



INSTITUTO FEDERAL

Sertão Pernambucano

**INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA DO SERTÃO
PERNAMBUCANO
COORDENAÇÃO DO CURSO DE TECNOLOGIA EM ALIMENTOS
CURSO TECNOLOGIA EM ALIMENTOS**

RAFAELA AMORIM NUNES

**DESENVOLVIMENTO DE MÉTODO PARA
AVALIAÇÃO DE PESTICIDA EM ÁGUA POR CG-EM**

PETROLINA/PE

2023

RAFAELA AMORIM NUNES

**DESENVOLVIMENTO DE MÉTODO PARA
AVALIAÇÃO DE PESTICIDA EM ÁGUA POR CG- EM**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à Coordenação do curso de Tecnologia em Alimentos do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Sertão Pernambucano, *campus* Petrolina, como requisito parcial à obtenção do título de Tecnologia em Alimentos.

Orientador: Prof. Dr. Arão Cardoso Viana.

PETROLINA/PE

2023

RAFAELA AMORIM NUNES

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

A524 Amorim Nunes, Rafaela.

DESENVOLVIMENTO DE MÉTODO PARA AVALIAÇÃO DE PESTICIDA EM
ÁGUA POR CG-EM / Rafaela Amorim Nunes. - Petrolina, 2024.
31 f. : il.

Trabalho de Conclusão de Curso (Tecnologia em Alimentos) -Instituto Federal de
Educação, Ciência e Tecnologia do Sertão Pernambucano, Campus Petrolina, 2024.
Orientação: Prof. Arão Cardoso Viana.

1. Tecnologia de Alimentos. 2. cromatografia. 3. pesticida. 4. Saúde humana. I.
Título.

CDD 664

Gerado automaticamente pelo sistema Geficat, mediante dados fornecidos pelo(a) autor(a)


RAFAELA AMORIM NUNES

**DESENVOLVIMENTO DE MÉTODO PARA
AVALIAÇÃO DE PESTICIDA EM ÁGUA POR CG- EM**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à Coordenação do curso de Tecnologia em Alimentos do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Sertão Pernambucano, campus Petrolina, como requisito parcial à obtenção do título de Tecnologia em Alimentos.

Aprovado em: 27 / 11 / 2023.

BANCA EXAMINADORA

Documento assinado digitalmente
 **ARAO CARDOSO VIANA**
Data: 19/09/2024 08:54:06-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Arão Cardoso Viana Orientador
IFSertãoPE – *Campus* Petrolina

Profª. Dra. Luciana Cavalcanti de Azevedo
IFSertãoPE – *Campus* Petrolina

Prof. Dra. Clécia Simone Gonçalves Rosa Pacheco
IFSertãoPE – *Campus* Petrolina

PETROLINA/PE

2023

A Deus a razão da minha vida

A minha Mãe Maria que sempre me incentivou,
ao meu esposo Simeão e aos meus sobrinhos
razão da minha felicidade. Sem eles esse sonho
não seria possível.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Arão Cardoso Viana, pela excelente orientação.

Aos professores participantes da banca examinadora Luciana Cavalcante e Clecia Pacheco pelo tempo, pelas valiosas colaborações e sugestões.

As colegas de turma e laboratório, Andressa e Rebeca pelas reflexões, críticas e sugestões recebidas por toda a amizade e apoio.

Ora, a fé é o firme fundamento das coisas que se esperam e a prova das coisas que não veem.
(Hebreus 11.1).

DESENVOLVIMENTO DE MÉTODO PARA AVALIAÇÃO DE PESTICIDA EM ÁGUA POR CG- EM

RESUMO

A questão alimentar é algo transcendental, visto que às sociedades humanas dependem, em nível planetário, da constante produção de alimentos para sua sobrevivência. O crescimento na demanda mundial por alimento, tem, paralelamente, causado um acréscimo na utilização de agrotóxicos, sob a justificativa de controle biológico e suprimento de demanda. No entanto, o aumento do uso de agrotóxicos traz como consequências danos à saúde e ao meio ambiente. Dessa forma, o presente trabalho objetivou o desenvolvimento de um método para identificação de pesticidas em água potável utilizando cromatografia gasosa. O experimento foi conduzido no laboratório do IFSertãoPE Campus Petrolina, na qual, para a execução das análises foram utilizado o reagente acetonitrila, e utilizada a mistura padrão de pesticida contendo Hexano e diclorometano, na qual houve a recuperação dos pesticidas, com a diluição com os reagentes, logo após a extração dos pesticidas com cartucho SPE, e as amostras em seguida foram injetadas na cromatografia gasosa. Com isso, os resultados foram satisfatórios, pois, foi possível identificar os compostos presente no padrão do pesticida, ou seja, a partir dos resultados obtidos pôde-se concluir que o desenvolvimento desse método é capaz de identificar e quantificar pesticidas.

Palavra-chave: Cromatografia; Pesticida; Saúde humana; Ambiente.

**DEVELOPMENT OF A METHOD FOR EVALUATING PESTICIDES IN WATER
BY GC-EM**

ABSTRACT

The food issue is something transcendental, since human societies depend on a planetary level, on the constant production of food for their survival. The growth in the world demand for food has at the same time, caused an increase in the use of pesticides, under the justification of biological control and demand supply. However, the increase in the use of pesticides brings as consequences damage to health and the environment. The lack of food to provide society makes it necessary to control pests, diseases and invasive plants, with the use of pesticides, however the consequences of agricultural activities can cause damage to health and the environment. Thus, the present study aimed to develop a method for the identification of pesticides in drinking water using gas chromatography. The experiment was carried out in the laboratory of IFSERTÃOPE Petrolina campus, in which the following reagent acetonitrile was used for the execution of the analyses, and the standard mixture of pesticide containing hexane and dichloromethane was used. In which the pesticides were recovered, diluted with the reagents, immediately after the extraction of the pesticides with an SPE cartridge, and the samples were then injected into gas chromatography. Thus, the results were satisfactory because it was possible to identify the compounds present in the pesticide pattern, that is, from the results obtained it can be concluded that the development of this method is capable of identifying and quantifying pesticide.

