

**João Renato de Mendonça Strelau**

**Metodologia para Determinação de Agrotóxicos por GC/MS em  
Pluma e Tecido de Algodão**

Tese submetida ao Programa de Pós  
Graduação em Engenharia Química da  
Universidade Federal de Santa Catarina como  
parte dos requisitos para obtenção do Grau de  
Doutor em Engenharia Química.

Orientadora: Prof. Dr. Antônio Augusto Ulson de Souza

Coorientadora: Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Selene M. A. Guelli Ulson de Souza

Florianópolis  
2013

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor, através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

João Renato de Mendonça Strelau

Metodologia para Determinação de Agrotóxicos por GC/MS em Pluma e Tecido de Algodão / João Renato de Mendonça Strelau ; orientador, Antônio Augusto Ulson de Souza; coorientadora, Selene M. A. Guelli Ulson de Souza, Florianópolis, SC, 2013. 190 p.

Tese (Doutorado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.

Inclui referências

1. Engenharia Química. 2. agrotóxicos. 3. algodão. 4. tecidos. 5. GC/MS. I. , Antônio Augusto Ulson de Souza. II. , Selene M. A. Guelli Ulson de Souza. III. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. IV. Título.

# **Metodologia para Determinação de Agrotóxicos por GC/MS em Pluma e Tecido de Algodão**

por

**João Renato de Mendonça Strelau**

Tese julgada para obtenção do título de **Doutor em Engenharia Química**, área de Concentração de **Desenvolvimento de Processos Químicos e Biotecnológicos** e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina.

---

Prof. Dr. Antônio Augusto Ulson de Souza  
**orientador**

---

Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Selene M. A. Guelli Ulson de Souza  
**coorientadora**

---

Prof. Dr. Ricardo Antonio Francisco Machado  
**coordenador**

## **Banca Examinadora:**

---

Prof. Dr. José Antonio Ribeiro de Souza

---

Prof. Dr. Marcelo Lanza

---

Prof. Dr. Luiz Augusto dos Santos Madureira

---

Prof. Dr. Edelberto Luiz Reinehr

---

Dr. Luiz Antonio Palladini

**Florianópolis, 29 de Novembro 2013**



## **Dedicatória**

A Deus, por ser essencial.

À minha mãe, meus irmãos, esposa Maria Eulalia Strelau e filhos, Renata Strelau e Alisson Strelau, ao genro Filipe Peres e nora Susianny Pereira pelas pessoas maravilhosas e ao neto Lucas Peres Strelau o mais novo membro da família, pelo carinho, auxílio e a todos os demais familiares que me apoiaram e incentivaram para a realização de mais esta etapa da minha vida profissional.



## **AGRADECIMENTOS**

Aos meus orientadores Antônio Augusto Ulson de Souza e Selene M.A. Guelli Ulson de Souza pelo apoio e amizade.

Ao professor Luiz Augusto dos Santos Madureira, pelo apoio, atenção e disposição no decorrer deste trabalho.

Aos amigos da Central de Análises, que de alguma maneira sempre me ajudaram no desenvolvimento deste trabalho.

Aos funcionários do CPGENQ, principalmente ao funcionário Edevilson da Silva, pelo seu profissionalismo.

Aos amigos e colegas que conheci durante esta etapa: Martinho, Paulo, Vânia, Kalya, Michaeli e demais.

Aos amigos e colegas do LABSSIM e LABMASSA.

A Chefia da Central de Análises da Universidade Federal de Santa Catarina, pela colaboração para o desenvolvimento deste trabalho, em especial ao Prof. Dr. Miguel Caro pelo apoio e orientação.

Ao Eng. Antonio José Sestrem – FBET pela atenção e presteza no envio das amostras de Plumas de Algodão e funcionários.

A Dra. Vera Lúcia Ferracini, pesquisadora da Embrapa Meio Ambiente pela cordialidade e atenção.

Ao Dr. Odilon Reny Ribeiro Ferreira da Silva da Embrapa - Campina Grande, PB pela cordialidade e atenção.

E a todos que de uma forma ou outra contribuíram com este trabalho.





## RESUMO

Na área têxtil os padrões de qualidade dos produtos passam a ser cada vez mais abrangentes. O controle de resíduos químicos no produto final, especialmente resíduos de agrotóxicos no algodão é um dos quesitos já exigido no mercado internacional. Neste trabalho foi desenvolvida e testada uma metodologia adequada à determinação de multirresíduos de agrotóxicos em fibra de algodão, cujo diferencial em relação aos métodos tradicionais, além de ser um método multirresíduos, no qual, em uma só análise são determinados múltiplos compostos em um GC/MS, é aplicado ultrassom como método de extração e o método QuEChERS como um método de limpeza. Foram selecionados 30 agrotóxicos para validação da metodologia desenvolvida, sendo os seguintes grupos: organofosforados, organoclorados, piretróides, ciclodienoclorados, carbamatos e dinitroanilinas. Foram testadas as metodologias soxhlet e ultrassom com solventes de polaridades variadas. Para a limpeza do extrato foram testados os adsorventes florasil®, alumina, zeólita, sílica e o método QuEChERS. Para a validação do método analítico foi testado a seletividade, linearidade, exatidão, precisão, robustez, limite de detecção (LD) e limite de quantificação (LQ). As fortificações das amostras foram realizadas em 3 níveis de concentração, 30 ng/mL, 100 ng/mL e 200 ng/mL. Dos 30 agrotóxicos 24 apresentaram recuperação de 70% a 120%, com coeficiente de variação percentual (CV) inferior a 3%. A metodologia desenvolvida foi utilizada para análise dos mesmos agrotóxicos em 6 amostras de pluma de algodão, procedente dos EUA, Argentina, Regiões Sul e Nordeste do Matogrosso, Piauí, Bahia e amostras de tecidos procedentes da indústria têxtil dos setores de matéria-prima crua, estamparia, tingimento e acabamento. Em 03 (três) amostras analisadas, foi encontrado resíduo acima dos limites estabelecidos pela Norma Eco Tex 100. Devido ao efeito matriz (contaminação) nenhum dos métodos apresentados na literatura foi eficiente na análise de agrotóxicos em pluma de algodão, já o método desenvolvido demonstra ser rápido, eficiente e robusto para ser aplicado na determinação de resíduos de agrotóxicos em pluma de algodão.

**Palavras-chaves:** agrotóxicos, algodão, tecidos, GC/MS.

## ABSTRACT

In the textile quality standards of products become increasingly comprehensive. The control of chemical residues in the final product, especially for pesticide residues in cotton is one of the requirements already required in the International market. We have developed and tested a methodology suitable for multiresidue determination of pesticides in cotton fiber, which differentiates from traditional methods, besides being a multiresidue method, in which, in one analysis are determined multiple compounds in a GC/MS/SIS. Ultrasound is used as an extraction method and QuEChERS method as a procedure of cleaning and not as an extraction method. We selected thirty (30) pesticides the following groups to validate the methodology: organophosphates, organochlorines, pyrethroids, ciclodienoclorados, carbamates and dinitroanilines. Were tested methodologies and Soxhlet, Ultrasound with varying polarity solvents. For cleaning of the extract was tested adsorbents Florisil®, Alumina, Zeolite, Silica and QuEChERS method. The analytical parameters for validation of the method were: selectivity, linearity, accuracy, precision, robustness, limit of detection (LOD) and limit of quantification (LOQ). Samples were fortified at 3 levels of concentration: 30 ng/mL, 100 ng/mL and 200 ng/mL. Of the 30 pesticides 24 showed recovery 70% - 120%, with a coefficient of variation (CV) less than 3%. The methodology was used for analysis of these pesticides in samples of 6 raw cotton coming from the USA, Argentina, region south end northeast Mato Grosso, Piauí, Bahia. Textile Fabrics samples coming from the sectors of textile industry raw material, stamping, dyeing and finishing. Four samples showed concentrations of residues above the limits established by the Eco Tex Standard 100. Due to matrix effects (contamination) none of the methods presented in the literature was efficient for the analysis of pesticides in cotton plume, as the developed method proves to be faster, less expensive and efficient for application in the determination of pesticide residues in cotton plume.

**Keywords:** cotton plume, pesticides, fabrics, GC/MS.

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1	Limpeza da amostra com florisil®, zeólita, alumina e sílica.....	46
Figura 2	Tubos Falcon para limpeza da amostra com Método QuEChERS.....	48
Figura 3	Representação de um espectrômetro de massas (Ion trap).....	50
Figura 4	Curva de calibração concentração x resposta (área).....	52
Figura 5	Inter-relação entre os diferentes métodos de construção da curva analítica.....	53
Figura 6	Padrões de Lindano (A)50 ng/mL, DDE(B) 200 ng/mL e DDD(C) 50 ng/mL.....	73
Figura 7	Cromatograma dos Padrões Pa/Pb/Pc sem tratamento de limpeza.....	74
Figura 8	Padrão clorado Pa/Pb/Pc e amostra A sem limpeza.....	75
Figura 9	Cromatograma padrão organoclorado (Pa/Pb/Pc) amostra B (B1/B2/B3/B4) após limpeza com florisil®.....	78
Figura 10	Espectro de massas da amostra B2 em relação ao pico Pb.....	78
Figura 11	Cromatograma Padrão organoclorado (Pa/Pb/Pc) e amostra C (C1, C2, C3, C4) injetadas após limpeza com zeólita.....	80
Figura 12	Cromatograma do padrão clorado Pa/Pb/Pc e amostras D1 e E1 com limpeza QuEChERS.....	82
Figura 13	Padrão organoclorado Pa/Pb/Pc e amostra F com limpeza QuEChERS.....	84
Figura 14	Espectro de massas do padrão Pb na amostra F (EMAF).....	85
Figura 15	Cromatograma com espectro de massas do padrão Pb NIST.....	85
Figura 16	Padrão organoclorado Pa,Pb,Pc, amostra G e espectro de massas (EMAG).....	87
Figura 17	Espectro de massas do padrão clorado Pb da biblioteca da NIST.....	87
Figura 18	Padrão clorado Pa/Pb/Pc, amostra G e espectro de massas padrão Pc (EMAG/Pc).....	88

Figura 19	Espectro de massas do padrão do organoclorado Pc da biblioteca da NIST.....	89
Figura 20	Cromatograma branco da matriz com o contaminante e PI.....	97
Figura 21	Cromatograma branco do reagente com o contaminante e PI.....	97
Figura 22	Cromatograma do branco do solvente.....	105
Figura 23	Cromatograma do padrão 30 ng/mL com suas áreas.....	111
Figura 24	Recuperação agrotóxicos da pluma de algodão fortificada com 30 ng/mL com suas áreas.....	111

## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1	Agrotóxicos recomendados para tratamento da parte aérea do Algodão.....	39
Tabela 2	Agrotóxicos recomendado desfolhante e dessecante na lavoura de algodão.....	41
Tabela 3	Tabela de monitoramento de íons de agrotóxicos utilizados no algodão.....	42
Tabela 4	Tabela de monitoramento de íons de agrotóxicos dos organoclorados.....	42
Tabela 5	Padrões de agrotóxicos analisados na pluma de algodão.....	58
Tabela 6	Padrão interno.....	58
Tabela 7	Íons monitorados dos agrotóxicos em pluma de algodão.....	66
Tabela 8	Parâmetros e condições para análise GC/MS.....	66
Tabela 9	Preparo das amostras fortificadas.....	70
Tabela 10	Curva de calibração.....	71
Tabela 11	Parâmetros e condições para análise GC/MS/Full scan.....	72
Tabela 12	Recuperação em pluma algodão 3 g, 6 g, 9 g, com 100 ng/mL.....	103
Tabela 13	Resultado dos cálculos do LD e LQ.....	104
Tabela 14	Resultado da recuperação das fortificações de 30, 100 e 200 ng/mL.....	107



## ABREVIATURAS

ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
CEPETEX	Centro de Pesquisas e Desenvolvimento Tecnológico da Indústria Têxtil.
CH <sub>3</sub> COONa	Acetato de sódio
C18	Resina Catiônica 18 mesch
CV%	Coefficiente de variação
DBO	Demanda Bioquímica de Oxigênio
DDD	Diclorodifenildicloroetano
DDE	Diclorodifenildicloroetileno
DDT	Diclorodifeniltricloroetano
DPR	Desvio padrão relativo
DQO	Demanda Química de Oxigênio
ECOTEX	Sistema de Ensaio e Certificação Independente para Produtos Têxteis ou OEKO - TEX ® Standard 100
EI	Ionização por Impacto Eletrônico
ELL	Extração líquido-líquido
EPA	Agência de Proteção Ambiental Americana
EUA	Estados Unidos da América
ESI	Ionização por eletrospray
FBET	Fundação Blumenauense de Estudos Têxteis
Full scan	Varredura completa
GC	“Gas Chromatography”, Cromatografia a gás
GC/MS	Cromatógrafo gasoso acoplado a um espectrômetro de Massas
GC/MS/SIS	Cromatógrafo gasoso acoplado a um espectrômetro de Massas com monitoramento de íon seletivo.
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
IUPAC	União Internacional de Química Pura e Aplicada
INMETRO	Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia
LABMASSA	Laboratório de Transferência de Massa
LD	Limite de Detecção
LQ	Limite de Quantificação
MgSO <sub>4</sub>	Sulfato de magnésio
MS	Espectrometria de Massa
MSPD	Dispersão da Matriz em Fase Sólida
<i>m/z</i>	Razão massa/carga
NIST	Instituto Nacional de Padrões e Tecnologia
OMS	Organização Mundial da Saúde

PDM	Polidimetilsiloxano
PI	Padrão interno
PND	Plano Nacional de Desenvolvimento
PSA	Aminas primárias e secundárias.
QuEChERS	“Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged and Safe”
r, r <sup>2</sup>	Coefficiente de determinação da reta
Rec	Recuperação
RSD	Desvio Padrão Relativo
SIS	Monitoramento de íon seletivo para Ion trap.
SPE	Extração em fase sólida
SPME	Micro extração em fase sólida
Trap	Gaiola
TR, tr	Tempo de retenção
USDA	United States Departamento of Agriculture
2,4-D	2,4 - diclorofenoxiacético
2,4,5 -T	2,4,5 - ácido triclorofenoxiacético
EMAF	Espectro de massas da amostra F
EMAG	Espectro de massas da amostra G



## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO.....</b>	<b>21</b>
1.1	Apresentação do Tema.....	21
1.2	Justificativa.....	22
1.3	Objetivo Geral.....	24
1.3.1	Objetivos específicos.....	24
<b>2</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>25</b>
2.1	Características Gerais da Indústria Têxtil.....	25
2.1.1	Indústria têxtil.....	25
2.1.2	Processos na indústria têxtil.....	25
<b>3</b>	<b>CONTEXTO ATUAL DOS AGROTÓXICOS.....</b>	<b>29</b>
3.1	Classificação dos Agrotóxicos.....	32
3.1.1	Agrotóxicos organoclorados.....	32
3.1.2	Agrotóxicos organofosforados.....	33
3.1.3	Agrotóxicos carbamatos.....	34
3.1.4	Agrotóxicos piretróides.....	34
3.2	Revisão dos Agrotóxicos em Algodão.....	35
3.2.1	Agrotóxicos.....	36
3.2.2	Classe dos agrotóxicos.....	37
3.2.3	Agrotóxicos recomendados para a lavoura do algodão.	38
3.2.4	Monitoramento de íons dos agrotóxicos na pluma do algodão.....	41
3.3	Compostos Tóxicos (agrotóxicos): Principais técnicas analítica.....	43
3.3.1	Extração Soxhlet.....	44
3.3.2	Extração Ultrassom.....	44
3.4	Preparo das Amostras para Análise de Agrotóxicos.....	44
3.4.1	Limpeza dos agrotóxicos (Clean up).....	45
3.4.2	Dispersão da matriz em fase sólida (MSPD).....	46
3.4.3	Limpeza método QuEChERS.....	47
3.4.4	Metodologia QuEChERS.....	47
3.5	Equipamentos.....	48
3.5.1	Cromatógrafo gasoso acoplado ao espectrômetro de massas (GC/MS).....	48
3.5.2	Ionização por impacto de elétrons (EI).....	49
3.5.3	Espectrômetro de massas (MS).....	49
3.5.4	Monitoramento do íon selecionado (SIS).....	50
3.6	Parâmetros Analíticos para Validação do Método.....	51
3.6.1	Validação.....	51

3.6.2	Seletividade.....	51
3.6.3	Linearidade e faixa de aplicação.....	52
3.6.4	Precisão.....	54
3.6.5	Robustez.....	55
3.6.6	Exatidão (Recuperação).....	55
3.6.7	Limites de detecção (LD).....	56
3.6.8	Limite de quantificação (LQ).....	56
<b>4</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>	<b>58</b>
4.1	Amostras.....	59
4.2	Vidrarias.....	59
4.3	Equipamentos e Acessórios.....	59
4.4	Reagentes e Solventes.....	60
4.5	Tratamento das Amostras.....	60
4.5.1	Coleta de amostras (Indústria Têxtil).....	61
4.5.2	Método de preservação e transporte de amostras.....	61
4.6	Preparo de Soluções Estoque de Padrões Analíticos.....	62
4.6.1	Identificação.....	62
4.7	Preparação das Amostras.....	62
4.7.1	Método de extração dos agrotóxicos das amostras em soxhle.....	62
4.7.2	Método de extração dos agrotóxicos das amostras em ultrassom.....	63
4.7.3	Limpeza dos agrotóxicos (Clean up).....	63
4.7.4	Dispersão da matriz em fase sólida (MSPD).....	63
4.7.5	Limpeza das extrações pelo método QuEChERS.....	64
4.8	Avaliação dos Solventes Diclorometano, Hexano e Acetonitrila.....	64
4.8.1	Metodologia de extração dos agrotóxicos da pluma do algodão e tecidos.....	65
4.8.2	Condições cromatográficas da metodologia final.....	66
4.8.2.1	Íon selecionado no GC/MS/SIS.....	66
4.8.2.2	Condições cromatográficas GC/MS/SIS.....	67
4.9	Parâmetros Analíticos Selecionados para Validação do Método.....	68
4.9.1	Seletividade.....	68
4.9.2	Linearidade.....	68
4.9.3	Robustez.....	68
4.9.4	Solventes e reagentes no método ultrassom e limpeza pelo QuEChERS.....	69
4.9.5	Avaliação da fortificação método ultrassom.....	69

4.9.5.1	Fortificação e etapa de extração da pluma de algodão..	70
4.9.5.2	Limpeza pelo método QuEChERS da pluma de algodão.....	70
4.9.6	Preparação da construção da curva analítica.....	71
4.9.7	Determinação dos limites de detecção (LD) e quantificação (LQ).....	71
<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>72</b>
5.1	Metodologia e Padrões.....	72
5.2	Extração por Soxhlet e solventes variados.....	74
5.3	Extração Soxhlet e Limpeza - Dispersão da Matriz em Fase Sólida (MSPD).....	76
5.3.1	Extração soxhlet e limpeza pelo método QuEChERS...	81
5.4	Extração por Ultrassom e Solventes variados.....	83
5.5	Avaliação do Diclorometano, Hexano e Acetonitrila em 5, 19 e 30 min.....	89
5.6	Escolha da Técnica de GC-MS para Análise dos Agrotóxicos.....	94
5.6.1	Monitoramento dos íons selecionados (SIS).....	95
5.7	Escolha e Aplicação da Metodologia para Análise de Agrotóxicos.....	95
5.8	Validação da Metodologia Análise de Agrotóxicos em Pluma de Algodão.....	95
5.8.1	Seletividade.....	96
5.8.2	Estudos da linearidade.....	97
5.8.3	Robustez.....	102
5.8.4	Determinação do LD e LQ.....	104
5.8.5	Análise dos solventes e reagentes empregados no método QuEChERS.....	105
5.8.6	Estudos da recuperação de agrotóxicos em pluma de algodão e tecidos.....	105
5.8.7	Resultado das amostras de pluma de algodão e tecidos...	112
<b>6</b>	<b>CONCLUSÕES.....</b>	<b>113</b>
<b>7</b>	<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>117</b>
<b>8</b>	<b>APÊNDICE.....</b>	<b>127</b>



# 1 INTRODUÇÃO

## 1.1 Apresentação do Tema

O consumo mundial de fibras têxteis em 1998 foi de aproximadamente 45 milhões de toneladas. Desse total, o algodão representou cerca de 20 milhões de toneladas (LAWRENCE, 1998), já em 2010 o consumo de algodão foi de 25 milhões de toneladas dos quais o Brasil consumiu 2 milhões de toneladas (USDA, 2011). Atualmente o algodão é a fibra têxtil mais utilizada no mundo. Sua quota no mercado é de 70% em relação a todas as outras fibras utilizadas (USDA, 2011).

Considerando a importância das fibras de algodão no mercado, o aumento da demanda por produtos orgânicos isenta de agrotóxicos e ainda pela inexistência de metodologias adequadas para a determinação de multirresíduos de agrotóxicos em fibra de algodão, foi desenvolvida uma metodologia de análise de multirresíduos para a quantificação de resíduos de agrotóxicos em pluma de algodão. Foram selecionados para análises 30 agrotóxicos dos seguintes grupos: 13 organofosforados, 06 organoclorados, 06 piretróides, 03 ciclodienoclorado, 01 carbamato e 01 dinitrobenzeno. Todos os agrotóxicos foram analisados e quantificados em um cromatógrafo gasoso acoplado a um espectrômetro de massas (GC/MS). Os agrotóxicos escolhidos para este trabalho foram selecionados do Manual do Produtor e Embrapa Algodão. Cada agrotóxico é específico para combater um determinado inseto ou planta daninha da cultura do algodão.

Sendo o Brasil um grande consumidor de agrotóxicos e considerando a possibilidade de entradas clandestinas, foram incluídos na pesquisa alguns agrotóxicos que, inclusive, são proibidos pela legislação brasileira.

Esta metodologia foi utilizada em 06 amostras comerciais de pluma de algodão, recebidas da Fundação Blumenauense de Estudos Têxteis (FBET), procedentes dos EUA, Argentina, Regiões do Sul e Nordeste do Mato Grosso, Piauí e Bahia, assim como amostras de tecidos de várias etapas do processo de beneficiamento da indústria têxtil de Santa Catarina, para a verificação da existência destes agrotóxicos residuais nestes tecidos acabados.

Em se tratando de um método multirresíduos no qual, em uma só análise são determinados 30 compostos, a fase de otimização do processo de extração e purificação das amostras foi particularmente crítica, pelos cuidados especiais necessários para não aumentar os fatores de recuperação do método analítico. Neste trabalho foram testadas as extrações em Soxhlet e ultrassom utilizando os solventes acetonitrila, hexano, metanol, acetato de

etila, acetona e diclorometano. Como suportes na purificação destes analitos foram testados alumina, sílica, zeólita, florissil® e o método QuEChERS.

Para que os objetivos desse trabalho fossem alcançados, as infraestruturas de dois laboratórios foram envolvidas nesse projeto: Laboratório de Transferência de MASSA - LABMASSA, do Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos/CTC/UFSC e Laboratório da Central de Análises do Departamento de Química da UFSC.

## 1.2 Justificativa

O crescimento industrial tem gerado problemas ambientais decorrentes da eliminação dos rejeitos tóxicos, provenientes de subprodutos gerados em seus processos. A atenção da indústria têxtil tem sido especialmente direcionada aos materiais favoráveis ao meio ambiente devido aos aspectos econômicos e ecológicos, ainda assim, a maior parte da carga contaminante contém impurezas inerentes à matéria-prima e aos insumos químicos adicionados nas etapas de produção, tais como os produtos adicionados para facilitar os processos de fiação e tecelagem, produtos químicos auxiliares, ácidos, bases, sais, agentes tensoativos e corantes. A maior parte destes produtos não é incorporada à fibra têxtil, sendo, portanto, eliminados durante as diferentes etapas do acabamento, incorporando-se ao efluente.

A qualidade e a quantidade da carga de contaminantes se encontram intimamente relacionadas com as fibras utilizadas para elaborar os tecidos (LÓPEZ e GUTARRA, 2000; SAUER, 2002).

Os reagentes químicos utilizados são bastante diversificados na composição química, variando dos compostos inorgânicos aos polímeros e produtos orgânicos (KANG et al., 1999). As tecnologias utilizadas para o tratamento de efluentes da indústria têxtil estão baseadas em processos de separação de fases (sedimentação ou decantação, filtração, centrifugação e flotação) e tratamentos biológicos aeróbios e anaeróbios. Nos processos de tratamento terciário destaca-se a filtração por membranas ou filtros e processos de desinfecção usando cloro, ozônio ou ultravioleta (SILVA, 1979; PERES e ABRAHÃO, 1998; GALINDO et al., 2001; ROBINSON et al., 2001).

Mesmo atingindo resultados satisfatórios para parâmetros globais como, Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO) e Demanda Química de Oxigênio (DQO) no efluente remanescente, utilizando parâmetros físico-químicos para sua quantificação, normalmente não são considerados os efeitos de toxicidade crônica dessas substâncias isoladamente, ou ainda como um conjunto (rio + efluente). Vale mencionar que amostras aquáticas

ambientais contêm uma mistura de substâncias que podem apresentar efeitos sinérgicos (potencialização) e antagonísticos (incompatibilidade), neutros ou aditivos, alterando estes resultados finais (FREIRE et al., 2000; SOTTORIVA, 2002; DE CLERQ, 2006).

De maneira geral, os procedimentos citados permitem uma depuração dos efluentes, mas algumas substâncias contaminantes não são degradadas ou eliminadas, são apenas transferidas para uma nova fase onde continua persistindo a contaminação, pois, os poluentes não são efetivamente degradados. Apesar disto, a utilização dos métodos físicos como etapas de pré-tratamento ou polimento do processo final possuem extrema importância em um tratamento efetivo (QASIN, 1994; FREIRE et al., 2000). Mesmo assim, a determinação dos parâmetros físico-químicos não irá avaliar esses efeitos em termos, por exemplo, de compostos tóxicos e agrotóxicos residuais (ZIOLI, 1997). Existem, hoje, técnicas cromatográficas que podem identificar esses agrotóxicos e indicar o melhor tratamento para uma possível eliminação destes compostos, sem permitir que os mesmos cheguem ao efluente final (STRELAU, 2006).

Os agrotóxicos presentes em artigos têxteis além de contaminar o meio ambiente podem ser perigosos à saúde dos consumidores. Reações alérgicas na pele são alguns dos problemas observados devido à presença de resíduos de agrotóxicos em tecidos (REZEC e STEFFAN, 2007). Assim, o estudo para identificar e quantificar os agrotóxicos na pluma de algodão e em diferentes materiais e etapas do processo têxtil se faz necessário para garantir à qualidade do efluente final.

No Brasil não existe uma metodologia normatizada para determinação de agrotóxicos em pluma de algodão, assim, existe uma lacuna a ser preenchida. Órgãos do governo e empresas do setor têxtil sentem a necessidade desta metodologia. Atualmente, as características físicas da pluma de algodão são supervisionadas em vários órgãos como a Fundação Blumenauense de Estudos Têxteis (FBET), Centro de Pesquisas e Desenvolvimento Tecnológico da Indústria Têxtil (CEPETEX) e outros Centros, exceto resíduos de agrotóxicos nesta pluma.

### 1.3 Objetivo Geral

O presente trabalho visa desenvolver uma metodologia para a detecção e quantificação de multirresíduos de agrotóxicos, por técnica de GC/MS, em pluma de algodão, assim como em fibra de tecidos da indústria têxtil.

#### 1.3.1 Objetivos específicos

- Desenvolver um método analítico multirresíduos por GC/MS para a determinação de agrotóxicos utilizados na cultura do algodão;
- Testar os processos de extração com soxhlet e ultrassom, que seja vantajoso no que diz respeito ao tempo de análise e simplicidade de execução;
- Testar os processos de limpeza “clean up” com florisil<sup>®</sup>, alumina, sílica, zeólita e método QuEChERS, assim como variados solventes;
- Verificar a robustez do método em amostras reais de pluma de algodão e tecido acabado.



## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 Características Gerais da Indústria Têxtil

#### 2.1.1 Indústria têxtil

O Brasil está na lista dos 10 principais mercados mundiais da indústria têxtil, bem como entre os maiores parques fabris do planeta; é o segundo principal fornecedor de índigo e o terceiro de malha. Está entre os cinco principais países produtores de confecção e é hoje um dos oito grandes mercados de fios, filamentos e tecidos (FIESC, 2011; ABIT, 2012).

O setor têxtil e de confecção nacional, compreende mais de 30 mil empresas e gera 1,65 milhões de empregos em toda a sua extensa cadeia, que inclui fios, fibras, tecelagens e confecções (ABIT, 2012).

Em 2009, 26,63% dos postos de trabalhos formais da indústria de transformação do estado de Santa Catarina estava no setor têxtil, sendo ele o maior empregador direto. Além do mais, este estado possui a segunda maior concentração de indústrias do setor têxtil do Brasil (8.698 unidades produtivas), o complexo têxtil do estado de Santa Catarina está localizado no Vale do Itajaí, mais especificamente em Blumenau e Brusque e no norte e noroeste do estado, nos municípios de Joinville e Jaraguá do Sul. É o segundo maior empregador em âmbito nacional (SILVA e QUEIROS, 2011).

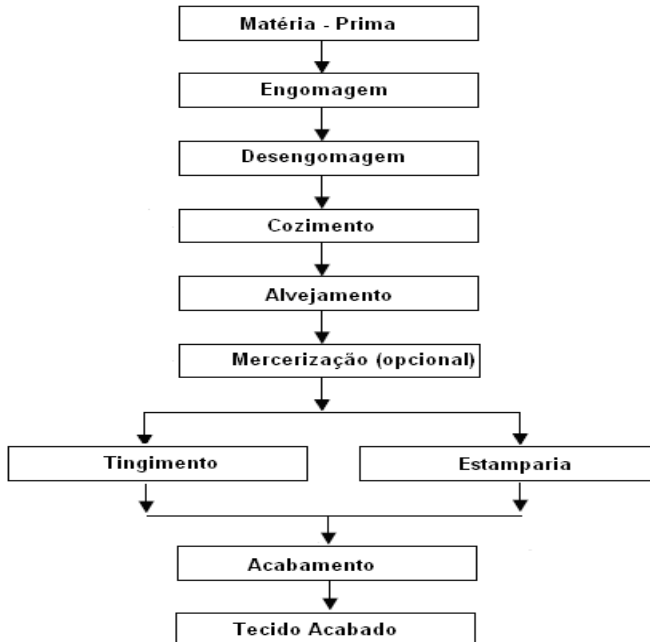
Este grande crescimento industrial tem gerado problemas ambientais decorrentes da eliminação dos rejeitos tóxicos, provenientes de subprodutos gerados no processo produtivo. A eliminação de produtos tóxicos dos efluentes industriais mobiliza os pesquisadores na busca de novas ferramentas para diminuir o impacto ambiental e favorecer o reuso da água.

#### 2.1.2 Processos na indústria têxtil

A importância desse segmento industrial no Estado de Santa Catarina chama a atenção nos aspectos ambientais relacionados com esta atividade. O setor têxtil consome 15% de toda a água destinada à indústria. As operações de limpeza, tingimento e acabamento em uma indústria têxtil dão origem a um grande volume de efluentes. A grande dificuldade em se tratar essas águas residuárias vem do fato destas possuírem grandes quantidades de compostos orgânicos de baixa biodegradabilidade. Em geral, são compostos orgânicos de estrutura complexa: corantes, surfactantes e aditivos (SCHRANK, 2000). A recirculação desses rejeitos e recuperação dos produtos químicos e subprodutos constituem um dos maiores desafios

enfrentados pela indústria têxtil, com o objetivo de reduzir os custos com o tratamento de seus rejeitos. As principais etapas envolvidas na indústria têxtil são apresentadas no Fluxograma 1 (ARAÚJO e CASTRO, 1987; WOLFF, 1997). Uma breve definição das etapas de beneficiamento é apresentada no Fluxograma 1.

Fluxograma 1: Etapas de beneficiamento de tecido têxtil.



