostras de água, como organofosforados, clorados, piretróides, triazinas e cloroacetamidas. A identificação e quantificação foi realizada por cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massa (GC-MS). Os limites de quantificação obtidos ficaram entre 0,2 e 3,5 ng L<sup>-1</sup>, para robustez as recuperações variaram de 63 a 104 % com RSD de 4 a 23 %, e com precisão aceitável. As áreas com práticas agrícolas intensivas, apresentaram os maiores níveis de agrotóxicos, onde os valores máximos de atrazina com 433,9 ng L<sup>-1</sup>, alfa-cipermetrina com 121,7 ng L<sup>-1</sup> e endosulfan com 106,7 ng L<sup>-1</sup>.

Em 2003 Anastassiades e colaboradores [62] desenvolveram um método simples, rápido e de baixo custo chamado de QuEChERS (*Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged, Safe*) para a determinação de agrotóxicos em frutas e legumes. O procedimento envolve a extração em fase única de 10,0 g da amostra com 10,0 mL de acetonitrila, seguido pela partição líquido-líquido formada pela adição de 4,0 g de MgSO<sub>4</sub> anidro e 1,0 g de NaCl. Mantzos e colaboradores [63] utilizaram o QuEChERS para a extração em fase sólida (SPE) para determinar quatro herbicidas (metazaclo, oxifluorfen, quizalofop-eetil, quinmeraque) e um inseticida (cipermetrina) em águas. A determinação foi realizada utilizando (GC-MS) e (HPLC-MS). O coeficiente de correlação foi superior a 0,992 para todos os agrotóxicos em todos os substratos e os valores médios de recuperação foram obtidos para todos os agrotóxicos em água (65,4 a 108,8 %), solo (70,0 a 110,0 %) e vegetal (66,1 a 118,6%). Esses métodos podem ser aplicados de forma eficiente para estudos de dissipação dos agrotóxicos no campo.

Com a necessidade de otimizar os processos de extração de compostos orgânicos como os agrotóxicos, novas ferramentas têm sido desenvolvidas. Atualmente, os nanotubos tem sido bastante estudados, com diversas aplicações.

### **1.3 Nano extração em fase sólida com o mNTC**

O primeiro trabalho com nanotubos, foi em 1991, com Iijima [64] onde ele investigou novos materiais com propriedades extraordinárias. Uma rápida pesquisa no Web of Science, mostra que após o primeiro trabalho com nanotubos, já foram publicados cerca de 143 mil trabalhos, e destes, 459 foram com agrotóxicos.



Nanotubos de carbono são tubos em escala molecular de carbono grafite que pode ser considerada como uma folha de grafeno na forma de um cilindro. Sua designação logo evoluiu para nanotubos de carbono de paredes múltiplas chamado de MWCNTs (*multi-walled Carbon nanotubes*), que reflete melhor sua estrutura. Com um controle da deposição de vapor catalítica pode-se fazer uma única camada de estruturas tubulares com diâmetros tão pequenos quanto 1 nm. Estas estruturas foram então designadas de nanotubos de carbono de parede única ou SWCNTs (*single-walled Carbon nanotubes*) e foram sintetizados em a fase de gás, pela mesma via de produzir MWCNTs [65].

É possível sintetizar os nanotubos de carbono em grandes quantidades com um número preciso de camadas, os três principais métodos empregados são, arco-descarga, separação à laser e a deposição química de vapor.

O primeiro método utilizado para produção de nanotubos foi o de arco-descarga [64] [66]. Neste método, uma descarga elétrica é gerada no arco entre dois eletrodos de grafite, sob uma atmosfera inerte de hélio ou de argônio. Obtem-se uma temperatura muito elevada, a qual permite a sublimação do carbono [67].

O método de separação a laser consiste em uma folha de grafite que é vaporizada por irradiação laser sob uma atmosfera inerte, resultando em uma fuligem contendo nanotubos que são arrefecidas para as paredes de um tubo de cobre. É possível a fabricação dos nanotubos de carbono de paredes múltiplas ou de parede simples [68].

O composto produzido pelo processo de deposição química de vapor (Chemical Vapor Deposition – CVD) é anfifílico devido a nanoestrutura (NTC) e nanofibra (NFC) de carbono serem hidrofóbicas e os fragmentos de silicatos em camadas hidrofílicos. É também magnético devido aos núcleos do Ferro revestidos por carbono. Esse composto se dispersa muito bem na água, mantendo o NTC e NFC separados (evitando aglomeração). Esta área da superfície exposta de carbono é muito eficiente para a adsorção (sem limitação da difusão) das moléculas orgânicos apolares [69].

A utilização de nanotubos de carbono para adsorção de compostos tem sido de grande interesse, já que esses materiais possuem estruturas altamente porosas e ocas e uma grande área de superfície quimicamente ativa. Eles possuem também uma superfície muito versátil e podem ser modificados para melhorar as propriedades de adsorção. Como consequência de suas características, os nanotubos geram dipolos induzidos, resultando na adsorção de espécies orgânicas por interações de Van Der Waals [70].

Existem três tipos de NTC adsorventes que são os nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWCNTs), de parede única (SWCNTs) e os funcionalizados (f-NTC). Esses materiais desempenham um papel importante na remoção e identificação de vários contaminantes orgânicos, gerando então grande interesse na utilização dos NTC em amostras de agrotóxicos em águas [71].

Ghasemi e colaboradores [72] sintetizaram um nanotubo de carbono (PbO<sub>2</sub>/MWNTC). Ele foi sintetizado pela formação hidrotérmica de dióxido de chumbo em MWNTC funcionalizado onde ele é usado para construir o cartucho de fase sólida. A remoção de agrotóxicos a partir da água potável foi determinada por cromatografia gasosa-espectroscopia de massa de análise (GC/MS). Foram adsorvidos os 74 agrotóxicos contidos na água e a adsorção média variou de acordo com a polaridade e a concentração dos analitos e seus desvios padrão relativos ficaram entre 1,4 e 11 %.

Huo e colaboradores [73] desenvolveram um sensor eletroquímico constituído por nanofios de óxido de cobre e nanotubos de carbono de parede única (SWCNTs) para a detecção de agrotóxicos organofosforados. O NTC desenvolvido é altamente estável e possui grande afinidade com o malathion. O comportamento eletroquímico do sensor de NTC para a determinação de agrotóxicos foi avaliado através de voltametria cíclica, espectroscopia de impedância eletroquímica e voltametria de pulso diferencial. O sensor possui boa estabilidade, reprodutibilidade assim como boa seletividade quando comparados com íons inorgânicos e açúcares, o que mostra que os NWS-SWCNTs (*nanowires and single-walled carbon nanotubes*) podem ser utilizados para a detecção sensível e seletiva de agrotóxicos organofosforados.

Purceno e colaboradores [74] produziram um nanotubo anfifílico híbrido, contendo no mesmo nanotubo duas seções distintas, uma parte hidrofílica N-dopado conectada a um segmento não dopado hidrofóbico. Esses nanotubos foram sintetizados como o ferro como catalisador em uma reação com duas fases, utilizando etileno puro para o crescimento da seção não dopada do nanotubo e acetonitrila como fonte de carbono e nitrogênio para produzir no mesmo tubo uma seção hidrofílica polar. Esses nanotubos adsorveram duas classes de contaminantes perigosos, o hormônio etinilestradiol e 16 contaminantes policromáticos.

Menezes e colaboradores [75] utilizaram nanotubos com propriedades magnéticas (mNTC) para a extração de hidrocarbonetos aromáticos policíclicos em água e determinado por GC/MS, onde também fizeram a caracterização da estrutura dos mNTCs utilizando

microscopia eletrônica de transmissão (*transmission electronic microscopy* – TEM), análise elemental, influência de nitrogênio na qualidade dos mNNTC utilizando a espectroscopia de Raman e por fim a qualidade de carbono por análise térmica, onde os resultados obtidos mostraram a presença de nanotubos de carbono do tipo MWNTC com átomos de ferro encapsulados, justificando a capacidade magnética dos mNNTC, conforme pode-se observar na Figura 25. A análise elemental mostrou a presença de 0,4 % m/m de Nitrogênio, 94,8 % m/m de Carbono e os 4,8 % m/m restantes de ferro encapsulado.

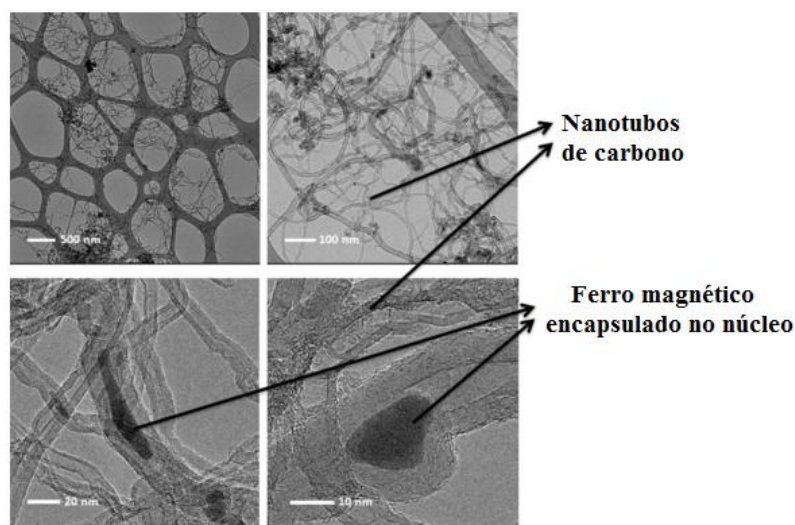


Figura 25 - Imagens da microscopia eletrônica de transmissão do NTC híbrido N-dopado. Adaptado [75].

Esses mNNTC híbridos possuem uma parte hidrofílica (dopada com nitrogênio), que favorecem a dispersão em meios aquosos, enquanto que a seção hidrofóbica não dopada tem forte afinidade com moléculas orgânicas. O caráter anfifílico combinado com as propriedades magnéticas facilitam a separação e retirada dos mNNTC das amostras aquosas através de um ímã o que possibilita aplicações inovadoras na extração de analitos. A utilização desses mNNTC apresentou uma recuperação de 80 a 100 % em um trabalho anterior do grupo utilizando-os para sorção de HPA [75].

Nanotubos de carbono em métodos de extração por fase sólida têm sido cada vez mais utilizados para extração de analitos, devido à sua elevada eficiência de adsorção, baixa quantidade de solventes orgânicos usados, alta sensibilidade e precisão, simplicidade, rapidez e facilidade de execução.

Estudos realizados nos anos de 2014 e 2015 utilizam diversos dispositivos para sorção dos analitos com os NTC, Jiping Ma e colaboradores [36] utilizaram um cartucho. Zainal Abidin e colaboradores [76] utilizaram uma membrana formando uma espécie de bolsa contendo os nanotubos. Chuanshan Yu e colaboradores [77] utilizaram nanotubos com dispositivo QuEChERS modificado. Estes estudos apresentam bons resultados de extração, no entanto, outros materiais além dos nanotubos foram utilizados, além do mais, são sistemas complexos, e podem ser utilizados apenas uma vez. Portanto, a utilização dos mNTC possui inúmeras vantagens quando comparadas com esses métodos, já que é uma técnica que não necessita a montagem de um dispositivo, além da rapidez, praticidade, baixo custo do método e possibilidade de reutilização.

Alguns trabalhos sobre a remoção e adsorção de agrotóxicos utilizando nanotubos de carbono encontram-se resumidas na Tabela 8. Existem ainda muitos desafios nessa área, e pesquisas são essenciais para a preparação de novos nanotubos otimizando a capacidade de sorção e dessorção.

Tabela 8 – Trabalhos utilizando nanotubos para amostragem e pré-concentração de substâncias tóxicas.

<b>Método de extração</b>	<b>Analitos</b>	<b>Análise</b>	<b>LQ</b>	<b>LD</b>	<b>Ref.</b>
SPE	Carbamatos	HPLC	-	0,58 a 2,06 $\mu\text{g kg}^{-1}$	[78]
SPE	16 Fungicidas	LC-ESI-MS/MS	10 $\mu\text{g kg}^{-1}$	-	[79]
QuEChERS	Pirimifos-metil e deltametrina	GC-ECD e GC- FPD	0,01 a 0,06 $\mu\text{g kg}^{-1}$	-	[77]
SPE	Carbamatos	HPLC	-	9,7 a 12,0 $\mu\text{g kg}^{-1}$	[80]
QuEChERS	25 Agrotóxicos	LC-ESI- MS/MS	1 a 25 $\mu\text{g kg}^{-1}$	-	[81]
QuEChERS	104 agrotóxicos	LC-MS/MS	-	0,2 a 40,0 $\mu\text{g kg}^{-1}$	[82]
SPE	8 agrotóxicos	LC-MS	1,6 a 45,2 ng $\text{L}^{-1}$	0,3 a 9,5 ng $\text{L}^{-1}$	[83]
QuEChERS	37 Agrotóxicos	HPLC	0,46 a 28,57 $\mu\text{g kg}^{-1}$	0,14 a 8,57 $\mu\text{g kg}^{-1}$	[84]

## **2 OBJETIVOS**

### **2.1 Objetivo geral**

- ✓ Desenvolver um método para amostragem passiva de agrotóxicos em águas utilizando nanotubos de carbono e determinação por cromatografia gasosa com detector de espectrometria de massas.

### **2.2 Objetivos específicos**

- ✓ Fazer um levantamento da venda de agrotóxicos mais comercializados em Minas Gerais.
- ✓ Selecionar os agrotóxicos para os estudos de extração com os nanotubos de carbono.
- ✓ Desenvolver um método de extração por fase sólida com nanotubos de carbono (SPE-mNTC)
- ✓ Desenvolver método GC/MS para determinação dos agrotóxicos selecionados para o estudo.
- ✓ Validar o método SPE-mNTC-GC/MS desenvolvido.
- ✓ Aplicar o método validado para análise de agrotóxicos em amostras reais.

### **3 PARTE EXPERIMENTAL**

Este trabalho foi realizado no Departamento de Química da Universidade Federal de Minas Gerais em Belo Horizonte, Minas Gerais.