Keywords: Chromatography; Pesticide; Human Health; Environment.

LISTA DE FIGURAS

Figura 01: Sistema de recuperação do pesticida.....	21
Figura 02: Extração pesticida.....	21
Figura 03: Cromatografia de análise.....	22
Figura 04: Sobreposição dos cromatogramas em diferentes concentrações	24
Figura 05: Cromatograma de recuperação de pesticida em solução à 20 PPM.L ¹	25

LISTA DE TABELAS

Tabela 01: Substâncias identificadas no padrão pesticida	23
--	----

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

- C18 Sílica modificada com hidrocarboneto linear C18, octadecilsilano
- HPLC Cromatografia líquida de alta eficiência, do inglês high performance liquid chromatography
- PPM Parte por milhão
- SPE Extração em fase sólida, do inglês solid phase extraction

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	12
2	OBJETIVOS	14
2.1	OBJETIVO GERAL.....	14
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	14
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	15
3.1	DANOS CAUSADOS Á ÁGUA.....	15
3.2	PESTICIDA.....	15
3.3	LEGISLAÇÃO.....	16
3.4	IMPACTO NA SAÚDE PUBLICA E NO MEIO AMBIENTE.....	17
3.5	ANÁLISE DE PESTICIDA.....	17
3.6	AVALIAÇÃO DOS PESTICIDAS POR CROMATOGRAFIA GASOSA.....	17
4	MATERIAIS E MÉTODOS.....	19
4.1	SOLVENTES, PADRÕES E AMOSTRA.....	19
4.2	LIMPEZA DE VIDRARIAS.....	19
4.3	TESTE DO SOLVENTE.....	19
4.4	CONDIÇÕES CROMATOGRÁFICAS.....	19
4.5	LIMITE DE DETECÇÃO E SELETIVIDADE.....	20
4.6	PROCESSO DE RECUPERAÇÃO DO PESTICIDA.....	20
4.6.1	Primeiro preparo da amostra	20
4.6.2	Extração do pesticida.....	21
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	22
5.1	CONDIÇÕES DE ANÁLISE.....	22
5.2	TESTE DE SOLVENTE.....	22
5.3	SELETIVIDADE.....	22
5.4	LIMITE DE DETECÇÃO	23
5.5	RECUPERAÇÃO PESTICIDA.....	24
6	CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	27
	REFERÊNCIAS.....	28

1. INTRODUÇÃO

A questão alimentar é algo transcendental, visto que às sociedades humanas dependem, em nível planetário, da constante produção de alimentos para sua sobrevivência. O crescimento na demanda mundial por alimento, tem, paralelamente, causado um acréscimo na utilização de agrotóxicos, sob a justificativa de controle biológico e suprimento de demanda. No entanto, o aumento do uso de agrotóxicos traz como consequências danos à saúde e ao meio ambiente. As consequências das atividades agrícolas atuais sobre a qualidade da água subterrânea tornaram-se populares em alguns países industrializados durante a década de 70. Particularmente, se mostrou a presença de grandes taxas de lixiviação de nitrato e outros íons móveis em distintos solos sujeitos ao plantio frequente, mantido por aplicações de altas quantidades de fertilizantes inorgânicos e defensivos agrícolas (Foster *et al.*, 1993).

Nesse sentido, a origem da agricultura deu-se aproximadamente há dez mil anos e, no passar dos anos, muitas modificações tecnológicas foram incorporadas com a intenção de aumentar a produção de alimentos, incluindo o uso indiscriminado de agrotóxicos que vêm contaminando mananciais utilizados para consumo (Jacobson *et al.*, 2009).

Contudo, com o início de produtos agroquímicos tecnologicamente mais desenvolvidos e avançados, muitos desses podem contaminar o solo, o ar e a água que são elementos essenciais para a sobrevivência do homem (Oecd, 2006).

Na detecção da contaminação das águas subterrâneas, superficiais e subsuperficiais por fontes difusas, estão implicadas as propriedades dos agentes químicos e as variáveis ambientais, como distintos tipos de solo, clima e declividade (Somasundaram; Coats, 1991). A água contaminada por pesticidas pode decorrer propriamente pela deriva das pulverizações aéreas, pela lavagem de tanques e embalagens, através da erosão dos solos, pelo descarte, e pela lixiviação através da água no solo.

Os agrotóxicos são os produtos mais encontrados em corpos hídricos superficiais e subterrâneos em todo o mundo, devido ao seu uso em áreas agrícolas e urbanas (Cella, 2009). Na qual, são determinados como substâncias ou misturas químicas utilizadas pelo homem, para prevenir ou impedir a ação de pragas na agricultura (Dors *et al.*, 2011; Sobrinho, 2017).

A exposição humana a agrotóxicos representa um entrave à saúde pública, para o qual o setor vem buscando estabelecer e implementar ações voltadas para atenção integral à saúde das populações expostas a agrotóxicos. (Ministério da Saúde, 2023).

Segundo a Associação de Química (2022), é utilizado o método de cromatografia gasosa para determinar a presença de pesticidas em água. A cromatografia é uma técnica físico-química

de separação, na qual os componentes a serem separados são distribuídos entre duas fases em contato íntimo, sendo uma técnica usada para a de substâncias químicas a partir de matrizes complexas em que a fase móvel é composta por um gás. (Collins *et al.*, 1995).