Etapas do beneficiamento:

- **Matéria-prima:** a etapa de beneficiamento do algodão compreende a retirada das impurezas do algodão, classificando-o segundo a fibra e pureza. Após abertura dos fardos pelos abridores e remoção de impurezas na *carda* e penteadeiras, são produzidas as fitas de algodão, com as fibras paralelizadas e com menor conteúdo de fibras curtas. Estas fitas passam pela *maçaroqueira* e posteriormente para os filatórios, onde são transformadas em fios (ARAÚJO e CASTRO, 1987; TORTORA e COLLIER, 1997; CUNHA, 2000).

- Engomagem: tem por objetivo aumentar a resistência mecânica dos fios crus. Fios que chegam às unidades de engomagem em rolos de urdumes, passando por uma solução de goma a quente que vão formar os urdumes engomados para a tecelagem.
- Desengomagem e lavação: são realizadas por enzimas, detergentes alcalinos ou sabões em água quente, com a finalidade de remover as gomas do tecido. Na sequência, o tecido passa por máquinas de lavar especial.
- Cozimento (Pré-alvejamento): é um processo de branqueamento que remove as impurezas das fibras, fios ou tecido através da lavagem. Normalmente são utilizadas soluções alcalinas para o cozimento, porém em alguns casos soluções solventes também podem ser usadas.
- Alvejamento e lavação: realizados por meio de peróxido de hidrogênio e soda cáustica para remover a cor natural das fibras. Os efluentes do alvejamento normalmente possuem um alto conteúdo de sólidos totais (ABRAHÃO e SILVA, 2002).
- Mercerização: consiste num tratamento dos fios de algodão, normalmente em meadas, numa solução de soda cáustica, relativamente concentrada, sob tensão a frio, que promove um aumento de brilho, resistência à tração e melhoria da absorção de corantes.
- Tingimento: aplicados a fios ou tecidos. Os fios são processados em rocas ou em bobinas, em soluções com peróxido de hidrogênio, soda cáustica e detergente, lavação e imersão em soluções de corantes. Todos os processos são realizados a quente, com exceção, do último enxágue com água fria. No caso dos tecidos, os mesmos são impregnados com corantes e produtos químicos, através de um "foulard", neste equipamento, o banho de tingimento permanece em uma cuba por onde se passa o tecido e após esta passagem o tecido é espremido por dois cilindros com uma pressão predeterminada para cada tipo de tecido (pick-up). Após esta etapa os rolos são deixados em repouso por um tempo determinado para que ocorra a fixação do corante.
- Estamparia: processo em que as estampas podem ser efetuadas em tecidos por meio de cilindros ou quadros com corantes ou pigmentos.

- Acabamento: consiste de aplicação de gomas, amaciantes ou resinas. Os despejos podem conter uréia, formol, trifosfato, amido, estearato, óleos, emulsões, resinas polivinílicas e sais de magnésio.
- Tecido acabado: última etapa do processo têxtil, na qual são realizadas operações físicas de corte e costura, para dar forma e modelagem aos artigos (CUNHA, 2000).

### 3 CONTEXTO ATUAL DOS AGROTÓXICOS

O emprego intensivo de produtos químicos na agricultura ocorreu a partir da década de 20. O primeiro grande marco na história dos agrotóxicos sintéticos foi a descoberta do “Verde de Paris”, nome trivial para um composto descoberto em 1808, designado por Aceto Arsenito de Cobre, cuja fórmula química corresponde a  $\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{AsO}_2)_2$ , usado para combater o escaravelho da batata. Vários agrotóxicos já serviram de arma química nas guerras da Coreia e do Vietnã, o mais famoso foi o agente laranja (mistura de 2,4-D e 2,4,5 T), dois organoclorados com resíduos de dioxina usado como desfolhante que dizimou milhares de soldados e civis, tendo o seu uso se expandido enormemente, a partir de então (OPAS/OMS, 1997; PORTO, 2003).

A maioria das atividades agrícolas utiliza agentes químicos em suas culturas, para controlar pragas e fertilizar o solo (TUXILL, NABHAN, 2001). Esta frequência exagerada e as superdosagens de produtos podem induzir a resistências das pragas, ao desequilíbrio biológico dos organismos vivos presentes no ecossistema e contribuir para a contaminação direta e indireta dos rios (SILVA et al., 2000). O uso contínuo e indiscriminado de agrotóxicos além de desenvolver a resistência das pragas, atinge, também, muitas espécies de insetos polinizadores, como abelhas, mamangabas entre outros, acarretando grandes problemas principalmente para a fruticultura (LARA e BATISTA, 1992). Quando acumulados no organismo humano, produz sérios danos a saúde, sendo responsáveis por distúrbios neurológicos, neoplasias, mutações e malformações genéticas (SARIEGO, 1994).

Pesquisas revelam que os agricultores ignoram os efeitos nocivos do produto ao organismo humano e ao meio ambiente, não usando ou usando inadequadamente os equipamentos de proteção, desrespeitando, ainda, o prazo de validade para uso dos produtos químicos (MACEDO, 2001). Sabe-se que, em média, apenas 1% dos agrotóxicos aplicados consegue atingir efetivamente as pragas ou insetos a que se destina, o restante vai para solo, ar, água e fica retido nos produtos onde foram pulverizados (MATOS, 2001). A notificação e investigação de intoxicações por agrotóxicos no Brasil ainda são pouco relatadas (OLIVEIRA et al., 2001; MACEDO, 2001). Na maioria dos Estados, as notificações não são objetos dos sistemas de vigilância epidemiológica e sanitária. Em 1991, o Brasil utilizou aproximadamente 3,2 milhões de toneladas de defensivos, sendo que apenas 300 mil toneladas cumpriram a sua função (MATOS, 2001).

A Organização Mundial da Saúde (OMS) estima que ocorram, no mundo, cerca de três milhões de intoxicações agudas, por agrotóxicos, com

220 mil mortes por ano principalmente em países em desenvolvimento (OMS, 1992).

Defensivos agrícolas, praguicidas ou agrotóxicos são substâncias químicas utilizadas para prevenir, combater ou controlar pragas. Gonçalves (2004) ressalta que não podem ser considerados defensivos agrícolas as vacinas, medicamentos, antibióticos tanto de uso humano como veterinário e os agentes usados para o controle biológico das pragas.

Pesticida é qualquer substância ou mistura que tem por finalidade prevenir, destruir, repelir ou mitigar qualquer peste (EPA, 2001). Registra ainda a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA) que a legislação americana também considera como pesticida qualquer substância ou mistura usada como desfolhante, dessecante, estimulador e inibidor de crescimento.

No Brasil, primeiramente, esses agentes químicos foram utilizados para o controle de doenças endêmicas, em programa de saúde pública (controle de insetos vetores e parasitas), e na agricultura empregados mais intensivamente a partir da década de 1960 (BRASIL, 1997). O crescimento da produção agrícola no Brasil ocorreu até a década de 50, devido à expansão da área cultivada; porém, na década seguinte, o aumento foi determinado pela adoção de máquinas, equipamentos e implementos agrícolas, assim como, adubo e defensivos químicos (SILVA, 1982; RAMPAZZO, 1997; EHLERS, 1999).

No final da década de 60 observou-se a comercialização dos primeiros produtos agrotóxicos, em larga escala, com disponibilidade de estoque e consumo (PORTO, 2003; PERES et al., 2003). Deve ser ressaltado que essa modernização da agricultura brasileira que seguiu, nos anos 60 e 70, acabaram sendo consideradas como um “divisor de águas”, excludente e parcial, gerando um modelo dual de produção. Segundo Agra e Santos (2001), de um lado permaneceram os grandes agricultores e do outro surgiram os agricultores sem condições de grandes investimentos. O impacto ambiental foi pior, entre os anos de 1965 e 1980, quando houve um aumento de 8.000% na utilização de herbicida nas lavouras do Brasil (SILVA, 1982; RAMPAZZO, 1997; EHLERS, 1999; AGRA e SANTOS, 2001; OLIVEIRA et al, 2001).

Segundo Sobreia e Adissi (2003), muitos argumentos contribuíram para formação do “mito agrotóxico”, durante o regime militar, nas décadas de 60/70, quando houve a decisão sobre a atualização da agricultura nacional, através do uso de agrotóxicos. Por meio do crédito rural o agrotóxico se tornou fundamental na produção de alimentos no Brasil. Em 1975, o Plano Nacional de Desenvolvimento (PND), responsável pela abertura do Brasil ao comércio de agrotóxicos, condiciona o agricultor a

comprar o agrotóxico com recursos do crédito, ao instituir a inclusão de uma cota definida de agrotóxicos para cada financiamento requerido. Essa obrigatoriedade, somada à propaganda dos fabricantes, determinou um enorme incremento e disseminação da utilização dos agrotóxicos no Brasil (LARA e BATISTA, 1992; BRASIL, 1997).

A partir da década de 70, o agrotóxico organoclorado dicloro difenil tricloro etano (DDT) foi proibido em vários países, quando da comprovação de que os resíduos clorados persistiam ao longo de toda cadeia alimentar, contaminando, inclusive, o leite materno. O Brasil deixou de usar todas as fórmulas à base de cloro, somente após intensas pressões sociais, sendo que a proibição só veio a ser fixada em 1985, através da Portaria nº 329 de 02/09/85 do Ministério de Agricultura.

Usado para combater o mosquito, como o da malária e dengue, o DDT foi proibido na agricultura brasileira em 1985. Na ocasião, porém, seu uso continuou liberado para o controle de doenças (PORTO, 2003). O panorama mudou quando o Diário Oficial da União publicou a Lei 11.936. A partir daí ficou proibido no país “a fabricação, a exportação, a manutenção em estoque, a comercialização e o uso de diclorodifeniltricloroetano (DDT)”. Todos os estoques deste pesticida espalhados pelo Brasil tiveram trinta dias para a incineração – com os devidos cuidados contra a poluição do ambiente e riscos para a saúde humana e animal.

Em termos estatísticos, o Brasil em 2003 foi classificado como oitavo país entre os maiores consumidores de agrotóxicos e o quarto maior mercado de agrotóxico no mundo (KADOLPH e LANGFOLD, 1998). Segundo a ANVISA, em 2006, o Brasil ficou colocado como o segundo maior consumidor de agrotóxico do mundo (ANVISA, 2006). No ano de 2012 o Brasil alcançou a marca de 130 empresas no setor de agrotóxicos e com a chegada do início do plantio de importantes commodities como soja, milho, cana-de-açúcar e algodão para a safra 2013/2014, o Brasil voltará a ocupar, pelo sexto ano consecutivo, o lugar de maior consumidor mundial de agrotóxicos. O mercado brasileiro de agrotóxicos cresceu 190% na última década, em um ritmo de expansão duas vezes maior do que o apresentado pelo mercado mundial (93%) no mesmo período (ANVISA, 2013).

O principal grupo etário dos trabalhadores rurais expostos e atingidos pela contaminação ocupacional por agrotóxicos são os de 20 a 40 anos, compreendendo, aproximadamente, 40% dos casos registrados (IBGE, 2010).

Os efeitos mais nocivos são observados nos que trabalham como aplicadores dos produtos, tanto no processo de formulação (mistura e/ou diluição), quanto no processo de pulverização das culturas e no descarte dos resíduos; estes últimos, responsáveis por mais de 80% dos casos de

intoxicação (OLIVEIRA et al., 2001, MOREIRA et al., 2002). Alguns efeitos crônicos, registrados na literatura especializada, são oculares, respiratórios, cardiovasculares, neurológicos, cutâneos e gastrintestinais (SOARES et al., 2003).

Os trabalhadores que desconhecem os efeitos nocivos dos agrotóxicos costumam superestimar seus benefícios e usar doses acima do recomendado. Estima-se que os agrotóxicos usados de maneira indiscriminada ou mesmo sendo usado por longos anos, venha a causar mais de 20 mil mortes não intencionais por ano no Brasil (SOARES et al., 2003).

A necessidade da avaliação do risco de contaminação deve-se ao considerável suprimento de água que a agricultura e a pecuária exigem o que conduz ao desenvolvimento dessas atividades próximo a rios e lagos, sendo que muitas vezes as diluições são feitas no próprio rio (CARVALHO et al., 2000).

Esses agrotóxicos podem sofrer lixiviação, percolar o solo e atingir os lençóis subterrâneos, ou ainda, serem levadas para águas superficiais. No ar, as moléculas na forma de gás ou de vapor podem ser transportadas por muitos quilômetros, atingindo áreas muito distantes da região de aplicação (DORES e FREIRE, 1999).

### 3.1 Classificação dos Agrotóxicos

Há muitas formas de classificar os agrotóxicos, entre elas: finalidade, modo de ação, persistência, deslocamento, duração do efeito do tratamento, toxicidade, origem, grupo químico.

#### 3.1.1 Agrotóxicos organoclorados

Os organoclorados, de largo uso agrícola e domiciliar nos anos 60, constitui o grupo pioneiro dos praguicidas sintéticos correspondente aos hidrocarbonetos clorados, ainda que, além do cloro, alguns deles possuam oxigênio. São derivados do clorobenzeno, do ciclohexano ou dos ciclodienos. Foram desenvolvidos durante a segunda Guerra Mundial para proteção contra malária, tifo e outras enfermidades transmitidas por insetos, bem como para o controle de enorme quantidade de espécies prejudiciais à lavoura. Apresentam a característica de serem lipossolúveis e podem se acumular em organismos vivos, além de persistirem por muito tempo no ambiente. Com o advento de legislações restritivas em muitos países, os organoclorados foram proibidos. Mesmo assim os demais agrotóxicos desta classe têm sido aplicado em diversas culturas (RISSATO, 1995; CHAU e AFGHAN, 1997; MARONI et al., 2000(a)).



## Persistência e degradação

Atualmente são muito criticados, dada a sua longa persistência nos ambientes (até 30 anos no solo) e a acumulação nas cadeias alimentares. Devido à notável resistência ao ataque de microrganismos e à alta estabilidade de grande parte dos organoclorados à ação da luz solar e temperatura ambiente, não são degradados facilmente, o que leva à contaminação do meio, quebrando o equilíbrio biológico (MARONI et al., 2000(a)).

### 3.1.2 Agrotóxicos organofosforados

São ésteres, amidas ou derivados tiol dos ácidos de fósforo (ácido fosfórico, ácido tiofosfórico, ácido ditiofosfórico e outros), contendo várias combinações de carbono, hidrogênio, oxigênio, fósforo, enxofre e nitrogênio. Os organofosforados apresentam átomos de carbono e fósforo em sua estrutura, constituindo importante classe de agrotóxicos. Dentro do grupo dos fosforados têm-se compostos ligados a um átomo de cloro denominado de cloro fosforado. Este grupo químico dos agrotóxicos possui um éster de ácido fosfórico e outros ácidos à base de fósforo, que em um dos grupos possui também um ou mais átomos de cloro. Apresentam toxidez aguda (são capazes de provocar morte imediata) atuando sobre uma enzima fundamental do sistema nervoso a colinesterase e nas transmissões de impulsos nervosos (SULTATOS, 1994; RISSATO, 1995; CHAU e AFGHAN, 1997; MARONI et al., 2000(b)).

## Persistência e degradação

São biodegradáveis, sendo, portanto sua persistência curta no solo, de 1 a 3 meses. O principal meio de degradação no ambiente parece ser a hidrólise sob condições de alcalinidade, a foto decomposição, luz e temperatura. Muitos agrotóxicos organofosforados são instáveis em pH menor que 2, sendo que a maioria é mais estável na faixa de pH do ambiente (pH 3 a 6). É importante que estes compostos sejam estáveis em pH neutro, devido às suas formulações em óleos concentrados e solventes miscíveis em água (SULTATOS, 1994; SINGH et al, 1995; ENVIRONMENTAL, 1996; MARONI et al., 2000(b)).

### 3.1.3 Agrotóxicos carbamatos

São agrotóxicos orgânicos derivados do ácido carbâmico. Três classes de carbamatos são conhecidas: carbamatos agrotóxicos e nematicidas, carbamatos herbicidas e carbamatos fungicidas. Os carbamatos estão intimamente relacionados com os agrotóxicos organofosforados quanto ao desenvolvimento de resistência e ação biológica (inibem a colinesterase). As três classes mais comercializadas de N-metil carbamatos são os fenóis (sendo os mais utilizados o carbaril, o carbofurane o bufencarb), as oximas (com destaque para o metomil), e os compostos hidroxí-heterocíclicos (dos quais o primecarb é o mais usado). O carbaril é usado no controle de insetos voadores e sugadores em mais de 120 tipos de plantações. O carbofuran, agrotóxico e nematicida, é empregado no controle de insetos que vivem no solo e nas folhas. É estável em meio ácido e neutro, sendo instável em meio alcalino. Apresenta meia-vida no solo de 30 a 60 dias (RISSATO, 1995).

#### Persistência e degradação

Em geral, são compostos instáveis. Muitos fatores influenciam a degradação dos carbamatos, como a umidade, temperatura, luz, volatilidade. Os carbamatos são metabolizados por microrganismos, plantas e animais ou degradados na água e no solo, especialmente em meio alcalino. Ocorre decomposição com a formação de amônia, amina, dióxido de carbono, fenol e álcoois (MACHEMER e PICKEL, 1994; MORAES et al., 1998).

### 3.1.4 Agrotóxicos piretróides

Os piretróides foram descobertos a partir de estudos que procuravam modificar a estrutura química das piretrinas naturais. Sendo assim, piretróides são os derivados sintéticos das piretrinas, ésteres tóxicos isolados das flores das espécies de *Chrysanthemum cinerariae folium* e espécies relacionadas (VALENTINE, 1990). Despertaram o interesse dos cientistas já que apresentavam maior capacidade letal para os insetos, propriedades físicas e químicas muito superiores, maior estabilidade à luz, calor e menor volatilidade.

Foram introduzidos no mercado em 1976 e ainda que seja mais caro por unidade de peso em relação aos outros praguicidas, os piretróides têm sido bastante empregados na área da saúde e na agricultura. Isto ocorre devido à alta eficiência, sendo necessárias menores quantidades de produto ativo, resultando em menor contaminação nas aplicações. Mesmo assim, são

comprovadamente tóxicos para artrópodes aquáticos, abelhas e peixes (GRISOLIA, 2005).

### Persistência e degradação

Os piretróides sintéticos têm boa estabilidade sob a luz e temperatura ambiente em relação aos piretróides naturais. Degradam-se por hidrólise e oxidação, sendo caracterizados, também, pela rápida degradação por microrganismos do ambiente, não se registrando acumulação detectável de resíduos (VALENTINE, 1990; NASUTI et al., 2003).

### 3.2 Revisão dos Agrotóxicos em Algodão

A distribuição de resíduos de agrotóxicos num campo tratado é influenciada por diversos fatores e, entre eles, citam-se os seguintes: fatores de aplicação, do meio ambiente, da cultura e da degradação (PEREIRA, 1987; ALMEIDA e SILVA, 1998). Bayer e Lumb (1973) relataram que a eficiência da deposição de um agroquímico numa superfície foliar depende da quantidade do ingrediente ativo depositado na mesma, da extensão do alvo coberto pelo produto e da persistência do agroquímico.

Pessoas estão frequentemente expostas a diferentes produtos químicos tóxicos e alergênicos provindos de materiais têxteis devido ao contato diário com roupas, roupas de cama e produtos similares (RYBICKI et al., 2004). Os requisitos básicos para saber se os produtos têxteis podem ser comercializados com êxito são: a saúde, segurança para o usuário e inocuidade para o ambiente. Ameaça para a saúde pode estar ligada à presença de substâncias nocivas, tais como, metais pesados, agrotóxicos, fenóis, resíduos tóxicos de aminas, entre outros. As razões para a presença dessas substâncias em produtos acabados pode ser a presença natural ou contaminação das matérias-primas têxteis, bem como a introdução de produtos químicos e corantes químicos aplicados nos processos de acabamento (RYBICKI et al., 2004). Muitos compostos tóxicos podem ser incorporados em fibras têxteis a partir de diferentes processos. Os reagentes mais comumente utilizados são: corantes sintéticos e naturais, agentes decapantes, compostos oxidantes e de acabamento como repelentes de água, retardantes de chama, agentes de prevenção a odor e antifúngicos (RIZEC e STEFFAN, 2007).

Neste trabalho foi utilizada para a determinação da contaminação de agrotóxicos na pluma de algodão a Resolução da ECOTEX para limites máximos em vestuários. O Oeko-Tex é um selo reconhecido de qualidade para tecidos fabricados sem substâncias que podem ser prejudiciais à saúde

humana. Cada produto é testado por institutos independentes de pesquisa europeus e cuidadosamente analisado de acordo com critérios padronizados pela norma Ecotex Standard 100. A certidão de Oeko-Tex unido à etiqueta do produto mostra aos consumidores que o produto está aprovado, abaixo dos limites estipulados na norma da Ecotex Standard 100. Os limites máximos permitidos de agrotóxicos em fibras de algodão, segundo a Oeko-Tex Standard 100 (também conhecida como Eco Tex), é 50 µg de agrotóxico por kg de vestuários.

Os agrotóxicos sintéticos e químicos são associados a estatísticas preocupantes. A Agência de Proteção Ambiental (EPA) considera 7 dos 15 principais agrotóxicos usados em algodão nos Estados Unidos como "possíveis", "prováveis" ou "conhecidas" causas de câncer em seres humanos (EPA, 2001).

Os agrotóxicos causam uma série de danos à saúde, como dores de cabeça, fadiga, náusea, asma, câncer, distúrbios neurológicos e má formação do feto. A Agência Americana de Substâncias Tóxicas e Registros de Doenças informam que crianças expostas ao metilparation, um inseticida, sofrem perda de memória e variações emocionais. A Organização Mundial de Saúde estima que os agrotóxicos envenenem pelo menos três milhões de pessoas a cada ano, sendo que 200 mil delas acabam sendo vítimas fatais (COLENSO, 2012).

### 3.2.1 Agrotóxicos

Atualmente, 100% da área de algodão são pulverizadas pelo menos uma vez na temporada na Argentina, China (Continente), Colômbia, Côte d'Ivoire, Egito, Irã, Israel, Paraguai, Filipinas e Espanha. Mais de 80% da área total de algodão é pulverizado com agrotóxicos no Paquistão, Senegal, Tailândia e Togo. O Brasil também aumentou significativamente a área pulverizada com agrotóxicos. Os organofosforados, piretróides e carbamatos são os principais grupos de agrotóxicos usados na cultura do algodão para controle de insetos. No entanto, organofosforados e piretróides são os dois únicos grupos de agrotóxicos utilizados em quase todos os países. Os organofosforados são muito populares na China, Colômbia, Paquistão, Chade, Costa do Marfim, Senegal e Togo e está se popularizando no Brasil. Mais de 50% dos piretróides são utilizados na Grécia, Paraguai, Filipinas e Síria.

Quatro métodos são utilizados para pulverizar agrotóxicos: pulverizadores manuais, motorizados, acoplados em tratores e aplicação aérea. Pulverização manual é a mais popular na China, Brasil, Índia, Paraguai, Filipinas, Síria, Tailândia, Uganda e Zimbábue. Na Argentina,


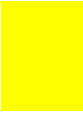


Israel e Síria, pelo menos, 50% de pulverização é feita por trator pulverizador. A pulverização aérea é o método mais prejudicial ao meio ambiente devido às longas distâncias que o produto percorre. Na Colômbia, a necessidade de uma grande quantidade de agrotóxicos tem tornado a produção do algodão um negócio antieconômico (CHAUDHRY, 2006).

Estes agrotóxicos utilizados indiscriminadamente podem estar presentes em artigos têxteis, além de ser um perigo à saúde dos consumidores, contaminam o meio ambiente. Assim, o estudo para identificar e quantificar os agrotóxicos em diferentes materiais e etapas do processo têxtil é importante.

### 3.2.2 Classe dos agrotóxicos.

O Governo Federal publicou o Decreto nº 3.964 de 21 de dezembro de 2000 que obriga as indústrias a registrar os componentes de matérias-primas, ingredientes inertes e aditivos usados na fabricação dos agrotóxicos. Tais informações deverão constar no rótulo e nas bulas para informar o consumidor sobre todos os componentes contidos na formulação de um agroquímico.

A cor dos rótulos é dada por lei e varia de acordo com a toxicologia do produto:

	<u>Classe toxicológica I (Rótulo Vermelho):</u> produto no qual se encontram substâncias ou compostos químicos considerados “extremamente tóxicos” para o ser humano.
	<u>Classe toxicológica II (Rótulo Amarelo):</u> produto considerado “altamente tóxico” para o ser humano.
	<u>Classe toxicológica III (Rótulo Azul):</u> produto considerado “medianamente tóxico” ao ser humano.
	<u>Classe toxicológica IV (Rótulo Verde):</u> produto considerado “pouco-tóxico” para o ser humano.

### 3.2.3 Agrotóxicos recomendados para a lavoura do algodão.

Na Tabela 1 estão listadas as principais pragas que ocorrem na lavoura do algodão e os agrotóxicos recomendados para seu controle conforme Manuais de Orientação ao Produtor e Embrapa Algodão (EMBRAPA, 2012).

**Tabela 1-**Agrotóxicos recomendados para tratamento da parte aérea do Algodão.

Praga	Agrotóxico	Grupo químico e modo de ação	Classe Tóxico lógica	Intervalo segurança
Broca da raiz	Paration	Fosforado: contato e ingestão	I	15 dias
Lagarta rosca	Carbendazin	Carbamato: contato e ingestão	III	14 dias
	Clorpirifós	Fosforado: contato e ingestão	II	21 dias
	Demeton	Fosforado sistêmico	I	14 dias
Tripes	Dimetoato	Fosforado sistêmico	I	14 dias
	Carbendazin	Carbamato: contato e ingestão	III	14 dias
	Endossulfan	Ester ácido sulfuroso: contato e ingestão. Fosforado Sistêmico	I	30 dias
			I	14 dias
Pulgão	Dimetoato	Fosforado Sistêmico	I	14 dias
	Endossulfan	Ester ác. sulfuroso: contato e ingestão.	I	30 dias
Vaquinha	Carbendazin	Carbamato: contato e ingestão	III	14 dias
	Endossulfan	Ester ác. sulfuroso: contato e ingestão.	I	30 dias
Ácaro vermelho	Demeton	Fosforado Sistêmico	I	14 dias
	Dimetoato	Fosforado Sistêmico	I	14 dias
Ácaro branco	Clorpirifós	Fosforado: contato e ingestão	II	21 dias
	Endossulfan	Ciclodienoclorado: contato e ingestão	I	30 dias
Percevejo rajado e manchador	Clorpirifós	Fosforado: contato e ingestão	II	21 dias
	Carbendazin	Carbamato: contato e ingestão	III	14 dias
	Endossulfan	Ciclodienoclorado: cont. e ing.	I	30 dias

Lagarta falsa medideira	Cipermetrina	Piretróide: contato e ingestão	II	20 dias
	Deltametrina	Piretróide: contato e ingestão	II	07 dias
Lagarta das maçãs	Cipermetrina	Piretróide: contato e ingestão	II	20 dias
	Ciflutrin	Piretróide: contato e ingestão	I	07 dias
	Deltametrina	Piretróide: contato e ingestão	II	07 dias
	λ Cialotrin	Piretróide: contato e ingestão	II	10 dias
	Permetrina	Piretróide: contato e ingestão	II	07 dias
	Fenvalerate	Piretróide: contato e ingestão	II	21 dias
Lagarta rosada	Permetrina	Piretróide: contato e ingestão	II	07 dias
	Ciflutrin	Piretróide: contato e ingestão	I	07 dias
	Deltametrina	Piretróide: contato e ingestão	II	07 dias
	Cipermetrina	Piretróide: contato e ingestão	II	20 dias
	Fenvalerate	Piretróide: contato e ingestão	II	21 dias
	Carbendazin	Carbamato: contato e ingestão	III	14 dias
Bicudo	Malation	Fosforado: contato e ingestão	III	07 dias
	Paration Metílico	Fosforado: contato e ingestão	I	15 dias
	Azinfós	Fosforado: contato e ingestão	I	21 dias
	Endosulfan	Ciclodienoclorado: cont. e ing.	I	30 dias
	Ciflutrin	Piretróide: contato e ingestão	I	07 dias
	Deltametrina	Piretróide: contato e ingestão	II	07 dias
	Cipermetrina	Piretróide: contato e ingestão	II	20 dias
Fenvalerate	Piretróide: contato e ingestão	II	21 dias	

Fonte: Adaptada de ANVISA (1985), ALMEIDA E SILVA (1998) e EMBRAPA (2003).



Os desfolhantes podem ser específicos (produzem queda da folha antes da mesma secar) e herbicidas (causam morte da folha que permanece ligada à planta). Os desfolhantes etefon, dimetipin, tidiazuron, entre outros devem ser aplicados quando 60% a 70% dos capulhos já estiverem abertos e sua ação dá-se em 8 a 15 dias. A desfolha apressa a maturação do fruto e abertura dos capulhos o que facilita a colheita, dá-lhe maior rendimento com produto mais limpo e facilita o controle de pragas. Plantas que foram desfolhadas devem ser colhidas de imediato. Em grandes áreas o desfolhante é aplicado de modo escalonado (MENDONÇA, 1973).

A Tabela 2 apresenta os principais desfolhantes recomendados para serem utilizado na lavoura do algodão.

Tabela 2 – Agrotóxicos recomendado desfolhante e dessecante na lavoura de algodão

<b>Agrotóxico</b>	<b>Grupo químico e modo de ação</b>	<b>Classe toxicológica</b>	<b>Intervalo segurança</b>
Merphós	Fosforado - desfolhante	III	76 dias
Dimethipin	Herbicida	III	ND
Pendimentalin	Dinitroanilina - Herbicida	III	ND

ND: não determinado devido ao tipo de emprego.

Fonte: Adaptada de MENDONÇA (1973) e EMBRAPA (2003).

Caso haja a necessidade de aplicações de agrotóxicos (presença do bicudo), usar endosulfan, paration, malation, etc., quando for identificado o primeiro capulho aberto. Após as maçãs firmes é sugerido o uso de piretróides (cipermetrina, betaciflutrin, bifentrin, etc) (MENDONÇA, 1973).

### 3.2.4 Monitoramento de íons dos agrotóxicos na pluma do algodão.

Alguns GC/MS possuem um acessório que permite ao operador selecionar no software do equipamento determinados íons de monitoramento quando ocorre a quebra da molécula. Na Tabela 3, são apresentados os principais íons que caracterizam um determinado agrotóxico.

Tabela 3 - Tabela de monitoramento de íons de agrotóxicos utilizados no algodão.

<b>Agrotóxico</b>	<b>Grupo químico</b>	<b>Monitoramento de Íons</b>
Azinfos	Fosforado	77, 132, 160
Carbendazin	Carbamato	105, 159, 191
Ciflutrin	Piretróide	163, 206, 226
Cipermetrina	Piretróide	163, 165, 181
Clorpirifós	Fosforado	97, 109, 197
Deltametrina	Piretróide	181, 251, 253
Dimetoato	Fosforado	87, 93, 125
Endossulfan Sulfato	Ciclodienoclorado	237, 272, 387
Endossulfan $\alpha$ e $\beta$	Ciclodienoclorado	195, 241, 339
Fenvalerate	Piretróide	125, 167, 181
Permetrina	Piretróide	163, 165, 183
$\lambda$ Cialotrin	Piretróide	181, 197, 208
Pendimentalin	Dinitrobenzeno	162, 191, 252
Coumafós	Fosforado	97, 109, 226
Diazinon	Fosforado	137, 152, 179
Dicloran	Fosforado	124, 176, 206
Diclorvos	Fosforado	79, 109, 185
Disulfoton	Fosforado	88, 97, 142
Etoprofós	Fosforado	97, 139, 158
Fention	Fosforado	109, 125, 278
Forato	Fosforado	75, 121, 260
Paration metil	Fosforado	97, 109, 291
Monocrotofós	Fosforado	109, 127, 192

Fonte: Adaptada de ANVISA (1985) e NIST (2002).

A Tabela 4 apresenta os íons monitorados por GC/MS de agrotóxicos de organoclorados proibidos pela Legislação Brasileira.

Tabela 4- Tabela de monitoramento de íons de agrotóxicos dos organoclorados.