Foram estabelecidas 4 etapas de estudo para que pudesse ser desenvolvido um procedimento analítico capaz de identificar e quantificar agrotóxicos em amostras ambientais. Os procedimentos adotados foram baseados em métodos descritos na literatura.

Foi feita uma revisão bibliográfica na primeira etapa, obtendo o maior número de informação a respeito do procedimento de extração com nanotubos e dos métodos de cromatografia líquida e gasosa acoplada a espectrometria de massas, para análise de agrotóxicos.

A segunda etapa constituiu no desenvolvimento do método GC/MS para determinação dos agrotóxicos e conseqüentemente validar o método desenvolvido.

Na terceira etapa, os nanotubos foram purificados com ácido sulfúrico e na sequência foi desenvolvido um método de extração por fase sólida com os nanotubos de carbono (SPE-mNTC).

Na última etapa, foi aplicado o método validado para a identificação e quantificação de agrotóxicos em amostras reais.

#### **3.1 Instrumentação**

1. Sistema de purificação de água ELGA Purelab Classic (São Paulo, SP, Brasil), Modelo UVMK2;
2. GC/MS Shimadzu QP2010S – Plus, Shimadzu Corporation, (Kyoto, Japão), equipado com um quadrupolo como analisador e fonte de ionização por impacto eletrônico (Electronic Impact – EI).
3. Ultra-som, UltraSonic Cleaner 1400, Unique (Indaiatuba, SP, Brasil), Modelo USC-2800 com frequência de 40 kHz e potência de 120 Watts;
4. Congelador Vertical, Consul (Santa Catarina, Brasil), Modelo CVU18;
5. Refrigerador, Consul (Santa Catarina, Brasil), Modelo CRC28;
6. Micropipeta automática FinnpiPETTE F1, com faixa de trabalho 1 a 10 µL, Thermo Scientific (Franklin, Estados Unidos);

7. Micropipeta automática Finnpiquette F1, com faixa de trabalho 10 a 100  $\mu\text{L}$ , Thermo Scientific (Franklin, Estados Unidos);
8. Micropipeta automática Finnpiquette F1, com faixa de trabalho 100 a 1000  $\mu\text{L}$ , Thermo Scientific (Franklin, Estados Unidos);
9. Chapa de aquecimento com controle de temperatura e agitador magnético, Marconi (Piracicaba, SP, Brasil), Modelo MA085;
10. Agitador Vortex, Biomixer (São Paulo, SP, Brasil), Modelo QL-901;
11. Balança analítica, com resolução de 0,00001 g, Shimadzu (Kyoto, Japão), Modelo AUW220D;
12. Estufa Biomatic Aparelhos Científicos Ltda. (Porto Alegre, RS, Brasil);
13. Origin versão 8.0 da OriginLab Corp. (Northampton, MA, Estados Unidos) para verificação da normalidade dos dados e curvas de calibração;

### **3.2 Reagentes e materiais**

1. Acetonitrila grau HPLC, pureza 99,98 %, J.T.Baker (Center Valley, PA, USA);
2. Nitrogênio comprimido Industrial, Air Products;
3. Detergente neutro, Extran MA 02 neutro da Merck (Rio de Janeiro, Brasil);
4. Água ultra pura obtida do purificador de água Elga Purelab Classic (São Paulo, Brasil);
5. Metanol grau cromatográfico Merck KGaA (Darmstadt, Alemanha), com grau de pureza de 99,9 %;
6. Ácido sulfúrico pureza  $\geq 95\%$ , Sigma-Aldrich (St. Louis, MO, USA).
7. Balões volumétricos de 10,0, 25,0, 50,0, 100,0 e 1000,0 mL;
8. Espátulas metálicas;
9. Béqueres de 10, 50, 100, 1000 e 2000 mL;
10. Vidraria para destilação;
11. Proveta de 100 e 1000 mL;
12. Frascos de vidro de 2 mL com tampa e septos de silicone ou teflon (PTFE);
13. Imã;
14. Nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWCNT), magnéticos anfifílicos dopados com Nitrogênio com composição de 4,0 % m/m de N, 94,8 % m/m de C e os 4,8 % m/m restantes de ferro encapsulado (Belo Horizonte, MG, Brasil).

15. Padrões de agrotóxicos da Sigma-Aldrich (St. Louis, MO, USA).

### 3.3 Análise por cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas

A extração dos agrotóxicos utilizando nanotubos foi feita para determinar os agrotóxicos por cromatografia gasosa com detecção por espectrometria de massas. O GC/MS utilizado foi um Shimadzu QP2010S – Plus equipado com um quadrupolo como analisador e fonte de ionização por impacto eletrônico (Eletronic Impact – EI), ilustrado na Figura 26.



Figura 26 – Equipamento GC/MS utilizado Shimadzu QP2010S – Plus

Foi utilizada coluna capilar de fase da Agilent Technologies DB-200 (35 % trifluorpropil, 65% metil polidimetilsiloxano ligada quimicamente a sílica fundida), com 30 m de comprimento, 0,25 mm de diâmetro interno e espessura do filme de 0,25  $\mu\text{m}$ .

Os padrões de agrotóxicos utilizados foram fornecidos pelo Laboratório Nacional Agropecuário de Minas Gerais (LANAGRO-MG) e suas concentrações estão listadas na Tabela 9.



Tabela 9 – Concentrações das soluções estoque de agrotóxicos.

<b>Agrotóxicos</b>	<b>Concentração mg L<sup>-1</sup></b>
Alacloro	1286,6
Benalaxil	1260,7
Buprofenzina	1124,9
Clorfenapir	1245,0
Clorotalonil	1062,5
Cresoxim metílico	1157,2
Dissulfotom	1413,0
Espiromesifeno	1051,9
Fenamidona	1093,0
Fenpropatrina	1385,5
Fentoato	1136,3
Metalaxil-M	1269,6
Pendimetalina	2157,8
Procimidona	1000,0
Terbufós	896,2
Trifloxistrobina	1411,6
Zoxamida	1006,5
Cadusafós	1212,5
Trifluralina	1184,4

A partir dos padrões, foram preparadas soluções estoque com concentração de 2,0 mg L<sup>-1</sup> utilizando como solvente a acetonitrila. Para essas soluções foram injetados 1,0 µL utilizando uma seringa no cromatógrafo a gás acoplado a espectrometria de massas a 70 eV de energia de ionização, usando o modo de varredura (SCAN) para as relações massa/carga entre 45 e 550 m/z. O comportamento e as áreas dos picos foram avaliados utilizando software GC/MS Solution Ver 2.5 da Shimadzu.

Para a identificação de cada composto, leva-se em conta a razão massa carga (m/z) dos fragmentos dos íons e o tempo de retenção. Foi selecionado, no mínimo, um íon de quantificação e dois íons de confirmação para cada composto, sendo que o fragmento de maior intensidade foi empregado como íon quantificador, e a segundo, como íon qualificador conforme a Diretiva 2002/657 [85].

As condições cromatográficas foram estabelecidas com o objetivo de obter uma maior sensibilidade para identificação dos agrotóxicos. Foram injetadas no cromatógrafo, uma solução padrão multiresíduo de agrotóxicos em acetonitrila na concentração de 2,0 mg L<sup>-1</sup> onde as seguintes variáveis foram estudadas: volume de injeção, tamanho da coluna cromatográfica, temperatura do injetor, modo de injeção (splitless e split), rampa de temperatura da coluna, temperatura da interface, temperatura da fonte de ionização do espectrômetro de massas e velocidade linear do gás de arraste. Após o teste com as variáveis, a melhor relação sinal/ruído calculada através do software GC/MS Solutions para os compostos selecionados foi obtida, onde o método está descrito na Tabela 10.

Tabela 10 - Parâmetros do GC/MS – Método empregado na análise dos agrotóxicos.

Equipamento	GC/MS - Shimadzu QP2010S – Plus equipado com um quadrupolo como analisador e fonte de ionização por impacto eletrônico (Eletronic Impact – EI)
Coluna	Agilent Technologies DB-200 - (35 % trifluorpropil, 65% metil polidimetilsiloxano, 30 m, 0,25mm, 0,25 µm)
Gás de arraste	Hélio
Velocidade do gás de arraste	45,1 cm seg <sup>-1</sup>
Injeção	1,00 µL, modo splitless por 0,75 min; purga do septo a 10 mL min <sup>-1</sup>
Temperatura do forno da coluna	80 °C
Temperatura do injetor	275 °C
Temperatura da Interface	280 °C
Temperatura da fonte de íons	230 °C
Voltagem do detector	70 eV
Programação da temperatura no forno da coluna	80 °C aumentando 20 °C/min até 160 °C, aumentando 5 °C/min até 255 °C, aumentando 20 °C/min até 280 °C e mantendo por 3 min. Tempo total 27,25 min

Após a escolha do método, os tempos de retenção dos compostos foram obtidos a partir da confirmação dos espectros dos agrotóxicos na concentração de 2,0 mg L<sup>-1</sup> usando o modo de varredura SCAN (40 a 500 m/z), os resultados foram comparados com a biblioteca

de espectros do *National Institute of Standards and Technology* (NIST) [86] e do Shimadzu e confirmados pelos seus respectivos tempos de retenção obtidos nessas bibliotecas.

As soluções analíticas para o estabelecimento das curvas analíticas foram preparadas a partir das soluções padrões, de forma a obterem-se soluções nas concentrações entre 0,5 mg L<sup>-1</sup> a 4,0 mg L<sup>-1</sup>.

### **3.4 Validação do método analítico**

Para a validação do método, foram seguidos os critérios e recomendações da *Analytical Chemistry in Europe* (EURACHEM) [87]. Os principais parâmetros de desempenho são seletividade, linearidade e sensibilidade, limite de detecção, limite de quantificação, recuperação e precisão.

A seletividade avalia o grau de interferência de espécies que possam estar presentes, onde o método pode quantificar a substância a analisar com precisão na presença de interferentes [88].

Para o método de análise multiresíduo de agrotóxicos por GC/MS, a seletividade foi atribuída aos tempos de retenção determinados para os compostos estudados, e os espectros de massas da biblioteca NIST [86].

Para avaliar a linearidade de um procedimento, deve-se verificar a homocedasticidade dos dados, observando as variâncias das respostas, se elas permanecem constantes ao longo da concentração, os dados são homocedásticos e a regressão pode ser feita pelo método dos mínimos quadrados ordinários. Caso contrário, há heterocedasticidade, e o ajuste deve ser feito pelo método dos mínimos quadrados ponderado.

Para estimar a qualidade do ajuste, pode-se utilizar o coeficiente de determinação ( $R^2$ ) ou o de correlação ( $r$ ), onde valores próximos de 1 para o coeficiente de determinação, indicam um melhor ajuste.

Para o método analítico estudado, a linearidade foi avaliada pelas curvas de calibração, em acetonitrila para análise multiresíduo de agrotóxicos por GC/MS com seis níveis de concentração, 0,5 mg L<sup>-1</sup>, 1,2 mg L<sup>-1</sup>, 1,9 mg L<sup>-1</sup>, 2,6 mg L<sup>-1</sup>, 3,3 mg L<sup>-1</sup> e 4,0 mg L<sup>-1</sup>.

Para determinação do LD e LQ foram feitas medidas consecutivas de dez brancos através da relação sinal-ruído.

A precisão é a medida da dispersão dos valores experimentais repetidos de ensaios independentes de uma mesma amostra sob condições já definidas, e pode ser expressa através do coeficiente de variação (CV%) ou do desvio padrão relativo (DPR).

Para avaliar a precisão foram analisadas 5 replicatas dos padrões estudados em acetonitrila com concentrações de 0,5 mg L<sup>-1</sup>, 2,6 mg L<sup>-1</sup> e 4,0 mg L<sup>-1</sup>, repetindo o procedimento por 3 dias consecutivos.

Para avaliar a exatidão de um método, os processos mais utilizados são: comparação de métodos, materiais de referência, ensaios de recuperação e adição de padrão [89]. A recuperação representa o método mais utilizado para a validação, através dela, obtém-se a quantidade de determinado analito, recuperado no processo, em relação a quantidade real presente na amostra.

A recuperação foi feita utilizando uma amostra de água fortificada (matriz branca com adição do analito multiresíduo com concentração de 0,15 mg L<sup>-1</sup>). Após a realização do método de adsorção e dessorção com os mNTC, foi feita a análise através do GC/MS, com o resultado, é calculada a recuperação de acordo com a formula 3.1.

$$\text{Recuperação (\%)} = (C1 / C2) \times 100 \quad (3.1)$$

Onde:

C2 = concentração do analito adicionada na amostra fortificada;

C1 = concentração do analito recuperada após o método de adsorção/dessorção com mNTC.

### **3.5 Nanotubos de carbono**

Nesse estudo foi utilizado um novo material composto por nanotubos de carbono híbrido e anfifílico com propriedades magnéticas para a extração e pré-concentração dos agrotóxicos em amostras de água. Este material foi produzido e caracterizado pelo grupo de pesquisa do professor Rochel Lago DQ-UFMG [90]. Os nanotubos de carbono possuem estruturas de paredes múltiplas (MWCNT) constituídos por uma parte hidrofóbica e uma fração hidrofílica (dopada com Nitrogênio), conforme mostra a Figura 27, eles são compostos por 0,4 % m/m de N, 94,8 % m/m de C e 4,8 % m/m restantes de ferro encapsulado.