Diante desse quadro, a identificação e avaliação de perigos ambientais que podem causar riscos à saúde se mostram essenciais instrumentos para ajudar com o monitoramento e a prevenção da exposição da sociedade à resíduos tóxicos. Portanto, o presente trabalho visa o desenvolvimento de um método analítico de validação para identificação de pesticidas por cromatografia gasosa.

2. OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Validar um método analítico para identificação de pesticidas por cromatografia gasosa.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Identificar o melhor solvente para separação dos compostos pesticidas;
- Verificar o limite de detecção do pesticida através das condições cromatográficas estabelecidas;
- Realizar teste de recuperação dos pesticidas em amostra de água contaminada.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 DANOS CAUSADOS À ÁGUA

Por causa do aumento natural da população e da contaminação das águas por substâncias químicas, o fornecimento de água potável e com boa qualidade nas áreas mais desenvolvidas vem se tornando cada vez mais difícil e de custo maior. A qualidade da água potável e a não contaminação dos alimentos só é possível de ser assegurada com programas de monitoramento ambiental, que poderão diminuir o risco de poluição. (Filizola *et al.*, 2002).

A necessidade de alta produção agrícola nos campos cultivados, impôs a aplicabilidade de técnicas de plantios distintos por meio da aplicação de fertilizantes e pesticidas, tendo a finalidade de diminuir as perdas na produção. Porém, quando usada em horizonte temporal podem ocasionar danos imensuráveis ao meio ambiente (Canuto; Gama; Barreto, 2009).

Os meios subterrâneos são classificados como fontes essenciais de provisão de água pela sua baixa suscetibilidade à poluição, quando se comparado, à água superficial. Contudo, há fontes difusas de poluição das águas subterrâneas relacionada às atividades de uso do solo, especialmente àquelas resultantes de práticas agrícolas (Barreto, 2006).

O monitoramento das utilizações e da qualidade das águas subterrâneas ainda não é satisfatório, por causa da dispersão e da falta de articulação por meios legais e institucionais. A aplicação intensiva dos recursos naturais subterrâneos e de agrotóxicos, são ligadas à elevada produção de resíduos na população, que constantemente causa risco à qualidade das águas subterrâneas. A deterioração da qualidade das águas subterrâneas pode ocasionar em grandes áreas a partir de fontes difusas como percolação profunda de áreas intensamente cultivadas (Wade, 1998).

3.2 PESTICIDAS

O aumento da população mundial e a demanda crescente de alimentos têm aumentado o uso de grandes quantidades de pesticidas nas plantações, para prevenir ou combater pragas, visando garantir maior produtividade. A maioria dos produtos são utilizados para eliminar formas de vida vegetal ou animal indesejáveis nas culturas agrícolas e na pecuária (Caldas; Souza, 2000).

Contudo, devido ao grande crescimento populacional, tem-se pressa para atender a demanda alimentícia que há tempos tem sido necessária a utilização de pesticida na agricultura.

Entretanto atualmente, é difícil imaginar que seja possível suprir a demanda mundial de alimentos sem o uso dos pesticidas, pois, os tais produtos aumentam a produtividade agrícola, podendo diminuir os preços dos alimentos (Rocha *et al.*, 2004).

Segundo Siqueira e Kruse (2008) os defensivos agrícolas são genericamente classificados praguicidas ou pesticidas, nota-se, que não se trata apenas de mudança de terminologia. Os desfechos colocam em evidência a toxicidade dos produtos empregados para a saúde do homem e do meio ambiente.

Vale ressaltar que os pesticidas estão divididos em quatro classes toxicológicas, sendo: (I = rótulo vermelho, II = rótulo amarelo, III = rótulo azul e IV = rótulo verde). A classe I abrange os compostos considerados altamente tóxicos para seres humanos; a II, os medianamente tóxicos; a III, os pouco tóxicos; e a IV, os compostos considerados praticamente não-tóxicos para seres humanos. A classificação dos pesticidas constitui tema de controvérsia, pois, várias denominações têm sido empregadas para designar sua ação (defensivos agrícolas, biocidas, pesticidas, praguicidas e agrotóxicos (Lara; Batista, 1992). Nesse sentido, os pesticidas são empregados, principalmente, para fins agrícolas. (Kim *et al.*, 2017).

De acordo com Pinto (2015), a quantidade muito elevada de agrotóxicos, a excessiva toxicidade e o período de tempo contínuo podem deteriorar e contaminar várias espécies de animais, rios, e ecossistemas. Nesse sentido, o conhecimento sobre as substâncias e os efeitos dos pesticidas podem minimizar os impactos ambientais.

3.3 LEGISLAÇÃO

De acordo com a Lei dos Agrotóxicos (Lei Nº 7.802, de 11 de julho de 1989) são caracterizados como agrotóxicos os produtos químicos, físicos ou biológicos utilizados, principalmente na agricultura, com o objetivo de alterar a composição química da flora e da fauna a fim de preservá-las. (Brasil, 1989).

Os agrotóxicos podem ser definidos como defensivos agrícolas, entretanto, é o artifício retórico mais elementar para dissimular a natureza nociva desses produtos. Contudo, ele sugere que os agrotóxicos supostamente protegem os cultivos, entretanto, oculta os efeitos deletérios desses produtos sobre a saúde humana e o meio ambiente. (Carson, 2010).

Contudo, segundo o Instituto Nacional de Câncer (INCA), os agrotóxicos são considerados produtos químicos sintéticos utilizados para matar vetores de doenças e regular o crescimento vegetativo, tanto no ambiente rural quanto urbano (Brasil, 2002; Inca, 2021). Assim, com a Lei nº 9.782, de 26 de janeiro de 1999 (Brasil, 1999) a Agência Nacional de

Vigilância Sanitária (Anvisa) é responsável por regulamentar, controlar e fiscalizar produtos que envolvam risco à saúde.