<b>Agrotóxico</b>	<b>Grupo Químico</b>	<b>Monitoramento de Íons</b>
Aldrin	Clorado	66, 263, 293
DDD – p, p	Clorado	165, 199, 235
DDE – o, p	Clorado	176, 246, 318
DDT – p, p	Clorado	165, 235, 352
Lindane (BHC)	Clorado	109, 181, 219
Alfa Lindane	Clorado	109, 183, 219

Fonte: adaptada de ANVISA (1985) e NIST (2002).

### 3.3 Compostos Tóxicos (agrotóxicos): Principais técnicas analíticas.

Para o sucesso de uma análise química qualitativa ou quantitativa, além da escolha da técnica analítica, é imprescindível que seja realizada uma correta amostragem, transporte e armazenamento da amostra. Outro fator de extrema importância é o preparo da amostra, o qual consiste na primeira etapa de uma análise química, sendo responsável pelas maiores fontes de erro como perdas do analito, contaminação pelo ambiente, extração incompleta do analito da amostra, entre outras. A extração dos compostos orgânicos de matrizes ambientais pode ser feita empregando solventes polares, apolares, pouco polares, fluido supercrítico e hidrólise enzimática (SOUZA, 1997; AFONSO et al., 2002).

A extração muitas vezes também é uma pré-concentração, a qual pode ser feita de várias formas, tais como pela extração em fase sólida (SPE), microextração em fase sólida (SPME), extração líquido-líquido (ELL), resinas trocadoras iônicas e catiônicas, etc. Finalmente, em muitos casos, pode ser necessária uma etapa de derivatização (VALENTE e AUGUSTO, 2000; AFONSO et al., 2002). A escolha do método de preparo de amostra e do equipamento a ser utilizado para qualificação e/ou quantificação final dependerá de uma série de fatores, tais como: disponibilidade, adaptabilidade, capacidade total do método, tempo de análise, facilidade de recuperação, custos envolvidos, sensibilidade, exatidão, precisão, repetibilidade, faixa linear, limites de detecção e quantificação, dentre outros. Hoje, há um elevado número de técnicas analíticas disponíveis para realizar a extração de formas orgânicas do ambiente (BISINOTI e JARDIN, 2004).

A seguir encontram-se descritas duas técnicas analíticas que serão empregadas neste trabalho.

- Extração Soxhlet
- Extração por ultrassom

No processo de extração são usados solventes como: éter dietílico, diclorometano (cloreto de metileno), triclorometano (clorofórmio), tetraclorometano (tetracloreto do carbono), pentano, hexano, ciclohexano, heptano, octano, benzeno, tolueno, éter do petróleo, entre outros. Dos solventes citados, um dos melhores para extrair solutos orgânicos é diclorometano. Entre os solventes clorados, ele é consideravelmente menos tóxico e tem um ponto de ebulição mais baixo do que o clorofórmio e o tetracloreto de carbono. O metanol e o etanol não são usados normalmente

para a extração das soluções aquosas porque são muito solúveis na água (QUEIROZ et al., 2001; LANÇAS, 2004).

### 3.3.1 Extração Soxhlet

Foi utilizada a metodologia da EPA 3540C modificado, que é um método de extração de semivoláteis e compostos orgânicos voláteis de sólidos, tais como solos, lamas, resíduos, entre outros. Neste método a amostra sólida é colocada em cartucho pré-extraído, diretamente em um tubo extrator, este equipamento utiliza o refluxo de solvente em um processo intermitente. O importante é que a amostra não fica em contato com o solvente muito quente, pois o mesmo é evaporado e condensado no topo do extrator e recebe o solvente isento do soluto em cada ciclo, o contato íntimo da matriz da amostra com a extração de solvente, separando assim o composto de interesse da matriz original (EPA, 1994).

### 3.3.2 Extração Ultrassom

Foi utilizada a metodologia da EPA 3550A modificada. Nesta técnica são aplicadas formas não usuais de energia, como as oriundas do ultrassom de baixa frequência e alta potência. É uma técnica promissora para procedimentos de análise química. A energia liberada durante a cavitação acústica fornece excelentes perspectivas para o preparo de amostras, bem como para algumas etapas acessórias ao procedimento analítico (EPA, 1994).

## 3.4 Preparo das Amostras para Análise de Agrotóxicos

A análise de agrotóxicos desempenha um papel importante para a estimativa da exposição dos seres humanos e do meio ambiente aos agrotóxicos, bem como para checar o comportamento dos produtores rurais quanto à conformidade com as normas ambientais, facilitando as decisões regulatórias e comerciais e ainda, fortalecendo a confiança do consumidor.

Nos programas governamentais e no setor privado, o controle de resíduos vem ganhando mais importância a cada dia e há uma pressão crescente para o aperfeiçoamento do desempenho analítico, exigindo aumento da eficiência e diminuição do custo e do tempo das análises. Para atender essas necessidades, os fabricantes de equipamentos e os analistas de resíduos de todo o mundo estão continuamente desenvolvendo e implementando novas técnicas analíticas, com o objetivo de simplificar e acelerar os procedimentos, melhorando com isso a qualidade, o menor número de análises e reduzindo o consumo de reagentes e do trabalho

necessário para determinação e quantificação destes contaminantes (TAHBOUB et al., 2006; BARKER, 2007).

Nas análises de resíduos de agrotóxicos, as concentrações do analito são geralmente muito baixas e as amostras são muito complexas, para serem realizadas em uma única etapa prévia de preparo da amostra. Devido ao fato de que as medidas são normalmente efetuadas em baixos níveis de concentração, as interferências são problemas frequentes que devem ser considerados. O objetivo principal do preparo da amostra é promover o fracionamento e o enriquecimento da mesma, com todos os analitos de interesse e os deixando, o mais livre possível das interferências provenientes dos componentes da matriz, que certamente estarão no extrato. Qualquer perda de analito que ocorrer nessa etapa não pode ser compensada por nenhuma das etapas subsequentes. Dessa maneira, o preparo da amostra é uma etapa crucial dentro de todo o processo analítico (QUEIROZ et al., 2001).

### 3.4.1 Limpeza dos agrotóxicos (Clean up)

Para os procedimentos de limpeza do extrato da matriz foram testados, alguns adsorventes, tais como: alumina, sílica, florisil<sup>®</sup>, zeólita e o método QuEChERS, visando à possibilidade de limpeza e simplificação do método cromatográfico. Dentre os suportes sólidos comumente utilizados em processos de extração por dispersão da matriz em fase sólida pode-se citar:

Sílica (SiO<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-OH: é um polímero inorgânico usado diretamente como adsorvente, é um adsorvente conhecido com sílica ligada fisicamente. É o adsorvente mais utilizado para propósitos gerais, possui superfície ligeiramente ácida que facilita a retenção dos compostos básicos. Facilmente absorve água pela formação de ligação de hidrogênio com grupos silanóis (LANÇAS, 2004).

Alumina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>n</sub>: depois da sílica, é o adsorvente mais utilizado. Possui caráter anfótero, tem característica alcalina, embora possa também ser preparada para apresentar características neutra ou ácida e é bastante útil na separação de substâncias que apresentam variações dessas características (MALDANER, et al, 2010).

Florisil<sup>®</sup> [Mg<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>5</sub>] : é o adsorvente mais polar e deve ser utilizado com reservas quando se analisa compostos polares, uma vez que poderá provocar adsorção irreversível em sua superfície e o analito de interesse não

ser removido com os eluentes comumente empregados nesta técnica. É muito utilizado na extração de agrotóxicos (LANÇAS, 2004).

**Zeólitas:** possuem propriedades especiais de adsorção ocasionadas pelas suas superfícies químicas peculiares e, sobretudo, pela estrutura de poros cristalina, que lhes confere uma seletividade de forma. A forte natureza aniônica da sua estrutura e a presença de cátions compensadores de carga são características peculiares das zeólitas. As zeólitas do tipo A, X e Y e peneiras moleculares são predominantemente utilizadas para adsorção e troca iônica (MASCARENHAS et al., 2001).

### 3.4.2 Dispersão da matriz em fase sólida (MSPD)

Após o isolamento dos compostos de interesse da matriz, pode ser necessária uma etapa de limpeza do extrato, particularmente em se tratando de amostras complexas (LANÇAS, 2004). A limpeza da amostra é quase sempre empregada na análise de amostras ambientais, alimentos e similares, pois, devido à grande quantidade de compostos presentes nestas matrizes, invariavelmente a técnica de extração não será suficiente para gerar um extrato isento de contaminantes (GUAN, 2009).

A dispersão da matriz em fase sólida (MSPD) é usualmente empregada com o propósito de isolar um ou mais analitos de uma matriz sólida ou semissólidas, os suportes sólidos podem ser preparado sem cartuchos ou em colunas de vidro com ou sem torneiras de teflon (YOU, et al., 2004; BARKER, 2007). Um esquema da MSPD pode ser visto na Figura 1.

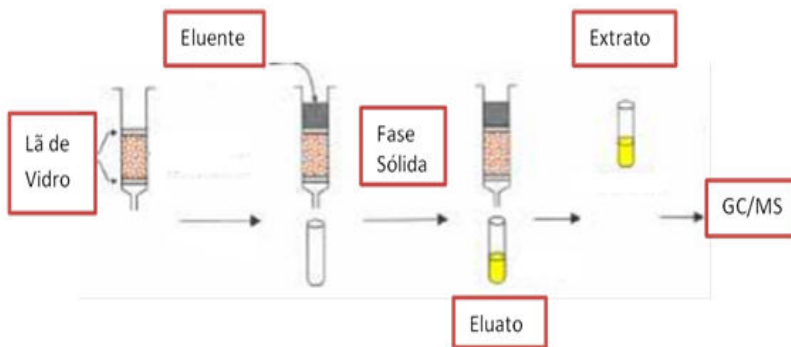


Figura 1 - Limpeza da amostra com florisil<sup>®</sup>, zeólita, alumina e sílica.

### 3.4.3 Limpeza método QuEChERS

Normalmente o método QuEChERS é aplicado como um método de extração de agrotóxico em alimentos, frutas e verduras. Neste trabalho foi aplicado o método QuEChERS (Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged, Safe), (rápido, fácil, barato, eficaz, robusto, seguro), não como um método de extração e sim como um método de limpeza (clean up) da matriz, após a extração dos agrotóxicos da pluma do algodão.

### 3.4.4 Metodologia QuEChERS

O método QuEChERS é um método multirresíduos, que utiliza as vantagens e possibilidades oferecidas pela instrumentação analítica moderna, o qual foi desenvolvido para gerar extratos que são diretamente aplicáveis tanto para as análises por GC quanto por LC. Durante o desenvolvimento desse método, grande ênfase foi dada para a obtenção de um procedimento moderno e dinâmico, que pudesse ser aplicado em qualquer laboratório, devido à simplificação ou corte de etapas lentas, trabalhosas e impraticáveis. Esse método envolve uma extração inicial com acetonitrila, seguido por uma etapa de partição líquido-líquido e adição da mistura de sulfato de magnésio ( $MgSO_4$ ) e acetato de sódio ( $CH_3COONa$ ), os quais facilitam a remoção de uma quantidade significativa de componentes polares da matriz. Em seguida uma etapa simples de purificação, onde o extrato é misturado com uma quantidade de sorvente, extração em fase sólida dispersiva (SPE). As vantagens desse método incluem a rapidez (preparo de 10 amostras em cerca de 30 min), simplicidade, confiabilidade, robustez (poucas e simples etapas), baixo custo, baixo consumo de solventes (somente 10 mL de acetonitrila), praticamente não necessita de vidrarias utiliza-se praticamente tubos Falcon para mistura e separação das fases (Figura 2), e cobre um amplo espectro de agrotóxicos extraídos incluindo agrotóxicos com caráter ácido, básico e aqueles muito polares (ANASTASIADES et al., 2003; AOAC, 2007).



Figura 2 - Tubos Falcon para limpeza da amostra com método QuEChERS.

### 3.5 Equipamentos

#### 3.5.1 Cromatógrafo gasoso acoplado ao espectrômetro de massas (GC/MS)

Tradicionalmente, a cromatografia gasosa tem sido a técnica analítica escolhida para análises de agrotóxicos, e os avanços nessa área estão muito conectados ao desenvolvimento de técnicas analíticas. O primeiro sistema GC-MS de bancada, baseado em analisadores de massa quadrupolo, foi introduzido no início da década de 1980. A habilidade desse detector em realizar varredura total das massas espectrais dos resíduos de agrotóxicos despertou atenção sobre o poder do espectrômetro de massas para promover identificação e confirmação. Entretanto, a baixa sensibilidade dos instrumentos daquela época, juntamente com o elevado custo e o difícil manuseio, não os tornaram competitivos frente aos detectores específicos, tornando-os inaplicáveis como detectores de rotina. A possibilidade de obter-se um espectro de massas para a análise de agrotóxicos era frequentemente impraticável ao nível de traços, e novos desenhos de detectores e novas técnicas (SIS, MS/MS) e Ionização por eletrospray (ESI) foram aplicadas para melhorar a sensibilidade e a seletividade (BONATO, 1995).



### 3.5.2 Ionização por impacto de elétrons (EI)

O modo EI é o modo mais comum de ionização no GC/MS, levando em consideração que mais de 90% de todos os trabalhos em GC/MS utilizam o EI, a facilidade e o alto número de bibliotecas espectrais comercialmente disponíveis no mercado o tornaram de grande utilidade. No modo EI, a molécula proveniente da coluna do cromatógrafo a gás é ionizada pela interação com uma corrente de elétrons, com energia relativamente elevada (70 eV). Essas colisões inicialmente produzem íons positivos. Sob ionização as moléculas de uma determinada substância se fragmentam com um padrão muito reproduzível. Este procedimento resulta numa fragmentação significativa das moléculas, cujo espectro resultante representa a abundância das várias razões massa/carga ( $m/z$ ). O padrão espectral é usado para identificação do composto. Por exemplo, o espectro obtido por EI talvez não mostre o íon molecular, para algumas moléculas, devido o processo de fragmentação ser muito forte. Também, para algumas amostras, talvez não haja seletividade suficiente no modo EI, pois a interferência causada por componentes da matriz pode dificultar a informação espectral, devido a isto, está associada ao bom desempenho da análise a limpeza prévia da amostra. Para melhorar a seletividade e identificação da molécula pode-se utilizar o modo SIS ou o modo MS/MS (VAN DER HOFF e VAN ZONEN, 1999; PRIMER, 2004; FERNÁNDEZ-ALBA, 2005).

### 3.5.3 Espectrômetro de massas (MS)

O MS oferece informação qualitativa e quantitativa sobre a composição atômica e molecular de materiais inorgânicos e orgânicos. O Íon Trap (gaiola de íons) Figura 3 pode ser utilizado tanto em full scan que monitora os íons em uma ampla faixa de massa onde perde um pouco de sua sensibilidade para compostos em matrizes complexas, mas, possibilita ao operador utilizar duas outras formas de análises destes compostos, pelo SIS (monitoramento de íons seletivo) e MS/MS (massa/massa) onde o operador pode escolher os íons específicos a serem analisados em determinadas amostras. Estas alternativas aumentam consideravelmente a sensibilidade do equipamento.

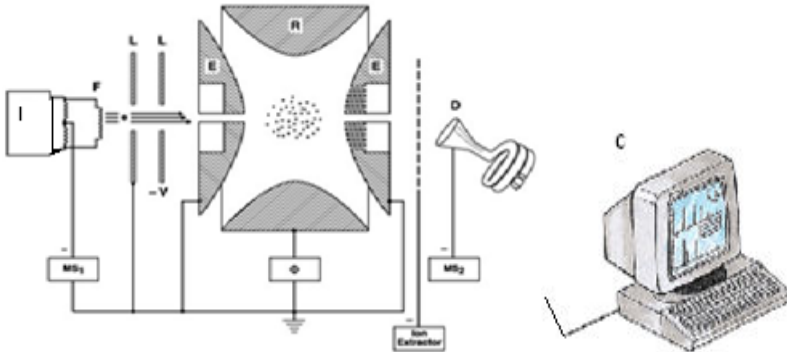


Figura 3 - Representação de um espectrômetro de massas (Ion trap).

Os espectrômetros de massas constam de cinco partes básicas:

- I) Injetor - sistema para introduzir a amostra desconhecida no equipamento;
- F) Filamento – ioniza a amostra produzindo um feixe de partículas;
- R) Analisador – local que separa partículas de acordo com a massa/carga;
- D) Detector – onde os íons separados são recolhidos e caracterizados;
- C) Integrador ou computador - É o responsável pela integração dos picos, que gerarão um gráfico denominado cromatograma e um espectro de massas.

#### 3.5.4 Monitoramento do íon selecionado (SIS)

O modo SIS representa um bom exemplo da otimização das técnicas, e tem sido largamente aplicado nos sistemas GC/MS com analisadores de massas. Entretanto, o ganho indiscutível na sensibilidade de detecção é encoberto pela incerteza na confirmação da identificação do analito, devido à falta das informações fornecidas pelo espectro *full scan*, assim é importante a utilização de padrões analíticos. Com o modo SIS, um número limitado de íons é monitorado durante o intervalo de tempo selecionado do cromatograma. A presença do analito é determinada pela presença dos íons monitorados, então há uma redução na disponibilidade das informações estruturais utilizadas para a identificação. Um questionamento adicional aparece quando se deve fixar o critério de confirmação com relação ao número de íons que devem ser monitorados e a tolerância na variação de suas intensidades relativas (LANÇAS, 2004; FERNÁNDEZ-ALBA, 2005).

## 3.6 Parâmetros Analíticos para Validação do Método

### 3.6.1 Validação

A metodologia para análise de 30 agrotóxicos, apresentados no Capítulo 4, Tabela 5, em pluma de algodão através de GC-MS será validada segundo critérios aceitos internacionalmente.

Os parâmetros analíticos selecionados para validação do método foram:

- Seletividade;
- Linearidade;
- Precisão;
- Robustez;
- Exatidão (recuperação);
- Limite de detecção (LD);
- Limite de quantificação (LQ).

Estes termos são conhecidos como parâmetros de desempenho analítico e são sugeridos para validação de métodos analíticos pelo INMETRO e pela ANVISA (INMETRO, 2010; ANVISA, 2003).

### 3.6.2 Seletividade

A seletividade é o primeiro passo no desenvolvimento e validação de um método instrumental de separação e deve ser reavaliada continuamente durante a validação e subsequente uso do método. Algumas amostras podem sofrer degradação, gerando compostos que não foram observados inicialmente, que podem coeluir com a substância de interesse.

Experimentos para avaliação da seletividade descritos na literatura envolvem ensaios com padrões ou materiais de referência, amostras com e sem o analito, além da avaliação da capacidade de identificação do analito de interesse na presença de interferentes. A seletividade avalia o grau de interferência de espécies como outro ingrediente ativo, excipientes, impurezas e produtos de degradação, bem como outros compostos que possam estar, porventura, presentes, coeluinto com o composto principal. Se a seletividade não for assegurada, a linearidade, a exatidão e a precisão estarão seriamente comprometidas, segundo a União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC).

### 3.6.3 Linearidade e faixa de aplicação

A linearidade corresponde à capacidade do método em fornecer resultados diretamente proporcionais à concentração da substância em exame, dentro de uma determinada faixa de aplicação.

A correlação entre o sinal medido (área ou altura do pico) e a massa ou concentração da espécie a ser quantificada muito raramente é conhecida *a priori*. Na maior parte dos casos, a relação matemática entre o sinal e a concentração ou massa da espécie de interesse deve ser determinada empiricamente, a partir de sinais medidos para massas ou concentrações conhecidas dessa espécie. Essa relação matemática, muitas vezes, pode ser expressa como uma equação de reta chamada de curva analítica. Um exemplo de curva analítica pode ser visto na Figura 4. Embora somente dois pontos definam uma reta, na prática as linhas devem ser definidas por no mínimo cinco pontos que não incluam o ponto zero na curva, devido aos possíveis erros associados (INMETRO, 2010).

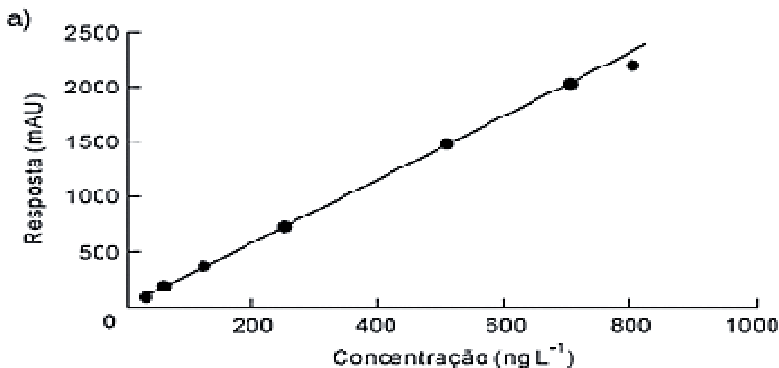


Figura 4 - Curva de calibração concentração x resposta (área).

Fonte: Ribani 2004.

Matematicamente, a estimativa dos coeficientes de uma curva analítica a partir de um conjunto de medições experimentais pode ser efetuada usando o método matemático conhecido como regressão linear. Além dos coeficientes de regressão **a** e **b**, também é possível calcular, a partir dos pontos experimentais, o coeficiente de correlação R. Este parâmetro permite uma estimativa da qualidade da curva obtida, pois quanto mais próximo de 1,0, menor a dispersão do conjunto de pontos experimentais

e menor a incerteza dos coeficientes de regressão estimados. A ANVISA recomenda um coeficiente de correlação igual a 0,99 já, o INMETRO um valor acima de 0,90.

As diretrizes da ANVISA especificam um mínimo de cinco níveis de concentração, juntamente com certos mínimos de variação especificados e sugere cinco concentrações que devem ser injetadas em ordem crescente de concentração, no mínimo três vezes cada, com estimativa do desvio padrão relativo (RSD) entre as injeções inferiores a 5%. A IUPAC recomenda seis ou mais níveis de concentração.

A quantificação do composto de interesse em validação pode ser obtida através dos seguintes métodos Figura 5, padronização externa; padronização interna; superposição de matriz; adição de padrão.

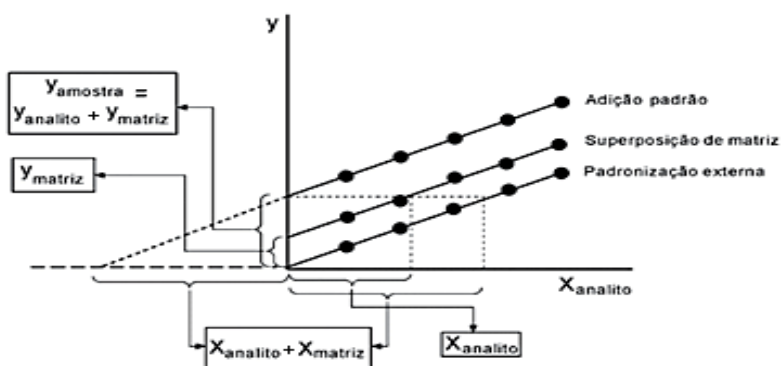


Figura 5 – Inter-relação entre os diferentes métodos de construção da curva analítica. Fonte: Ribani 2004.

As curvas de calibração podem ser obtidas por padronização externa e serem construídas plotando-se os valores das áreas obtidas em função das concentrações. O coeficiente de correlação ( $R$ ) e a equação linear de regressão podem ser calculados pelo método dos mínimos quadrados. O coeficiente angular ( $b$ ) e linear ( $a$ ) pode ser obtido em função da equação da reta ( $y = a + bx$ ). Para se obter o coeficiente de correlação  $R$ , equação 1, pode se usar como medida de correlação entre duas variáveis, o coeficiente de correlação de Pearson.

$$R = \frac{(x1 - \bar{x})(y1 - \bar{y})}{nSxSy} \quad (1)$$

R – coeficiente de correlação  
 n – número de observações  
 S<sub>x</sub>– desvio padrão de x  
 S<sub>y</sub>– desvio padrão de Y  
 x – valor médio de X<sub>i</sub>  
 y – valor médio de Y<sub>i</sub>

### 3.6.4 Precisão

“Grau de concordância entre indicações ou valores medidos, obtidos por medições repetidas, no mesmo objeto ou em objetos similares, sob condições especificadas.” (INMETRO, 2010).

Estudos de precisão avaliam a dispersão dos resultados de ensaios independentes, repetidos de uma mesma amostra, amostras semelhantes ou soluções analíticas de referência, analisadas em condições definidas. A precisão pode ser numericamente expressa em termos do desvio padrão absoluto Equação 2 ou desvio padrão relativo (RSD), também conhecido por coeficiente de variação (CV) Equação 3 (INMETRO, 2010).

Normalmente, métodos que quantificam compostos em macro quantidades requerem um RSD de 1% a 2%. Em métodos de análise de traços ou impurezas, são aceitos RSD de até 20%, dependendo da complexidade da amostra. Uma maneira simples de melhorar a precisão é aumentar o número de repetições.

$$s = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} \quad (2)$$

$\bar{x}$  é a média aritmética de um pequeno número de medições (média das determinações), sendo uma estimativa da média verdadeira (média da população);  
 $x_i$  é o valor individual de uma medição;  
 n é o número de medições.

$$CV (\%) = \frac{s}{\bar{x}} \times 100 \quad (3)$$

s = estimativa do desvio padrão absoluto

x = média das respostas das repetições para aquele nível de concentração de interesse.

A média aritmética será calculada através da equação 4.

$$X = \sum x_i / n \quad (4)$$

Onde:

$x_i$  são os valores obtidos;

$n$  é o número de resultados obtidos.

### 3.6.5 Robustez

A avaliação da robustez deve ser considerada durante a fase de desenvolvimento do método (Temperatura, pH, coluna cromatográfica, substrato, variação padrão, etc). Constatando-se suscetibilidade a variações nas condições analíticas, estas deverão ser adequadamente controladas ou precauções devem ser incluídas no procedimento.

### 3.6.6 Exatidão (Recuperação)

A exatidão de um método expressa a concordância entre o valor medido e o verdadeiro ou de referência. A exatidão é determinada, quando possível, utilizando uma amostra certificada cuja concentração é conhecida. No entanto, quando a amostra certificada não está disponível, pode-se adicionar (fortificar) a matriz com uma quantidade conhecida do padrão analítico de interesse. Assim, também chamada de recuperação, é calculada através dos valores determinados pelo método e pelos valores reais de concentração, equação 5.

As amostras podem ser fortificadas com o analito em pelo menos três diferentes concentrações: baixa, média e alta, da faixa de uso do método. A limitação deste procedimento é a de que o analito adicionado não está necessariamente na mesma forma que está presente na amostra. A presença de analitos adicionados em uma forma mais facilmente detectável pode ocasionar avaliações excessivamente otimistas da recuperação. A recuperação é calculada segundo equação 5.

$$\text{Recuperação (\%)} = \frac{(C1 - C2)}{C3} \times 100 \quad (5)$$

Sendo:

- C1 = concentração do analito na amostra fortificada,
- C2 = concentração do analito na amostra não fortificada,
- C3 = concentração do analito adicionada à amostra fortificada.

Os intervalos aceitáveis de recuperação para análise de resíduos geralmente estão entre 70% a 120%, com precisão de até  $\pm 20\%$ . Porém, dependendo da complexidade analítica e da amostra, este valor pode ser de 50% a 120%, com precisão de até  $\pm 15\%$ .

### 3.6.7 Limites de detecção (LD)

O limite de detecção LD representa a menor concentração da substância em exame que pode ser detectada, mas não necessariamente quantificada, utilizando um determinado procedimento experimental (INMETRO 2010).

Os critérios para o LD utilizam a relação 3:1, ou seja, o LD pode ser calculado utilizando a estimativa do desvio padrão do branco, da equação da linha de regressão ou do coeficiente linear da equação e a inclinação da curva analítica (S), em níveis próximos ao LQ, a partir da equação 6:

$$LD = 3,3 \frac{\sigma_{br}}{S} \quad (6)$$

Onde:

$\sigma_{br}$  é a estimativa do desvio padrão da resposta, que pode ser a estimativa do desvio padrão do branco, da equação da linha de regressão ou do coeficiente linear da equação.

S é a inclinação ou coeficiente angular da curva analítica.

### 3.6.8 Limite de quantificação (LQ)

O limite de quantificação (LQ) representa a menor concentração da substância em exame que pode ser medida, utilizando um determinado procedimento experimental (INMETRO, 2010).



Assim como o LD, o LQ é expresso como uma concentração, sendo que a precisão e a exatidão das determinações também devem ser registradas. Esse critério é uma boa regra a ser seguida, porém, não se deve esquecer que a determinação do LQ representa um compromisso entre a concentração, a precisão e a exatidão. Isto significa que, quando decresce o nível de concentração do LQ, a medição torna-se menos precisa. Se houver necessidade de maior precisão, uma concentração maior deve ser registrada para o LQ. Os critérios para o LQ utilizam a relação 10:1, ou seja, o LQ pode ser calculado utilizando a estimativa do desvio padrão do branco, da equação da linha de regressão ou do coeficiente linear da equação e a inclinação da curva analítica (S), em níveis próximos ao LQ, a partir da equação 7.

$$LQ = 10 \frac{\mu}{S} \quad (7)$$

#### 4 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste trabalho foram avaliados 30 agrotóxicos utilizados na lavoura de algodão. As análises para desenvolvimento da metodologia foram feitas em pluma de algodão e tecidos acabados através de uma análise multirresíduos empregando a técnica de cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas (GC/MS/SIS). Os padrões dos agrotóxicos analisados, Tabela 5 foram gentilmente fornecidos pela EMBRAPA Meio Ambiente e compreenderam:

Tabela 5 - Padrões de agrotóxicos analisados na pluma de algodão

Classes	Agrotóxicos
13- Organofosforados	azinfós; diclorvo; clorpirifós; coumafós; diazinon; dicloran; dimetoato; disulfoton; etoprofós; fention; forato; monocrotofós; paration.
06 - Piretróide	ciflutrim; cipermetrina; deltametrina; fenvalerato; permetrina; L-cialotrin.
06 - Organoclorados	Gama lindano; aldrin; p,p-diclorodifenil etano (pp DDE); o,p-diclorodifenil dicloroetano (op DDD); p,p-diclorodifenil tricloroetano- (p,p DDT); o,p-dicloro difeniltricloroetano (o,p DDT).
03 - Ciclodienoclorado	endosulfan sulfato, alfa e beta
01 - Dinitroanilina	pendimentalina
01 - Carbamatos	carbendazim

Como padrão interno utilizou-se para a otimização do método analítico o Terfenil d14. Este padrão foi adquirido da Dr Ehrenstorfer GmbH, Alemanha. A Tabela refere às características do padrão utilizado.

Tabela 6 - Padrão interno

Padrão	Marca	Pureza (%)
Terfenild14	Dr Ehrenstorfer GmbH	99,0

## 4.1 AMOSTRAS

Amostras de Pluma de algodão e Tecido acabado.

## 4.2 VIDRARIAS

- Provetas graduadas;
- Pipetas volumétricas;
- Pipeta graduada;
- Erlenmeyers;
- Balão de fundo chato;
- Béquer;
- Bastão de vidro
- Frasco descartável para acondicionamento das amostras.

As vidrarias utilizadas no estudo foram limpas conforme abaixo:

Vidrarias aferidas - lavadas em água de torneira com extrans alcalino, enxágue em água de torneira, água destilada e finalmente acetona p.a.

Vidrarias comuns – mesmo procedimento da lavagem e foram queimadas na mufla por 4 h a 400° C, para eliminação da matéria orgânica.

## 4.3 Equipamentos e Acessórios

- Cromatógrafo a Gás, Finnigan Trace GC ultra, com detector de ionização de chama (FID);
- Cromatógrafo a Gás, Finnigan Trace GC ultra acoplado com um Espectrômetro de Massas Polaris Q e workstation para integração;
- Coluna HP-5MS (30m x 0,25mm x 0,25µm);
- Centrífuga FANEM<sup>®</sup> Excelsa II Modelo 206 BL;
- Centrífuga FANEM<sup>®</sup> Excelsa Baby II Modelo 206 R;
- Tubos de centrífuga 15 e 50 mL;
- Balança analítica AND HR 20;
- Balança analítica Mettler Toledo AT 21;
- Micropipetas de 5 - 50 µL, 20–200 µL e 100–1000 µL – LABMATE
- Mufla Fornitec Modelo 10X;
- Estufa FANEM<sup>®</sup> Modelo 315 SE;
- Manta de aquecimento Fisatom Modelo II;

- Ultrassom – Unique USC 1450;
- Sistema de extração tipo Soxhlet;
- Rota evaporador Fisatom.