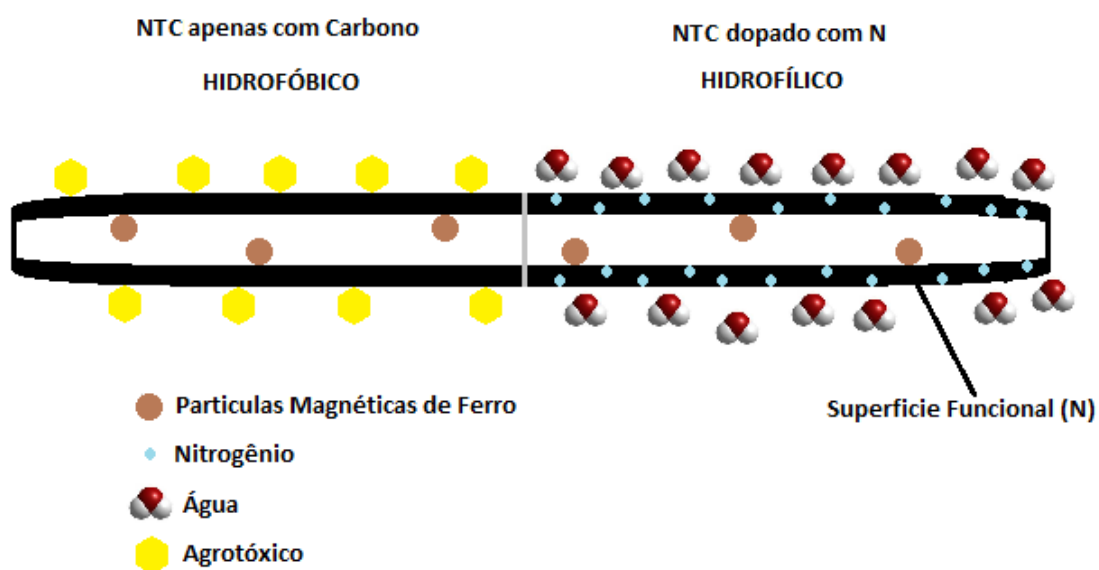


Figura 27 – Representação esquemática do nanotubo de carbono dopado com nitrogênio.

### 3.5.1 Purificação e magnetismo

Antes da realização da extração dos agrotóxicos pelo mNTC, deve-se realizar a purificação do mesmo, para a remoção da alumina e outros interferentes além da dopagem com Nitrogênio. Para isso, 1,0 g dos mNTC foram transferidos para um balão de fundo redondo junto a uma solução aquosa de  $H_2SO_4$  (proporção de 100,00 mL de água e 100,00 mL de  $H_2SO_4$  concentrado). A mistura foi conectada a um condensador em espiral e imersa parcialmente em um banho de óleo a 140 °C durante 3 h, conforme mostra o a Figura 28. Ao fim do processo, o material foi filtrado e lavado com água aquecida a 80 °C para remoção do excesso de ácido. Por fim, o mNTC foi seco em estufa a 100 °C por 24 h.



Figura 28 – Dispositivo para purificação dos nanotubos de carbono.

As propriedades magnéticas dos mNTC também são muito importantes, e foram verificadas pesando 2,0 mg do material em um frasco com 4,00 mL de água ultra pura e agitando no vortex por 1 minuto. Em seguida, o frasco é deixado sobre um imã por 5 minutos, onde ao final pode-se observar a separação de fases conforme mostrado na Figura 28.

### 3.5.2 Extração dos agrotóxicos

Para otimizar o método de extração dos agrotóxicos com os mNTC foram realizados os experimentos que se seguem.

#### 3.5.2.1 Adsorção dos agrotóxicos

No procedimento de adsorção dos agrotóxicos nos mNTC, foram pesados 1,0, 2,0 e 4,0 mg de mNTC e colocados em um vial de 10,0 mL, sendo na sequencia adicionado 4,0 mL do padrão com todos agrotóxicos estudados a uma concentração de  $0,1 \text{ mg L}^{-1}$  em água bruta, agitando por 1 minuto no vortex. Após esse processo, foi feita a separação magnética com o imã, onde o sobrenadante é descartado, e os nanotubos no frasco, são secos em um fluxo de  $\text{N}_2$  sob temperatura ambiente, conforme mostra a Figura 29.

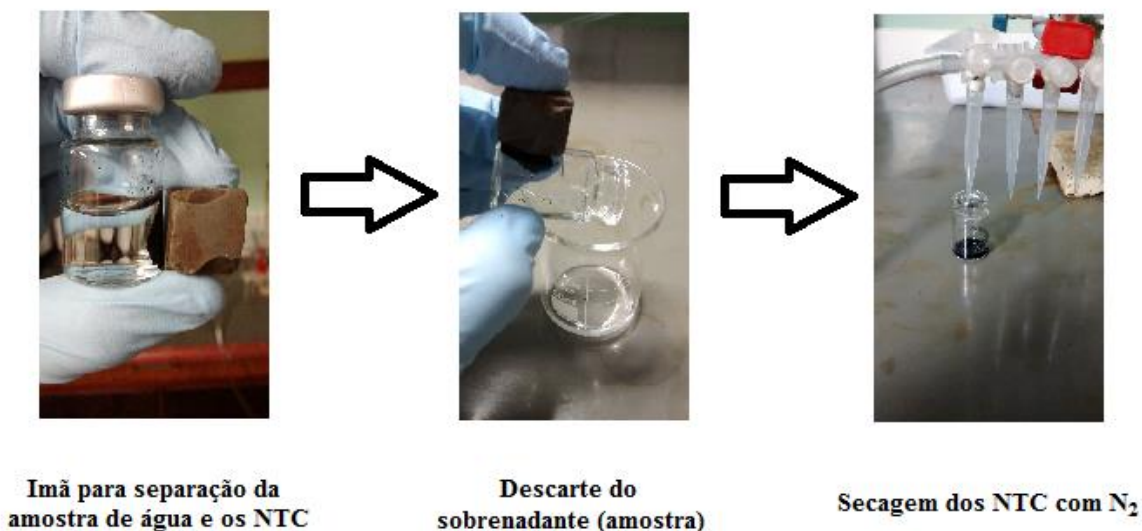


Figura 29 – Procedimento para adsorção dos nanotubos de carbono.

### 3.5.2.2 Dessorção dos agrotóxicos

Após a adsorção dos agrotóxicos, foram feitos ensaios para determinar a eficiência da dessorção utilizando duas diferentes técnicas: ultrassom, e aquecimento em chapa aquecedora. No vial de 10,00 mL contendo os mNTC foi adicionado 150,00  $\mu$ L de acetonitrila. Estes vials foram colocados em um banho de ultrassom em tempos de por 1, 3 e 10 minutos. Na chapa aquecedora foi um período de 3 minutos em temperaturas de 25 °C, 70 °C e 150 °C. Em todos os experimentos os mNTC foram separados do solvente com um ímã, e na sequência 1,00  $\mu$ L do sobrenadante é injetado no GC/MS.

A Figura 30 mostra um fluxograma de todos os experimentos realizados.

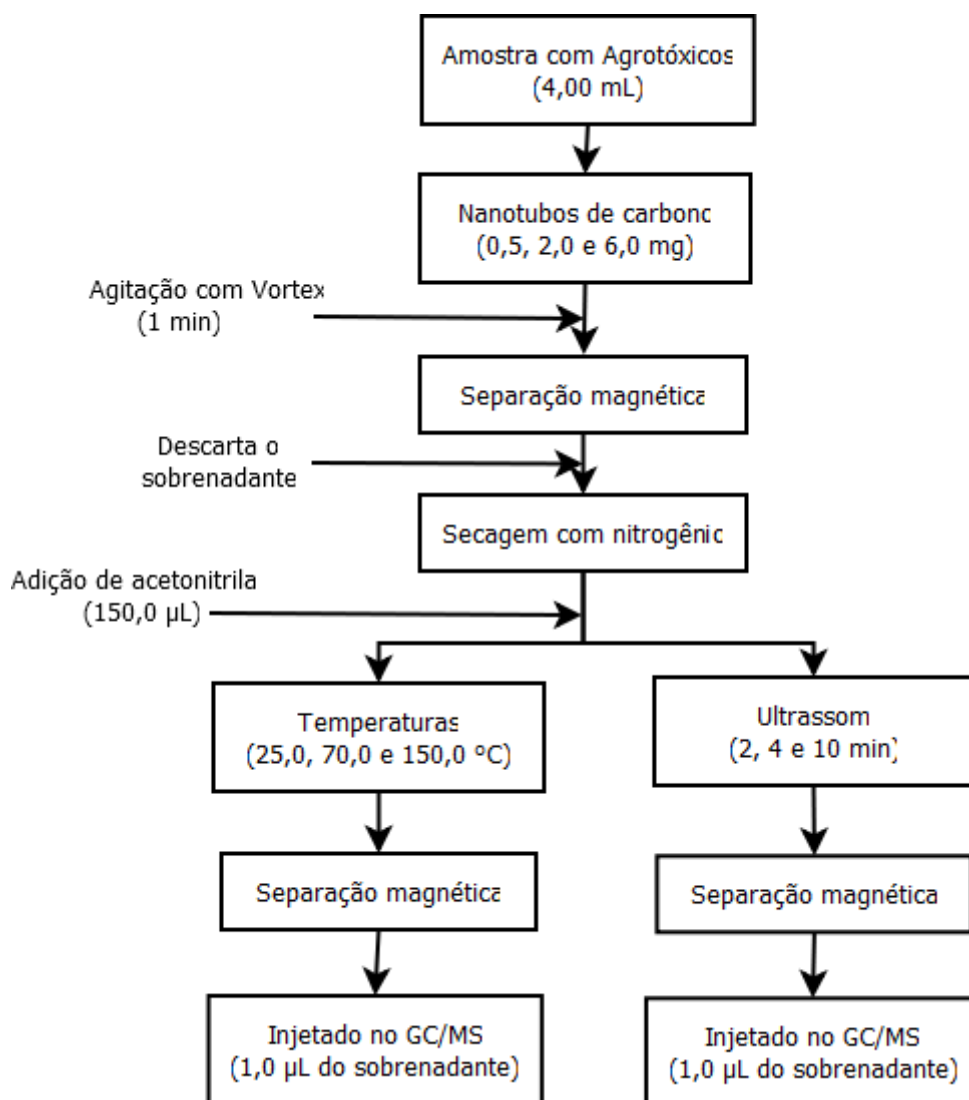


Figura 30 – Fluxograma de todos os experimentos realizados.

### 3.6 Coleta das amostras reais

Toda vidraria utilizada nas coletas das amostras de águas foram frascos escuros de 100,00 mL, pois em contato com a luz os agrotóxicos podem degradar. Os frascos foram criteriosamente limpos com utilização de um banho em solução detergente alcalina (Extran) 2,5 % v/v por 24 horas. Na sequência, foram lavados com água ultrapura e colocados em banho de uma solução a 2,5 % m/v de ácido nítrico por mais um período de 24 horas. Após esta etapa os frascos foram lavados com água ultrapura, secos e armazenados.



As coletas foram realizadas em rios e lagos próximos a culturas de abacaxi, café, cana de açúcar, eucalipto, mamão, maracujá, melão, morango, uva e trigo no período de março a julho de 2015. Após a coleta, as amostras foram mantidas sob refrigeração a 4,0 °C até o momento da análise.

Foram coletadas e analisadas um total de 48 amostras e 10 obtiveram resultados acima do LQ do método, todas no Estado de Minas Gerais abrangendo as bacias do Rio Doce, Rio Grande e Rio São Francisco, conforme mostra a Figura 31.



Figura 31 – Mapa de Minas Gerais destacando as bacias hidrográficas com os pontos coletados destacados. Adaptado IGTEC [91].

Das 48 amostras coletadas e analisadas, houveram 10 pontos com resultados acima do LQ para agrotóxicos. Esses pontos estão destacados na Tabela 11, onde é mostrado a localização, assim como as culturas predominantes na região.

Tabela 11 – Pontos de coleta com localização, coordenadas e culturas predominantes na região.

Código do ponto	Corpo receptor	Localização	Coordenadas	Cultura (s) predominante (s)	Imagem
P01	Rio Doce	Belo Oriente/MG	19°20'10.2"S 42°25'16.6"W	Eucalipto	Fig. 37
P02	Rio Cabo Verde	Alfenas/MG	21°23'38.8"S 45°59'43.2"W	Café	Fig. 38
P03	Rio Sapucaí	Fama/MG	21°24'03.9"S 45°49'57.5"W	Café	Fig. 39
P04	Rio Sapucaí	Pouso Alegre/MG	22°12'44.2"S 45°52'03.6"W	Morango	Fig. 40
P05	Rio Grande	Frutal/MG	20°09'36.8"S 48°41'24.3"W	Abacaxi e cana	Fig. 41
P06	Rio Claro	Carmo do Rio Claro/MG	21°01'01.7"S 46°08'20.2"W	Café	Fig. 42
P07	Rio Araguari	Nova Ponte/MG	19°15'56.8"S 47°38'31.3"W	Café	Fig. 43
P08	Ribeirão da Lourdes	Barroso/MG	21°08'44.5"S 43°58'49.7"W	Trigo	Fig. 44
P09	Rio São Francisco	Januária/MG	15°35'40.9"S 44°23'27.6"W	Mamão, melão, maracujá e uva	Fig. 45
P10	Córrego Barreado	Nanuque/MG	17°55'14.7"S 40°22'01.4"W	Cana de açúcar	Fig. 46

Todas amostragens foram realizadas em períodos chuvosos no ano de 2015, a Tabela 12 mostra o mês da coleta assim como os dados pluviométricos da região conforme o Instituto Nacional de meteorologia (INMET) [92].

Tabela 12 – Pontos de amostragem com o mês das coletas realizadas em 2015 e os dados pluviométricos da região.

Ponto de amostragem	Mês da coleta	Dados Pluviométricos (INMET) [92]
P01	Maio	100 mm
P02	Maio	50 mm
P03	Maio	50 mm
P04	Junho	40 mm
P05	Março	300 mm
P06	Maio	50 mm
P07	Maio	100 mm
P08	Julho	25 mm
P09	Abril	70 mm
P10	Maio	40 mm

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 Testes de otimização de análise por GC/MS

Para a diluição dos agrotóxicos e conseqüentemente para o preparo das curvas analíticas, foi utilizado a acetonitrila, já que todos os padrões têm como solvente este composto.

Para determinação dos resíduos de agrotóxicos por GC/MS, os índices de retenção e a relação de íons monitorados foram obtidos de bibliotecas do NIST [86] e do software GC/MS Solution Ver 2.5 da Shimadzu.

A Figura 32 apresenta o cromatograma de massas de uma solução padrão dos agrotóxicos estudados na concentração de 2,00 mg L<sup>-1</sup> em acetonitrila, com o espectro de massas do cresoxim metílico. Como pode-se observar obteve-se uma boa separação dos picos dos agrotóxicos em um curto tempo de corrida. A Tabela 13 mostra os tempos de retenção e a razão m/z dos íons de quantificação.

Tabela 13 - Agrotóxicos analisados por GC/MS; tempo de retenção e íons monitorados retirados da literatura.