3.4 IMPACTO NA SAÚDE PÚBLICA E NO MEIO AMBIENTE

Nos últimos anos, os impactos do uso de pesticidas na saúde humana e no meio ambiente vem sendo estudado, Segundo Levigard (2001) visto em seus estudos que, se por um lado o uso dos pesticidas conceder o aumento na produção de alimentos em todo o mundo, pela redução na incidência de pragas e doenças transmitidas por vetores por evitar as pragas, em outro sentido, o uso deles provocou efeitos negativos, poluindo o ambiente, o que reflete na saúde humana.

Contudo, Silvério et al. (2012) diz que a aplicação de agrotóxicos produz resíduos prejudiciais ao homem, sendo necessário o estabelecimento de Limites Máximos de Resíduo 17 permitido (LMR) considerando-se, principalmente, a toxicidade e o limite de quantificação nos métodos instrumentais de análises.

3.5 ANÁLISE DE PESTICIDA

A análise de resíduos de pesticidas, nos mais diferentes meios, é usualmente realizada utilizando-se técnicas cromatográficas. Estas técnicas são muito relevantes na análise química em função de sua facilidade em realizar as separações, identificar e quantificar as espécies presentes na amostra. A quantificação das amostras pode ser realizada com a utilização de detectores cromatográficos, tais como, detector por captura de elétrons, fluorescência, ultravioleta-visível, ionização de chamas. Estas técnicas também podem ser utilizadas em conjunto com outras, como as espectroscópicas e eletro analíticas (Galli *et al.*, 2006).

3.6 AVALIAÇÃO DOS PESTICIDAS POR CROMATOGRAFIA GASOSA

O crescimento da cromatografia em fase gasosa data 1952, com o surgimento da cromatografia gás- líquida, por James e Marin, aumentou o interesse pela técnica ampliou o desenvolvimento de instrumentação e métodos, tornando-se, atualmente, uma técnica indispensável em laboratórios de análises químicas. (Collins *et al.*, 1995).

Contudo, como a análise química é normalmente seletiva, porém pouco específica, a separação dos analitos de potenciais interferências resulta uma etapa crucial nos métodos

analíticos. Vale ressaltar que na segunda metade do século XX, as separações por métodos clássicos, como precipitação, destilação e extração foram, gradualmente, sendo substituídas por técnicas cromatográficas e eletroforéticas muito usado essas técnicas. (Skoog *et al.*, 2006).

Portanto, na cromatografia em fase gasosa, a fase estacionária está contida dentro de uma coluna em que esta é geralmente composta por um tubo metálico ou de vidro enrolado e um injetor perto da entrada da coluna é usado para introduzir o analito na coluna. (Collins *et al.*, 1995).

Contudo, o gás da fase móvel do equipamento CG é normalmente contido num cilindro de gás de alta pressão, que fica ligado a um tubo metálico para o injetor e a coluna, sendo adicionado a um detector na saída da coluna que responde aos componentes separados do analito, na qual, o detector está eletricamente ligado geralmente a um dispositivo de leitura, um computador, que mostra a resposta do detector em função do tempo, em que, um gráfico da resposta do detector em função do tempo, designa-se, por cromatograma e cada componente separado do analito aparece como um pico no cromatograma. (Sapin, 2007).

Segundo Lanças (1993) dentre os modernos métodos de análises químicas, a cromatografia ocupa, sem dúvida, um lugar de merecido destaque no que concerne à separação, identificação e quantificação de espécies químicas. Após décadas esta afirmação ainda continua muito atual.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 SOLVENTES, PADRÕES E AMOSTRAS

Para execução das análises, foram utilizados os seguintes reagentes ou soluções: Acetonitrila Grau HPLC (MERCK); Água ultrapura padrão MILIQ; Mistura de padrão de pesticidas Organochlorine MIX AB3 20 compostos (rk32415; RESTEK); Hexanos grau HPLC (Merck); Diclorometano Grau HPLC (Merck).

4.2 LIMPEZA DE VIDRARIAS

Todas as vidrarias utilizadas no desenvolvimento do método foram lavadas com sabão líquido e bucha, logo após enxaguadas com água corrente e ficaram submersas com detergente neutro Extran por cerca de 15 minutos, posteriormente enxaguadas em água ultrapura. Após, elas foram colocadas em papel toalha para secagem natural. Os *vials* usados foram submetidos ao mesmo procedimento de limpeza descrito anteriormente.

4.3 TESTE DE SOLVENTE

Para a elaboração do desenvolvimento desse método foram testados três solventes visando verificar a solubilidade das substâncias avaliadas, sendo: hexano, diclorometano e a acetonitrila, todos grau HPLC. Esses solventes são amplamente utilizados como fase móvel em processos de extração, possuindo alta estabilidade, maior poder de eluição e menor viscosidade.

4.4 CONDIÇÃO CROMATOGRÁFICA

Para replicação do método proposto para as análises do pesticida, foi utilizado a metodologia proposta por Sabin (2007) com modificações. Foram utilizadas as seguintes condições cromatográficas: Injetor modo *Pulsed Splitless*, Temperatura 250 °C, pulso 15 psi, Tempo pulso 1,5 min, pressão 7,50 psi; Forno: Coluna HP-5MS 30 m x 0,25 mm x 0,25 mm, fluxo constante, vazão 1,0 mL.min⁻¹.; Forno: Temperatura inicial em 50 °C por 3 min; 160 °C taxa de aquecimento 30 °C.min⁻¹, 180 °C taxa de aquecimento 5 °C.min⁻¹, 260 °C taxa de aquecimento 10 °C permanecendo por 5 min.

Para o detector de espectrometria de massas, foi utilizado a seguinte condição: Modo SIM; Temperatura do dispositivo: 250 °C; Temperatura da fonte de Ionização: 200 °C.