#### 4.4 Reagentes e Solventes

- Acetonitrila – J.T.Baker HPLC/Resíduo Pesticida;
- Acetona – J.T.Baker HPLC/Resíduo Pesticida;
- Diclorometano – J.T.Baker HPLC/Resíduo Pesticida;
- Acetato de etila – J.T.Baker HPLC/Resíduo Pesticida;
- Hexano – J.T.Baker HPLC/Resíduo Pesticida;
- Tolueno – J.T.Baker HPLC/Resíduo Pesticida;
- Metanol– J.T.Baker HPLC/Resíduo Pesticida;
- Água deionizada – Deionizador marca DIST;
- Extrats Alcalino 2%;
- Ácido acético glacial *p.a* (Merck);
- Acetato de sódio (> 99% Sigma Aldrich);
- Sulfato de magnésio anidro ( $\geq$  99% Sigma Aldrich);
- PSA (Amina primária e secundária) Sigma Aldrich;
- C18 (Resina catiônica) Sigma Aldrich;
- Óxido de Alumínio (Alumina SPE) 100-200 mesh Sigma Aldrich;
- Zeólita (SPE) < 45 $\mu$ m (Sigma Aldrich);
- Florisil<sup>®</sup> (SPE) 60-100 mesh (Sigma Aldrich);
- Sílica (SPE) - 50  $\mu$ m (Sigma Aldrich);

#### 4.5 Tratamento das Amostras

A metodologia utilizada compreende a definição dos locais de coleta das amostras de pluma de algodão e tecidos da indústria têxtil, amostragem, preservação e transporte das amostras, bem como, os métodos de extração e de dosagem dos agrotóxicos. Os procedimentos gerais no tratamento das amostras de pluma de algodão e tecidos podem ser visualizados no Fluxograma 2.

Fluxograma 2 - Procedimentos do tratamento de análise das amostras de pluma de algodão e tecidos.



#### 4.5.1 Coleta de amostras (Indústria Têxtil).

Para estudar os agrotóxicos em tecidos, as amostras foram coletadas em vários setores da indústria têxtil, embaladas e levadas ao local das análises. O estudo da pluma de algodão de locais diferentes do Brasil e países variados foram feitos em amostras enviadas pela Fundação Blumenauense de Estudos Têxteis (FBET).

#### 4.5.2 Método de preservação e transporte de amostras

As amostras foram coletadas em carro destinado único e exclusivamente para o percurso de ida e volta até o local de coleta das amostras, para que as mesmas sofram o mínimo possível de variação em sua temperatura, o que poderia ocasionar alguma reação química ou

bacteriológica que venha a interferir nos resultados das análises. As amostras de plumas de algodão e tecidos foram coletadas em sacos de papel, para análise dos agrotóxicos. Assim que chegaram ao laboratório, as amostras foram guardadas ao abrigo da luz até o momento das extrações. Não foram utilizados luvas e materiais de borracha ou plástico que entrassem em contato direto com as amostras ou solventes, para não serem contaminadas com compostos derivados de ftalatos e estes venham a prejudicar a identificação e quantificação das amostras.

#### 4.6 Preparo de Soluções Estoque de Padrões Analíticos

As concentrações dos padrões individuais recebidos da EMBRAPA foram de 1000 µg/mL em acetona. A partir destas soluções, foi preparada uma solução padrão estoque (mix1), de 10 µg/mL. As concentrações utilizadas na fortificação, recuperação foram de 30, 100 e 200 ng/mL, e na curva de calibração foram 30, 50, 100, 150 e 200 ng/mL. Estas soluções sempre foram preparadas e utilizadas no mesmo dia.

##### 4.6.1 Identificação

Os padrões foram injetados individualmente em cromatógrafo a gás, GC Ultra, marca Finnigan, com detector FID, a fim de obter o tempo de retenção de cada agrotóxico para posterior identificação no GC/MS.

#### 4.7 Preparação das Amostras

A pluma de algodão foi separada por estado ou país, o tecido foi separado por setor da indústria têxtil, após foi pesado um valor padrão de 10 g, foi colocado em um béquere guardado ao abrigo da luz para posterior extração, limpeza e injeção do extrato no GC/MS.

##### 4.7.1 Método de extração dos agrotóxicos das amostras em soxhlet

Pesaram-se 10 g da amostra, colocou-se em um balão de fundo chato, adicionou-se 400 mL de solvente. Nesta extração foram testados vários tipos de solventes (diclorometano, acetato de etila, hexano, acetona, acetonitrila) e variação de tempo. Estas variações foram feitas para verificar-se o melhor solvente de extração e o menor tempo de extração. Após o tempo de refluxo o concentrado foi recolhido em um béquere e adicionado 500 µL de tolueno para que não houvesse perda dos compostos mais voláteis. O extrato foi concentrado no rotaevaporador, recolhido em um balão volumétrico

calibrado a um volume de 10 mL, foi colocado em um frasco cor âmbar e conservado em congelador até a limpeza pelo método MSPD e QuEChERS para posterior injeção no GC/MS.

#### 4.7.2 Método de extração dos agrotóxicos das amostras em ultrassom

Pesaram-se 10 g da amostra, colocou-se em um béquer, adicionou-se 100 mL de solvente e 100 µL de ácido acético para baixar o pH. Nesta extração foram testados vários tipos de solventes (diclorometano, acetato de etila, hexano, acetona, acetonitrila) e variação de tempo nas extrações. Estas variações foram feitas para verificar-se o melhor solvente de extração e o menor tempo de extração. Após o tempo de sonicação o extrato foi recolhido em um novo béquer e adicionado 500 µL de tolueno para que não houvesse perda dos compostos mais voláteis. O extrato foi concentrado no rotaevaporador, recolhido em um balão volumétrico calibrado a um volume de 10 mL, foi colocado em um frasco cor âmbar e conservado em congelador até a sua limpeza pelo método MSPD e QuEChERS para posterior injeção no GC/MS.

#### 4.7.3 Limpeza dos agrotóxicos (Clean up)

Para o procedimento de limpeza da matriz foi testado alguns adsorventes, tais como, alumina, sílica, florisil<sup>®</sup>, zeólita e o método QuEChERS, visando à possibilidade de limpeza e simplificação do método cromatográfico.

#### 4.7.4 Dispersão da matriz em fase sólida (MSPD)

Após a extração pelo método soxhlet e método ultrassom a amostra foi concentrada para o volume de 10 mL, identificadas e conservadas em congelador. No momento da limpeza as amostras foram retiradas do congelador para sua temperatura se igualar à temperatura ambiente. Na temperatura ambiente, o conteúdo foi transferido para a coluna de vidro (20 mL) contendo 1 g de alumina neutra, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, com lâ de vidro como “base de sustentação”. Os agrotóxicos foram eluídos com 40 mL de acetato de etila e o eluato foi concentrado em rotaevaporador até o volume final de aproximadamente 5 mL. Estes 5 mL foi concentrado para 1 mL por fluxo de nitrogênio. O extrato foi mantido em congelador até o momento da análise por GC/MS. Este procedimento foi feito com solventes variados e com os demais suportes sólidos (florisil<sup>®</sup>, zeólita e sílica).

#### 4.7.5 Limpeza das extrações pelo método QuEChERS

Após a extração pelo método Soxhlet e método Ultrassom a amostra foi concentrada para o volume de 10 mL, identificadas e conservadas em congelador. No momento da limpeza as amostras foram retiradas do congelador para sua temperatura se igualar à temperatura ambiente. Os 10 mL do concentrado da extração do soxhlet ou ultrassom com solventes variados foram colocados em um tubo de Falcon de 50 mL, onde estavam previamente pesados 4 g de sulfato de magnésio ( $MgSO_4$ ), 1 g de acetato de sódio ( $CH_3COONa$ ). O tubo foi agitado levemente e centrifugado a 3000 rpm, por 10 min e 2 mL do extrato foi transferido para outro tubo Falcon de 15 mL contendo 100 mg de um sorvente de amina primária secundária (PSA), 100 mg de C18 (resina catiônica) e 300 mg de sulfato de magnésio ( $MgSO_4$ ), o tubo foi agitado levemente e centrifugado a 3.000 rpm por 10 min. Uma alíquota foi extraída e colocada em um frasco para ser posteriormente injetado no GC/MS. Este procedimento foi repetido com vários tipos de solventes utilizados na extração do método soxhlet e ultrassom.

#### 4.8 Avaliação dos Solventes Diclorometano, Hexano e Acetonitrila

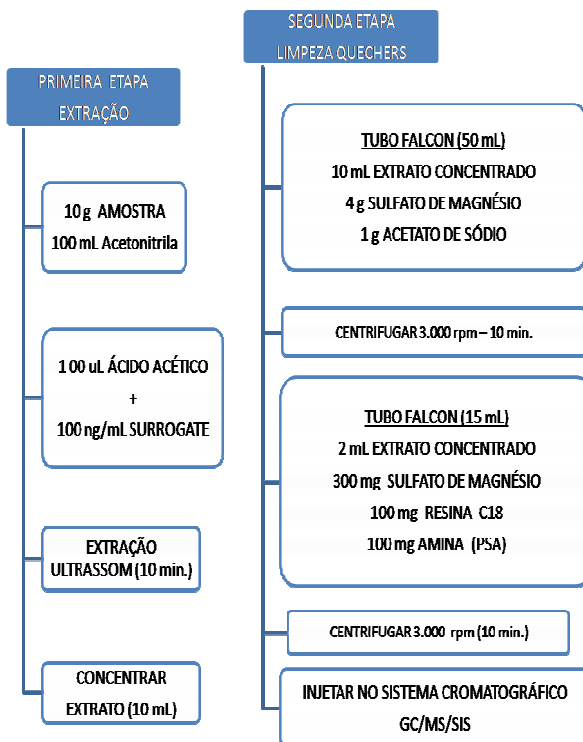
Após vários testes com solventes e combinações de solventes, os melhores nas extrações de agrotóxicos foram: diclorometano, hexano e acetonitrila. Os solventes diclorometano, hexano e acetonitrila foram utilizados na extração dos agrotóxicos da pluma de algodão com o extrator ultrassom nos tempos de 5, 19 e 30 min para ser verificado qual dos solventes e em qual tempo teria a menor influência do efeito matriz no sistema cromatográfico. As extrações foram feitas utilizando como suporte de extração a própria pluma de algodão, onde a quantidade de compostos de classes variadas causam um grande efeito matriz, utilizou-se o método QuEChERS como método de limpeza. Para estes testes foram utilizados apenas 5 (cinco) agrotóxicos, os quais, tinham grande afinidade com o sistema de GC/MS. Posteriormente, realizaram-se as quantificações das áreas obtidas. Foram feitos os cálculos da média das áreas dos picos cromatográficos e montado as tabelas e gráficos conforme (Apêndice1). Com análise dos cálculos do Apêndice1 das áreas das tabelas 1.1, 1.2 e 1.3 e dos valores plotados nos gráficos 1.1, 1.2 e 1.3, finalmente, foi estabelecido o melhor solvente e o melhor tempo de extração para finalizar a metodologia e aplicar em amostras reais de pluma de algodão e tecidos.



#### 4.8.1 Metodologia de extração dos agrotóxicos da pluma do algodão e tecidos

No fluxograma 3, é apresentada a sequência das etapas da metodologia para extração dos agrotóxicos da pluma do algodão e tecidos.

Fluxograma 3 - Etapas da metodologia para extração dos agrotóxicos da pluma do algodão.



## 4.8.2 Condições cromatográficas da metodologia final

## 4.8.2.1 Íon selecionado no GC/MS/SIS

Após vários testes de solventes, tempos e extrações diferentes foi determinado que a técnica utilizada para determinação e quantificação dos agrotóxicos da Tabela 5 será o monitoramento de íons pelo modo SIS devido ao ganho indiscutível na sensibilidade de detecção. Para eliminar as incertezas na confirmação da identificação dos analitos foram utilizados padrões analíticos. Com o modo SIS, um número limitado de íons é monitorado durante um intervalo de tempo selecionado no cromatograma. A presença do analito é determinada pela presença dos íons monitorados, existindo assim uma redução na quantidade de interferentes facilitando a identificação do agrotóxico na amostra real. Foram monitorados dois íons Tabela 7, um íon identificador e um íon quantificador, a tolerância na variação de suas intensidades relativas normalmente varia quando são utilizados GC/MS diferentes, no caso, um quadrupolo ou um íon trap (PATEL, et al., 2005, FERNÁNDEZ-ALBA, 2005).

Tabela 7 - Íons monitorados dos agrotóxicos em pluma de algodão.

Agrotóxicos	Tempo retenção(min)	Íons(m/z)	Intervalo (min)
Diclorvo	3,44	109 - 185	
Monocrotofós	4,88	127 - 192	
Carbendazim	6,17	159 - 191	3,00 - 7,20
Etoprofós	6,59	139 - 158	
Forate	7,18	75 - 121	
Dimetoato	7,38	87 - 93	
Dicloran	7,41	176 - 206	
Diazinona	7,89	137 - 179	7,20 – 8,50
Disulfoton	8,15	88 - 97	
alfa Lindano	8,26	181 - 219	
Paration	8,97	109 - 125	
Aldrin	9,90	66 - 263	
Clorpirifós	9,94	97 - 197	8,50 – 11,00
Fention	10,04	125 - 278	
Pendimentalina	10,74	162 - 252	
alfa Endosulfan	12,05	195 - 241	
p,p DDE	12,16	176 - 246	
o,p DDD	12,70	165 - 235	11,00 – 14,65
Terfenil*(PI)	13,00	181 - 244	

beta Endosulfan	13,89	195 - 241	
p,p DDT	14,21	165 - 235	
Endosul. Sulfato	15,20	237 - 272	
o,p DDT	15,36	165 - 235	14,65 – 20,00
Azinfós	18,61	132 - 160	
Lab. Cialotrina	19,45	181 - 197	
Permetrina	20,88	163 - 183	
Coumafós	21,78	109 - 226	
Ciflutrin	22,05	163 - 226	20,00 – 28,15
Cipermetrina	22,36	163 - 181	
Fenvalerato	23,53	125 - 167	
Deltametrina	24,45	181-253	

\* Padrão Interno (PI)

#### 4.8.2.2 Condições cromatográficas GC/MS/SIS

Para determinação dos agrotóxicos foi utilizado um cromatógrafo gasoso com um espectrômetro de massas e monitoramento de íon seletivo (GC/MS/SIS) marca Finnigan equipado com divisor de fluxo. Os analitos foram separados em uma coluna capilar CP Sil-8 (30 m x 0,25 mm) com fase estacionária de 0,25 µm de espessura. As condições da corrida da análise estão apresentadas na Tabela . A temperatura da interface foi de 250° C, utilizou-se hélio ultra- puro como gás de arraste, com fluxo constante de 1,3 mL/min. O divisor de vazão fica fechado por 1 min, modo de análise SIS (monitoramento do íon selecionado), modo de ionização Impacto de elétrons a 70 eV.

Tabela 8 - Parâmetros e condições para análise GC/MS/SIS.

Parâmetros	Valores
Temperatura do injetor	250° C
Temperatura da interface	250° C
Temperatura inicial	100° C
Rampa de aquecimento	15° C/min
Temperatura final1	200° C
Rampa de aquecimento 2	4° C/min
Temperatura final 2	250° C
Rampa de aquecimento 3	10° C/min
Temperatura final 3	300° C
Tempo final Isotherma	4 min

## 4.9 Parâmetros Analíticos Seleccionados para Validação do Método

### 4.9.1 Seletividade

Os estudos de seletividade foram realizados concomitantemente com os ensaios de linearidade, empregando as mesmas condições experimentais (experimento único) e os dados obtidos pelo ensaio para avaliação da seletividade para as amostras e padrões. Os cromatogramas obtidos foram avaliados quanto à presença de sinais dos íons monitorados para cada um dos agrotóxicos nos estudos de validação (Apêndice2).

### 4.9.2 Linearidade

Avaliou-se a linearidade das curvas analíticas a partir das soluções preparadas no item 4.6 Mix 1, nas concentrações de 30; 50; 100; 150 e 200ng/mL. Todos os níveis de concentração foram preparados em triplicatas. As amostras apresentadas ao sistema GC/MS/SIS consistiram de: um branco de matriz, um branco de reagentes e um branco de solvente, três replicatas de cada concentração preparadas em acetonitrila. As injeções foram feitas de forma aleatória a fim de eliminar possíveis efeitos de memória que são muito comuns quando se injetam níveis de concentração distintos de modo sequencial, minimizando o risco de se chegar a conclusões errôneas. Cada nível de concentração foi injetado três vezes. Posteriormente, realizaram-se as inspeções das curvas analíticas obtidas, os cálculos da média das áreas dos picos cromatográficos através da integração dos mesmos, equação da curva analítica bem como do coeficiente de determinação ( $r$ ), e análise dos resíduos para avaliação da linearidade.

### 4.9.3 Robustez

A robustez do método foi testada através da recuperação dos agrotóxicos em três diferentes quantidades 3, 6 e 9 g de pluma de algodão na concentração intermediária da curva analítica de 100 ng/mL, contendo 5 agrotóxicos de classes variadas (diazinon, pendimetalina, alfa endossulfan, p,p DDT e permetrina). Foram levados em conta os dados que asseguram a robustez do método para utilização em rotina laboratorial, tais como, os resultados do coeficiente de variação CV inferiores a 20% com uma recuperação entre 70% e 120%, entre diferentes quantidades de pluma de algodão.

#### 4.9.4 Solventes e reagentes no método ultrassom e limpeza pelo QuEChERS.

Este procedimento tem a finalidade de verificar a pureza dos solventes e reagentes utilizados, com relação aos resíduos dos agrotóxicos estudados. Consiste em realizar todo o procedimento normal de extração das amostras, porém sem a presença da matriz pluma de algodão e, conseqüentemente, sem a fortificação dessa matriz. O extrato assim obtido é denominado branco de reagentes. Foi colocado em um béquer 10 mL de acetonitrila juntamente com 1% de ácido acético, foi levado ao ultrassom por 10 min, passado este tempo este extrato foi transferido para um tubo Falcom de 50 mL que continha 4 g de sulfato de magnésio anidro e 1 g acetato de sódio anidro. Agitou-se manualmente, assegurando-se a completa interação entre o extrato líquido e os reagentes sólidos. Logo após, foram levados para centrifugação a 3000 rpm por 10 min, posteriormente transferiu-se 2 mL do extrato líquido para outro tubo Falcon de 15 mL, já contendo 300 mg de sulfato de magnésio anidro, 100 mg de PSA e 100 mg de C18, sendo novamente agitados manualmente e centrifugado a 3000 rpm por 10 min. Finalizada a limpeza foi transferido 1,5 mL para um frasco para posterior injeção no GC/MS/SIS.

#### 4.9.5 Avaliação da fortificação método ultrassom

Os ensaios de fortificação e recuperação têm por objetivo a avaliação da exatidão do método como um todo, uma vez que se calcula a concentração real medida, no final de todo o procedimento, em comparação com a concentração conhecida adicionada inicialmente na matriz. Assim, através das recuperações obtidas dos agrotóxicos, pode-se avaliar a exatidão do método, e através dos CV% calculados, obtêm-se informações a cerca da repetitividade (precisão) dos dados obtidos. Exatidão foi investigada por meio da média de recuperação aparente obtida para as triplicatas das amostras adicionadas em cada nível de concentração. Os critérios adotados para considerar os resultados como satisfatórios foram recuperações de 70% a 120% (INMETRO, 2010). Este procedimento de fortificação foi realizado três vezes ( $n = 3$ ), para cada nível de fortificação (3 níveis), e também para pluma de algodão “branco”, sem a adição dos agrotóxicos, para verificação da real ausência desses compostos na matriz, este extrato da matriz é chamado de branco de matriz.

#### 4.9.5.1 Fortificação e etapa de extração da pluma de algodão

Pesou-se 1 g de pluma de algodão, em um béquer de 50 mL, logo após, efetuou-se a fortificação, utilizando-se micropipetas calibradas. Os níveis de concentração empregados neste estudo partiram da solução do mix 1, 10 µg/mL (item 4.6). As concentrações de fortificação são apresentadas na Tabela .

Tabela 9 - Preparo das amostras fortificadas

Nível de fortificação (ng/mL)	Massa amostra (g)	Concentração Mix 1 µg/mL	Volume adicionado do Mix 1 (µL)	Volume final antes da limpeza (mL)
30	1	10	30	10
100	1	10	100	10
200	1	10	200	10

#### 4.9.5.2 – Limpeza pelo método QuEChERS da pluma de algodão

Após as fortificações, as amostras ficaram em repouso por 24 horas, após este período foi adicionado 100 mL de acetonitrila e 1% de ácido acético em cada béquer, em seguida os béquers foram levados ao ultrassom por 10 min para que ocorresse a extração dos agrotóxicos para o solvente acetonitrila. Passado os 10 min os béqueres foram levados para a capela e a acetonitrila foi avolumada para 10 mL em balão volumétrico aferido, estes 10 mL foram colocados em um tubo Falcon de 50 mL onde continha 4g de sulfato de magnésio anidro e 1g de acetato de sódio anidro. Os tubos foram agitados manualmente, assegurando-se da completa interação entre o extrato líquido e os reagentes sólidos. Em seguida, os tubos foram levados para centrifugação a 3000 rpm, durante 10 min, e posteriormente transferiu-se, 2 mL do extrato líquido para outro tubo Falcon de 15 mL, já contendo 300 mg de sulfato de magnésio anidro, 100 mg de C18 e 100 mg de PSA, sendo novamente agitados e centrifugados a 3000 rpm, por 10 min. Alíquotas de 1,5 mL do extrato final foram transferidas, para frascos e levados diretamente para a análise por GC/MS/SIS.

#### 4.9.6 Preparação da construção da curva analítica

Para a construção da curva analítica foram injetados cinco níveis de concentração em triplicadas, correspondendo respectivamente a 30, 50, 100, 150 e 200 ng/mL preparados em acetonitrila. Para os estudos de validação, todas as soluções foram preparadas de maneira independente. A Tabela mostra o preparo das concentrações da curva de calibração (Padrões).

Tabela 10 - Curva de calibração.

Concentração (ng/mL)	Volume final Solução(mL)	Concentração Mix (ug/mL)	Volume Adicionado do Mix1(μL)
30	1	10	3
50	1	10	5
100	1	10	10
150	1	10	15
200	1	10	20

#### 4.9.7 Determinação dos limites de detecção (LD) e quantificação (LQ)

A partir da avaliação dos dados de linearidade das curvas analíticas de cada um dos agrotóxicos estudados, procedeu-se à determinação do limite de detecção (LD), bem como do limite de quantificação (LQ). Com os valores do erro de (a) e os valores de (b) extraídos da equação da reta de cada composto presente nas curvas analíticas, Apêndice 2, aplicando-se a Equação 6, obteve-se o LD, em ng/mL e aplicando-se a equação 7 obteve-se os valores de LQ em ng/mL.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.

### 5.1 Metodologia e Padrões

Devido à falta de norma técnica de quantidades máximas de agrotóxicos em tecidos acabados e pluma de algodão no Brasil, este estudo seguiu as determinações da norma europeia ECOTEX 100 cujo valor máximo permitido é de 50 µg de agrotóxicos por kg de tecidos. Por ser a primeira análise experimental, para ser observado à intensidade dos picos, já que esta análise seria feita em Full scan (determinação total dos íons), as condições analíticas estabelecidas foram inicialmente às padrões do laboratório de análises Tabela 11. Foram escolhidas para a primeira injeção três padrões em solvente puro (metanol) injetados no GC/MS na concentração de 50 µg/mL lindano (A), 200 µg/mL p,p-dicloro difeniletano (DDE) (B) e 50 µg/mL o,p-dicloro difenildicloroetano (DDD) (C), Figura 6. Estes agrotóxicos foram escolhidos por serem, conforme revisão bibliográfica, os compostos mais difíceis de serem extraídos de matrizes contaminadas e de difícil identificação em um sistema cromatográfico GC/MS Full scan. Agora, com o conhecimento da resolução, o perfil e a área encontrada nos padrões de organoclorados, pôde-se determinar que seria possível desenvolver uma metodologia para identificação e quantificação dos agrotóxicos na pluma de algodão, mesmo esta matriz sendo muito rica em várias classes de compostos, tais como: álcoois, terpenos, ésteres, ácidos graxos, etc. Estes compostos, neste trabalho, são considerados como um efeito matriz, compostos estes que prejudicam a visualização e determinação dos agrotóxicos na pluma de algodão e tecidos.

Tabela 11- Parâmetros e condições para análise GC/MS/Full scan.

Parâmetros	Valores
Temperatura do injetor	280° C
Temperatura da interface	250° C
Temperatura inicial	50° C
Rampa de aquecimento	10° C/min
Temperatura final	300° C
Tempo final isoterma	15 min
Monitoramento Full scan	50 a 650



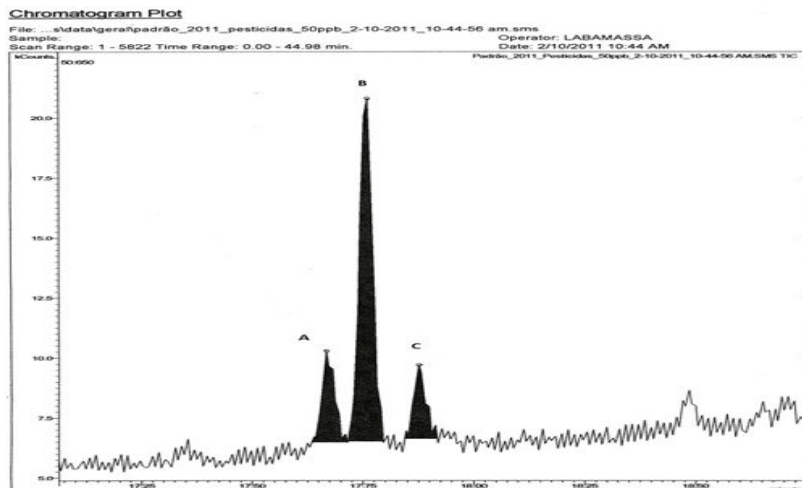


Figura 6 - Padrões de Lindano (A), 50 ng/mL, DDE(B), 200 ng/mL e DDD(C) 50 ng/mL.

Ainda sem uma definição dos parâmetros cromatográficos definitivos foi feita uma análise com os três organoclorados na mesma concentração (esta concentração variou ao longo do trabalho, mas se manteve constante entre os três padrões de organoclorados). A Figura 7 apresenta os cromatogramas dos padrões A/B/C, sem tratamento de limpeza, servindo de comparativo com as amostras de pluma de algodão fortificadas, denominados de padrão (Pa) Lindano, padrão (Pb) DDE e padrão (Pc) DDD. Estes padrões de agrotóxicos fizeram parte da fortificação das amostras de pluma de algodão. A pluma de algodão que foi fortificada foi escolhida ao acaso dentre as amostras recebidas de seis localidades diferentes (EUA, Regiões do Sul e Nordeste do Mato Grosso, Argentina, Piauí e Bahia).

Neste trabalho foram estudados vários tipos de solventes com polaridades diferentes (acetona, diclorometano, hexano, acetato de etila, metanol e acetonitrila). Os testes com os variados tipos de solventes foram necessários para determinar qual o solvente associado a uma determinada modalidade de extração, soxhlet ou ultrassom gerariam um espectro de massas limpo e uma recuperação de 70% a 120% segundo o INMETRO (2010).

Após a obtenção dos organoclorados extraídos com diferentes tipos de extrações e diferentes solventes, foi necessária uma limpeza da matriz. Esta matriz foi limpa com diferentes tipos de suportes sólidos, tais como, alumina,

florisil<sup>®</sup>, zeólita, sílica e aplicação do método QuEChERS como um método de limpeza.

A Figura 7 mostra os três padrões de organoclorados (Pa/Pb/Pc) em solvente puro (metanol) que foram comparados com os demais cromatogramas das extrações das amostras de pluma de algodão fortificadas. Todas as amostras de pluma de algodão foram fortificadas e extraídas com os mesmos três organoclorados do padrão Pa/Pb/Pc.

A visualização de um cromatograma limpo com compostos (picos) de baixa intensidade e um espectro de massas limpo com apenas os íons específicos onde se possa identificar e quantificar os 3 (três) padrões de organoclorados Pa/Pb/Pc é que vão caracterizar a qualidade da metodologia.

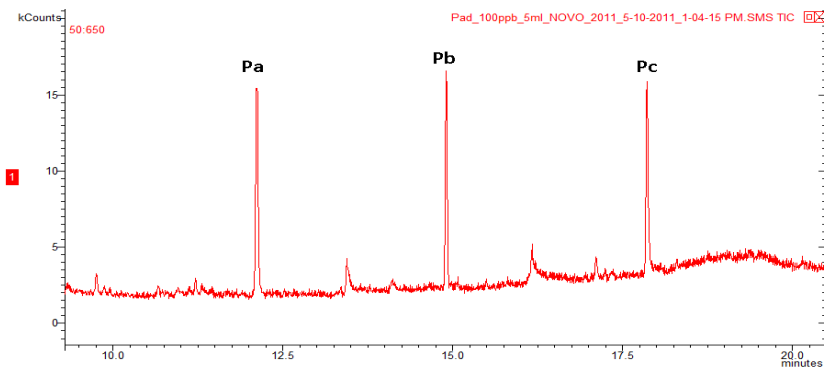


Figura 7 - Cromatograma dos Padrões Pa/Pb/Pc sem tratamento de limpeza.

## 5.2 Extração por Soxhlet e solventes variados

Após ser conhecido o perfil cromatográfico do padrão de organoclorado e serem definidas provisoriamente as condições cromatográficas do GC/MS, foram feitas as primeiras extrações da pluma de algodão fortificada (recuperação). Nesta primeira extração levou-se em conta a revisão bibliográfica onde a maioria dos pesquisadores com experiência utiliza, inicialmente, a metodologia de extração com soxhlet método 3540C da EPA (EPA, 1994), método extrator de ótima eficiência para várias classes de compostos e, solvente diclorometano, solvente de média polaridade com baixo índice de toxicidade e ótimo extrator de compostos de classes diferentes, tempo de 10 h, por ser o tempo médio utilizado nas extrações em geral. Nas extrações com soxhlet além de variar os tipos de solventes, também, foram variados os tempos de extrações em 10 h e 2 h. Foram apresentadas somente

as extrações com 10 h, pois os resultados das extrações com solventes iguais em tempos diferentes foram os mesmos.

Procedimentos da primeira extração: 10 g de pluma de algodão em soxhlet com solvente diclorometano 400 mL por 10 h de refluxo. A mostra foi concentrada para 1 mL e injetado 2  $\mu$ L diretamente no GC/MS sem limpeza do extrato.

Na Figura 8, apresentamos 2 cromatogramas, os quais são o padrão Pa/Pb/Pc e a amostra A. Nesta primeira análise pode-se perceber que o cromatograma da amostra A, em relação ao cromatograma onde estão os padrões de clorados Pa/Pb/Pc, Figura 8, está saturada de picos. No cromatograma da amostra A, como foi à primeira injeção, foram analisados todos os picos. Na análise dos espectros de massas, de cada pico, foram encontrados compostos tais como: ésteres, ácidos, álcoois, hidrocarbonetos alifáticos entre outros. Neste trabalho estes compostos representam contaminantes (efeito matriz), pois não permitem que sejam identificados e quantificados os agrotóxicos que foram extraídos da pluma de algodão fortificada com os padrões organoclorados Pa/Pb/Pc.