<b>Nº</b>	<b>Nomes</b>	<b>Temp. Retenção</b>	<b>Razão m/z do íon de quantificação</b>	<b>Razão m/z dos íons de confirmação</b>
1	Trifluralina	8,175	306	264 290
2	Cadusafós	8,358	159	158 88
3	Terbufós	9,633	231	57 153
4	Dissulfotom	10,125	88	89 97
5	Clorotalonil	10,355	266	264 268
6	Alacloro	11,650	160	188 164
7	Metalaxil-M	11,842	206	160 249
8	Pendimetalina	14,067	252	162 281
9	Fentoato	14,492	274	121 125
10	Zoxamida	14,592	187	189 258
11	Procimidona	14,658	96	283 285
12	Buprofenzina	16,500	105	172 106
13	Cresoxim metílico	16,733	116	206 131
14	Clorfenapir	17,108	59	247 328
15	Benalaxil	18,550	148	91 206
16	Trifloxistrobina	19,075	116	131 222
17	Espiromesifeno	20,283	272	370 254
18	Fenpropatrina	21,042	97	181 125
19	Fenamidona	21,142	238	268 237

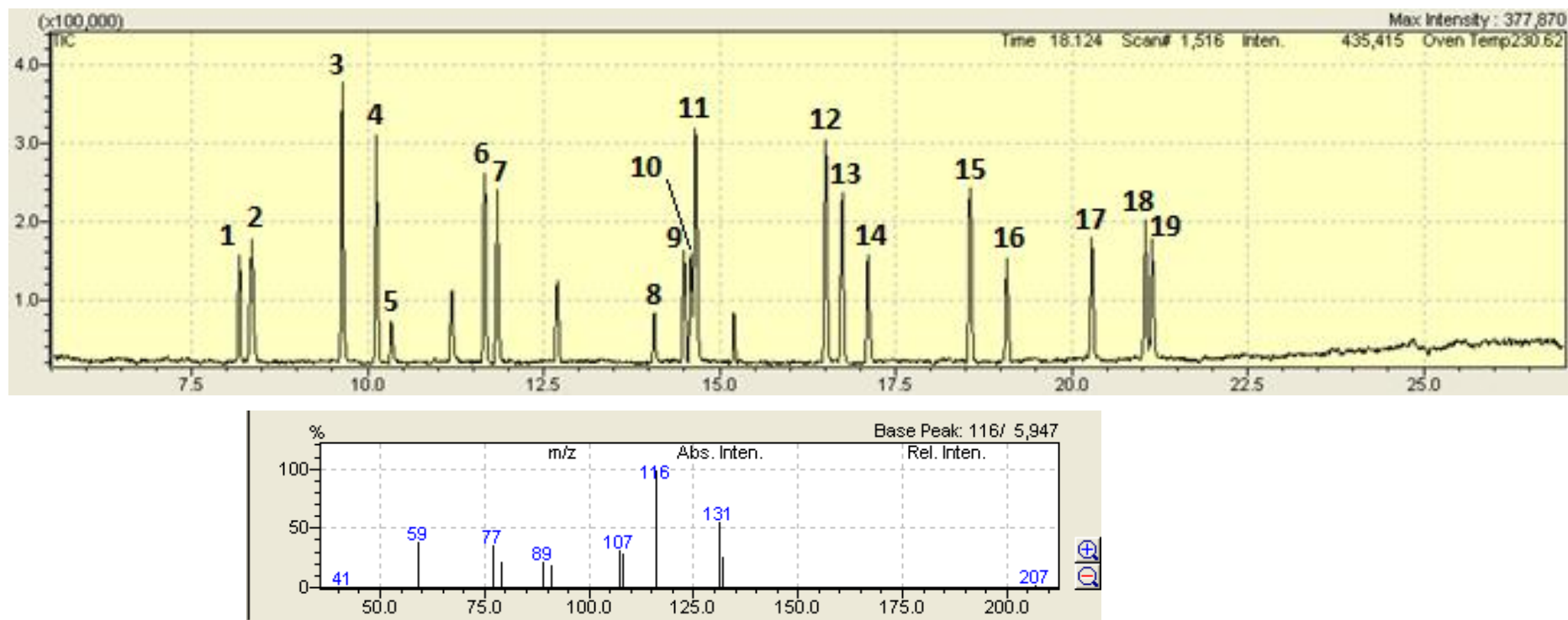


Figura 32 - Cromatograma de massas dos compostos estudados: 1- Trifluralina, 2 - Cadusafós, 3 - Terbufós, 4 - Dissulfotom, 5 - Clorotalonil, 6 - Alacloro, 7 - Metalaxil-M, 8 - Pendimetalina, 9 - Fentoato, 10 - Zoxamida, 11 - Procimidona, 12 - Buprofenzina, 13 - Cresoxim metílico, 14 - Clorfenapir, 15 - Benalaxil, 16 - Trifloxistrobina, 17 - Espiromesifeno, 18 - Fenpropatrina, 19 - Fenamidona. E espectro de massas do cresoxim metílico.

## 4.2 Ensaios para otimização do método de extração

Para obter o método de extração mais eficiente, foram realizados 3 experimentos (0,5, 2,0 e 6,0 mg de mNTC) para estudo da adsorção e 6 experimentos para a dessorção (Temperaturas 25,0; 70,0 e 150,0 °C; Ultrassom 1, 3 e 10 minutos) dos agrotóxicos conforme mostra o esquema da Figura 30.

Foi verificado a capacidade de adsorção dos nanotubos de carbono, realizando 3 experimentos com massas de mNTC diferentes, utilizando 0,5; 2,0 e 6,0 mg. O gráfico de barras da Figura 33, mostra a área obtida para cada agrotóxico em função da massa de mNTC usada na extração, pode-se observar que 2,0 mg de mNTC foi a massa mais eficiente para a extração da maioria dos agrotóxicos.

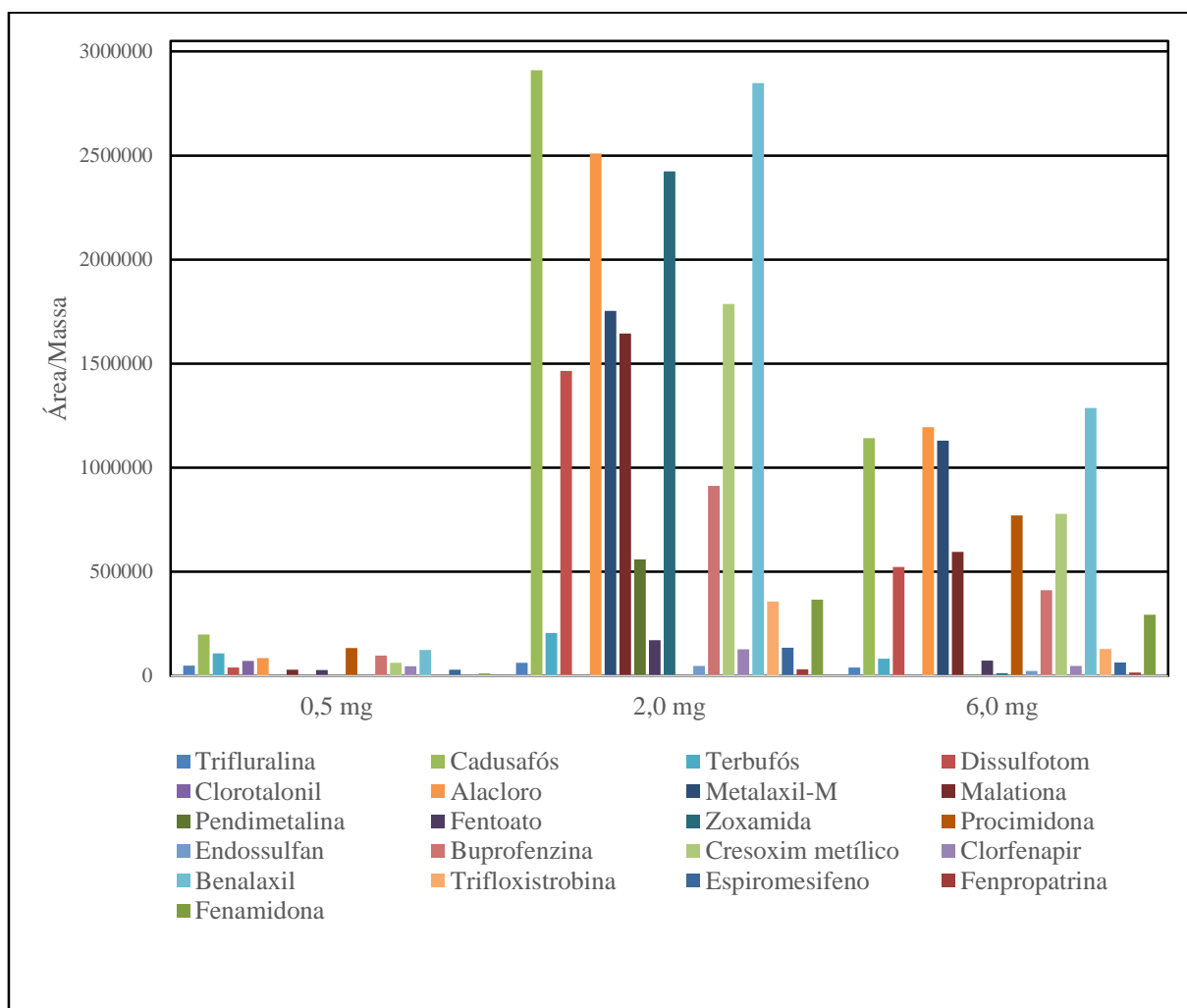


Figura 33 - Estudo de eficiência de adsorção com diferentes massas de mNTC.

Para o estudo da dessorção, foram testadas as temperaturas de 25,0; 70,0 e 150,0 °C.

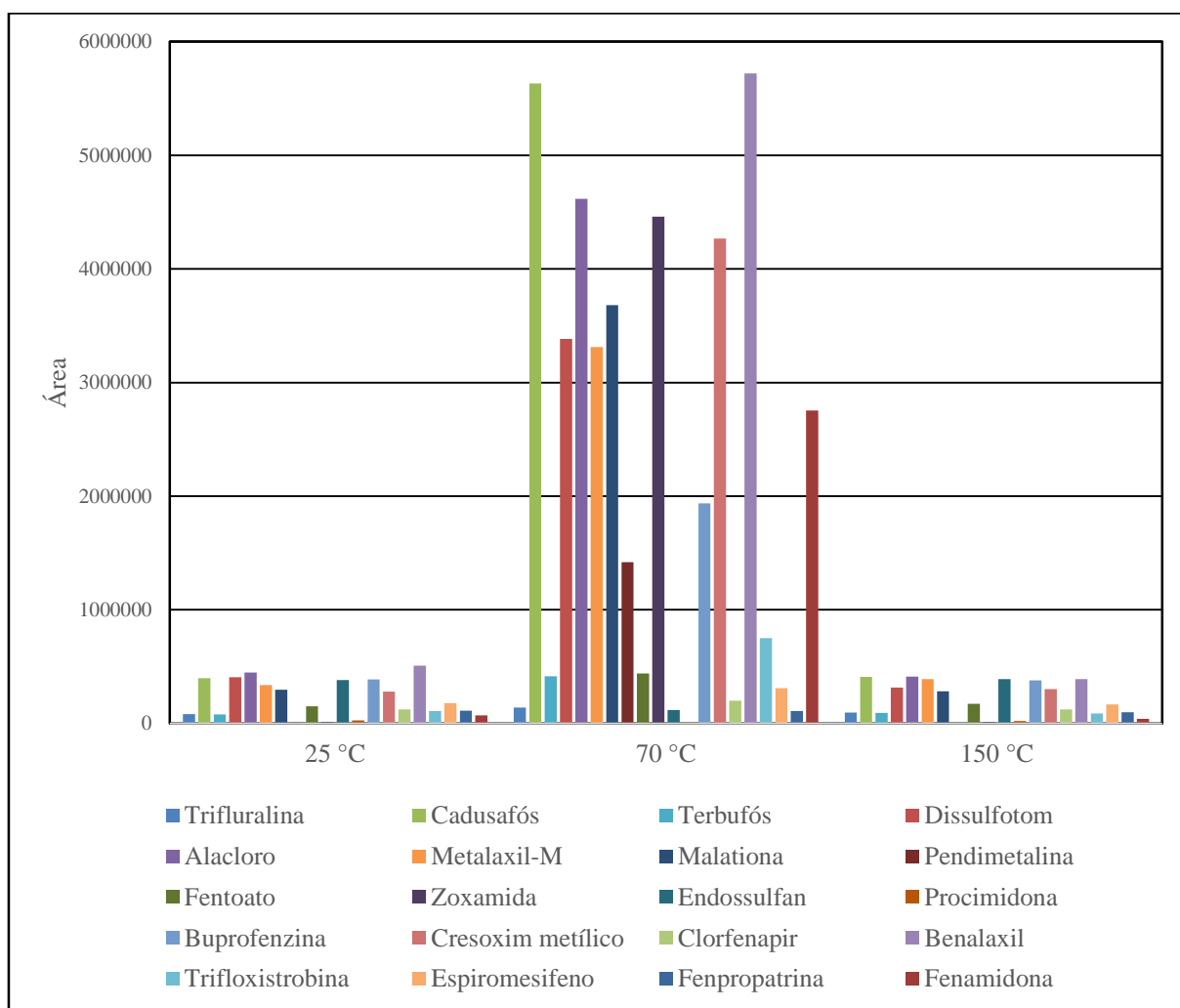


Figura 34 – Estudo da temperatura de dessorção utilizando 2,0 mg de mNTC.

Conforme mostra o gráfico de barras da Figura 34, a maior eficiência para a maioria dos agrotóxicos foi obtida com temperatura de dessorção de 70 °C. Como o processo é endotérmico, a dessorção não foi efetiva a 25 °C e na temperatura de 150,0 °C, pode ter ocorrido a degradação dos agrotóxicos.

Foi estudada também a dessorção através da utilização do ultrassom com os tempos de 1, 3 e 10 min. Conforme mostra a Figura 35, a dessorção aumenta ligeiramente com a temperatura, variando de acordo com cada agrotóxico.