4.5 LIMITE DE DETECÇÃO E SELETIVIDADE

Para determinação dos valores do Limite de Detecção (LD), amostras do padrão de pesticida foram preparadas e avaliadas com auxílio da ferramenta de relação sinal-ruído, fornecida no *software* Mass Hunter (*Agilent*), instalada no equipamento utilizado. Para obtenção dos valores de LD foram consideradas relações sinal-ruído de 3:1, conforme estabelecido pela ANVISA (16,17).

Nesse estudo foi realizado o preparo de 4 concentrações distintas do padrão de pesticida. As concentrações preparadas foram: 0,004; 0,04; 0,4 e 2,0ppm dissolvidas no solvente selecionado. Essas concentrações foram testadas para confirmação dos compostos com maior nível de quantificação mais alto, o melhor teste que houve melhor quantificação para a recuperação do pesticida foi a concentração 0,4 PPM.

4.6 PROCESSO DE RECUPERAÇÃO DO PESTICIDA

4.6.1 Primeiro Preparo da Amostra

Para preparar a primeira amostra para extração utilizou-se um balão de 500ml, onde com a ajuda de uma pipeta automática mediu 10 µl do pesticida padrão que equivale a uma solução de 20 ppm.L⁻¹, sendo transferido 10 µL para o balão é completado até o menisco com água ultrapura. A amostra preparada foi transferida para um frasco de 500 mL sendo acoplado com uma garra e um suporte. Embaixo do suporte ficava o cartucho com a fase de recuperação C-18 (cartucho SPE). Com isso, preparou-se um sistema para controle da vazão da solução de pesticida para eluição no cartucho de SPE, conforme Figura 01. O sistema foi acoplado a uma bomba de vácuo visando o controle da vazão, sendo a solução eluída e coletada em um Erlenmeyer. As condições de extração foram: Vazão da solução 65 gotas.min⁻¹; pressão da bomba de vácuo 8 inHg. O sistema e os frascos durante todo o momento do preparo e da extração ficaram dentro da capela visando a segurança dos analistas e evitar contaminação do ambiente, sendo posteriormente todos os materiais utilizados descartados em lugares apropriados.

Figura 01: Sistema de Recuperação do Pesticida



Fonte: Autor, 2023.

Para avaliar o processo de recuperação/extração, foi preparado um segundo teste do pesticida onde foi feito o mesmo esquema da primeira amostra, alterando o volume de solução para 15 μL do pesticida padrão que corresponde a 30 ppm. L^{-1} . Em seguida preparou o sistema da vazão para extração da amostra.

4.6.2 Extração do Pesticida

Para realizar a extração do pesticida do cartucho de SPE após eluição da amostra do frasco de 500ml, tirou o cartucho C-18 do sistema em seguida colocou 3 mL de acetonitrila e esperou 5 min para extração do pesticida como mostra a Figura 02, sendo a solvente retirada com o pesticida utilizando um êmbolo da seringa. Após período de extração, o solvente foi transferido para Vials de 2,0 ml de volume com tampa rosqueada. A amostra logo foi injetada no cromatógrafo gasoso para avaliação dos compostos presentes.

Figura 02: Extração pesticida



Fonte: Autor, 2023.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 CONDIÇÕES DE ANÁLISE

Foi utilizado a metodologia proposta por Sabin (2007). Foram alteradas as condições de rampa de aquecimento e condição de injeção, mostrando maior poder de resolução para identificação das amostras. Também foi modificado a faixa de seleção dos íons, partindo de 35 até 350.

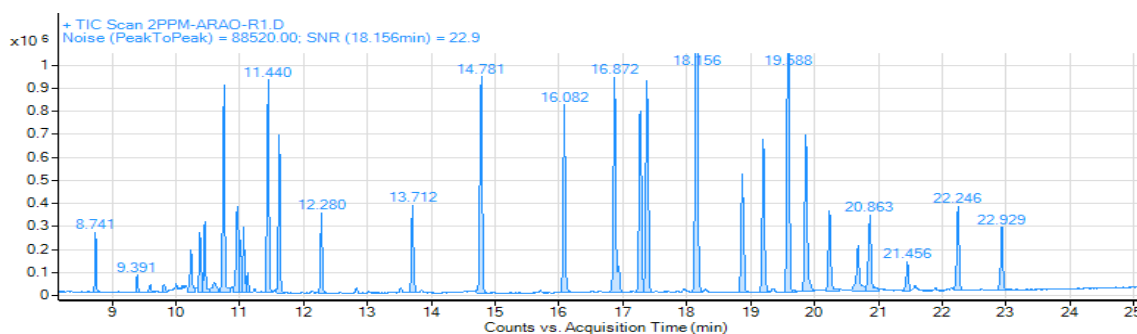
5.2 TESTE DO SOLVENTE

Após preparo das amostras com 10 PPM.L-1 do pesticida com os solventes propostos no presente trabalho, foi verificado que o solvente Acetonitrila foi o que mais propiciou separação e identificação dos compostos analisados. A acetonitrila foi considerada a melhor opção de solvente por apresentar polaridade média, ajudando na solubilidade das substâncias e sua posterior liberação.

5.3 SELETIVIDADE

A Figura 03 apresenta um cromatograma com a análise do pesticida na concentração de 0,4 PPM. L-1. É possível verificar que todos os 20 compostos presentes no padrão de pesticidas puderam ser identificados com valor de probabilidade acima de 80% através de comparação do espectro de massa na biblioteca NIST Versão 4.0 instalada no equipamento e tempos de retenção (TR) respectivos para cada substância conforme demonstrado na Tabela 01.

Figura 03: Cromatograma de análise do padrão de pesticida a 0,4 PPM.L-1



Fonte: Autor, 2023.

Tabela 01: Substâncias identificadas no padrão de pesticida a 0,4 PPM.L-1.