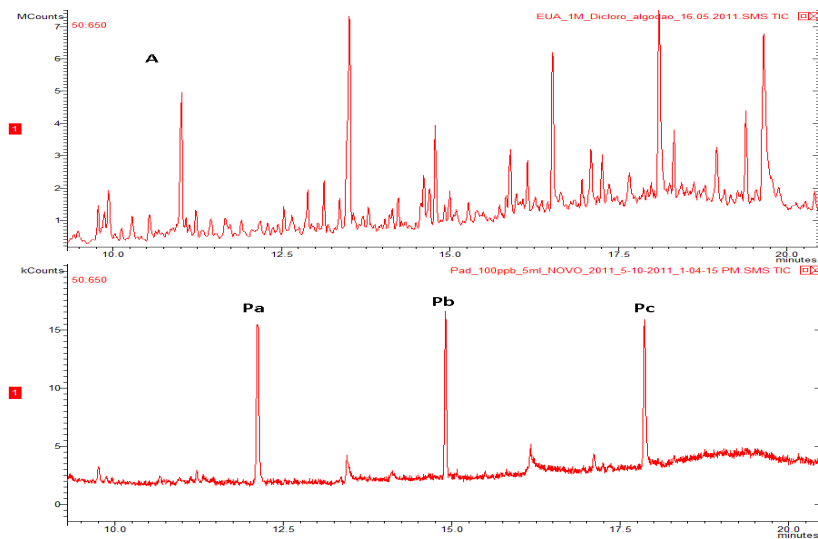


Figura 8- Padrão clorado Pa/Pb/Pc e amostra A sem limpeza.

### 5.3 Extração Soxhlet e Limpeza - Dispersão da Matriz em Fase Sólida (MSPD)

Devido a grande quantidade de contaminantes na amostra A que dificultam a identificação e quantificação dos organoclorados fortificados em pluma de algodão, várias amostras foram submetidas à limpeza por dispersão da matriz em fase sólida (MSPD) com os suportes sólidos florisil<sup>®</sup>, zeólita, alumina, sílica e método QuEChERS. Os suportes sólidos podem ser empacotados em cartuchos ou em colunas de vidro com ou sem torneira. Neste trabalho, foi utilizada coluna de vidro com torneira de teflon com 1 g para todos os suportes sólidos.

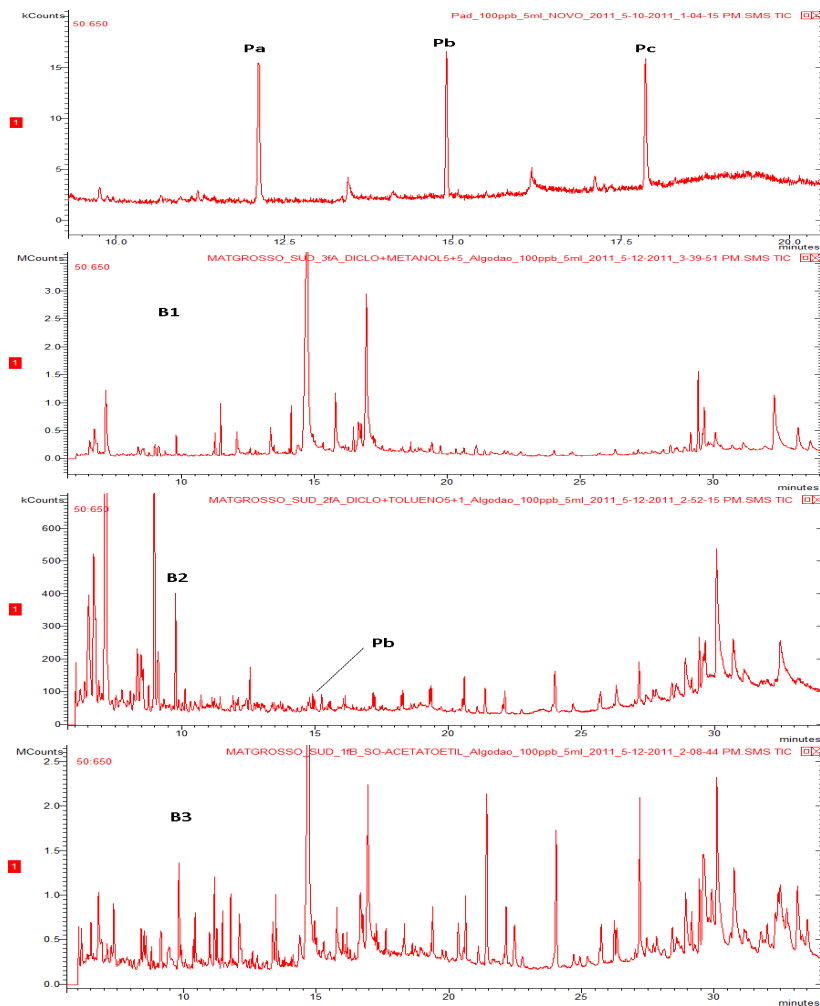
Foram feitas novas extrações, amostra B(B1, B2, B3 e B4), Figura 9, com as mesmas condições de extração e injeção aplicadas na amostra A. Por se tratar de uma matriz desconhecida as amostras de pluma de algodão fortificadas, após serem extraídas e percoladas pela coluna contendo os suportes sólidos individuais, foram necessárias à coleta de todas as frações que foram eluídas, este procedimento é necessário, pois os agrotóxicos poderiam sair pela coluna na primeira passagem da amostra que continha os padrões fortificados ou ficarem retidos na fase sólida, onde seria necessário a eluição de solventes puros ou combinados para a sua extração.

A amostra B após ser extraída pelo método soxhlet com o solvente diclorometano, Figura 9, foi eluída pela coluna de vidro com o suporte sólido florisil<sup>®</sup>. Todas as frações foram coletadas e injetadas no GC/MS. Os solventes utilizados para a eluição foram: diclorometano + metanol (5 mL + 5 mL) (B1), diclorometano + tolueno (8 mL + 2 mL) (B2), somente acetato de etila (B3), hexano + acetato de etila (5 mL + 5 mL) (B4), entre outras combinações que tiveram o mesmo perfil cromatográfico.

Comparando com o cromatograma padrão de clorados Pa/Pb/Pc, Figura 9, fica evidente que ainda tem muitos picos contaminantes e de grande intensidade na amostra B de pluma de algodão fortificadas cromatogramas B1/B2/B3/B4. Os solventes eluídos pela coluna de florisil<sup>®</sup> não foram eficientes na extração dos padrões clorados, mas conseguiram extrair compostos diferentes em cada uma das eluições com solventes puros e combinados. Pelo perfil dos diferentes cromatogramas B1, B2, B3 e B4 pode-se observar que a intensidade dos picos varia conforme varia o solvente puro ou suas combinações.

Esta variação de intensidade dos picos mostra como cada solvente é seletivo para cada composto extraído. Os cromatogramas B2 e B4 foram os que menos contaminações apresentaram na faixa dos padrões de clorados. Mesmo assim, não foi possível serem identificados e quantificados os padrões de organoclorados que foram fortificados nas amostras de pluma de

algodão, devido ao efeito matriz ser muito intenso. A Figura 10 mostra o espectro de massas do composto Pb que fica encoberto pela abundância de íons de outros compostos que foram extraídos no mesmo tempo de retenção.



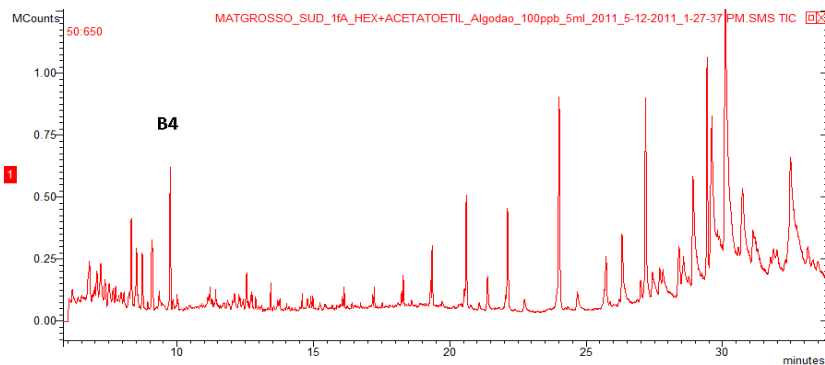


Figura 9- Cromatograma padrão organoclorado (Pa/Pb/Pc) amostra B (B1/B2/B3/B4) após limpeza com florissil®.

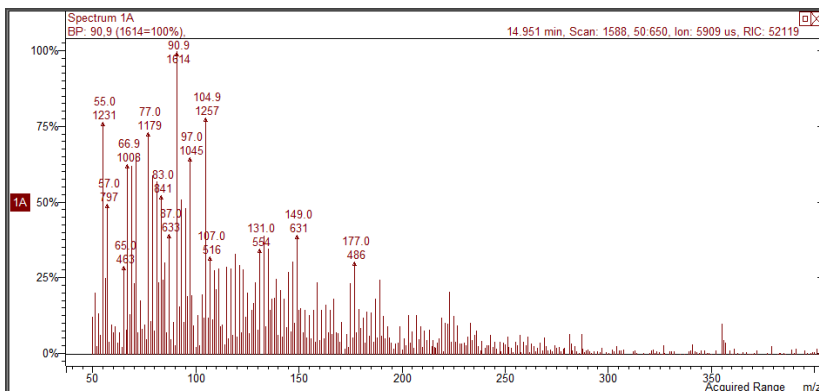


Figura 10- Espectro de massas da amostra B2 em relação ao pico Pb.

Após ser verificado que a limpeza das amostras de pluma de algodão fortificadas com organoclorados em coluna de florissil® não foi satisfatória, foi providenciada nova extração, onde foi testada uma nova coluna com zeólita.

A Figura 11 mostra os cromatogramas do Padrão Pa/Pb/Pc, a amostra C (C1/C2/C3/C4) que foram eluídas com solventes de diferentes polaridades. Continuou sendo utilizado na amostra C, Figura 11, a mesma metodologia de extração da amostra A e B: 10 g de pluma de algodão fortificada com organoclorados em soxhlet com solvente diclorometano 400 mL por 10 h de refluxo. A amostra C foi concentrada, perfazendo uma concentração de 200 µg/L. Foi preparada uma nova coluna de vidro com 1 g de zeólita e foi percolada a amostra C, Figura 11, após foram eluídos pela

coluna os seguintes solventes: acetona + acetato de etila (16 mL + 4 mL) (C1), 20 mL de hexano (C2), acetona+tolueno (16 mL + 4 mL) (C3), entre outras combinações de solventes e solventes puros que tiveram o mesmo perfil cromatográfico da Figura 11.

Levando-se em consideração o padrão clorado (Pa/Pb/Pc), Figura 11, em relação à limpeza com suporte de zeólita C1/C2/C3, Figura 11, nota-se que o suporte de zeólita, também, é seletivo na extração de diferentes compostos, assim como os variados solventes. Na amostra C no cromatograma C2 e C3 com o solvente hexano e acetona + tolueno, extraíram-se apenas alguns compostos contaminantes. Apesar de ter uma boa limpeza na região onde se encontram os padrões de organoclorados, quando foram analisados os espectros de massas não foram encontrados os compostos clorados devido a grande intensidade dos outros compostos, ou seja, nem um dos solventes eluídos pela coluna foi seletivo na extração apenas dos organoclorados fortificados na pluma de algodão do suporte de zeólita. Não foi obtido êxito na limpeza da matriz de pluma de algodão fortificado com organoclorados, mesmo com a pequena quantidade de compostos presentes nos cromatogramas C1, C2, C3 e C4.

Todas as tentativas de limpeza da matriz da pluma de algodão fortificadas com os padrões clorados Pa/Pb/Pc, com zeólita, sílica, florisil<sup>®</sup> e alumina, mesmo fazendo combinação de solventes e com solventes puros não foram suficientes para obtenção de uma matriz limpa, permitindo que os padrões fossem identificados e quantificados. Sendo assim, somente foi apresentado neste trabalho os cromatogramas do florisil<sup>®</sup> e zeólita, os demais cromatogramas de sílica e alumina apresentaram o mesmo perfil cromatográfico aqui exposto.

Como pode ser observado nos cromatogramas da Figura 11, não houve êxito na limpeza da matriz de pluma de algodão com técnica de Dispersão da Matriz em Fase Sólida (MSPD), mesmo fazendo combinações de zeólita com florisil<sup>®</sup> cromatograma C4, variando os solventes e com combinações destes solventes. Nota-se no cromatograma C4 que apenas foi extraído hidrocarbonetos alifáticos, evidenciado pela presença da sequência de picos no cromatograma.

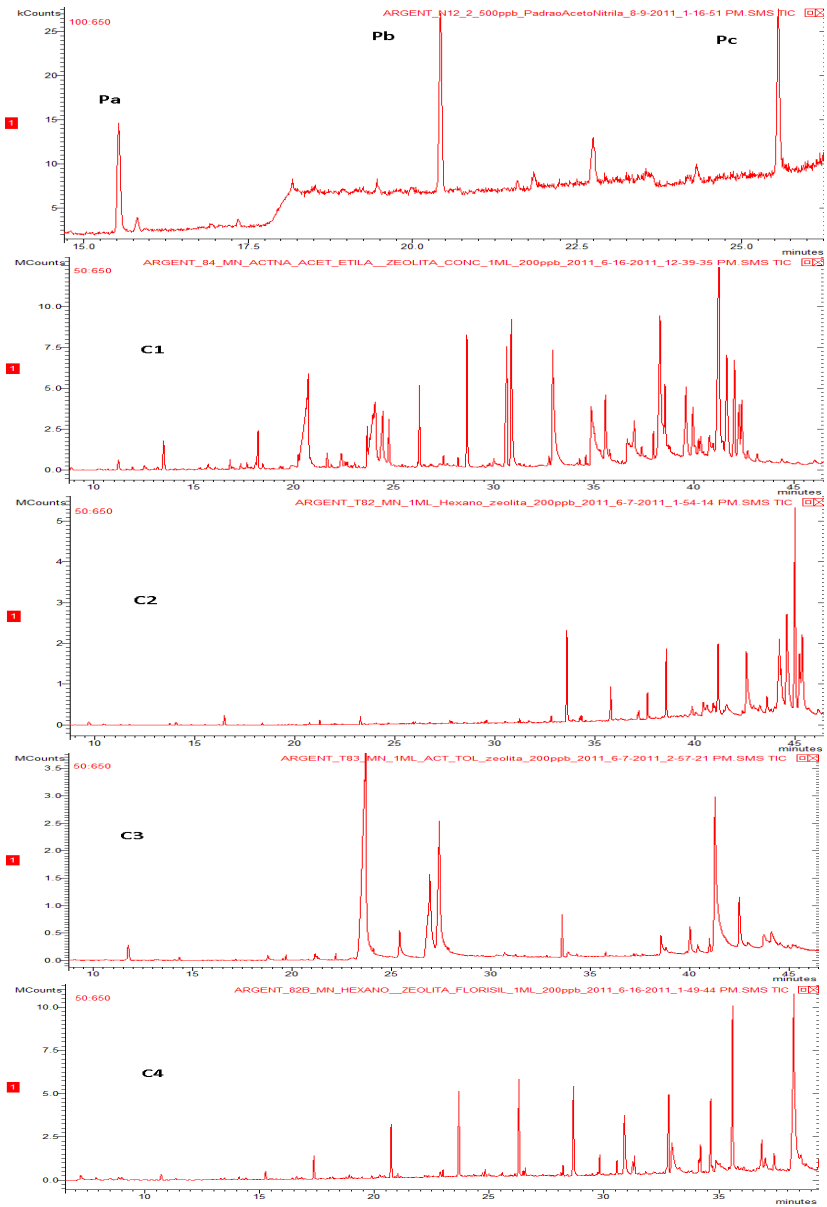


Figura 11 - Cromatograma Padrão organoclorado (Pa/Pb/Pc) e amostra C (C1,C2,C3, C4) injetadas após limpeza com zeólita.



### 5.3.1 Extração soxhlet e limpeza pelo método QuEChERS

Após a etapa de limpeza das amostras com variados tipos de suportes sólidos e variação de solventes sem ter obtido êxito, seguiram-se com as mesmas condições de extração da amostra A, extração em soxhlet com solvente diclorometano 400 mL por 10 h. Após várias extrações e testes de limpeza com solventes variados utilizando o método QuEChERS, foram obtidas as amostra D1, extraída com diclorometano e a amostra E1 uma combinação de solventes 200 mL acetona + 200 mL de metanol. As duas amostras D1 e E1 de pluma de algodão também foram fortificadas com os padrões organoclorados Pa/Pb/Pc e são apresentadas na Figura 12.

Nesta nova etapa de limpeza a amostra D1 e E1, Figura 12, após serem extraídas em soxhlet e concentradas para 10 mL foram limpas com o método QuEChERS. Este método se divide em duas etapas, a primeira etapa serve para retirar a umidade da amostra e baixar o pH, para se obter uma maior eficiência na recuperação dos agrotóxicos pois, grande parte destes agrotóxicos são mais estáveis em pH baixo, meio ácido em torno de pH 4. Em um tubo Falcon de 50 mL são colocadas 4 g de sulfato de magnésio, 1 g de acetato de sódio e 100 µL de ácido acético. A seguir adiciona-se ao tubo Falcon a amostra concentrada para 10 mL que foi extraída em soxhlet que contém os padrões clorados fortificados na pluma de algodão. Agita-se o tubo Falcon manualmente por 1 a 2 min suavemente e em seguida foi colocada em uma centrífuga por 10 min a 3.000 rpm. Na segunda etapa são retiradas 2 mL da amostra líquida do tubo Falcon de 50 mL e colocada em um tubo Falcon de 15 mL com os seguintes suportes extratores: 100 mg de resina catiônica C 18 utilizada para extrair as gorduras e os compostos apolares da amostra, 100 mg de amina primária e secundária PSA é usada para extração de ácidos orgânicos e açúcares e 300 mg de sulfato de magnésio para eliminar resíduos de umidade. Com a combinação destes extratores teremos uma amostra limpa onde os agrotóxicos permaneceram na fase líquida, após a agitação de 1 a 2 min suavemente foi centrifugado por 10 min a uma velocidade de 3.000 rpm. Dependendo da extração a que foram submetidas às amostras fortificadas da pluma de algodão, após a utilização do método QuEChERS será obtido um extrato limpo.

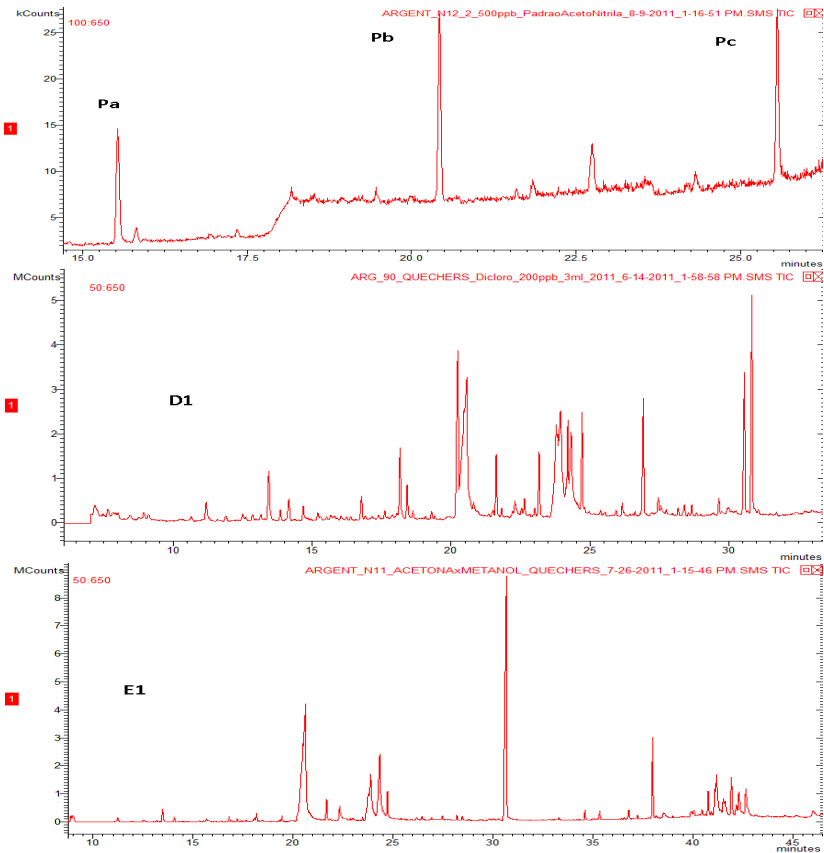


Figura 12- Cromatograma do padrão clorado Pa/Pb/Pc e amostras D1 e E1 com limpeza QuEChERS.

Na análise dos espectros de massas das amostras D1 e E1, apesar de ter diminuído a quantidade de contaminantes em comparação ao Padrão Pa, Pb e Pc, Figura 12, mesmo tendo conseguido uma amostra com qualidade maior em relação à limpeza do cromatograma foi verificado que a intensidade dos picos ainda é muito grande, como observado nos cromatogramas das amostras D1 e E1. Até o momento, a conclusão é que na extração por soxhlet com o solvente diclorometano, acetona, acetato de etila, metanol, hexano e combinações destes solventes e aplicando a estas amostras extraídas a limpeza com os suportes sólidos florisil, zeólita, alumina, sílica e o método QuEChERS como método de limpeza, mesmo quando se consegue um espectro de poucos compostos, estes compostos extraídos são sempre de

alta concentração (picos intensos) prejudicando a identificação e quantificação dos agrotóxicos.

Devido à intensidade dos picos dos contaminantes detectados nos cromatogramas em geral, não foi possível identificar e quantificar os agrotóxicos fortificados na pluma de algodão pela metodologia aplicada nas amostras A, B, C, D1 e E1.

#### 5.4 Extração por Ultrassom e Solventes variados

Nas análises seguintes, em pluma de algodão fortificada, foi aplicada a metodologia ultrassom EPA 3550 A (EPA, 1994). Esta metodologia por não sofrer aquecimento e possuir um menor contato do solvente com a amostra da pluma de algodão deverá extrair menos contaminantes (compostos diferentes dos agrotóxicos) em comparação com a metodologia soxhlet.

Após a extração da pluma de algodão fortificada, utilizando a técnica do ultrassom, todas as amostras foram limpas com o método QuEChERS. Na extração com o ultrassom foram utilizados os mesmos solventes e combinação de solventes que foram utilizados na extração por Soxhlet.

Em um béquer de 250 mL, foi colocado 150 mL de Hexano +acetato de etila e 1% de ácido acético juntamente com 10 g de pluma de algodão, que estava fortificada há 24 h com os agrotóxicos organoclorados Pa, Pb e Pc. O béquer foi levado para o ultrassom e sonicado por 30 min, ficou em repouso 30 min. Recolheu-se o solvente em um béquer limpo e foi concentrado para 10 mL. Após, foi aplicado o método QuEChERS para limpeza da amostra F, Figura 13.

De todas as extrações por ultrassom com solventes puros e misturas de solventes, a amostra F, Figura 13 cuja combinação de solventes hexano + acetato de etila (50 mL + 100 mL), foi a que apresentou contaminantes com a menor intensidade. Apesar de possuir vários compostos de diferentes estruturas foi nesta combinação de solventes e, com o método de limpeza QuEChERS que foi conseguido identificar o padrão Pb através da análise do espectro de massas. Mesmo podendo identificar o padrão de organoclorado Pb na amostra F, ainda não foi possível quantificá-lo devido à quantidade de contaminantes de fragmentos de íons de outros compostos que estão coeluinindo neste mesmo tempo de retenção, ou seja, no tempo de 20,41min onde está sendo detectado o padrão Pb, também, foi detectado outro composto (estão coeluídos). Nestas coeluições é que se nota a vantagem da técnica de cromatografia gasosa com um detector de massas em relação à técnica de cromatografia líquida com um detector de UV/visível.

Analisando apenas o cromatograma da amostra F que seria igual nas duas técnicas, na cromatografia líquida seria dado um valor de área ao padrão Pb, esta área seria relacionada à concentração do padrão Pb, este valor de concentração Pb seria um valor falso positivo, pois o padrão não está com sua área limpa, não existe neste tempo de retenção apenas o padrão Pb. Pode-se chegar a esta conclusão, porque os fragmentos dos íons que compõem esta molécula no espectro de massas da Figura 14, EMAF (espectro de massas da amostra F), estão em excesso, possui muitos íons principalmente no centro do espectro de massas. Este espectro de massas Figura 14 EMAF, pode ser comparado ao espectro de massas do padrão Pb da biblioteca da NIST, Figura 15. Será preciso uma maior limpeza da amostra para se chegar à qualidade do espectro de massas do padrão da NIST Figura 15.

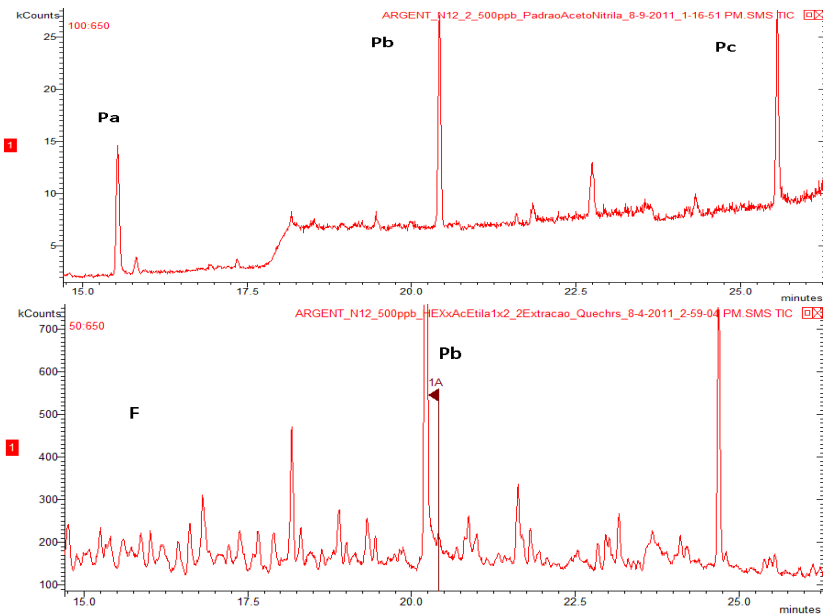


Figura 13- Padrão organoclorado Pa/Pb/Pc e amostra F com limpeza QuEChERS.

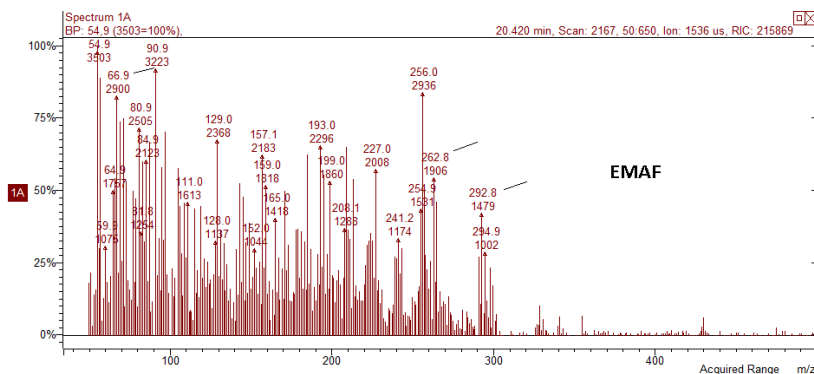


Figura 14 - Espectro de massas do padrão Pb na amostra F (EMAF).

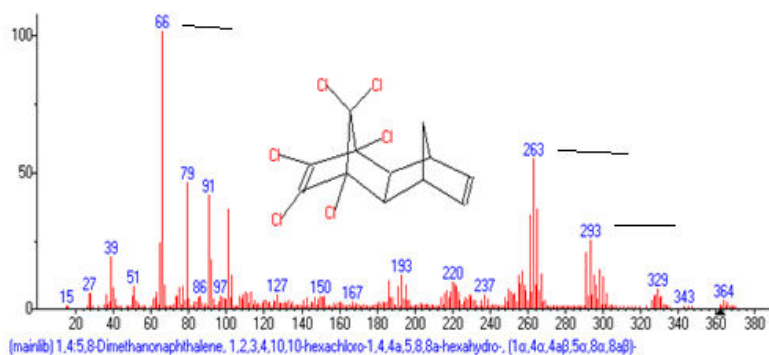


Figura 15- Cromatograma com espectro de massas do padrão Pb NIST.

Para melhorar a qualidade da Amostra F que continua extraíndo muitos compostos, apesar da baixa intensidade, será utilizado o solvente acetonitrila, solvente este utilizado pelo método QuEChERS para fazer extração de agrotóxicos diretamente em tubos Falcon.

Seguindo-se os testes foi feita nova extração no ultrassom com 150 mL de solvente acetonitrila, solvente de média polaridade quando comparado com diclorometano e metanol, solvente que irá extrair menos compostos apolares da amostra de pluma de algodão fortificado com padrão organoclorado Pa/Pb/Pc. Este solvente foi colocado juntamente com 1% de ácido acético e 10 g de pluma de algodão, que estava fortificada há 24 h com o agroquímico organoclorado Pa/Pb/Pc. O béquer foi levado para o ultrassom e sonificado por 30 min e repouso por 30 min. O solvente acetonitrila foi recolhido em um béquer e concentrado para 10 mL. Após foi aplicado o método QuEChERS para limpeza da amostra G, Figura 16.

Na Figura 16 pode-se observar o cromatograma do padrão organoclorado Pa/Pb/Pc em solvente puro, a mesma Figura 16 tem a amostra G de pluma de algodão fortificada com os padrões organoclorados Pa, Pb e Pc, que são visíveis devido à limpeza da amostra. Na Figura 16, também, é apresentado o espectro de massas do padrão Pb na amostra G (EMAG) (espectro de massas da amostra G), comparado com o espectro de massas do padrão contaminado da Figura 14 (EMAF). A amostra G fortificada com os padrões Pa/Pb/Pc foi extraída com êxito pela metodologia ultrassom com o solvente acetonitrila, Figura 16 e 18, nota-se uma boa limpeza do espectro de massas da amostra G fortificada em 20,42 min (Pb), Figura 16 (EMAG), sem os contaminantes no centro do espectro de massas, pode se comparar ao espectro de massas (EMAF) onde mostra a abundância de íons em excesso, ainda pode-se comparar a amostra G ao padrão da NISTPb, Figura 17. Na amostra G, Figura 19 em 25,53 min tem-se outro padrão Pc que comprova a limpeza da amostra G se comparado com o padrão de organoclorado Pc da biblioteca da NIST, Figura 19.

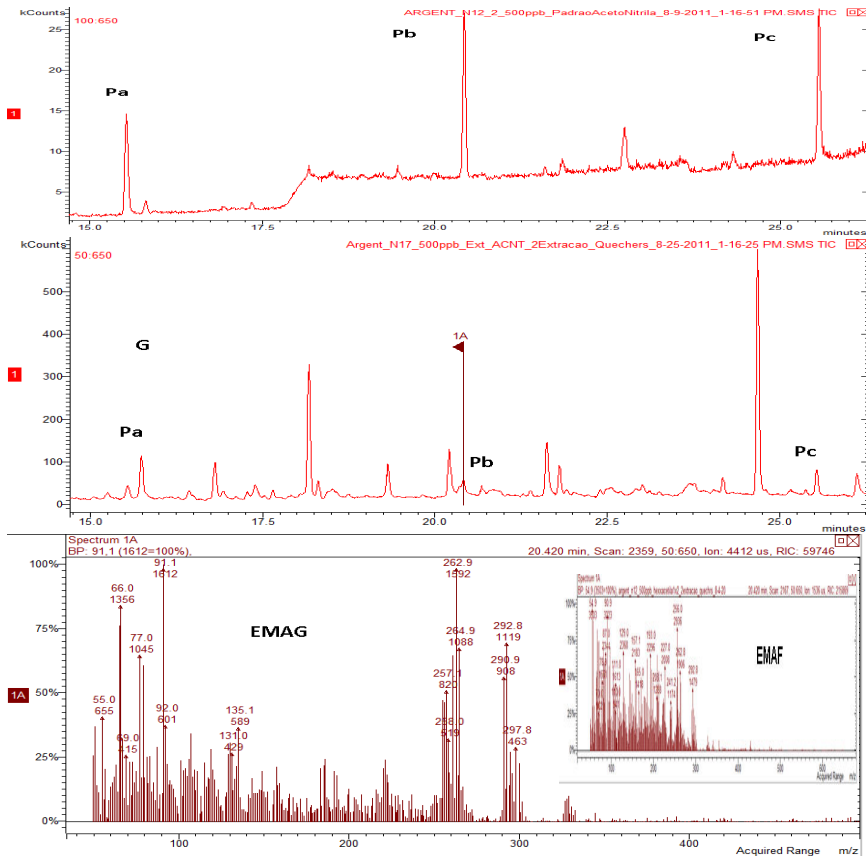


Figura 16 - Padrão organoclorado Pa,Pb,Pc, amostra G e espectro de massas (EMAG).