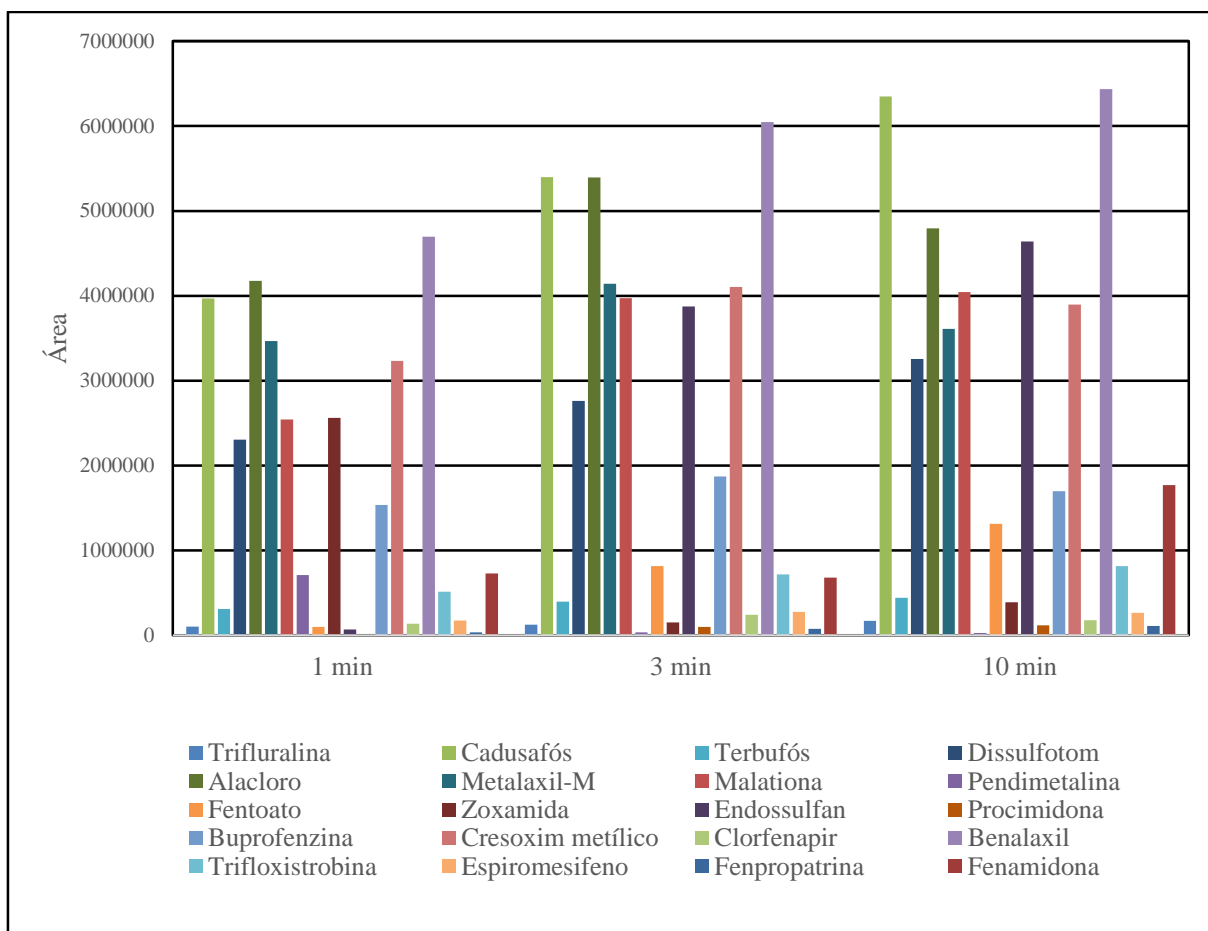


Figura 35 - Gráfico de barras para o estudo do método de desorção com variação no tempo no ultrassom utilizando 2,00 mg de mNTC.

Para a escolha do método mais eficiente, foi comparado o procedimento de aquecimento a 70 °C com o uso de ultrassom com tempo de 3 min. Conforme mostra a Figura 36, os métodos possuem uma eficiência semelhante.

No entanto, foi observado que a utilização do ultrassom retira alguns ferros encapsulados dos mNTC, diminuindo suas propriedades magnéticas e optou-se então pelo não uso do ultrassom.

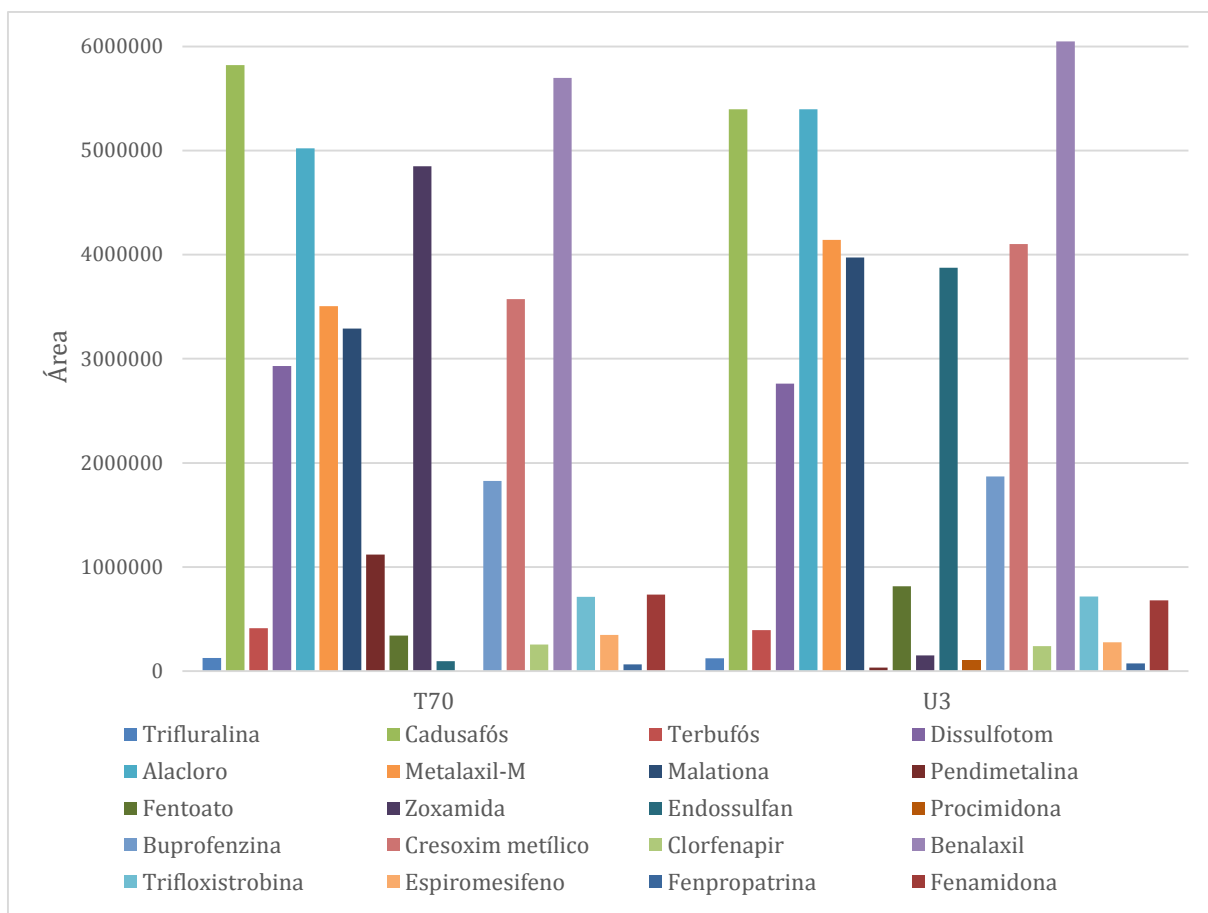


Figura 36 - Estudo comparativo método de dessorção por aquecimento em chapa elétrica (T 70 °C) e ultrassom (U 3 min).

Portanto as condições ótimas foram adsorção com 2,0 mg de mNTC, e dessorção na temperatura de 70 °C.

### 4.3 Estudo dos parâmetros de mérito do método GC/MS

A linearidade foi avaliada pela construção de curvas de calibração feitas com soluções padrão da mistura de agrotóxicos em acetonitrila na faixa de 0,5 a 4,0 mg L<sup>-1</sup>, utilizando seis níveis de concentração.

Analisou-se que os desvios padrão das respostas instrumentais e, verificou-se que os dados eram heterocedásticos para todos os analitos, sendo assim, as curvas analíticas foram construídas pelo método dos mínimos quadrados ponderados. Os cálculos foram feitos com o software OriginPro 8.0.

A Tabela 14 mostra as equações e os coeficientes de determinação ( $R^2$ ) das curvas analíticas obtidas. O INMETRO [89] recomenda que o  $R^2$  deve ser superior a 0,9, para que o método possa ser validado, sendo assim os agrotóxicos clorotalonil, pendimetalina e trifloxistrobina, foram eliminados do estudo.

Tabela 14 – Equação das curvas analíticas e o coeficiente de determinação ( $R^2$ ) dos agrotóxicos estudados.

Nº	Agrotóxico	Equação da curva	$R^2$
1	Trifluralina	$y = 117882x - 0,4474$	0,9048
2	Cadusafós	$y = 190314x - 0,3761$	0,9207
3	Terbufós	$y = 298819x - 0,1433$	0,9112
4	Dissulfotom	$y = 258634x - 0,478$	0,9212
5	Clorotalonil	$y = 131959x + 0,2705$	0,8840
6	Alacloro	$y = 265160x + 0,2117$	0,9545
7	Metalaxil-M	$y = 248490x - 0,0979$	0,9348
8	Pendimetalina	$y = 70543x - 0,1861$	0,8744
9	Fentoato	$y = 184610x - 0,4288$	0,9045
10	Zoxamida	$y = 143218x - 0,4821$	0,9117
11	Procimidona	$y = 323492x + 0,2452$	0,9467
12	Buprofenzina	$y = 277366x + 0,4879$	0,9733
13	Cresoxim Metílico	$y = 256224x - 0,1197$	0,9130
14	Clorfenapir	$y = 188104x + 0,2709$	0,9093
15	Benalaxil	$y = 300357x - 0,1586$	0,9312
16	Trifloxistrobina	$y = 133478x + 0,4757$	0,8542
17	Espiromesifeno	$y = 156530x - 0,1034$	0,9504
18	Fenpropatrina	$y = 199300x + 0,3025$	0,9040
19	Fenamidona	$y = 134391x + 0,2239$	0,9113

Os limites de detecção e quantificação foram calculados utilizando o valor do desvio padrão dos resultados de 10 brancos. A Tabela 15 mostra que todos os valores obtidos de LQ e LD atendem aos limites estabelecidos pelas agências reguladoras no Brasil, apesar de serem mais elevados que os limites preconizados pela Health Canada e NHMRC/NRMMC, conforme mostrado anteriormente na Tabela 5.

Tabela 15 – Limite de quantificação (LQ) e detecção (LD) calculado para soluções padrão de agrotóxicos em  $\mu\text{g L}^{-1}$ .

<b>Agrotóxico</b>	<b>LD (<math>\mu\text{g L}^{-1}</math>)</b>	<b>LQ (<math>\mu\text{g L}^{-1}</math>)</b>
Alacloro	0,640	1,494
Benalaxil	0,700	1,634
Buprofenzina	0,766	1,786
Cresoxim Metílico	1,093	2,551
Cadusafós	1,411	3,291
Clorfenapir	1,439	3,358
Dissulfotom	0,969	2,262
Espiromesifeno	1,842	4,299
Fenamidona	2,294	5,353
Fentoato	1,390	3,244
Fenpropatrina	1,542	3,599
Metalaxil-M	0,510	1,190
Procimidona	0,756	1,763
Terbufós	0,887	2,070
Trifluralina	1,220	2,846
Zoxamida	1,877	4,379

A precisão do método foi avaliada pela determinação do desvio padrão relativo (DPR) ou coeficiente de variação, mediante o estudo de soluções padrões em acetonitrila nas concentrações de 0,5, 2,6, e 4,0  $\text{mg L}^{-1}$ . Os padrões foram injetados em quintuplicata durante três dias e os resultados intra-dia e inter-dias encontram-se na Tabela 16. A precisão intra-dia ficou na faixa de 4,0 a 19,0 %, com média de 12,0 %. A precisão inter-dias na faixa de 10,0 a 19,0%, com média de 16,0 %. Portanto o método proposto apresentou uma precisão adequada.

Tabela 16 – Estudo da precisão da análise de agrotóxicos pelo método de extração com mNTC e determinação por GC/MS.

Agrotóxico	Precisão (%)					
	Intra-dia			Inter-dias		
	0,5 mg L <sup>-1</sup>	2,6 mg L <sup>-1</sup>	4,0 mg L <sup>-1</sup>	0,5 mg L <sup>-1</sup>	2,6 mg L <sup>-1</sup>	4,0 mg L <sup>-1</sup>
Trifluralina	12	7	17	17	14	19
Cadusafós	11	9	19	18	15	18
Terbufós	16	7	13	16	16	17
Dissulfotom	15	11	12	18	15	16
Alacloro	16	4	17	11	10	15
Metalaxil-M	12	10	17	17	12	16
Fentoato	11	17	10	19	18	17
Zoxamida	17	12	18	18	13	17
Procimidona	10	12	13	12	16	15
Buprofenzina	14	13	13	18	14	18
Cresoxim	9	10	15	18	16	18
Metílico						
Clorfenapir	17	12	17	19	19	14
Benalaxil	6	6	13	18	14	14
Espiromesifeno	8	8	10	17	18	17
Fenpropratrina	10	9	5	14	11	18
Fenamidona	6	9	8	11	18	15

Para o estudo dos índices de recuperação foram utilizadas as curvas analíticas mostradas na Tabela 14. Foi realizada a fortificação de amostras de água bruta nas concentrações de 0,05; 0,15 e 0,50 mg L<sup>-1</sup> estas amostras foram a seguir analisado em triplicata pelo método mNTC - GC/MS. Conforme mostra a Tabela 17, os índices de recuperação ficaram entre 79,9 e 111,6 %. Em geral, são aceitos intervalos de recuperação entre 70,0 e 120,0 % [89]. Portanto, os agrotóxicos estudados, possuem valores dentro do limite aceitável. Exceto os agrotóxicos metalaxil-M, pendimentalina e fenpropratrina que não foram detectados.