RT	Area	Area %	Height	Substancia	cas
8,741	387395,9	7,15	260647,1	δ-Pentachlorocyclohexene	643-15-2
9,391	129841,5	2,4	74488,33	δ-Pentachlorocyclohexene	643-15-2
9,597	75124,93	1,39	31327,65	α-Lindane	319-84-6
9,811	92230,03	1,7	34406,52	Acetamide, 2-cyano-	107-91-5
10,239	445981	8,23	184717,3	Spiro[bicyclo[2.2.1]hept-5-ene-2,1'-cyclopropane], 1,4,5,6,7,7-hexachloro-	
10,378	522962,7	9,65	262229	2,6-Diisopropylnaphthalene	24157-81-1
10,452	638380,7	11,78	307989,2	2,6-Diisopropylnaphthalene	24157-81-1
10,609	215766,4	3,98	45165,06	2,6-Diisopropylnaphthalene	24157-81-1
10,749	1793680	33,11	901735,8	α-Lindane	319-84-6
10,963	976841	18,03	375134,7	2,6-Diisopropylnaphthalene	24157-81-1
11,012	408349,3	7,54	230139,1	2,6-Diisopropylnaphthalene	24157-81-1
11,062	531366,3	9,81	285529,5	2,6-Diisopropylnaphthalene	24157-81-1
				2,6-Diisopropylnaphthalene	
11,119	172367,3	3,18	84493,56		24157-81-1
11,44	1843662	34,03	925247,9	β-Hexachlorocyclohexane	319-85-7
11,621	1414564	26,11	685832,3	Lindane	58-89-9
12,28	727980,9	13,44	349057,1	δ-Lindane	319-86-8
13,712	854001,3	15,76	380476,8	Heptachlor	76-44-8
14,781	2250871	41,55	939417,5	Aldrin	309-00-2
16,082	1986823	36,68	818097,6	Heptachlor epoxide	1024-57-3
16,872	2692755	49,71	935396,8	trans-Chlordane	5103-74-2
17,275	2010524	37,11	788855,7	α-Endosulfan	959-98-8
17,382	2420571	44,68	920019,5	Chlordane	57-74-9
18,156	5417312	100	2027133	p,p'-DDE	72-55-9
18,872	1407286	25,98	513307,9	Endrin	72-20-8
19,201	1732227	31,98	666731,3	Endosulfan	115-29-7
				1,1-Dichloro-2,2-bis(p-chlorophenyl)ethane	
19,588	3001671	55,41	1193110		72-54-8
19,867	2022935	37,34	681150,1	Endrin ketone	53494-70-5
20,238	1005429	18,56	347368,6	1,2,4-Methenocyclopenta[cd]pentalene-5-carboxaldehyde, 2,2a,3,3,4,7-hexachloro-	7421-93-4
20,682	700882,6	12,94	196267,4	Endosulfan sulfate	1031-07-8
20,863	984776,6	18,18	330128,5	p,p'-DDT	50-29-3
21,456	315546,5	5,82	127155,8	Methoxychlor	72-43-5
22,246	999093,5	18,44	366091	Endrin ketone	53494-70-
22,929	701535,1	12,95	273930,9	Methoxychlor	72-43-5

Fonte: Autor, 2023. RT: Tempo de retenção; CAS: números de identificação de uma substância química.

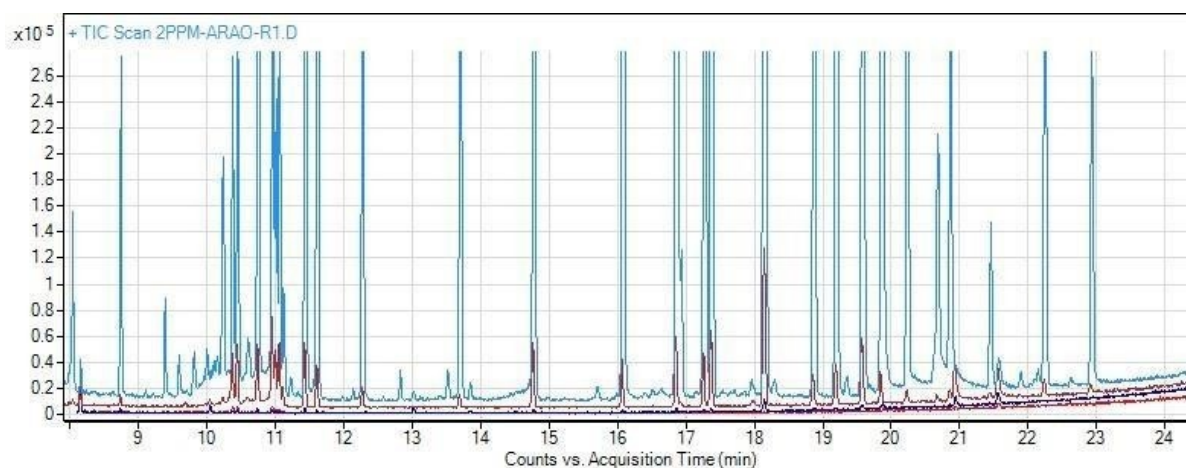
5.4 LIMITE DE DETECÇÃO

O limite de detecção (LOD do inglês *Limit of detection*) é definido como o menor valor da concentração de um analito na amostra em que se pode ser detectado, porém não absolutamente quantificado sob as condições estabelecidas para o ensaio. Em termos analíticos, é considerado uma boa detecção quando a relação pico: ruído é superior a relação 1:3 (Brasil, 2019).

O limite de detecção e quantificação instrumental podem ser visualizados na Figura 04,

com a sobreposição dos cromatogramas. Foi verificado que a concentração limite para LD foi de 0,4 PPM.L⁻¹, estando em conformidade com a relação 1:3 fornecida pelo *software* do equipamento. As demais concentrações, por mais que poderem identificar algumas das substâncias que estavam em maior concentração, não satisfaz a condição para futura validação do método.