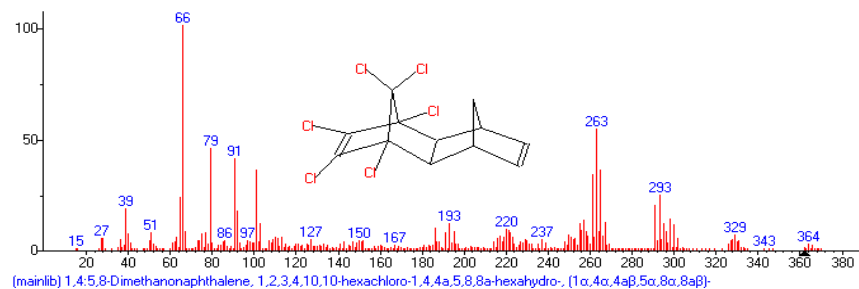


Figura 17 - Espectro de massas do padrão clorado Pb da biblioteca da NIST.

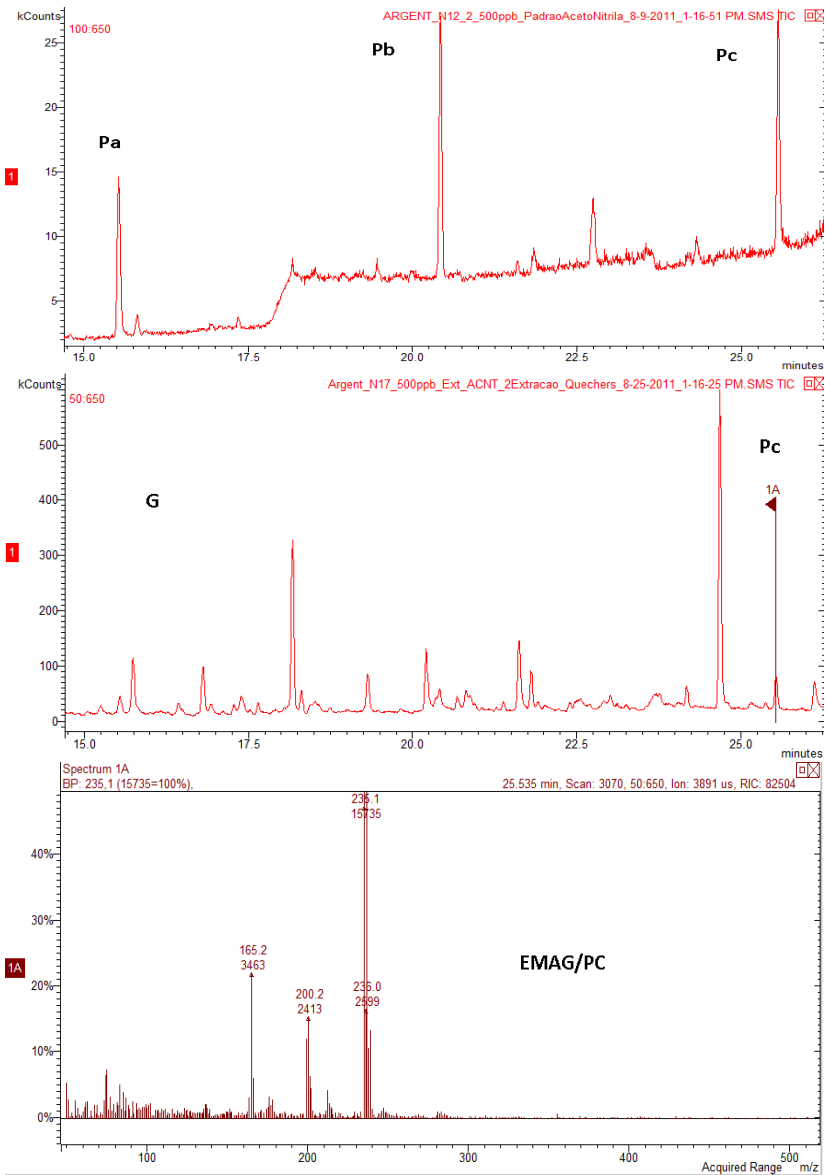


Figura 18 - Padrão clorado Pa/Pb/Pc, amostra G e espectro de massas padrão Pc (EMAG/Pc).



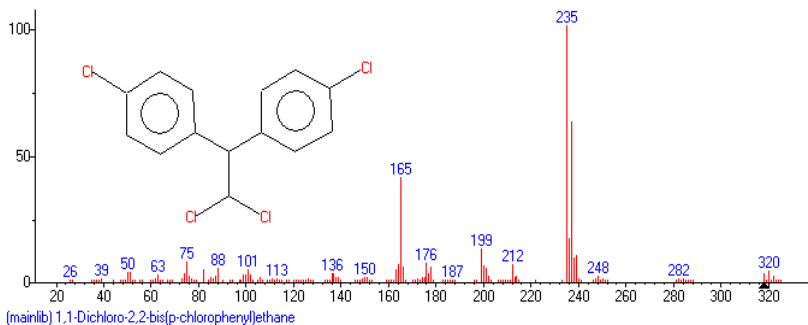


Figura 19- Espectro de massas do padrão do organoclorado Pc da biblioteca da NIST.

### 5.5 Avaliação do Diclorometano, Hexano e Acetonitrila em 5, 19 e 30 min

Baseado nos testes anteriores que mostraram que seria possível determinar agrotóxicos em pluma de algodão e tecidos, utilizando a hifenização de técnicas, com o solvente adequado, nesta nova etapa do estudo, já tendo definido a metodologia de extração ultrassom, os principais solventes de diferentes polaridades foram extraídos em tempos menores, tendo em vista que os mesmos somente haviam sido extraídos no tempo de 30 min.

Alguns gráficos e figuras do Apêndice 1 serão ilustrados no texto para auxiliar na análise das extrações dos cinco agrotóxicos nos tempos de 5, 19 e 30 min, com os solventes diclorometano, hexano e acetonitrila.

O Apêndice 1, mostra as tabelas das médias das áreas dos 5 (cinco) agrotóxicos recuperados da pluma do algodão na extração por ultrassom com os solventes diclorometano, hexano e acetonitrila nos tempos de 5, 19 e 30 min, em triplicata na concentração de 200 ng/mL. Os 5 (cinco) agrotóxicos escolhidos pendimentalina, endosulfan alfa e beta, endosulfan sulfato e permetrina, foram aqueles que nos testes tiveram a melhor afinidade com a fase líquida da coluna, ou seja, aqueles que tiveram uma maior área e foram melhores recuperados nos testes dos distintos solventes no sistema GC/MS modo SIS.

No Apêndice 1 a Tabela 1.1 mostra a média das áreas na extração e recuperação destes agrotóxicos pelo solvente diclorometano no ultrassom, por conseguinte, a Tabela 1.2 mostra a média das áreas da recuperação dos agrotóxicos na extração com o solvente hexano e a Tabela 1.3 a média das áreas da recuperação dos agrotóxicos na extração com o solvente acetonitrila. Os resultados destas tabelas do Apêndice 1, foram transformadas em

gráficos para uma melhor visualização das diferenças das áreas na recuperação dos agrotóxicos nos variados solventes e tempos de extração no ultrassom.

Os gráficos 1.1, 1.2 e 1.3, extraídos do Apêndice 1, para melhor visualização mostram a intensidade das áreas dos cinco agrotóxicos extraídos com o solvente diclorometano, hexano e acetonitrila nos tempos de 5, 19 e 30 min. Nos gráficos 1.1 e 1.2 pode ser observado que com os solventes diclorometano e hexano há uma grande extração de vários compostos, percebe-se que estes solventes extraem os agrotóxicos e outros compostos que estão presentes no mesmo tempo de retenção; significa que outros compostos tem grande afinidade por estes solventes. Já no gráfico 1.3 cujo solvente é a acetonitrila pode-se verificar que somente os agrotóxicos têm afinidade por este solvente, independente dos tempos de 5, 19 e 30 min. Nota-se que em 19 min houve um aumento das áreas em relação aos tempos de 5 e 30 min. Verificou-se que houve uma falha em relação aos pipetadores automáticos, já que neste dia as concentrações feitas em todos os agrotóxicos individuais ficaram maiores. Mesmo ocorrendo esta falha se pode observar que a afinidade do solvente acetonitrila está somente relacionada aos agrotóxicos até mesmo no tempo 19 min.

Nos gráficos 1.4, 1.5 e 1.6 extraídos do Apêndice 1, foi relacionado à intensidade das áreas nos tempos de 5 min de extração por ultrassom de cada solvente com a intensidade das áreas do padrão da Curva analítica, ambas as áreas na concentração de 200 ng/mL. Podem-se observar nos gráficos 1.4 e 1.5 que as extrações dos agrotóxicos são extremamente altas em relação ao gráfico 1.6. Os gráficos mostram que mesmo em tempos menores de extração tem-se uma grande extração de diversos compostos com o solvente diclorometano e hexano.

Nos gráficos 1.7, 1.8 e 1.9, também extraídos do Apêndice 1, foi relacionado à intensidade das áreas dos agrotóxicos extraídos por ultrassom com o solvente diclorometano, hexano e acetonitrila com as áreas dos mesmos agrotóxicos do padrão da Curva Analítica na concentração igualmente de 200 ng/mL. Os valores das áreas em porcentagem (%) dos agrotóxicos do padrão da Curva analítica foram relacionados nos gráficos como padrão 100%, as demais áreas em porcentagem (%) estão relacionadas à intensidade da área de compostos extraídos em 5, 19 e 30 min. Nestes gráficos podemos observar que existem agrotóxicos que suas extrações com o solvente diclorometano e hexano quase chegaram a 400%, já com acetonitrila a extração ficou na casa dos 100%.

Gráfico 1.4 - Áreas dos 5 (cinco) agrotóxicos solvente diclorometano no tempo 5 min na concentração de 200 ng/mL relacionado com a concentração de 200 ng/mL do Padrão da Curva Analítica, Tabela 1. (Apêndice1)

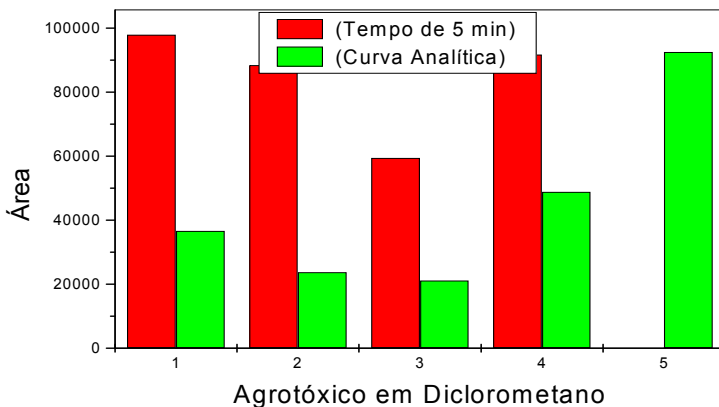


Gráfico 1.5 - Áreas dos 5 (cinco) agrotóxicos no solvente hexano no tempo 5 min na concentração de 200 ng/mL relacionados com a concentração de 200 ng/mL do Padrão da Curva Analítica, Tabela 1. (Apêndice1)

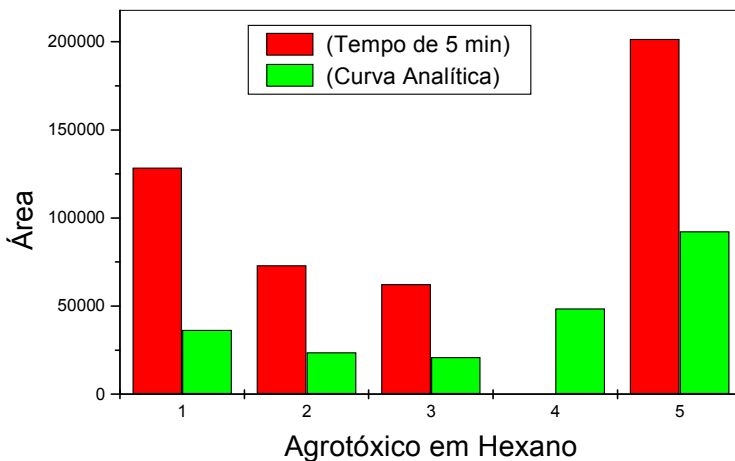


Gráfico 1.6 - Áreas dos 5 (cinco) agrotóxicos no solvente acetonitrila no tempo 5 min na concentração de 200 ng/mL relacionados com a concentração de 200 ng/mL do Padrão da Curva Analítica, Tabela 1. (Apêndice1)

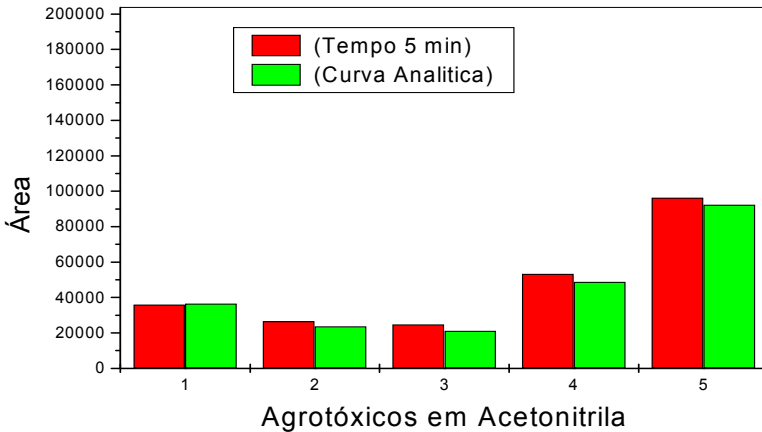


Gráfico 1.7 - Áreas dos 5 (cinco) agrotóxicos no solvente diclorometano no tempo 5, 19 e 30 min na concentração de 200 ng/mL relacionado com a concentração de 200 ng/mL da Curva Analítica(Padrão)Tabela 1. (Apêndice1)

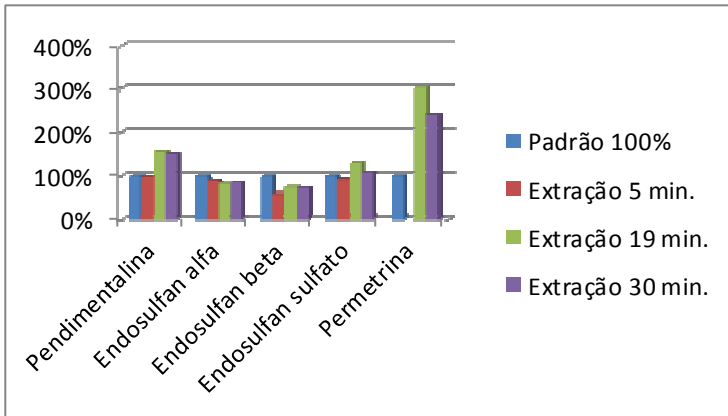


Gráfico 1.8 - Áreas dos 5 (cinco) agrotóxicos no solvente hexano no tempo 5, 19 e 30 min na concentração de 200 ng/mL relacionado com a concentração de 200 ng/mL da Curva Analítica(Padrão)Tabela 1. (Apêndice1)

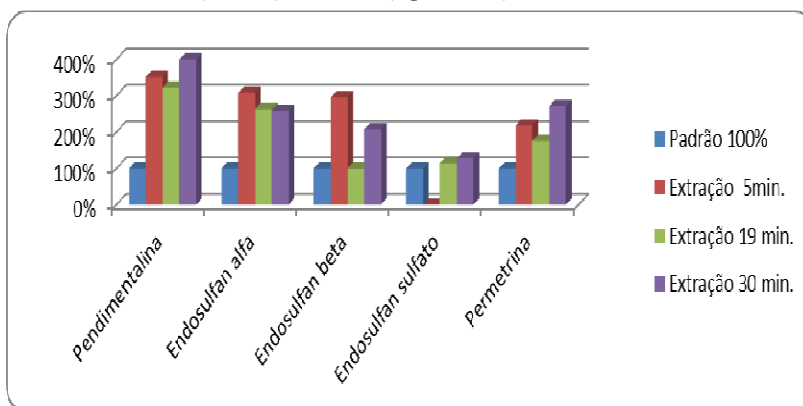
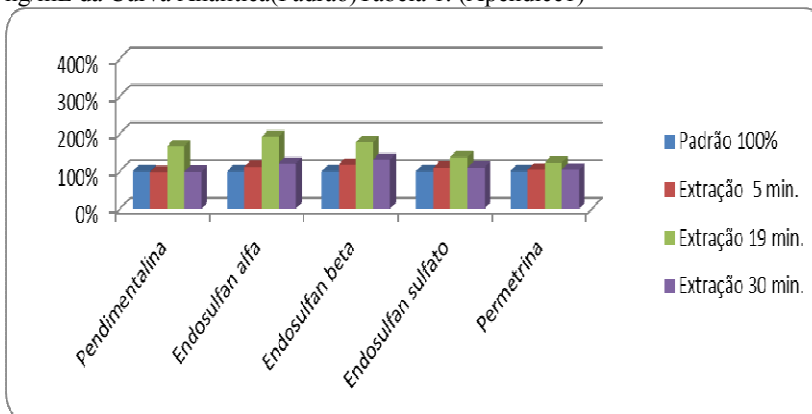


Gráfico 1.9 - Áreas dos 5 (cinco) agrotóxicos no solvente acetonitrila no tempo 5, 19 e 30 min na concentração de 200 ng/mL relacionado com a concentração de 200 ng/mL da Curva Analítica(Padrão)Tabela 1. (Apêndice1)



Na sequência do Apêndice1, consta as Figuras 1A, 1B e 1C, 2A, 2B e 2C, 3A, 3B e 3C expandidas que mostra os cromatogramas do massas dos cinco agrotóxicos com suas respectivas áreas das recuperações da pluma de algodão nos solventes diclorometano, hexano e acetonitrila nos tempos de 5, 19 e 30 min na concentração de 200 ng/mL, áreas estas utilizadas para elaborar os gráficos e tabelas do Apêndice 1. A figura 3A extraída do Apêndice1 para este texto, servem apenas para ser visualizado a qualidade das áreas e dos tempos de retenção dos cinco agrotóxicos do cromatograma

expandido Figura 3A extração com acetonitrila em 5 min. A partir destes resultados por existir uma grande afinidade da acetonitrila com os agrotóxicos, este solvente será utilizado nas futuras extrações no ultrassom junto com o método QuEChERS como método de limpeza.

RT: 18,82 - 26,70

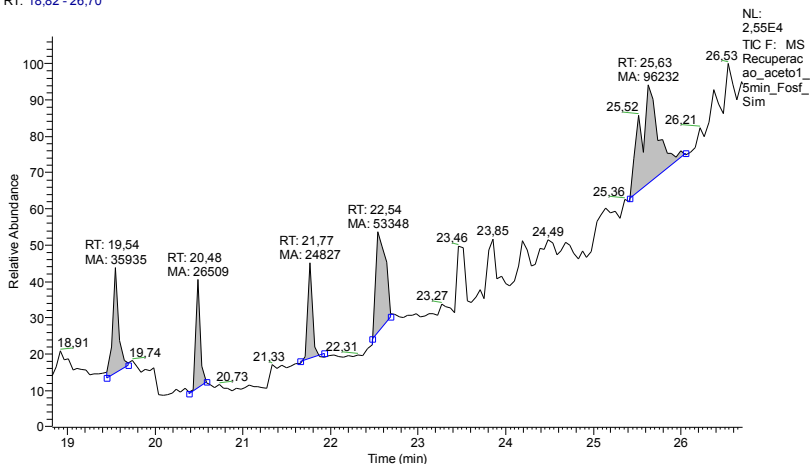


Figura 3A - Cromatograma expandido solução de 200 ng/mL em acetonitrila 5 min.

## 5.6 Escolha da Técnica de GC-MS para Análise dos Agrotóxicos

Para determinação dos agrotóxicos em pluma de algodão e tecidos foi utilizado um GC/MS Marca Finnigan, íon trap (gaiola de íons) Figura 3. Este equipamento pode ser utilizado tanto em full scan que monitora os íons em uma ampla faixa de massa onde perde um pouco de sua sensibilidade para compostos em matrizes complexas, mas, possibilita ao operador utilizar duas outras formas de análises destes compostos, sendo pelo SIS (monitoramento de íons seletivo), e MS/MS (massa/massa) onde o operador pode escolher os íons específicos a serem analisados em determinadas amostras. Estas alternativas aumentam consideravelmente a sensibilidade do equipamento. Nos testes iniciais para avaliar o melhor solvente em relação a maior quantidade de compostos extraídos e análises em geral em relação a este estudo foi usado o método full scan. Após a definição da metodologia para ter maior segurança nos resultados optou-se por utilizar o modo SIS, e usar o modo MS/MS para dirimir qualquer dúvida quanto à existência ou não

do composto estudado em um determinado tempo de retenção, principalmente quando se injetou os extratos das amostras.

#### 5.6.1 Monitoramento dos íons selecionados (SIS)

Com a definição do uso do modo SIS, foi realizada uma revisão bibliográfica e consulta a Biblioteca NIST para selecionar os íons que foram monitorados na metodologia definitiva Tabela 7. Buscou-se utilizar os íons de maior intensidade que foram selecionados do cromatograma de íons totais da biblioteca da NIST de cada um dos agrotóxicos. A presença do analito é determinada pela presença dos íons monitorados. Se perdurar alguma dúvida em relação à existência do agrotóxico em determinado tempo de retenção deve ser usado o MS/MS para dirimi-las.

#### 5.7 Escolha e Aplicação da Metodologia para Análise de Agrotóxicos.

Definido a técnica cromatográfica, passou-se a analisar os resultados obtidos do estudo apresentado na extração com soxhlet e ultrassom com os variados tipos de solventes, suportes para limpeza e método QuEChERS na identificação e quantificação de agrotóxicos na pluma do algodão e tecidos. Após a análise dos resultados dos estudos anteriores e do Apêndice1, ficou definido a utilização da metodologia ultrassom, tempo de 10 min com solvente acetonitrila e limpeza com o método QuEChERS conforme Fluxograma 3.

A partir da escolha da metodologia (Fluxograma 3) mais adequada para análise de agrotóxicos em pluma de algodão e tecidos, fez-se uma injeção no GC/MS no modo SIS, dos padrões do grupo de agrotóxicos da Tabela 5, na concentração de 200 ng/mL, para ter o perfil de cada um dos agrotóxicos no modo SIS. Estes resultados (Apêndice 3) foram comparados com os espectro de massas de cada um dos compostos da biblioteca do espectrômetro Polaris Q com os compostos da biblioteca da NIST (Apêndice 3). Quanto ao padrão interno utilizado (Tabela 6), o mesmo foi escolhido por possuir as mesmas características dos agrotóxicos em estudo.

#### 5.8 Validação da Metodologia Análise de Agrotóxicos em Pluma de Algodão

Após a análise dos espectros de massas individuais do Apêndice 3, foram iniciados os trabalhos de validação da metodologia analítica com a utilização da solução de trabalho (Mix1) contendo todos os analitos (agrotóxicos) listados na Tabela 5.

Os resultados obtidos em cada uma das etapas de validação são discutidos nos itens subsequentes. Todos os tratamentos estatísticos dos dados oriundos dos experimentos de validação foram realizados em planilha do Microcal Origin 5.0 e Microsoft Office Excel 2007.

### 5.8.1 Seletividade

Considerando que a técnica de detecção e quantificação do método (GC/MS/SIS) apresenta alta seletividade como característica intrínseca, sendo esta seletividade raramente comprometida, é a técnica frequentemente requerida em situações regulamentares e legais. A ausência de resultados falsos positivos para as amostras brancas, associada a um perfil indistinguível dos analitos estudados entre amostras fortificadas e padrões, com Sinal/Ruído ( $S/R \leq 3$ ), foram considerados suficientes para determinação da seletividade.

A seletividade foi avaliada através da comparação dos cromatogramas obtidos dos extratos de amostras sem adição de padrões e dos reagentes, com as amostras que continham os analitos (Padrões). A ausência de sinais provenientes de compostos interferentes da matriz no mesmo tempo de retenção dos analitos, considerando os respectivos íons monitorados  $m/z$ , e a razão  $S/R$ , confirmou a seletividade do método, sendo assim, os trabalhos de validação podem ser conduzidos normalmente.

Em caso de resultados positivos tendo-se um indício de que o(s) branco (s) não está(ão) totalmente livre(s) do analito em questão, muitas vezes, tal resultado não inviabiliza os trabalhos de validação, desde que, a relação entre a intensidade do referido sinal no menor nível de concentração selecionado para a curva analítica (30ng/mL) e a intensidade do sinal observado no (s) branco(s) seja menor ou igual a 3. Um valor dentro deste limite para a relação entre as intensidades indica que, apesar de o (s) branco (s) encontrar(em)-se contaminado (s) pelo analito, sua presença não irá interferir significativamente na seletividade do método, fato este que não ocorreu neste estudo (Figura 20 e Figura 21). O contaminante em 5,40 min não representa um agrotóxico, é apenas um hidrocarboneto alifático que não interfere na determinação e quantificação de nem um dos agrotóxicos estudado.

Os cromatogramas obtidos das análises de amostras brancas, branco de matriz (Figura 20) e branco de reagente (Figura 21), mostram que os respectivos cromatogramas estão livres de efeito matriz e de agrotóxicos, portanto, os resultados obtidos permitem considerar, com segurança, que o método é seletivo para os agrotóxicos estudados.



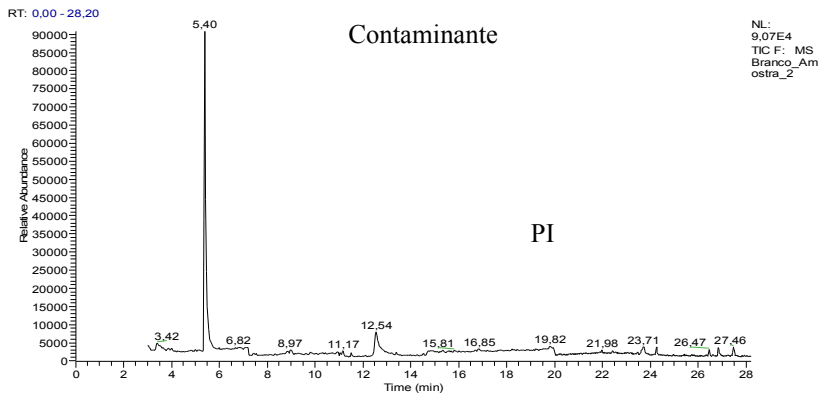


Figura 20- Cromatograma branco da matriz com o contaminante e PI.

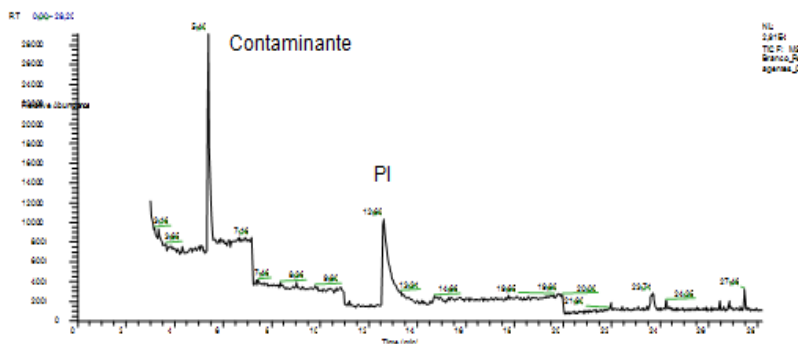


Figura 21- Cromatograma branco do reagente com o contaminante e PI.

## 5.8.2 Estudos da linearidade

Na avaliação da linearidade será extraído do Apêndice 2 e Apêndice 4 algumas tabelas e figuras para ilustrar um melhor entendimento do texto. A linearidade foi conduzida através da plotagem dos dados experimentais, áreas dos picos cromatográficos em função do nível de concentração Apêndice 2. Foram empregados para a construção da curva analítica os seguintes níveis 30, 50, 100, 150 e 200 ng/mL.

Foi feita a inspeção das curvas analíticas para os agrotóxicos avaliados e a análise gráfica. Devido à baixa concentração e tamanho da curva analítica não houve preocupação a respeito da dispersão dos resíduos

apresentarem aumento significativo ao longo da faixa de concentrações sugerindo que o desvio padrão dos resíduos da regressão não fosse constante e viessem a prejudicar a linearidade nesta faixa de concentração.

Foram extraídos do Apêndice 2 as Figuras 2.1 e Tabela 2.1 relativos ao agrotóxico Diclorvo e Figuras 2.2 e Tabela 2.2 relativos ao agrotóxico monocrotofós, ambos como exemplo para representarem os compostos do Apêndice 2. As tabelas mostram a média das triplicatas e o desvio padrão, a figura mostra o gráfico linear da curva de calibração com o erro do desvio padrão das médias das áreas.

No Apêndice 5 pode-se visualizar os cromatogramas de 30 ng/mL e 200 ng/mL de onde foram extraídos as áreas para a tabela da curva de calibração apenas para uma visualização da intensidade dos picos. Estes agrotóxicos são representativos do comportamento da resposta instrumental em função da concentração de todos os agrotóxicos constantes do método e foram selecionados para exemplificar o procedimento de avaliação e tomada de decisão quanto à linearidade e faixa de trabalho.

Para todos os agrotóxicos avaliados é possível perceber, através da inspeção das curvas analíticas na faixa de concentrações estudada, que, de modo geral, não ocorre grandes dispersões dos valores experimentais obtidos, para as áreas dos picos cromatográficos, em relação ao modelo ajustado pelo método dos mínimos quadrados, a partir da concentração de 30 ng/mL. Os agrotóxicos diclorvo Figuras 2.1 e Tabela 2.1 e monocrotofós Figuras 2.2 e Tabela 2.2, mostraram, na curva analítica, um comportamento linear em praticamente toda a faixa, com valores de  $R > 0,999$  o que sugere boa linearidade. No Apêndice 4 consta um resumo Tabela 4.1 dos parâmetros de todas as curvas analítica dos agrotóxicos individuais presentes nas soluções preparadas em acetonitrila a partir das soluções 30, 50, 100, 150 e 200 ng/mL em acetonitrila.