Tabela 17 – Porcentagem média de recuperação de agrotóxicos analisados pelo método mNTC – GC/MS.

Agrotóxico	Recuperação (%)		
	0,05 mg L <sup>-1</sup>	0,15 mg L <sup>-1</sup>	0,5 mg L <sup>-1</sup>
Trifluralina	91,3 ± 4	100,7 ± 4	94,1 ± 9
Cadusafós	98,5 ± 4	91,1 ± 1	94,1 ± 13
Terbufós	-	94,4 ± 13	100,8 ± 6
Dissulfotom	101,6 ± 1	90,5 ± 18	90,4 ± 13
Clorotalonil	105,5 ± 10	85,6 ± 7	111,6 ± 8
Alacloro	94,0 ± 14	95,9 ± 18	90,4 ± 4
Metalaxil-M	-	-	-
Pendimetalina	-	-	-
Fentoato	86,1 ± 13	92,0 ± 13	90,9 ± 10
Zoxamida	-	85,7 ± 5	94,5 ± 2
Procimidona	90,6 ± 1	-	107,4 ± 8
Buprofenzina	93,5 ± 10	89,0 ± 17	100,3 ± 13
Cresoxim Metílico	97,4 ± 15	79,9 ± 11	101,6 ± 6
Clorfenapir	97,6 ± 12	-	101,9 ± 10
Benalaxil	94,4 ± 11	104,7 ± 13	90,5 ± 8
Trifloxistrobina	-	-	90,3 ± 6
Espiromesifeno	-	-	93,8 ± 3
Fenpropatrina	-	-	-
Fenamidona	-	99,7 ± 14	107,2 ± 10

#### 4.4 Análises das amostras reais

A aplicação do método mNTC – GC/MS proposto para determinação de agrotóxicos em água foi realizada através da análise de 48 amostras coletadas em diversos municípios de Minas Gerais, Brasil. A maioria das amostras de água bruta coletadas apresentou valores menores que o LD.

A Tabela 18 mostra os resultados positivos obtidos. Cresoxim metílico foi o agrotóxico mais encontrado, presente em 4 pontos, outros encontrados foram trifluralina, terbufós, dissulfotom, alacloro e buprofenzina. Não foi detectado em nenhum ponto os agrotóxicos Clorotalonil, Metalaxil-M, Pendimetalina, Fentoato, Zoxamida, Procimidona, Clorfenapir, Benalaxil, Trifloxistrobina, Espiromesifeno, Fenpropatrina, Fenamidona. A dificuldade das análises de agrotóxicos é que a coleta deve ser realizada logo após as primeiras chuvas que irão promover o escoamento do solo para a água superficial. E, antes que ocorra uma diluição ou que haja a degradação dos agrotóxicos. Esta dificuldade de coleta pode ser a responsável pelos valores encontrados nas amostras analisadas.

Tabela 18 – Resultados das amostras ambientais.

Agrotóxico	Amostras Reais (mg L <sup>-1</sup> )									
	P01	P02	P03	P04	P05	P06	P07	P08	P09	P10
Alacloro	0,41	1,10	nd	nd	nd	nd	0,45	nd	nd	nd
Buprofenzina	nd	nd	nd	nd	0,22	nd	nd	nd	0,29	nd
Cadusafós	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	1,14
Cresoxim Metílico	nd	0,59	0,89	nd	nd	nd	nd	0,59	0,53	nd
Dissulfotom	0,14	nd	nd	nd	nd	nd	0,19	nd	nd	nd
Terbufós	nd	nd	1,30	nd	nd	0,31	nd	nd	nd	nd
Trifluralina	1,08	nd	nd	1,02	nd	nd	nd	nd	nd	nd

nd – Não detectado; P01 (Belo Oriente/MG), P02 (Alfenas/MG), P03 (Fama/MG), P04 (Pouso Alegre/MG), P05 (Frutal/MG), P06 (Carmo do Rio Claro/MG), P07 (Nova Ponte/MG), P08 (Barroso/MG), P09 (Januária/MG) e P10 (Nanuque/MG).

De acordo com as legislações brasileiras, houveram resultados acima do limite permitido pela Portaria 2914/2011 e CONAMA 357 nos pontos P01, P02, P03, P04, P06 e P07. A Tabela 19 mostra todos os pontos que ficaram acima do limite permitido de acordo com as legislações.

Tabela 19 – Pontos com resultados acima do limite permitido pelas legislações.

<i>Legislações</i>	Alacloro	Dissulfotom	Terbufós	Trifluralina
<i>Portaria 2914/2011</i>	P01, P02 e P07	-	P03 e P06	P01 e P04
<i>CONAMA 357/05</i>	P01, P02 e P07	-	-	P01 e P04
<i>OMS</i>	P01, P02 e P07	-	-	P01 e P04
<i>US-EPA</i>	P01, P02 e P07	-	-	-
<i>Health Canada</i>	-	-	P03 e P06	P01 e P04
<i>NHMRC/NRMMC</i>	-	P01 e P07	P03 e P06	P01 e P04

## 5 CONCLUSÃO

Este trabalho mostrou o desenvolvimento de um novo método para a extração de agrotóxicos presentes em amostras de água bruta utilizando nanotubos de carbono com propriedades magnéticas e determinação por cromatografia gasosa com detector de espectrometria de massas.

Os mNTC usados possuem uma fração hidrofílica devido a sua dopagem com nitrogênio, que permite que eles sejam dispersos na água e uma parte hidrofóbica para a adsorção dos agrotóxicos. Além do mais, as propriedades magnéticas dos mNTC facilitaram a extração e dessorção dos agrotóxicos. Comparado aos métodos descritos na literatura para análise de agrotóxicos, o método de extração com mNTC proposto neste trabalho é mais simples, versátil e eficiente e apresenta baixo consumo de solvente.

Os estudos de otimização mostraram que maiores eficiências de extração são obtidas utilizando 2,0 mg de mNTC e realizando a dessorção com aquecimento em chapa a 70,0 °C.

O método, de extração por mNTC com determinação por GC/MS apresentou boa sensibilidade, precisão e linearidade quando comparados com os limites ambientais mais restritivos. Os resultados obtidos em amostras ambientais, demonstraram a capacidade do método para análise de agrotóxicos em água bruta.



## 6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. De Geronimo, E., et al., *Presence of pesticides in surface water from four sub-basins in Argentina*. Chemosphere, 2014. **107**: p. 423-31.
2. Pinheiro, A.D., G.O. da Rocha, and J.B. de Andrade, *A SDME/GC-MS methodology for determination of organophosphate and pyrethroid pesticides in water*. Microchemical Journal, 2011. **99**(2): p. 303-308.
3. Gama, A.F., A.H.B.d. Oliveira, and R.M. Cavalcante, *Inventário de agrotóxicos e risco de contaminação química dos recursos hídricos no semiárido cearense*. Química Nova, 2013. **36**: p. 462-467.
4. Roszczenko, A., et al., *The effect of exposure to chlorfenvinphos on lipid metabolism and apoptotic and necrotic cells death in the brain of rats*. Experimental and Toxicologic Pathology, 2013. **65**(5): p. 531-9.
5. Malekirad, A.A., et al., *Neurocognitive, Mental Health, and Glucose Disorders in Farmers Exposed to Organophosphorus Pesticides*. Archives of Industrial Hygiene and Toxicology, 2013. **64**(1): p. 1-8.
6. Beard, J.D., et al., *Pesticide exposure and depression among male private pesticide applicators in the agricultural health study*. Environ Health Perspect, 2014. **122**(9): p. 984-91.
7. Steenland, K., et al., *Occupational pesticide exposure and screening tests for neurodegenerative disease among an elderly population in Costa Rica*. Environmental Research, 2013. **120**: p. 96-101.
8. Miranda-Contreras, L., et al., *Occupational Exposure to Organophosphate and Carbamate Pesticides Affects Sperm Chromatin Integrity and Reproductive Hormone Levels among Venezuelan Farm Workers*. Journal of Occupational Health, 2013. **55**(3): p. 195-203.
9. Collotta, M., P.A. Bertazzi, and V. Bollati, *Epigenetics and pesticides*. Toxicology, 2013. **307**: p. 35-41.
10. Pinto, M.I., et al., *Pesticides in water and the performance of the liquid-phase microextraction based techniques. A review*. Microchemical Journal, 2010. **96**(2): p. 225-237.
11. ANVISA, 2012, <http://portal.anvisa.gov.br> acessado em 24/05/2015.

12. IBAMA / *Consolidação de dados fornecidos pelas empresas registrantes de produtos técnicos, agrotóxicos e afins, conforme art. 41 do Decreto nº 4.074/2002.* <http://www.ibama.gov.br> acessado em 24/05/15.
13. Sanches, S.M., et al., *Pesticidas e seus respectivos riscos associados à contaminação da água.* 2005. Vol. 13. 2005.
14. ANVISA, [http://portal.anvisa.gov.br/wps/portal/anvisa/anvisa/home/agrotoxicotoxicologia!/ut/p/c4/04\\_SB8K8xLLM9MSSzPy8xBz9CP0os3hnd0cPE3MfAwMDMydnA093Uz8z00B\\_A3djM\\_2CbEdFANFW4Q0!/?1dmy&urile=wcm%3Apath%3A/anvisa+portal/anvisa/inicio/agrotoxicos+e+toxicologia/publicacao+agrotoxico+toxicologia/criterios+para+a+classificacao+toxicologica](http://portal.anvisa.gov.br/wps/portal/anvisa/anvisa/home/agrotoxicotoxicologia!/ut/p/c4/04_SB8K8xLLM9MSSzPy8xBz9CP0os3hnd0cPE3MfAwMDMydnA093Uz8z00B_A3djM_2CbEdFANFW4Q0!/?1dmy&urile=wcm%3Apath%3A/anvisa+portal/anvisa/inicio/agrotoxicos+e+toxicologia/publicacao+agrotoxico+toxicologia/criterios+para+a+classificacao+toxicologica) acessado em 12/6/15.
15. ANVISA, <http://portal.anvisa.gov.br> acessado em 12/06/2015.
16. Wei, L.N., et al., *Dissipation and Degradation Dynamics of Thifluzamide in Rice Field.* *Water, Air, & Soil Pollution*, 2015. **226**(5).
17. Wang, K., J.X. Wu, and H.Y. Zhang, *Dissipation of difenoconazole in rice, paddy soil, and paddy water under field conditions.* *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2012. **86**: p. 111-5.
18. *Portaria Normativa IBAMA n 84 de 15 de outubro de 1996.*
19. *World Health Organization, Guidelines for drinking-water quality.* 4 ed. 2011.
20. *Canada, H., Guidelines for Canadian Drinking Water Quality - Summary Table., A.a.C.C.B. Water, Healthy Environments and Consumer Safety Branch, Editor 2012, Health Canada: Ottawa, Ontário.*
21. *NHMRC/NRMMC, "Australian Drinking Water Guidelines 6" Versão Eletrônica., 2011.*
22. *Portaria MS Nº 2914 de 12/12/2011, Ministerio da Saúde.*
23. *Resolução No 357, de 17 de março de 2005, Publicada no DOU nº 053, de 18/03/2005, págs. 58-63.*
24. *USEPA, Guidelines for Water Reuse, 2004, U.S. Environmental Protection Agency: Washington, DC.*
25. Holvoet, K.M.A., P. Seuntjens, and P.A. Vanrolleghem, *Monitoring and modeling pesticide fate in surface waters at the catchment scale.* *Ecological Modelling*, 2007. **209**(1): p. 53-64.

26. Chowdhury, A.Z., et al., *Organochlorine insecticide residues are found in surface, irrigated water samples from several districts in Bangladesh*. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, 2013. **90**(2): p. 149-54.
27. Herrero-Hernández, E., et al., *Occurrence of pesticides and some of their degradation products in waters in a Spanish wine region*. Journal of Hydrology, 2013. **486**: p. 234-245.
28. Houtman, C.J., et al., *A multicomponent snapshot of pharmaceuticals and pesticides in the river Meuse basin*. Environmental Toxicology and Chemistry, 2013. **32**(11): p. 2449-59.
29. Yang, D., et al., *Organochlorine pesticides in soil, water and sediment along the Jinjiang River mainstream to Quanzhou Bay, southeast China*. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2013. **89**: p. 59-65.
30. Palma, P., et al., *Risk assessment of pesticides detected in surface water of the Alqueva reservoir (Guadiana basin, southern of Portugal)*. Sci Total Environ, 2014. **488-489**: p. 208-19.
31. Pourreza, N., S. Rastegarzadeh, and A. Larki, *Determination of fungicide carbendazim in water and soil samples using dispersive liquid-liquid microextraction and microvolume UV-vis spectrophotometry*. Talanta, 2015. **134**: p. 24-9.
32. Assoumani, A., et al., *Field application of passive SBSE for the monitoring of pesticides in surface waters*. Environmental Science and Pollution Research, 2015. **22**(6): p. 3997-4008.
33. Li, S., et al., *Preparation of C18 composite solid-phase microextraction fiber and its application to the determination of organochlorine pesticides in water samples*. Analytica Chimica Acta, 2015. **873**: p. 57-62.
34. Zhou, Q. and Z. Fang, *Graphene-modified TiO<sub>2</sub> nanotube arrays as an adsorbent in micro-solid phase extraction for determination of carbamate pesticides in water samples*. Analytica Chimica Acta, 2015. **869**: p. 43-9.
35. Lasarte-Aragones, G., et al., *Use of switchable hydrophilicity solvents for the homogeneous liquid-liquid microextraction of triazine herbicides from environmental water samples*. Journal of Separation Science, 2015. **38**(6): p. 990-5.
36. Ma, J., et al., *Determination of pyrazole and pyrrole pesticides in environmental water samples by solid-phase extraction using multi-walled carbon nanotubes as adsorbent*

- coupled with high-performance liquid chromatography*. Journal of Chromatographic Science, 2015. **53**(2): p. 380-4.
37. *Directive 2000/60/EC of the European Parliament and of the Council of 23 October establishing a framework for Community action in the field of water policy*. Official Journal of the European Union, 2000: p. L327.
  38. *Anon, Directive 2008/105/EC of the European Parliament and of the Council of 16 December 2008 on environmental quality standards in the field of water policy, amending and subsequently repealing Council Directives 82/176/EEC, 83/513/EEC, 84/156/EEC, 84/491/EEC, 86/280/EEC and amending Directive 2000/60/EC of the European Parliament and of the Council Community, Off. J. Eur. Comm. 84 (2008) 24.12.2008*.
  39. Hu, B., et al., *Liquid phase microextraction for the analysis of trace elements and their speciation*. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 2013. **86**: p. 14-30.
  40. Liu, H.H. and P.K. Dasgupta, *Analytical chemistry in a drop. Solvent extraction in a microdrop*. Analytical Chemistry, 1996. **68**(11): p. 1817-1821.
  41. Jeannot, M.A. and F.F. Cantwell, *Solvent microextraction into a single drop*. Analytical Chemistry, 1996. **68**(13): p. 2236-2240.
  42. Jeannot, M.A. and F.F. Cantwell, *Mass transfer characteristics of solvent extraction into a single drop at the tip of a syringe needle*. Analytical Chemistry, 1997. **69**(2): p. 235-239.
  43. Wu, Y., B. Hu, and Y. Hou, *Headspace single drop and hollow fiber liquid phase microextractions for HPLC determination of phenols*. Journal of Separation Science, 2008. **31**(21): p. 3772-81.
  44. Pedersen-Bjergaard, S. and K.E. Rasmussen, *Liquid-Liquid-Liquid Microextraction for Sample Preparation of Biological Fluids Prior to Capillary Electrophoresis*. Analytical Chemistry, 1999. **71**(14): p. 2650-2656.
  45. Wang, X., et al., *Application of fully automatic hollow fiber liquid phase microextraction to assess the distribution of organophosphate esters in the Pearl River Estuaries*. Sci Total Environ, 2014. **470-471**: p. 263-9.
  46. Rezaee, M., et al., *Determination of organic compounds in water using dispersive liquid-liquid microextraction*. Journal of Chromatography A, 2006. **1116**(1-2): p. 1-9.