Figura 04: Sobreposição dos Cromatogramas em diferentes concentrações.



Legenda: 2(____); 0,4(____); 0,04 (____); 0,004(____), PPM.L⁻¹

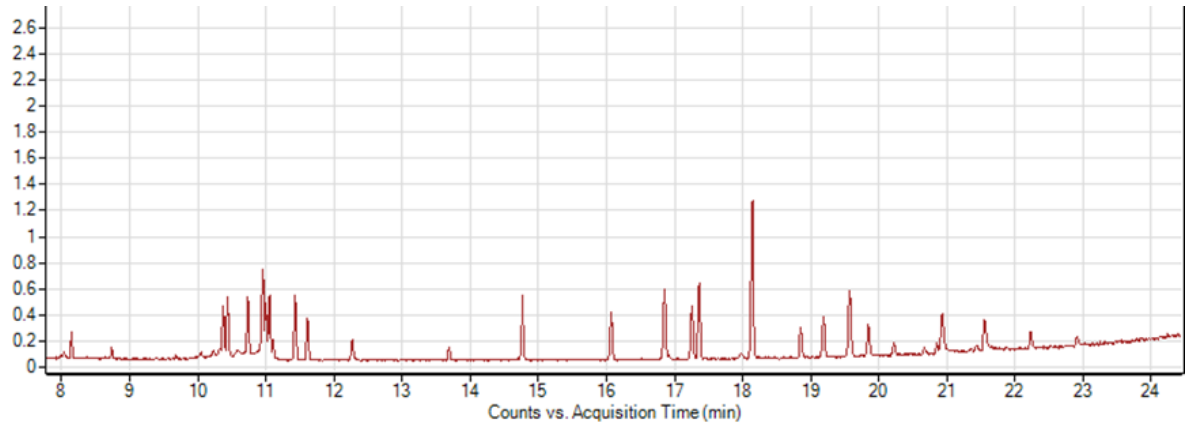
Fonte: Autor, 2023

5.5 RECUPERAÇÃO PESTICIDA

Na Figura 05, é demonstrado o cromatograma com a recuperação do pesticida com solução preparada com 20 PPM.L⁻¹ da solução padrão de pesticida. A análise demonstrou a presença dos 20 compostos presentes no padrão de pesticidas, porém, com taxa de recuperação de 40 % do analito.

De acordo com Brasil (2019), a metodologia utilizada na recuperação e posterior análise é considerada segura quando a taxa de recuperação se encontra em 70 até 110 % de recuperação. Desta forma, o método não possui boa resolução, sendo indicado melhor ajuste no processo de recuperação.

Figura 05: Cromatograma de recuperação de pesticida em solução à 20 PPM.L⁻¹.



Fonte: Autor, 2023.

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Diante do trabalho realizado, conclui-se que o método para extração de pesticida presente em água, revelou-se eficaz, pois, foi possível fazer a separação dos compostos do pesticida e conseguiu-se quantificar com o auxílio do equipamento da cromatografia gasosa. Entretanto, ainda precisará de ajustes no método para garantir melhor eficiência do trabalho, sendo proposto a continuidade do projeto desenvolvido.

REFERÊNCIAS

ABQRS – ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE QUÍMICA – SECÇÃO RIO GRANDE DO SUL. A Cromatografia Gasosa e suas aplicações. **O que é cromatografia gasosa**. Disponível em: <https://abqrs.com.br/2022/05/19/a-cromatografia-gasosa-e-suas-aplicacoes/>. Acesso em 22/11/2023.

ANVISA – AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA. **Agrotóxicos: confirma as informações da Anvisa sobre o Decreto 10.833**. Disponível em: [https://www.gov.br/anvisa/pt-br/assuntos/noticias-anvisa/2021/agrotoxicos-confirma-as-informacoes-da-anvisa-sobre-o-decreto-10.833#:~:text=1\)%20O%20Decreto%2010.833%2F2021,internacionais%20no%20tratament o%20do%20assunto](https://www.gov.br/anvisa/pt-br/assuntos/noticias-anvisa/2021/agrotoxicos-confirma-as-informacoes-da-anvisa-sobre-o-decreto-10.833#:~:text=1)%20O%20Decreto%2010.833%2F2021,internacionais%20no%20tratament o%20do%20assunto). Agrotóxicos: confirma as informações da Anvisa sobre o Decreto 10.833 Agência Nacional de Vigilância Sanitária - Anvisa (www.gov.br). Acesso em: 22/11/2023.

Barreto, F.M.S. **Contaminação da água subterrânea por pesticidas e nitrato no município de Tianguá, Ceará**, 2006. 166 f. Tese (Doutorado em Engenharia Civil/Saneamento Ambiental) – Departamento de Engenharia Hidráulica e Ambiental. Universidade Federal do Ceará. -UFC, Fortaleza, 2006.

BRASIL. **Decreto nº 4.074, de 4 de janeiro de 2002**. Regulamenta a lei no 7.802, de 11 de julho de 1989, que dispõe sobre a pesquisa, a experimentação, a produção, a embalagem e rotulagem, o transporte, o armazenamento, [...] e a fiscalização de agrotóxicos, seus componentes e afins, e dá outras providências. Diário Oficial da União: seção 1, Brasília, df, ano 139, n. 5, p. 1-12, 8 jan. 2002.

CALDAS, E.; SOUZA, L. C. De. **Avaliação de risco crônico da ingestão de resíduos de pesticidas na dieta brasileira**. R. Saúde Pública, São Paulo, v.34, n. 5, p. 529-537, 2000.