Tabela 4.1 - Resultado dos parâmetros das Curvas analíticas. (Apêndice 4)

Agrotóxico	Intervalo Linear (ng/mL)	r	Equação da Curva $Y = A + B * X$
Diclorvo	30 a 200	0,99961	$y = -0,0029 + 0,0015 * X$
Monocrotofós	30 a 200	0,99986	$y = 0,0193 + 0,00189 * X$
Carbendazim	30 a 200	0,99954	$y = 0,0051 + 0,00018 * X$
Etoprofós	30 a 200	0,99981	$y = 0,0600 + 0,00356 * X$
Forate	30 a 200	0,99952	$y = 0,0054 + 0,00009 * X$
Dimetoato	Coeluiu	-	-
Dicloran	30 a 200	0,99964	$y = 0,0097 + 0,00118 * X$
Diazinon	30 a 200	0,99989	$y = -0,0079 + 0,00369 * X$
Disulfoton	30 a 200	0,99956	$y = 0,00264 + 0,00019 * X$
gama Lindano	30 a 200	0,99938	$y = 0,0344 + 0,00097 * X$
Paration	30 a 200	0,99946	$y = 0,00396 + 0,00041 * X$
Aldrin	Coeluiu	-	-
Clorpirifós	30 a 200	0,99937	$y = 0,00233 + 0,00111 * X$
Fention	30 a 200	0,99958	$y = -0,00998 + 0,0026 * X$
Pendimentalina	30 a 200	0,99983	$y = -0,0043 + 0,00236 * X$
alfa Endosulfan	30 a 200	0,99921	$y = 0,02296 + 0,00081 * X$
p,p DDE	30 a 200	0,99987	$y = 0,1537 + 0,00364 * X$
o,p DDD	Coeluiu	-	-
beta Endosulfan	30 a 200	0,99936	$y = 0,0443 + 0,00067 * X$
p,p DDT	30 a 200	0,99980	$y = 0,0521 + 0,00573 * X$
Endosulfan Sulfato	30 a 200	0,99980	$y = 0,0134 + 0,00094 * X$
o,p DDT	30 a 200	0,99979	$y = -0,0054 + 0,00068 * X$
Azinfós	30 a 200	0,99937	$y = 0,00104 + 0,00028 * X$
Lab. Cialotrina	30 a 200	0,99972	$y = 0,0054 + 0,00023 * X$
Permetrina	30 a 200	0,99933	$y = 0,0589 + 0,00168 * X$
Coumafós	30 a 200	0,99900	$y = 0,0083 + 0,00017 * X$
Ciflutrin	30 a 200	0,99956	$y = 0,0116 + 0,00041 * X$
Cipermetrina	30 a 200	0,99985	$y = 0,0306 + 0,00075 * X$
Fenvalerato	30 a 200	0,99984	$y = -0,0039 + 0,00232 * X$
Deltametrina	30 a 200	0,99979	$y = 0,00253 + 0,00048 * X$

## Curva de calibração DICLORVO

TABELA 2.1: Áreas 1,2,3/ Média das áreas/ Desvio Padrão(DP)

Conc. (ng/mL)	Área1	Área2	Área3	Média	DP
30	0,040	0,040	0,040	0,0399	0,000
50	0,073	0,073	0,073	0,0730	0,000
100	0,154	0,152	0,156	0,1539	0,002
150	0,224	0,226	0,221	0,2236	0,003
200	0,299	0,299	0,299	0,2993	0,000

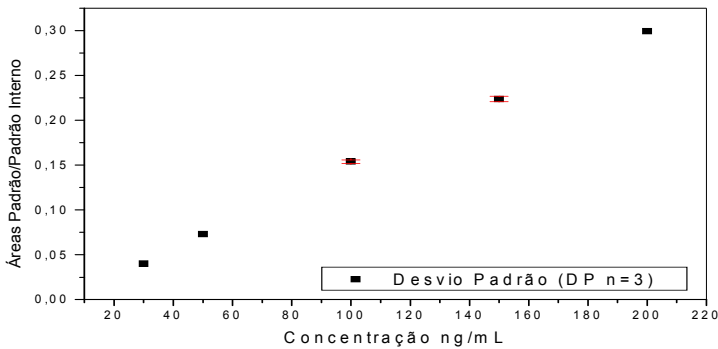


Figura 2.1 – Curva de Calibração do Padrão Diclorvo

Linear Regression for Data 5\_B:  $Y = A + B * X$ 

Parameter	Value	Error		
A	-0,00293	0,00303		
B	0,00152	2,46279E-5		
R	SD	N	P	
0,99961	0,00346	5	<0.0001	

Curva de calibração Monocrotofós.

TABELA 2.2: Áreas 1,2,3/ Média das áreas/ Desvio Padrão(DP)

Conc. (ng/mL)	Área1	Área2	Área3	Média	DP
30	0,073	0,072	0,073	0,0726	0,001
50	0,115	0,116	0,115	0,1154	0,001
100	0,205	0,206	0,203	0,2047	0,002
150	0,296	0,296	0,297	0,2964	0,001
200	0,391	0,389	0,394	0,3912	0,003

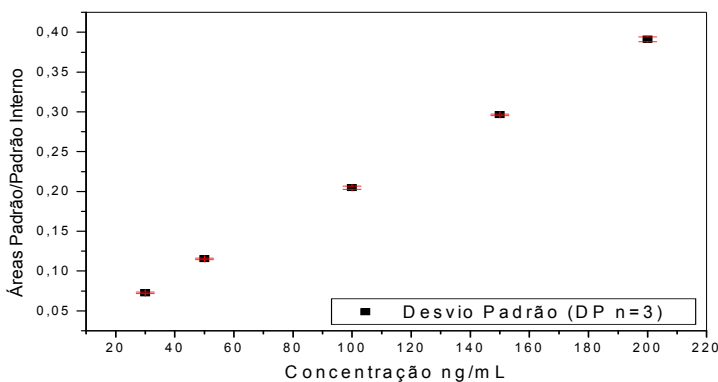


Figura 2.2 - Curva de Calibração do Padrão Monocrotofós.

Linear Regression for Data5\_B:  $Y = A + B * X$

Parameter	Value	Error		
A	0,01929	0,00219		
B	0,00186	1,78121E-5		
R	SD	N	P	
0,99986	0,0025	5	<0.0001	

### 5.8.3 Robustez

A robustez do método foi testada através da recuperação de três diferentes quantidades 3, 6 e 9 g de pluma de algodão na concentração intermediária da curva analítica de 100 ng/mL, contendo 5 agrotóxicos de classes variadas (diazinon, pendimentalina, alfa Endosulfan, p,p DDT, permetrina). Os resultados do CV(%) foram inferiores a 3% com uma recuperação entre 70% e 120% dados que asseguram a robustez do método para utilização em rotina laboratorial, Tabela .

Tabela 12 – Recuperação em pluma algodão 3 g, 6 g, 9 g, com 100 ng/mL.

Agrotóxicos	Média 3g	Média 6g	Média 9g	Média / Razão	Recuperação %	DP	CV%
Diazinon	0,398	0,397	0,408	0,4	110,5	0,006	1,52
Pendimentalina	0,228	0,227	0,238	0,231	99,7	0,006	2,63
alfa Endosulfan	0,097	0,096	0,099	0,097	91,4	0,002	1,57
p,p DDT	0,513	0,512	0,521	0,515	80,8	0,005	0,96
Permetrina	0,241	0,24	0,252	0,244	110,2	0,007	2,73

## 5.8.4 Determinação do LD e LQ

Com a aplicação das equações 6 e 7 a partir dos resultados da curva analítica de cada agrotóxico das soluções padrões utilizadas para avaliar a linearidade Apêndice 2, calculou-se os valores do limite de detecção (LD) e limite de quantificação (LQ), que são apresentados na Tabela 13.

Tabela 13 - Resultado dos cálculos do LD e LQ

Agrotóxico	LD (ng/mL)	LQ (ng/mL)
Diclorvo	6,0	19,9
Monocrotofós	3,5	11,8
Carbendazim	0,6	2,10
Etoprofós	4,2	13,9
Forate	6,7	22,4
Dimetoato	-	-
Dicloran	5,7	19,1
Diazinon	3,2	10,8
Disulfoton	6,4	21,2
gama Lindano	7,5	25,0
Paration	6,9	23,8
Aldrin	-	-
Clorpirifós	7,6	25,2
Fention	6,2	20,7
Pendimentalia	4,0	13,4
alfaEndosulfan	8,5	28,3
p,p DDE	3,5	11,6
o,p DDD	-	-
beta Endosulfan	7,7	25,6
p,p DDT	4,3	14,3
Endosul. Sulfato	4,2	14,1
o,p DDT	4,4	14,7
Azinfós	7,5	25,0
Lab. Cialotrina	5,1	16,9
Permetrina	7,8	26,0
Coumafós	9,7	29,4
Ciflutrin	6,4	21,2
Cipermetrina	3,7	12,3
Fenvalerato	3,8	12,6
Deltametrina	4,3	14,3



### 5.8.5 Análise dos solventes e reagentes empregados no método QuEChERS

A análise de solventes e reagentes foi realizada concomitantemente às injeções das amostras experimentais empregadas nos ensaios de validação do método, através dos brancos de reagente, onde consta de um contaminante em 5,40 min e o padrão interno (PI) em 12,62 min, Figura 21 e branco do solvente Figura 22. A ausência de picos relativos aos agrotóxicos e de interferentes que possam dificultar a identificação inequívoca e a quantificação dos agrotóxicos assegura a qualidade necessária dos solventes e reagentes para a realização das análises.

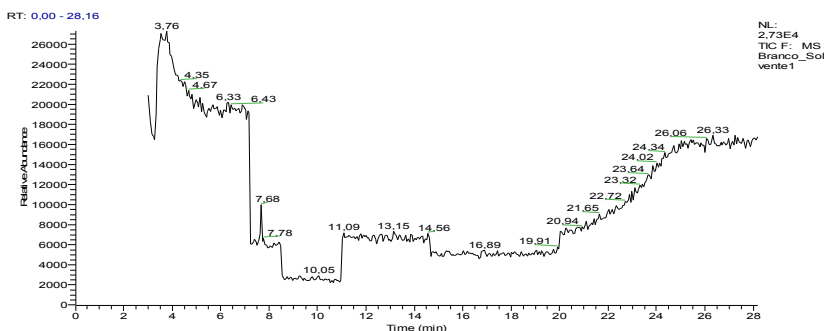


Figura 22—Cromatograma do branco do solvente.

### 5.8.6 Estudos da recuperação de agrotóxicos em pluma de algodão e tecidos

A recuperação foi feita com 27 agrotóxicos tendo em vista que 3 agrotóxicos quando analisados na curva analítica padrão, estavam coeluinto com o agrotóxico seguinte, sendo assim, optou-se por excluí-los da extração de recuperação para que não houvesse uma falsa recuperação, acima do valor real de recuperação para um determinado composto. A recuperação foi testada através da fortificação de 9 amostras testemunhas, sendo 3 amostras no limite mínimo de quantificação da curva analítica, 30 ng/mL, 3 amostras intermediária 100 ng/mL e 3 amostras no limite máximo de quantificação da curva analítica 200 ng/mL. Nas Figuras 23 e 24 são mostrados os cromatogramas do padrão 30 ng/mL e da recuperação dos agrotóxicos

da pluma de algodão fortificada com 30 ng/mL, injetados no GC/MS/SIS com suas referidas áreas.

Na recuperação dos 27 agrotóxicos, 04 tiveram recuperação abaixo de 70%, 01 teve recuperação acima de 120%, os demais 22 ficaram com sua recuperação entre 70% e 120% quando comparados com os agrotóxicos da curva analítica (Padrões). Na recuperação dos 27 agrotóxicos deste estudo, mesmo cinco estando fora do valor de 70% a 120%, todos ficaram com o coeficiente de variação porcentual (CV) inferior a 3%, Tabela 14.

Tabela 14 - Resultado da recuperação das fortificações de 30, 100 e 200 ng/mL.

Agrotóxicos	Intervalo Linear (ng/mL)	Razão/Área	CV(%) Triplicata	Rec(%)	Rec. (ng/mL)	Equação da Curva $Y= A + B*X$
Diclorvo	30	0,042	0,74	99,76	29,93	$y = -0,0029+0,0015*X$
	100	0,161	0,68	109,3	109,3	
	200	0,279	0,38	93,9	187,9	
Monocrotofós	30	0,070	0,38	89,4	26,83	$y =0,0193+0,00189*X$
	100	0,200	0,39	95,6	95,61	
	200	0,353	0,31	88,3	176,6	
Carbendazim	30	0,01	0,72	90,7	27,2	$y =0,0051+0,00018*X$
	100	0,025	1,15	110,5	110,5	
	200	0,040	2,61	96,9	193,9	
Etoprofós	30	0,119	0,58	55,2	16,57	$y =0,0600+0,00356*X$
	100	0,404	0,27	96,6	96,6	
	200	0,586	0,06	73,9	147,8	
Forate	30	0,0077	2,13	85,3	25,6	$y =0,0054+0,00009*X$
	100	0,015	1,27	106,7	106,7	
	200	0,021	2,65	86,7	173,3	
Dimetoato	Coeluiu					-
Dicloran	30	0,0406	1,41	87,3	26,19	$y =0,0097+0,00118*X$
	100	0,121	1,10	94,5	94,5	
	200	0,261	0,41	106	212,1	
Diazinon	30	0,101	0,61	98,3	29,1	$y =-0,0079+0,00369*X$

	100	0,399	0,27	110,3	110,3	
	200	0,692	0,02	94,8	189,7	
Disulfoton	30	0,0095	0,23	120,8	36,24	$y = 0,00264 + 0,00019 * X$
	100	0,041	2,27	203,4	203,4	
	200	0,099	0,63	254	508,5	
gama Lindano	30	0,051	0,87	57	17,11	$y = 0,0344 + 0,00097 * X$
	100	0,124	1,28	92,4	92,4	
	200	0,223	0,80	97,2	194,4	
Paration	30	0,016	2,84	97,7	29,3	$y = 0,00396 + 0,00041 * X$
	100	0,045	1,34	100	100	
	200	0,078	1,88	90,3	180,6	
Aldrin	Coeluiu					-
Clorpirifós	30	0,033	2,45	92,1	27,63	$y = 0,00233 + 0,00111 * X$
	100	0,114	1,04	100,6	100,6	
	200	0,231	0,99	103	206	
Fention	30	0,058	1,33	87,2	26,15	$y = -0,00998 + 0,0026 * X$
	100	0,253	0,48	101,1	101,1	
	200	0,521	0,19	102,1	204,2	
Pendimentalina	30	0,062	1,24	93,6	28,09	$y = -0,0043 + 0,00236 * X$
	100	0,237	0,24	102,2	102,2	
	200	0,423	0,57	90,6	181,1	
alfa Endosulfan	30	0,043	1,94	82,5	24,74	$y = 0,02296 + 0,00081 * X$
	100	0,103	0,44	98,8	98,8	
	200	0,180	0,63	96,9	193,9	

p,p DDE	30	0,208	0,39	49,7	14,9	$y = 0,1537 + 0,00364 * X$
	100	0,629	0,39	130,6	130,6	
	200	0,995	0,24	114,8	231	
o,p DDD	Coeluiu					-
beta Endosulfan	30	0,061	0,89	83	24,9	$y = 0,0443 + 0,00067 * X$
	100	0,118	0,19	110	110,0	
	200	0,170	1,15	93,8	187,6	
p,p DDT	30	0,216	0,63	95,3	28,6	$y = 0,0521 + 0,00573 * X$
	100	0,635	0,23	101,7	101,5	
	200	1,20	0,2	100,2	200,3	
Endosul.Sulfato	30	0,05	2,17	129,8	38,94	$y = 0,0134 + 0,00094 * X$
	100	0,118	0,55	111,3	111,3	
	200	0,203	0,86	100,9	201,7	
o,p DDT	30	0,015	1,13	100	30	$y = -0,0054 + 0,00068 * X$
	100	0,067	1,82	106,4	106,4	
	200	0,133	0,12	101	203,5	
Azinfós	30	0,008	2,36	82,7	24,8	$y = 0,00104 + 0,00028 * X$
	100	0,026	1,83	89,2	89,2	
	200	0,058	2,71	101,7	203,4	
Lab. Cialotrina	30	0,011	0,49	81	24,3	$y = 0,0054 + 0,00023 * X$
	100	0,028	2,43	98,2	98,2	
	200	0,049	2,24	94,8	189,5	
Permetrina	30	0,083	1,01	47,6	14,3	$y = 0,0589 + 0,00168 * X$
	100	0,290	0,44	137,5	137,5	

	200	0,414	0,54	105,7	211,4	
Coumafós	30	0,013	1,83	92	27,6	$y = 0,0083 + 0,00017 * X$
	100	0,024	1,76	92,4	92,4	
	200	0,041	0,98	96,2	192,3	
Ciflutrin	30	0,022	2,34	84,5	25,36	$y = 0,0116 + 0,00041 * X$
	100	0,049	0,77	91,2	91,2	
	200	0,090	1,40	95,6	191,2	
Cipermetrina	30	0,051	0,79	90,7	27,2	$y = 0,0306 + 0,00075 * X$
	100	0,097	1,04	88,5	88,5	
	200	0,169	0,83	92,3	184,5	
Fenvalerato	30	0,062	0,74	94,7	28,4	$y = -0,0039 + 0,00232 * X$
	100	0,237	0,52	103,8	103,8	
	200	0,474	0,45	102,9	205,9	
Deltametrina	30	0,016	1,47	95,3	28,06	$y = 0,00253 + 0,00048 * X$
	100	0,046	2,48	90,6	90,6	
	200	0,101	1,70	102,5	205,1	

Fonte: desenvolvida pelo Autor

Cromatogramas do padrão 30 ng/mL e recuperação dos agrotóxicos da pluma de algodão fortificada com 30 ng/mL, injetados no GC/MS/SIS com suas referidas áreas, Figura 23 e Figura 24.

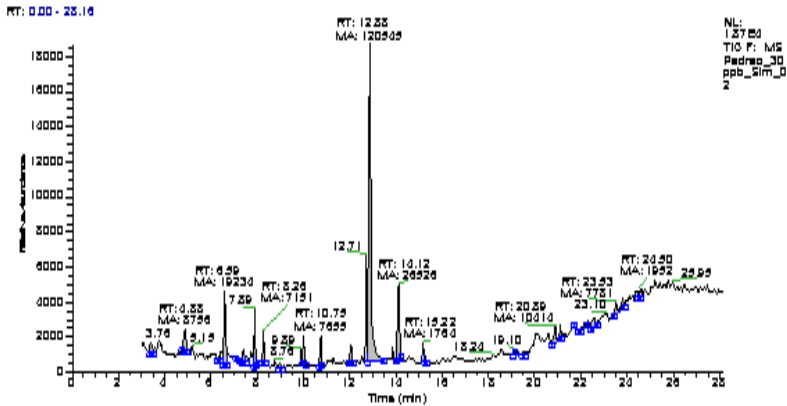


Figura 23– Cromatograma do padrão 30 ng/mL com suas áreas.

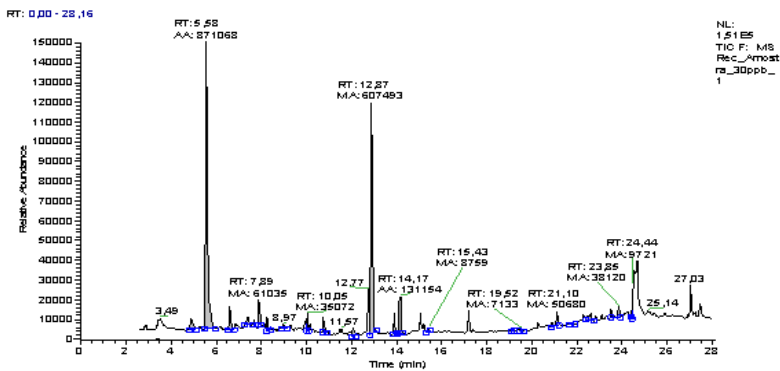


Figura 24 – Recuperação agrotóxicos da pluma de algodão fortificada com 30 ng/mL com suas áreas.

Na prática, significa que uma série de parâmetros de aptidão foi estabelecida para assegurar que a validade do método analítico e da qualidade dos resultados obtidos pela aplicação do método seja mantida sempre que este é usado. Assim, as variações dos parâmetros citados no parágrafo anterior e o conjunto dos resultados obtidos na fase de otimização do método, foram suficientes para assegurar que o método tem condições para ser utilizado em análises de rotina.

### 5.8.7 Resultado das amostras de pluma de algodão e tecidos

Foram utilizadas 6 amostras de pluma de algodão cedidas pela Fundação Blumenauense de Estudos Têxteis (FBET), procedente dos EUA, Argentina, Regiões do Sul e Nordeste do Matogrosso, Piauí e Bahia, amostras de tecidos procedentes da indústria têxtil dos setores de matéria prima crua, estamparia, tingimento e acabamento.

Foram encontrados resíduo do agrotóxico forato em duas amostras de pluma de algodão, EUA concentração de 0,83 mg/kg e Argentina 1,1 mg/kg e em uma amostra de pluma de algodão do Piauí o agrotóxico cipermetrina na concentração 0,97 mg/kg, concentrações bem acima do máximo permitido pela Norma da EcoTex 100.

Em relação aos tecidos, temos no tecido cru o agrotóxico etoprofós na concentração de 3,78 ng/mL concentrações bem abaixo do máximo permitido pela norma da EcoTex 100.



## 6 CONCLUSÕES

Este trabalho utilizou técnicas de extração e análise cromatográfica para identificar e quantificar os agrotóxicos existentes em pluma de algodão e tecidos da indústria têxtil. Após a identificação destes contaminantes, medidas mitigadoras poderão ser tomadas para evitar esta contaminação nos tecidos e plumas de algodão da indústria têxtil.

Analisando os resultados do estudo apresentado ficou caracterizado que as duas extrações por soxhlet e ultrassom com determinados solventes são eficientes na extração de várias classes de compostos. Na necessidade de uma extração apenas dos agrotóxicos em questão, foram estudados o melhor tipo de suporte para limpeza do extrato da matriz de pluma de algodão e tecidos acabados e do método QuEChERS como método de limpeza. Nem um dos suportes foi eficiente na limpeza da amostra de pluma de algodão. No estudo da extração no ultrassom com os solventes, diclorometano, hexano e acetonitrila em tempos diferentes (5, 19 e 30 min), conforme consta no Apêndice 1, o melhor solvente foi a acetonitrila no tempo de 5 a 30 min, por consenso foi utilizado o tempo de 10 min de extração e o método QuEChERS, que se mostrou eficiente, na limpeza do extrato da matriz. Na recuperação dos 30 agrotóxicos, 4 tiveram recuperação abaixo do 70%, 1 teve recuperação acima de 120%, 3 coeluíram com o agrotóxico seguinte e os demais 22 ficaram com sua recuperação entre 70% e 120%. Na recuperação dos 30 agrotóxicos deste estudo, mesmo cinco estando fora do valor de 70% a 120%, todos ficaram com o coeficiente de variação porcentual (CV%) inferior a 3%.

Não foram citados trabalhos comparativos, tendo em vista os trabalhos encontrados na revisão bibliográfica relataram apenas estudos sobre outros substratos, tais como, sedimentos ou amostras líquidas diferindo e fugindo do escopo deste estudo que foi substrato de pluma de algodão e tecidos.

Devido ao efeito matriz (contaminação) nem um dos métodos apresentados na literatura foi eficiente na análise de agrotóxicos em pluma de algodão, já o método desenvolvido demonstra ser rápido e eficiente para ser aplicado na determinação de resíduos de agrotóxicos em pluma de algodão e tecido acabado (Fluxograma 3), seguindo as condições cromatográficas GC/MS/SIS da Tabela 8. Esta metodologia apresenta um diferencial em relação aos métodos tradicionais, além de ser um método multirresíduos, no qual, em uma só análise são determinados 30 compostos de diferentes classes, empregando duas técnicas, o ultrassom para extração e o método QuEChERS como um método de limpeza e não como um método de extração em um GC/MS/SIS.

Foram analisados os mesmos agrotóxicos em 6 amostras de pluma de algodão recebidas da Fundação Blumenauense de Estudos Têxteis (FBET), procedente dos EUA, Argentina, Regiões Sul e Nordeste do Mato Grosso, Piauí e Bahia, amostras de tecidos procedentes da indústria têxtil dos setores de matéria-prima crua, estamparia, tingimento e acabamento. Foram encontrados resíduo do agrotóxico forato em duas amostras de pluma de algodão, EUA concentração de 0,83 mg/kg e Argentina 1,1 mg/kg e em uma amostra de pluma de algodão do Piauí o agrotóxico cipermetrina na concentração 0,97 mg/kg, concentrações bem acima do máximo permitido pela norma da EcoTex 100. Em relação aos tecidos, foi encontrado no tecido cru o agrotóxico Etoprofós na concentração de 3,78 ng/mL, concentração bem abaixo do máximo permitido pela norma da EcoTex 100.

A fundamentação do delineamento experimental e dos testes de hipóteses nas características de cada parâmetro de desempenho e nas particularidades da análise de resíduos de agrotóxicos em pluma de algodão conferiu eficiência ao processo de validação, além de praticidade de aplicação.

O método proposto é sensível, preciso, exato, robusto e possibilita a identificação e quantificação dos agrotóxicos em pluma de algodão, podendo ser usado na rotina de análises de resíduos de agrotóxicos.

Sendo assim, esta nova metodologia vem a auxiliar as indústrias têxteis de Santa Catarina a formarem um banco de dados com fornecedores nacionais e internacionais que tenham pluma de algodão com baixo índice de agrotóxicos, melhorando a qualidade do produto final (tecido acabado) e se enquadrando nas Normas Internacionais.

## **SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS.**

- Determinar, com a mesma metodologia, os agrotóxicos nas estações de tratamento de efluentes têxteis;
- Propor medidas saneadoras e mitigadoras no processo, visando o enquadramento das não conformidades às normas internacionais;
- Expandir o método para outras matrizes, como por exemplo, sedimentos e amostras líquidas (liofilização);
- Acrescentar outros agrotóxicos a metodologia para um maior controle dos produtos utilizados na lavoura do Algodão.



## 7 REFERÊNCIAS

ALMEIDA, R. P. ; SILVA, C. A. D. – Manejo integrado de pragas do algodoeiro no Brasil. Campina Grande: Embrapa Algodão, 1998. 65 p. (Circular Técnica, 27).

ABIT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA TÊXTIL. 2012: Disponível em:<http://www.abit.org.br>. Acesso em: 13 de fevereiro de 2012.

ABRAHÃO, J.A; SILVA, G.A; Influência de Alguns Contaminantes na Toxicidade Aguda de Efluentes da Indústria Têxtil. Revista Química Têxtil, nº 67, 2002.

AFONSO, J.C; AGUIAR, P. F; ALENCASTRO, R. B - Análise Química Quantitativa—Editora LTC, RJ, 6<sup>a</sup> edição, 2002.

AGRA, N. G.; SANTOS, R. F. S. Agricultura brasileira: situação atual e perspectivas de desenvolvimento. In: XXXIX CONGRESSO DA SOBER. 2001.

Recife. Anais. Recife: Sociedade Brasileira de Economia e Sociologia Rural.

ANASTASSIADES, M.; LEHOTAY, S.J.; STAJNBAHER, D.; SCHENCK, F.J. 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, v. 86, n. 2, p.412-431, 2003.

ANVISA. Resíduos de agrotóxicos em alimentos (Rev. Saúde Pública, 40 Nº 2, 361-363, 2006).

ANVISA-Relação de substâncias com ação tóxica sobre animais ou plantas - portaria nº 10/SNVS de 08 de março de 1985. Dou 14/03/85.

ANVISA - Resolução - RE nº 899 - "Guia para validação de métodos analíticos e bioanalíticos" de 29 de maio de 2003.

ARAÚJO, M.; CASTRO, E. M. M. - Manual de engenharia têxtil. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1987.

AOAC, Official Method 2007.01: Pesticide residues in foods by acetonitrile extraction and partitioning with magnesium sulphate, AOAC International, 2007.

BAYER, D. E.; LUMB, J. M. - Penetration and translocation of herbicides. In: VALKENBURG, W. (Ed.) Pesticide formulation. New York: Marcel Dekker, 1973. p. 387-439.

BARKER S.A. Matrix solid-phase dispersion. Review Journal of Biochemical and Biophysical Methods, 70 (2007), pp. 151–162.

BISINOTI, M.C.; JARDIM, W.F. O emprego de técnicas analíticas na especiação de metais pesados e a sua importância para o estudo do Ambiente. Caderno Temático Vol. 02 Unicamp, SP, 2004.

BONATO, P.S. - Cromatografia gasosa. In: C.H. COLLINS, G.L. BRAGA, P.S. Bonato (coords.) Introdução a métodos cromatográficos. 6<sup>a</sup> ed. Campinas- Unicamp – 1995

BRASIL. Fundação Oswaldo Cruz. Sistema nacional de informação tóxico farmacológica. Estatística anual de casos de intoxicação e envenenamento. Rio de Janeiro, 1997. 74p.

CARVALHO, A. R.; SCHLITTLER, F. H. M.; TORNISIELO, V. L. Relações da atividade agropecuária com parâmetros físico-químicos da água. Química Nova, v.23, n. 5, p. 529-537, 2000.

CHAU, A. S. Y.; AFGHAN, B. K. Analysis of Pesticides in Water. Boca Raton, CRC, v.1, p. 2-5, 1977.

CHAUDHRY, M.R - Tendências dos agrotóxicos utilizados para cultivar algodão - Seção de Informações técnicas. Comitê Consultivo Internacional do Algodão -WASHINGTON, EUA - 2006

COLENZO, M. "How Stuff Works - Como funcionam as roupas orgânicas". Publicado em 04 de janeiro de 2008(atualizado em 14 de fevereiro de 2008) <http://casa.hsw.uol.com.br/roupas-organicas3.htm> (10 de abril de 2012).

CUNHA, L.A. O ensino industrial-manufatureiro no Brasil. Revista Brasileira de Educação. Nº. 14, 2000, p. 89-107.

DE CLERQ, J. Batch and continuous settling of activated sludge: In- Depth Monitoring and ID Compression Modelling. UGent, 2006.217 p. il. – These (Doctored) - Universiteit Gent, Faculteit Ingenieurs wetens chappen & Faculteit Bio- Ingenieurs wetens chappen, Zwijinaarde – Belgium.

DORES, E. F. G. C.; FREIRE, E. M. L. Contaminação do ambiente aquático por agrotóxicos: vias de contaminação e dinâmica dos agrotóxicos no ambiente aquático. Agrotóxicos: Revista de Eco toxicologia e Meio Ambiente, v. 9, p.1-18. 1999.

EHLERS, E. Agricultura sustentável: origens e perspectivas de um novo paradigma. 2. ed., Guaíba: Agropecuária, 1999. 157 p.

EMBRAPA - Sistemas de Produção, Cultura do Algodão no Cerrado Jan/2003 -[http://sistemasdeproducao.cnptia.embrapa.br/Fontes\\_HTML/Algodão/Algodão\\_Cerrado/pragas.htm](http://sistemasdeproducao.cnptia.embrapa.br/Fontes_HTML/Algodão/Algodão_Cerrado/pragas.htm), acessado dia 07 fevereiro, 2012.

EPA - Environmental Protection Agency, "List of Chemicals Evaluated for Carcinogenic Potential," 2001.

EPA – Mídia Digital - CD-ROM - Determinative analytical methods for organic compounds - 2ª Revision, September 1994.

ENVIRONMENTAL Health Criteria: glyphosate. Genebra: World Health Organization, 1996. v. 63.

FERNÁNDEZ-ALBA, A. R., Chromatographic - Mass Spectrometry Food Analysis for Trace Determination of Pesticide Residues, Editora Elsevier, Amsterdam, v. XLIII, Capítulo 8, 2005.

FIESC- Santa Catarina em dados. Florianópolis, 2011.

FREIRE, R. S.; PELEGRINE, R.; KUBOTA, L. T.; DURÁN, N. Novas tendências para o tratamento de resíduos industriais contendo espécies organocloradas. Revista Química Nova, v. 23, n. 4, p. 504-511, 2000

GALINDO, C.; JACQUES, P.; KALT, A. Photochemical and photocatalytic degradation of an indigolid dye: a case study of acid blue 74

(AB74). Journal of Photo chemistry and Photobiology A: Chemistry. v. 141, p. 47-56, 2001.

GRISOLIA, C. K. Agrotóxicos: mutações, câncer e reprodução. Brasília, DF: Universidade de Brasília, 2005. 392p.

GONÇALVES, F. M. *Agrotóxicos: o controle da saúde dos trabalhadores expostos*. Curso do “Congresso ANAMT”. Goiania, Maio 2004.

GUAN, H.; BREWER, W.E.; MORGAN, S.L. New approach to multiresidue pesticide determination in foods with high fat content using disposable pipette extraction (DPX) and Gas chromatography/Mass spectrometry (GC/MS)," *J.Agric.FoodChem*2009, 57 (22), 10531–10538.

INMETRO - Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial Orientações sobre Validação de Métodos de Ensaio Químicos, DOQ-CGCRE-008, 2010.

KADOLPH, S.J.; LANGFOLD, A.J. *Têxtil*, 8<sup>a</sup> edição, Prentice-Hall, 1998.

KANG, S-F.; LIAO, C-H.; HUNG, H. Peroxidation treatment of dye manufacturing wastewater in the presence of ultraviolet light and ferrous ions. *Journal Hazardous Materials*, v.65, p.317-333, 1999.

LANÇAS, F. M. *Cromatografia em Fase Gasosa*. 1<sup>a</sup> Ed. ACTA, São Carlos, SP, Brasil, p – 254. 2004.