47. Chen, P.S., W.Y. Haung, and S.D. Huang, *Analysis of triazine herbicides using an up-and-down-shaker-assisted dispersive liquid-liquid microextraction coupled with gas chromatography-mass spectrometry*. Journal of Chromatography B, 2014. **955-956**: p. 116-23.
48. Khalili Zanjani, M.R., et al., *A new liquid-phase microextraction method based on solidification of floating organic drop*. Analytica Chimica Acta, 2007. **585(2)**: p. 286-93.
49. Saleh, A., N. Sheijooni Fumani, and S. Molaei, *Microfunnel-supported liquid-phase microextraction: application to extraction and determination of Irgarol 1051 and diuron in the Persian Gulf seawater samples*. Journal of Chromatography A, 2014. **1356**: p. 32-7.
50. Loh, S.H., et al., *Solvent-impregnated agarose gel liquid phase microextraction of polycyclic aromatic hydrocarbons in water*. Journal of Chromatography A, 2013. **1302**: p. 14-9.
51. Seebunrueng, K., Y. Santaladchaiyakit, and S. Srijaranai, *Vortex-assisted low density solvent based demulsified dispersive liquid-liquid microextraction and high-performance liquid chromatography for the determination of organophosphorus pesticides in water samples*. Chemosphere, 2014. **103**: p. 51-8.
52. Zhang, Y. and H.K. Lee, *Liquid phase microextraction using knitting wool as the extractant phase holder before chromatographic analysis: a new approach for trace analysis*. Journal of Chromatography A, 2013. **1273**: p. 12-7.
53. Sun, M., et al., *Graphene Reinforced Hollow Fiber Liquid Phase Microextraction for the Enrichment of some Phenylurea Residues in Milk Sample*. Food Analytical Methods, 2013. **7(5)**: p. 1097-1102.
54. Wang, J., et al., *Detection of seven pesticides in cucumbers using hollow fibre-based liquid-phase microextraction and ultra-high pressure liquid chromatography coupled to tandem mass spectrometry*. Journal of Chromatography A, 2012. **1247**: p. 10-7.
55. Arthur, C.L. and J. Pawliszyn, *Solid phase microextraction with thermal desorption using fused silica optical fibers*. Analytical Chemistry, 1990. **62(19)**: p. 2145-2148.
56. Mehdinia, A. and M.O. Aziz-Zanjani, *Advances for sensitive, rapid and selective extraction in different configurations of solid-phase microextraction*. TrAC Trends in Analytical Chemistry, 2013. **51**: p. 13-22.

57. Fonseca, D.B. and G.L.V. Coelho, *Determinação do coeficiente de atividade na diluição infinita ( $\gamma$ ) através da micro-extração em fase sólida (SPME)*. Química Nova, 2007. **30**: p. 1606-1608.
58. Arthur, C.L. and J. Pawliszyn, *SOLID-PHASE MICROEXTRACTION WITH THERMAL-DESORPTION USING FUSED-SILICA OPTICAL FIBERS*. Analytical Chemistry, 1990. **62**(19): p. 2145-2148.
59. Merib, J., et al., *Simultaneous determination of trihalomethanes and organochlorine pesticides in water samples by direct immersion-headspace-solid phase microextraction*. Journal of Chromatography A, 2013. **1321**: p. 30-7.
60. Hennion, M.C., *Solid-phase extraction: method development, sorbents, and coupling with liquid chromatography*. Journal of Chromatography A, 1999. **856**(1-2): p. 3-54.
61. Bonansea, R.I., M.V. Ame, and D.A. Wunderlin, *Determination of priority pesticides in water samples combining SPE and SPME coupled to GC-MS. A case study: Suquia River basin (Argentina)*. Chemosphere, 2013. **90**(6): p. 1860-9.
62. Anastassiades, M., et al., *Fast and easy multiresidue method employing acetonitrile extraction/partitioning and "dispersive solid-phase extraction" for the determination of pesticide residues in produce*. Journal of AOAC International, 2003. **86**(2): p. 412-431.
63. Mantzos, N., et al., *QuEChERS and solid phase extraction methods for the determination of energy crop pesticides in soil, plant and runoff water matrices*. International Journal of Environmental Analytical Chemistry, 2013. **93**(15): p. 1566-1584.
64. Iijima, S., *Helical microtubules of graphitic carbon*. Nature, 1991. **354**(6348): p. 56-58.
65. Ravelo-Perez, L.M., et al., *Carbon nanotubes: Solid-phase extraction*. Journal of Chromatography A, 2010. **1217**(16): p. 2618-41.
66. Biró, L.P., et al., *Continuous carbon nanotube production in underwater AC electric arc*. Chemical Physics Letters, 2003. **372**(3-4): p. 399-402.
67. Paradise, M. and T. Goswami, *Carbon nanotubes – Production and industrial applications*. Materials & Design, 2007. **28**(5): p. 1477-1489.
68. Journet, C. and P. Bernier, *Production of carbon nanotubes*. Applied Physics A, 1998. **67**(1): p. 1-9.

69. Purceno, A.D., et al., *Hybrid magnetic amphiphilic composites based on carbon nanotube/nanofibers and layered silicates fragments as efficient adsorbent for ethynylestradiol*. Journal of Colloid and Interface Science, 2012. **379**(1): p. 84-8.
70. Boonjob, W., et al., *Flow-through dispersed carbon nanofiber-based microsolid-phase extraction coupled to liquid chromatography for automatic determination of trace levels of priority environmental pollutants*. Analytical Chemistry, 2011. **83**(13): p. 5237-44.
71. Yu, J.G., et al., *Aqueous adsorption and removal of organic contaminants by carbon nanotubes*. Sci Total Environ, 2014. **482-483**: p. 241-51.
72. Ghasemi, S., H. Karami, and H. Khanezar, *Hydrothermal synthesis of lead dioxide/multiwall carbon nanotube nanocomposite and its application in removal of some organic water pollutants*. Journal of Materials Science, 2013. **49**(3): p. 1014-1024.
73. Huo, D., et al., *A highly efficient organophosphorus pesticides sensor based on CuO nanowires–SWCNTs hybrid nanocomposite*. Sensors and Actuators B: Chemical, 2014. **199**: p. 410-417.
74. Purceno, A.D., et al., *Magnetic amphiphilic hybrid carbon nanotubes containing N-doped and undoped sections: powerful tensioactive nanostructures*. Nanoscale, 2015. **7**(1): p. 294-300.
75. Menezes, H.C., et al., *Magnetic N-doped carbon nanotubes: A versatile and efficient material for the determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in environmental water samples*. Analytica Chimica Acta, 2015. **873**: p. 51-6.
76. Zainal Abidin, N.N., et al., *Portable micro-solid phase extraction for the determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in water samples*. Analytical Methods, 2014. **6**(15): p. 5512.
77. Yu, C.S., et al., *Decrease of Pirimiphos-Methyl and Deltamethrin Residues in Stored Rice with Post-Harvest Treatment*. International Journal of Environmental Research and Public Health, 2014. **11**(5): p. 5372-5381.
78. Li, N., J. Chen, and Y.P. Shi, *Magnetic graphene solid-phase extraction for the determination of carbamate pesticides in tomatoes coupled with high performance liquid chromatography*. Talanta, 2015. **141**: p. 212-9.
79. Ucles, A., et al., *Application of zirconium dioxide nanoparticle sorbent for the clean-up step in post-harvest pesticide residue analysis*. Talanta, 2015. **144**: p. 51-61.

80. Gao, L., L. Chen, and X. Li, *Magnetic molecularly imprinted polymers based on carbon nanotubes for extraction of carbamates*. *Microchimica Acta*, 2014. **182**(3-4): p. 781-787.
81. Qin, Y., et al., *The comparison of dispersive solid phase extraction and multi-plug filtration cleanup method based on multi-walled carbon nanotubes for pesticides multi-residue analysis by liquid chromatography tandem mass spectrometry*. *J Chromatogr A*, 2015. **1385**: p. 1-11.
82. Dou, X., et al., *Carbon nanotube-based QuEChERS extraction and enhanced product ion scan-assisted confirmation of multi-pesticide residue in dried tangerine peel*. *RSC Adv.*, 2015. **5**(105): p. 86163-86171.
83. Dahane, S., et al., *Determination of eight pesticides of varying polarity in surface waters using solid phase extraction with multiwalled carbon nanotubes and liquid chromatography-linear ion trap mass spectrometry*. *Microchimica Acta*, 2014. **182**(1-2): p. 95-103.
84. Yu, F., et al., *Determination of multi-pesticide residue in tobacco using multi-walled carbon nanotubes as a reversed-dispersive solid-phase extraction sorbent*. *Journal of Separation Science*, 2015. **38**(11): p. 1894-9.
85. Commission, E. (2002). *Commission decision 2002/657/EC of 12 August 2002. Implementing Council Directive 96/23/EC concerning performance of analytical methods and the interpretation of results O.J.o.t.E. Communities, Editor. Bruxelles.*
86. NIST, National Institute of Standards and Technology, <http://webbook.nist.gov/chemistry/> acessado em 20/6/2015.
87. Eurachem Guide, *The Fitness for Purpose of Analytical Methods* Teddington, UK. [http://www.fao.org/uploads/media/Eurochem\\_1998\\_fitness\\_for\\_purpose-valid\\_02.pdf](http://www.fao.org/uploads/media/Eurochem_1998_fitness_for_purpose-valid_02.pdf), 1998 (accessed 03.05.15).
88. Thompson, M., S.L. Ellison, and R. Wood, *Harmonized guidelines for single-laboratory validation of methods of analysis (IUPAC Technical Report)*. *Pure and Applied Chemistry*, 2002. **74**(5): p. 835-855.
89. INMETRO, *Orientação sobre validação de métodos analíticos, Rev.03*. Fevereiro 2010. p. 20.
90. Teixeira, A.P.C., et al., *Amphiphilic magnetic composites based on layered vermiculite and fibrous chrysotile with carbon nanostructures: Application in catalysis*. *Catalysis Today*, 2012. **190**(1): p. 133-143.



91. Instituto de geoinformação e tecnologia, <http://www.iga.br/> acessado em 10/07/2015.
92. Instituto Nacional de Meteorologia; [http://www.inmet.gov.br/sim/gera\\_graficos.php](http://www.inmet.gov.br/sim/gera_graficos.php) acessado em 22/06/2015.

## ANEXO – FOTOS COM LOCALIZAÇÃO DOS PONTOS

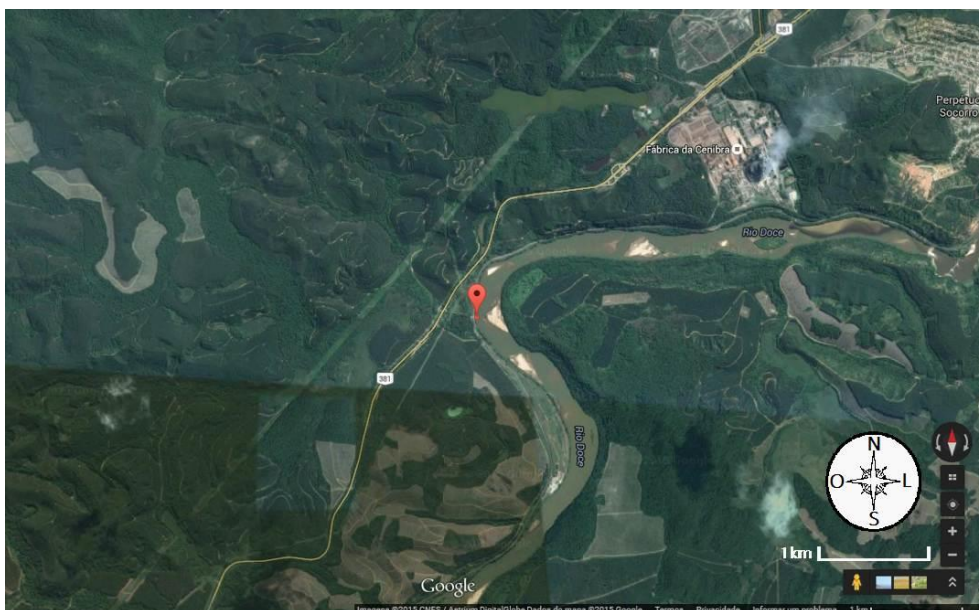


Figura 37 – Imagem de satélite do ponto P01 coletado no Rio Doce no município de Belo Oriente/MG, georeferenciado com coordenadas  $19^{\circ}20'10.2''S$   $42^{\circ}25'16.6''W$ , gerada pelo programa Google Earth.