CANUTO, T.G.; GAMA, A.F.; BARRETO, F. M. S. **Estimativa do potencial de contaminação do metil-paration –modelos de “screening”- em águas superficiais e subterrâneas, no município de Tianguá, Ceará**. IV Congresso de Pesquisa e Inovação da Rede Norte e Nordeste de Educação Tecnológica. Belém –Pará, 2009.

CARSON, R. **Primavera Silenciosa**. São Paulo: Gaia Editora, 2010.

CELLA, A. L. **Ecotoxicologia do agrotóxico fipronil em pacu (*Piractus mesopotamicus holmerg*) e paulistinha (*Danio rerio*) e resíduos de agrotóxicos na bacia do rio Corumbataí**. Tese para obtenção do título de doutor. Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2009.

COLLINS, C.H et al. **Introdução a métodos cromatográficos**. Campinas: Editora da UNICAMP, 6. ed. 1995, 279 p.

DORS, G. C., et al. Distribution of Pesticides in Rice Grain and Rice Bran. 2011. FILIZOLA, H. F. et al. Monitoramento e avaliação do risco de contaminação por pesticidas em água

superficial e subterrânea na região de Guaíra. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v. 37, n. 5, p. 659–667, maio 2002.

FOSTER, S.; VENTURA, M.; HIRATA, R. **Poluição das águas subterrâneas**: um documento executivo da situação da América Latina e Caribe com relação ao abastecimento de água potável. São Paulo: Instituto Geológico, 1993. 55 p.

GALLI, A.; DE SOUZA, D.; GARBELLINI, G. S.; COUTINHO, G. F. B.; MAZO, L. H.; AVACA, L. A.; MACHADO, S. A. S. **Utilização de técnicas eletroanalíticas na determinação de pesticidas em alimentos**. Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, CP 780, 13560-970 São Carlos – SP. *Quim. Nova*, v. 29, n. 1, p. 105-112, 2006.

JACOBSON, L. S. V. et al. Comunidade pomerana e uso de agrotóxicos: uma realidade pouco conhecida. **Ciênc. Saúde coletiva [online]**. 2009, v.14, n.6, p. 2239-2249. ISSN 1413-8123. Disponível em: . Acesso em: 21 de nov. 2023.

INCA - INSTITUTO NACIONAL DE CÂNCER. **Agrotóxicos**. Disponível em: www.inca.gov.br/assuntos/agrotoxicos. Acesso em 06/12/2022.

KIM, K.-H.; KABIR, E.; JAHAN, S. A.; *Sci. Total Environ.* 2017, p. 525-575.

Lanças, F.M. **Cromatografia em Fase Gasosa**. São Carlos: Acta, 1993, 239 p.

LARA, W.H.; BATISTA, G.C., **Pesticidas**. *Química Nova*, v.15, p.161-166, 1992.

LEVIGARD, Y. E. **A interpretação dos profissionais de saúde acerca das queixas do nervoso no meio rural**: uma aproximação ao problema das intoxicações por agrotóxicos. Dissertação de Mestrado em Saúde Pública, ENSP/FIOCRUZ. Rio de Janeiro, 2001.

OECD – *ORGANIZATION FOR ECONOMIC CO-OPERATION AND DEVELOPMENT*., Manual de Oslo – **Diretrizes para coleta e interpretação de dados sobre inovação**, OECD – tradução FINEP, Brasília, 2006.

PINTO, G, M, F. Faculdade de Paulínia. **Os Pesticidas, Seus Riscos e Movimento no Meio Ambiente**, Paulínia-SP, Revista Eletrônica FACP, Ano III – nº 08 – Julho de 2015.

SISAGUA – MINISTÉRIO DA SAÚDE. **Programa Nacional de Vigilância da Qualidade da Água para o Consumo Humano (Vigiagua)**. Disponível em: <https://sisagua.saude.gov.br/sisagua/paginaExterna.jsf>. Acesso em: 21 nov. 2023.

ROCHA, J. C., ROSA, A. H., CARDOSO, A. A. **Introdução a Química Ambiental**. Porto Alegre: Bookman, 2004, p. 119.

SABIN, G. P. **Desenvolvimento e validação de método utilizando SPE e GC- MS para a determinação multirresíduo de pesticidas em água potável**. Santa Maria, RS, 2007.

Disponível

em:<https://repositorio.ufsm.br/bitstream/handle/1/10430/GUILHERMEPOSTSABIN.pdf?sequence=1&isAllowed=y>. Acesso em 22/11/2023.

SILVÉRIO, F. O.; SILVA, J. G. S.; AGUIAR, M. C. S.; CACIQUE, A. P.; PINHO, G. P. de. Análise de agrotóxicos em água usando extração líquido-líquido com partição em baixa temperatura por cromatografia líquida de alta eficiência. **Quim. Nova**, v. 35, n. 10, p. 2052-2056, 2012.

SIQUEIRA, S. L., KRUSE, M.H. L. Agrotóxicos e saúde humana: contribuição dos profissionais do campo da saúde. **Rev. Esc. Enferm. USP [online]**. 2008, v. 42, n. 3, p. 584-590. ISSN 1980-220X. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1590/S0080-62342008000300024> >. Acesso em: 21 de nov. 2023.

SKOOG, D. et al. **Princípios de análise instrumental**. 5. ed. São Paulo: Bookman, 2006, 836 p.

SOBRINHO, N. N. **Estudo da remoção de agrotóxicos em alface**. 2017. 74 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Departamento de Química Analítica e Físico-Química, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2017.

SOMASUNDARAM, L.; COATS, J. R. **Pesticide transformation products in the environment**. In: SOMASUNDARAM, L.; COATS, J. R. (Ed.). **Transformation products fate and significance in the environment** Washington: American Chemical Society, 1991. P. 2-9.

WADE, H. F. The impact of pesticide use on groundwater in North Carolina. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v.27, n. 5, p. 439-444, 1998.