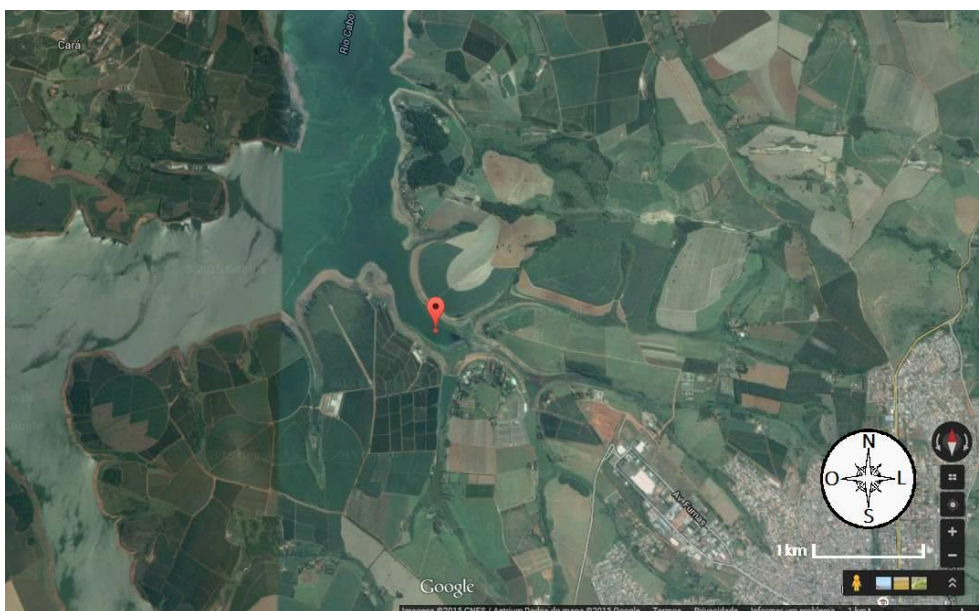


Figura 38 – Imagem de satélite do ponto P02 coletado no Rio Cabo Verde no município de Alfenas/MG, georeferenciado com coordenadas  $21^{\circ}23'38.8''S$   $45^{\circ}59'43.2''W$ , gerada pelo programa Google Earth.



Figura 39 – Imagem de satélite do ponto P03 coletado no Rio Sapucaí no município de Fama/MG, georeferenciado com coordenadas  $21^{\circ}24'03.9''S$   $45^{\circ}49'57.5''W$ , gerada pelo programa Google Earth.

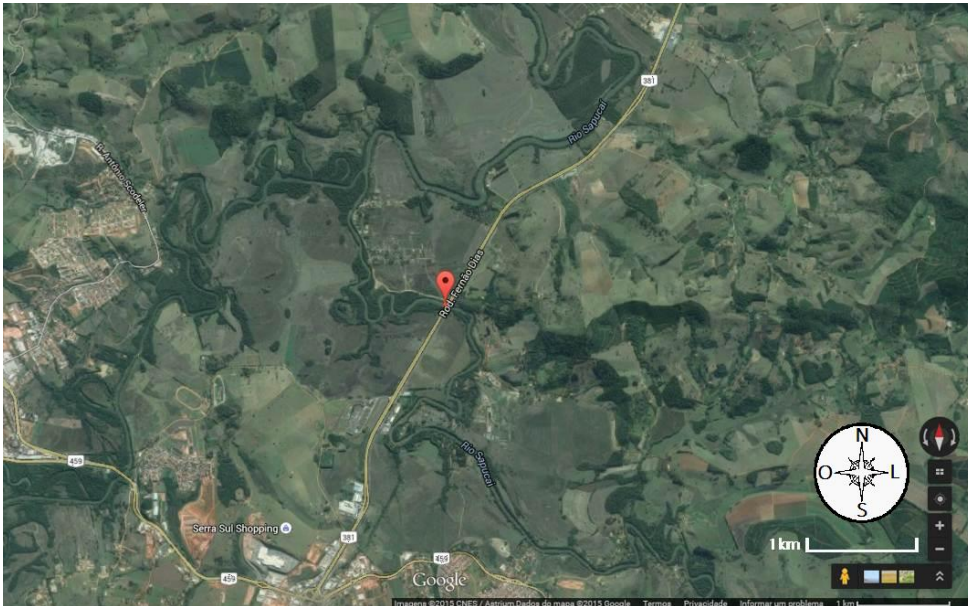


Figura 40 – Imagem de satélite do ponto P04 coletado no Rio Sapucaí no município de Pouso Alegre/MG, georeferenciado com coordenadas  $22^{\circ}12'44.2''S$   $45^{\circ}52'03.6''W$ , gerada pelo programa Google Earth.

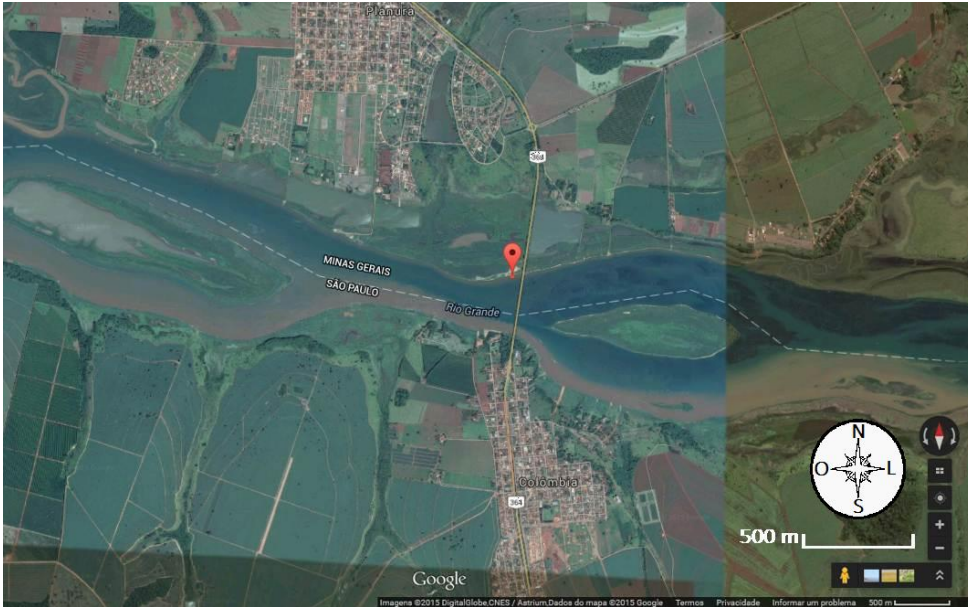


Figura 41 – Imagem de satélite do ponto P05 coletado no Rio Grande no município de Frutal/MG, georeferenciado com coordenadas  $21^{\circ}01'01.7''S$   $46^{\circ}08'20.2''W$ , gerada pelo programa Google Earth.



Figura 42 – Imagem de satélite do ponto P06 coletado no Rio Claro no município de Carmo do Rio Claro/MG, georeferenciado com coordenadas  $20^{\circ}09'36.8''S$   $48^{\circ}41'24.3''W$ , gerada pelo programa Google Earth.



Figura 43 – Imagem de satélite do ponto P07 coletado no Rio Araguari no município de Nova Ponte/MG, georeferenciado com coordenadas  $19^{\circ}15'56.8''S$   $47^{\circ}38'31.3''W$ , gerada pelo programa Google Earth.

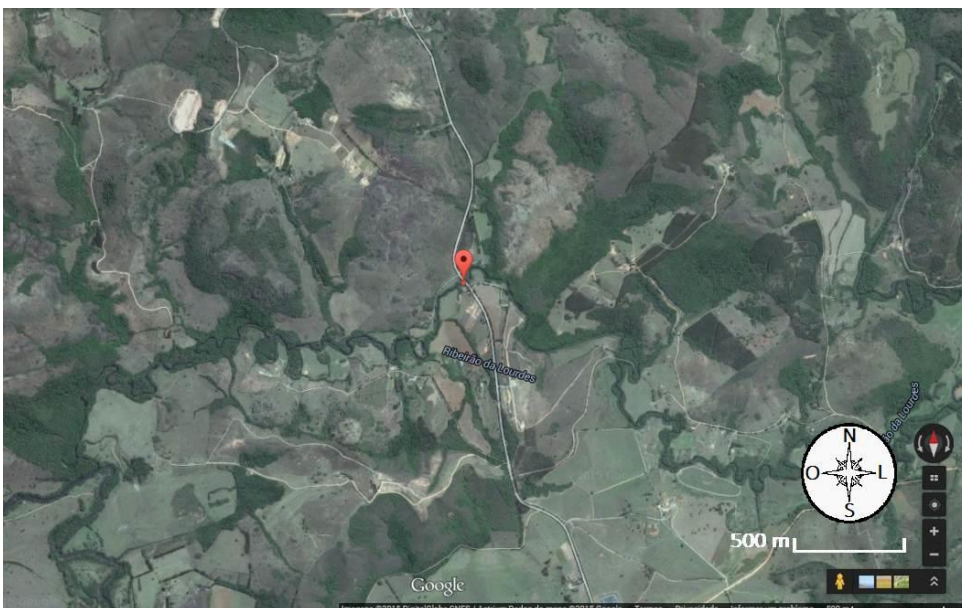


Figura 44 – Imagem de satélite do ponto P08 coletado no Ribeirão da Lourdes no município de Barroso/MG, georeferenciado com coordenadas  $21^{\circ}08'44.5''S$   $43^{\circ}58'49.7''W$ , gerada pelo programa Google Earth.

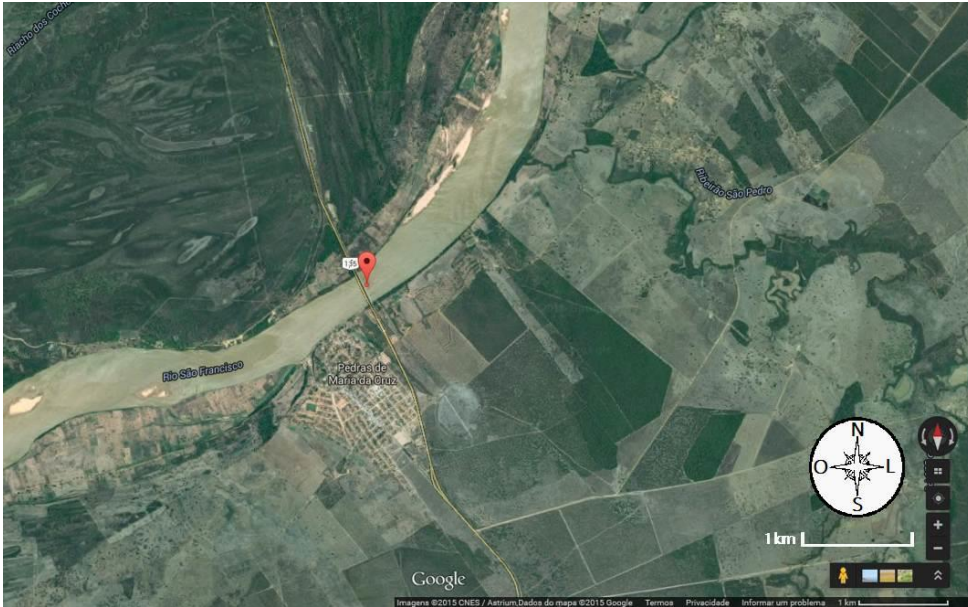


Figura 45 – Imagem de satélite do ponto P09 coletado no Rio São Francisco no município de Januária/MG, georeferenciado com coordenadas  $15^{\circ}35'40.9''\text{S}$   $44^{\circ}23'27.6''\text{W}$ , gerada pelo programa Google Earth.

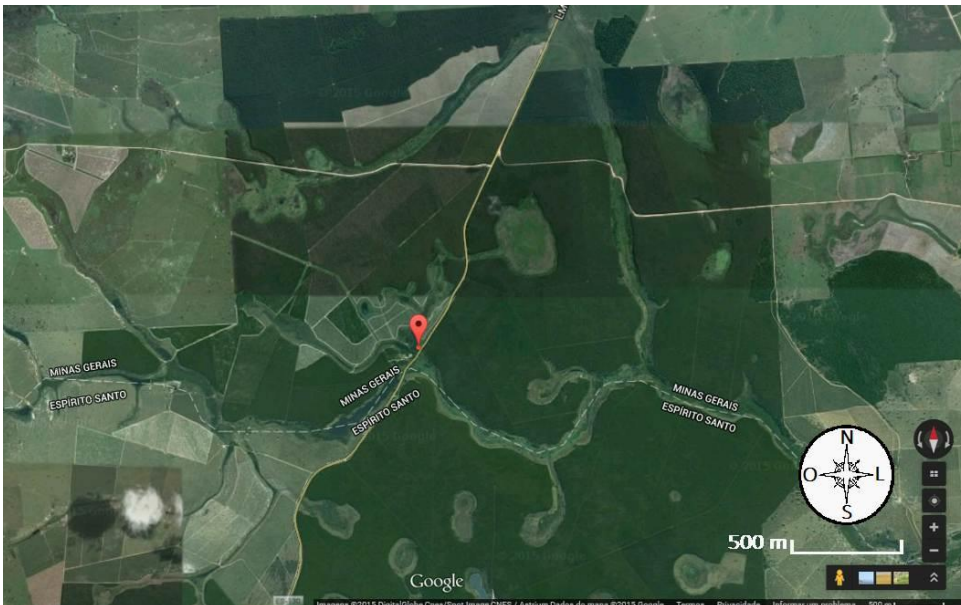


Figura 46 – Imagem de satélite do ponto P10 coletado no Córrego Barreado no município de Nanuque/MG, georeferenciado com coordenadas  $17^{\circ}55'14.7''\text{S}$   $40^{\circ}22'01.4''\text{W}$ , gerada pelo programa Google Earth.