LARA, W. H.; BATISTA, G. C. Agrotóxicos. *Química Nova*, v. 2, n.15, p. 161-165, 1992.

LAWRENCE, H. S. "A Importância do Algodão na Indústria Têxtil", Simpósio, Lima, Peru, 12 de maio de 1998.

LÓPEZ, R.; GUTARRA, A. Descoloração de águas residuais da indústria têxtil. *Revista Química Têxtil*. Ano XXII, Junho de 2000.

MACEDO, J. A. B. *Introdução à Química Ambiental*. Belo Horizonte: Macedo, 2001. 487pp.



MACHEMER, L. H. & PICKEL, M. Carbamates insecticides. *Toxicology*, 91: 29-36, 1994.

MALDANER, L.; Collins, C.H.; Jardim, I.C.S.F., Fases estacionárias modernas para cromatografia líquida de alta eficiência em fase reversa(Revisão). *Quím. Nova* vol.33, Nº 7, São Paulo - 2010 ISSN 0100-4042

MATOS, A.T. Uso racional de recursos naturais e seus reflexos no meio ambiente – Poluição Ambiental e seus efeitos. ABEAS – Associação Brasileira de Educação Agrícola Superior, Módulo 6, Brasília, p.121, 2001.

MARONI, M.; COLOSIO, C.; FERIOLI, A.; FAIT, A. Organochlorine pesticides. *Toxicology*, v. 143, n. 1, p. 61-75, 2000.(A)

MARONI, M.; COLOSIO, C.; FERIOLI, A.; FAIT, A. Organophosphorus pesticides. *Toxicology*, Amsterdã, v. 143, n. 1, p. 9-37, 2000. (B)

MASCARENHAS, A.J.S.; OLIVEIRA, E.C.; PASTORE, H.O.; Cadernos Temáticos de Química Nova na Escola, Edição Especial, 2001, p. 25.

MENDONÇA, E. R. Manual do Produtor do beneficiador do algodão. Brasília: Nacional, 1973. 222pg.

MORAES, A. C. L.; MONTEIRO, A.J.R.F.; MOREIRA, R.D.; SOARES, J.P. Intoxicações agudas por agrotóxicos na infância: Revisão Clínico-Terapêutica. In: I Congresso Internacional de Segurança na Infância e Adolescência Niterói, Rio de Janeiro, 1998. Anais, Niterói, 1998.

MOREIRA, J. C. et al. Avaliação integrada do impacto do uso de agrotóxicos sobre a saúde humana em uma comunidade agrícola de Nova Friburgo, RJ. *REVISTA CIÊNCIA & SAÚDE COLETIVA*, Rio de Janeiro, v.7, nº2, 299 – 311, 2002.

NASUTI, C.; CANTALAMESSA, F.; FALCIONI, G.; GABBIANELLI, R. Different effects of type I and type II pyrethroids on erythrocyte plasma membrane properties and enzymatic activity in rats. *Toxicology*, 191 (2): 233-244. 2003.

NIST - National Institute of Standards and Technology - Bibliotheca 2002, Mídia CD.

OEKO-TEX – International Association for Research and Testing in the Field of Textile Ecology Gotthardstrasse 61 Postfach 2156CH-8027 Zurich, Oeko Tex Standard 2010.

OLIVEIRA, S.J. J.; ALVES S. R.; MEYER A.; PERES F.; MATOS R.C.O.; SARCINELLI, P.N. Influência de fatores socioeconômicos na contaminação por agrotóxicos, Brasil. *Revista Saúde Pública* 35(2):130-135,2001.

OPAS/OMS (Brasil). Manual de vigilância da saúde de pessoas expostas a agrotóxicos. GEPROS. Gestão da Produção, p. 25-34 1997.

OMS - ORGANIZACION MUNDIAL DE LA SALUD. Consecuencias sanitárias del empleo de plaguicidas em la agricultura. Genebra: 1992.

PATEL, K., FUSSEL, R. J., HETMANSHI, M., et al., *Journal of Chromatography A*, v. 1068, p. 289-296, 2005.

PERES, C. S.; ABRAHÃO, A. J. Características e sistemas de tratamento de águas residuais das indústrias têxteis. *Revista Química Têxtil*, v. 21, p. 22–39, 1998.

PERES, F.; MOREIRA, J.C.;DUBOIS, G.S. Agrotóxicos saúde e ambiente: uma introdução ao tema, p. 21-41. In *É veneno ou é remédio? Agrotóxicos, saúde e ambiente*. Fiocruz, Rio de Janeiro, 2003.

PERES, F.; ROSEMBER, B.; ALVES S.R.; MOREIRA, J. C.; SILVA, J.J.O. Comunicação relacionada ao uso de agrotóxico em região agrícola do Estado do Rio de Janeiro. *Revista Saúde Pública*, Rio de Janeiro, v.35, nº 6, p. 564 – 570, 2001.

PEREIRA, D.E.D - Coleta de amostras para análises de resíduos de agrotóxicos. Vitória: EM CAPA, 1987. 45p. (EMCAPA. Documentos, 39).

PORTO, J. A. S. O - Gerenciamento de risco na Cidade dos Meninos – um sítio contaminado por agrotóxicos organoclorados no Estado do Rio de Janeiro. Dissertação (Mestrado em Saúde Pública) – CESTEJ, Escola Nacional de Saúde Pública/Fundação Oswaldo Cruz, 2003.

PRIMER, A., Food Safety – Applications in Mass Spectrometry, Agilent Technologies, USA, 2004.

QASIM, S.R.; CHIANG, W. - Sanitary landfill leachate: generation, control and treatment. Lancaster: Technomic Publishing Co. Inc., 339p. 1994.

QUEIROZ, S.C.; COLLINS, C.H.; JARDIM, C.S.F. Métodos de Extração e/ou concentração de compostos encontrados em fluidos biológicos para posterior determinação Cromatográfica. Química Nova, Vol. 24 N<sup>o</sup>1, 68/76, 2001.

RAMPAZZO, S. E. A. Questão ambiental no contexto do desenvolvimento econômico. In: BÉQUER, D. F. (Org.). Desenvolvimento sustentável: necessidade e/ou possibilidade? Santa Cruz do Sul: EDUNISC, p. 157-188. 1997.

REZIC, I.; STEFFAN. ICP-OES - Determination of metals present in textile materials, Microchemical Journal 85 (2007) 46–51.

RIBANI, M.; BOTTOLI, C.B.G.; COLLINS, C. H.; JARDIM, I.C.S.; MELO, L.F.C., Validação em métodos cromatográficos e eletroforéticos. Quím. Nova [online]. 2004, vol.27, n.5, pp. 771-780. ISSN 0100-4042.

RISSATO, S.R. Determinação de resíduos de agrotóxico sem tabaco através de métodos analíticos de alta eficiência (SFE, HPLC, HRGC, CZE). São Carlos, SP, 164 p. Tese (Doutorado em Química), Universidade de São Paulo. 1995.

RYBICKI, T.; ŚWIĘCH, E.; LEŚNIEWSKA, J.; ALBIŃSKA, M. I.; SZYKOWSKA, T.; PARYJCZAK, S.; SYPNIEWSKI - Changes in Hazardous Substances in Cotton after Mechanical and Chemical Treatments of Textiles, FIBRES & TEXTILES in Eastern Europe, 12 (2004) 46.

ROBINSON, T.; MCMULLAN, G.; MARCHANT, R.; NIGAM, P.- Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. Bioresource Technology, v. 77, n. 3, p. 247-255, 2001.

SARIEGO, J.C. - Educação ambiental: as ameaças do planeta azul. São Paulo: Scipione; 1994. 208p.

SAUER, T. Degradação Fotocatalítica de Corante e Efluente Têxtil. Dissertação Mestrado. UFSC, 2002.

SCHRANK, S. G. Tratamento anaeróbio de águas residuárias da indústria têxtil. Dissertação de Mestrado. UFSC, 2000.

SILVA, G. J. A modernização dolorosa: estrutura agrária, fronteira agrícola e trabalhadores rurais no Brasil. Rio de Janeiro: Zahar, 1982. 192 p.

SILVA, L. A.; QUEIROS, S.N. Emprego formal na indústria têxtil catarinense: localização, caracterização, diferenças e semelhanças entre as mesorregiões. V Encontro de Economia Catarinense - Crescimento e Sustentabilidade - Abril 2011.

SILVA, R.F; FLORÊNCIO, L; AUGUSTO, L.G.S. Avaliação do uso de agrotóxicos na cultura da cenoura no Município de Brejo da Madre de Deus: subsídios para gestão ambiental - Congresso Interamericano de Engenharia Sanitária e Ambiental, Porto Alegre, 2000.

SILVA, S. A. Tratamento Biológico de Águas Residuárias. CETESB. ABES. Editoria Rio de Janeiro. Vol. 1: 140, 1979.

SINGH, S. et al. Is Atropine Alone Sufficient in Acute Severe Organophosphorous Poisoning? Experience of a North West Indian Hospital. International Journal of clinical Pharmacology and Therapeutics, 33 (11): 628-630, 1995.

SOARES, W.; ALMEIDA, R. M. V. R.; MORO, S. Trabalho rural e fatores de risco associados ao regime de uso de agrotóxicos em Minas Gerais, Brasil. Caderno de Saúde Pública, Rio de Janeiro, v.19, n°.4, p.1117 – 1127, 2003.

SOBREIRA, A. E. G.; ADISSI, P. J. Agrotóxicos: falsas premissas e debates. Revista Ciência & Saúde Coletiva, Rio de Janeiro, v.8, n°.4, pp.985 – 990, 2003.

SOTTORIVA, P. R. S. Degradação de corantes reativos utilizando-se processos oxidativos avançados. 114 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Setor de Ciências Exatas, Universidade Federal do Paraná, 2002.

SOUZA, H.B. Guia técnico de coleta de Amostras – Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. São Paulo, Brasil. p. 257. 1997.

STRELAU, J. R. M. Estudo comparativo de métodos de extração para determinação de compostos orgânicos em lixiviados de aterros sanitários por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (GC/MS). 137 p. Dissertação (Mestrado Engenharia Ambiental), UFSC – Santa Catarina, 2006.

SULTATOS, L. G. Mammalian toxicology of organophosphorus pesticides. *J. Toxicol. Environ. Health*, v. 43, n. 3, p. 271-289, 1994.

TAHBOUB, Y. R., ZAATER, M. F., BARRI, T.A., *Analytica Chimica Acta*, v.558, p.62-68, 2006.

TORTORA, P.G.; COLLIER, B.J. "Têxtil Entendimento", 5ª edição, Prentice-Hall, 1997.

TUXILL, J.; NABHAN G. P. - Plants and protected areas: a guide to in situ management. Earthscan Publications, London. 2001.

USDA - United States Department of Agriculture - Mundo, Abastecimento agrícola e estimativas de demanda, WASDE-499 – p 40 - October 12, 2011.

VALENTE, A. L. P.; AUGUSTO, F. Micro Extração em Fase Sólida – Química Nova, Vol. 23, N0 4, 2000.

VALENTINE, W. M. Toxicology of selected pesticides, drugs, and chemicals. Pyrethrin and pyrethroid insecticides. *Vet Clin. North Am. Small Anim. Pract.*, v.20, n.2, 1990.

VAN DER HOFF, G. R.; VAN ZONEN, P., *Journal of Chromatography A*, v.843, p.301-322, 1999.

WOLFF, D. B. - Estudo da Tratabilidade de um Efluente Têxtil por Biomassa Fixa através de um Reator de Leito Fluidizado Trifásico Aeróbio. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental). Curso de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental, Universidade Federal de Santa Catarina, UFSC (1997).

YOU, J.; WESTON, D. P.; LYDY, M. J.; ARCH. Environmental Contamination Toxicology 2004, 47, 141.

ZIOLI, R. L. Avaliação da toxicidade por ensaios com microrganismos aquáticos. Técnica Res. Ed. Tec. Da ETEFG; v.2, n.2, p. 148-151, 1997.

## 8 APÊNDICE

Apêndice 1. Tabelas das médias das áreas dos agrotóxicos com diferentes solventes na extração por ultrassom da pluma de algodão, nos tempos 5, 19 e 30 min, em triplicata na concentração de 200 ng/mL.

**Tabela 1.1** Áreas obtidas na recuperação dos agrotóxicos analisados por GC-MS modo SIS, a partir da solução de 200 ng/mL, extraído em diclorometano.

Agrotóxicos	Área/ 5 min de ultrassom	Área/19 min de ultrassom	Área/30 min de ultrassom
Pendimentalina	97.854	157.616	151.689
Endosulfan alfa	88.353	81.294	83.705
Endosulfan beta	59.434	72.336	71.129
Endosulfan sulfato	91.662	129.574	107.706
Permetrina	-	301.937	238.593

**Tabela 1.2** Áreas obtidas para os agrotóxicos analisados por GC-MS modo SIS, a partir da solução de 200 ng/mL extraído em hexano.

Agrotóxicos	Área/ 5 min de ultrassom	Área/19 min de ultrassom	Área/30 min de ultrassom
Pendimentalina	128569	117813	149940
Endosulfan alfa	73110	62297	61186
Endosulfan beta	62561	21013	43965
Endosulfan sulfato	-	55827	61998
Permetrina	201635	162231	251227

**Tabela 1.3** Áreas obtidas para os agrotóxicos analisados por GC-MS modo SIS, a partir da solução de 200 ng/mL em acetonitrila.

Agrotóxicos	Área/ 5 min de ultrassom	Área/19 min de ultrassom	Área/30 min de ultrassom
Pendimentalina	35935	61066	36175
Endosulfan alfa	26509	45549	28678
Endosulfan beta	24827	37574	27704
Endosulfan sulfato	53348	67190	53529
Permetrina	96232	113738	96630

Gráficos das médias das áreas dos agrotóxicos com diferentes solventes na extração por ultrassom da pluma de algodão, nos tempos 5, 19 e 30 min, em triplicata na concentração de 200 ng/mL.

Gráfico 1.1 - Áreas dos agrotóxicos no solvente diclorometano nos tempos 5, 19 e 30 min.

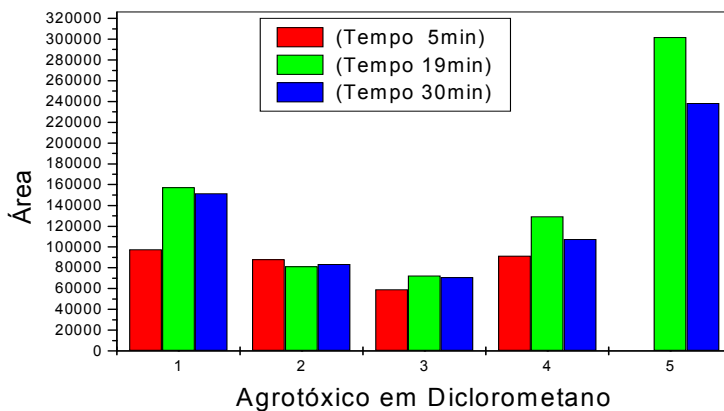


Gráfico 1.2 - Áreas dos agrotóxicos no solvente hexano nos tempos 5, 19 e 30 min.

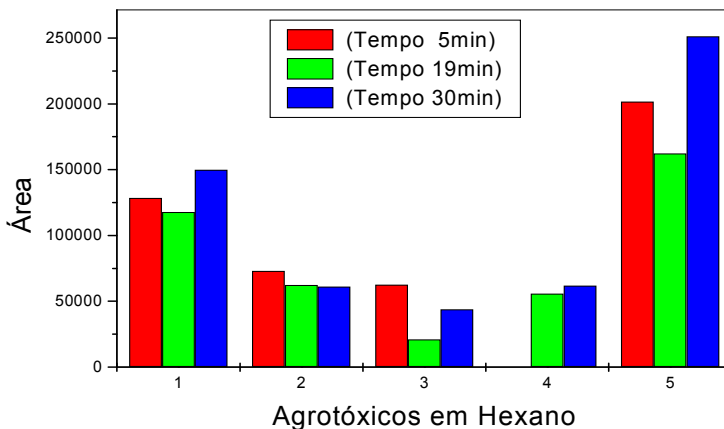




Gráfico 1.3 - Áreas dos agrotóxicos no solvente acetonitrila nos tempos 5, 19 e 30 min.

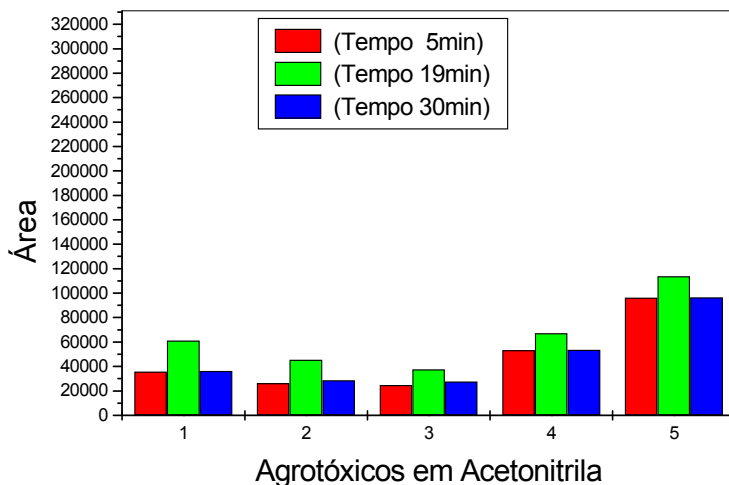


Gráfico 1.4 - Áreas dos 5 (cinco) agrotóxicos no solvente diclorometano no tempo 5 min na concentração de 200 ng/mL relacionado com a concentração de 200 ng/mL da curva analítica, Tabela 1.

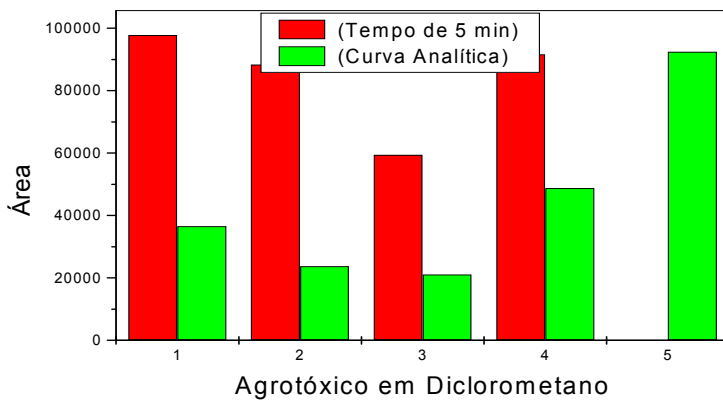


Gráfico 1.5 - Áreas dos 5 (cinco) agrotóxicos no solvente hexano no tempo 5 min na concentração de 200 ng/mL relacionados com a concentração de 200 ng/mL da curva analítica, Tabela 1.

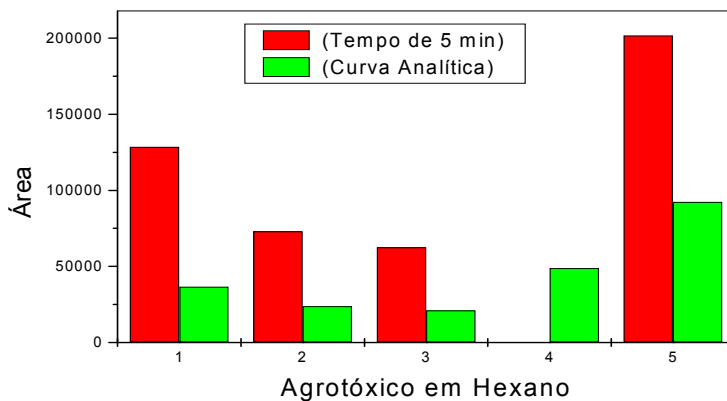


Gráfico 1.6 - Áreas dos 5 (cinco) agrotóxicos no solvente acetonitrila no tempo 5 min na concentração de 200 ng/mL relacionados com a concentração de 200 ng/mL da curva analítica, Tabela 1.

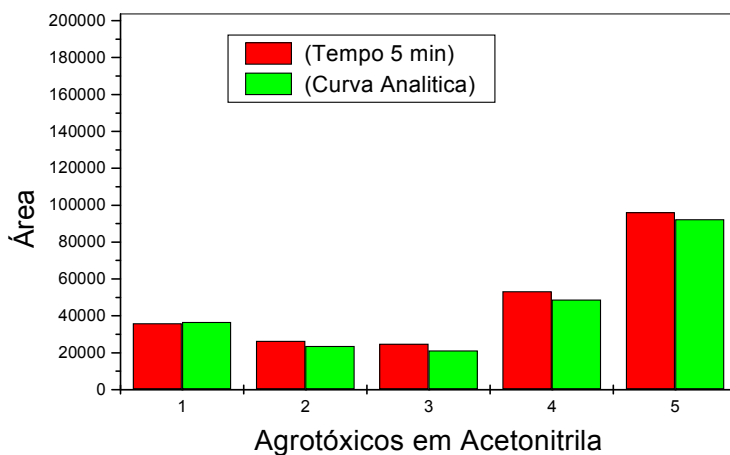


Gráfico 1.7 - Áreas dos 5 (cinco) agrotóxicos no solvente diclorometano no tempo 5, 19 e 30 min na concentração de 200 ng/mL relacionado com a concentração de 200 ng/mL da Curva Analítica (Padrão) Tabela 1.

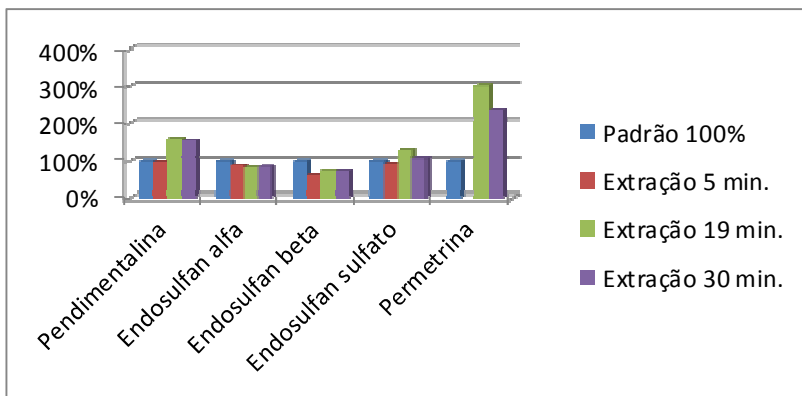


Gráfico 1.8 - Áreas dos 5 (cinco) agrotóxicos no solvente hexano no tempo 5, 19 e 30 min na concentração de 200 ng/mL relacionado com a concentração de 200 ng/mL da Curva Analítica (Padrão) Tabela 1.

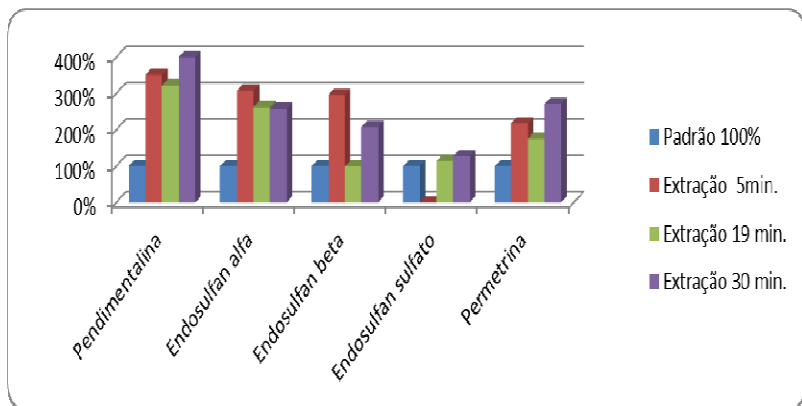
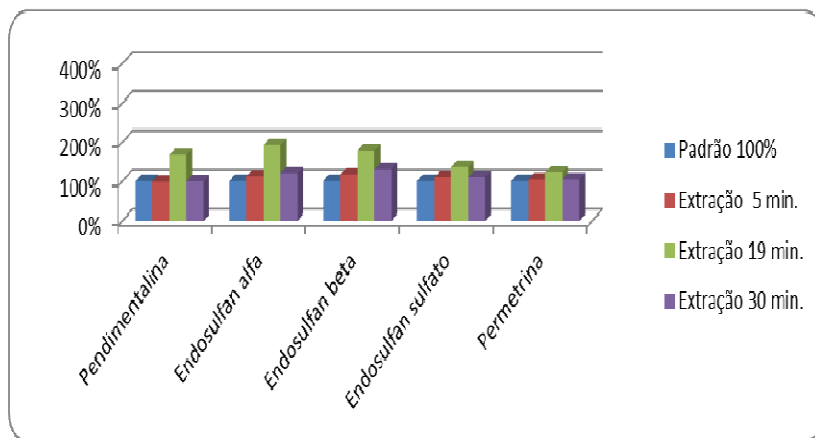


Gráfico 1.9 - Áreas dos 5 (cinco) agrotóxicos no solvente acetonitrila no tempo 5, 19 e 30 min na concentração de 200 ng/mL relacionado com a concentração de 200 ng/mL da Curva Analítica (Padrão) Tabela 1.



Apêndice1. Figuras dos cromatogramas expandido do massas dos agrotóxicos das extrações da pluma do algodão com diferentes solventes na extração por ultrassom nos tempos 5, 19 e 30 min em triplicata.

Figuras 1A, 1B e 1C. Cromatogramas expandido, obtidos para os agrotóxicos analisados por GC-MS modo SIS, a partir da solução de 200 ng/mL em diclorometano.

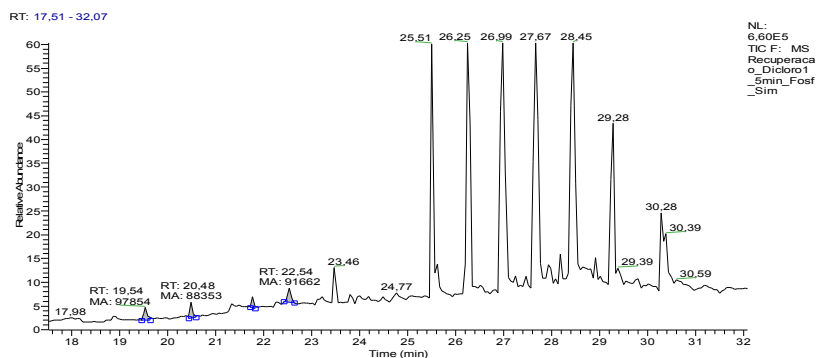


Figura 1A - Cromatograma solução de 200 ng/mL em diclorometano 5 min, expandida.

RT: 17,05 - 28,10

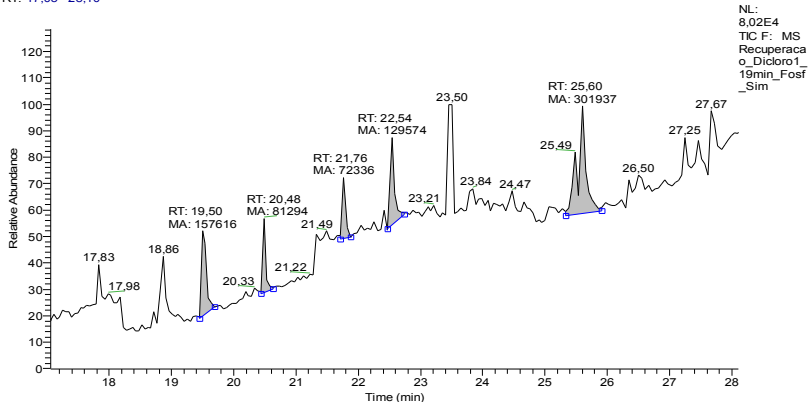


Figura 1B- Cromatograma solução de 200 ng/mL em diclorometano 19 min, expandida.

RT: 17,64 - 26,93

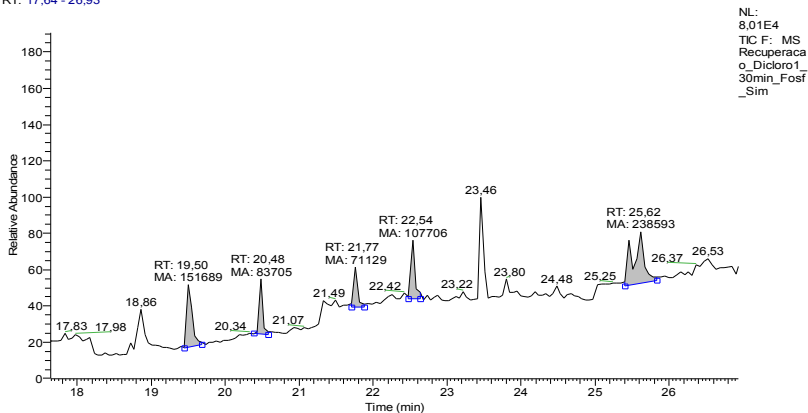


Figura 1C - Cromatograma solução de 200 ng/mL em diclorometano 30 min, expandida.

Figuras 2A, 2B e 2C - Cromatogramas expandido, obtidos para os agrotóxicos analisados por GC-MS modo SIS, a partir da solução de 200 ng/mL em hexano.

RT: 16.63 - 26.95

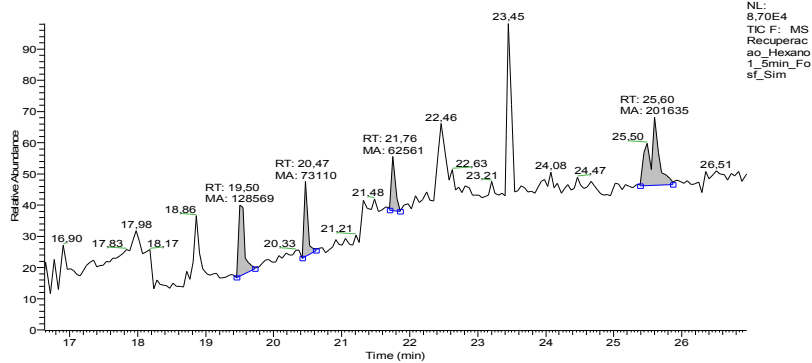


Figura 2A - Cromatograma solução de 200 ng/mL em hexano 5 min, expandida.

RT: 17.29 - 26.49

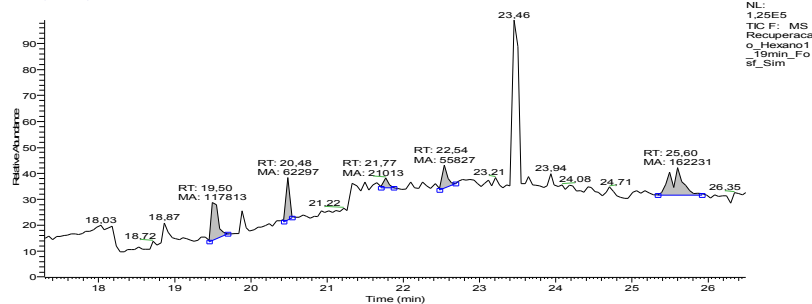


Figura 2B - Cromatograma solução de 200 ng/mL em hexano 19 min, expandida.

RT: 17.91 - 27.75

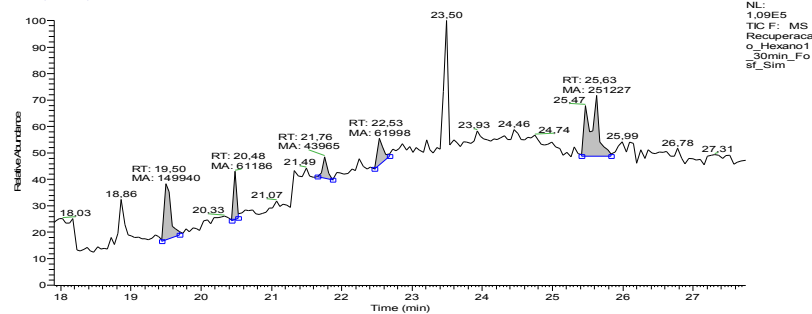


Figura 2C - Cromatograma solução de 200 ng/mL em hexano 30 min, expandida.

Figuras 3A, 3B e 3C – Cromatogramas expandido dos agrotóxicos analisados por GC-MS modo SIS, a partir da solução de 200 ng/mL em acetonitrila.

RT: 18,82 - 26,70

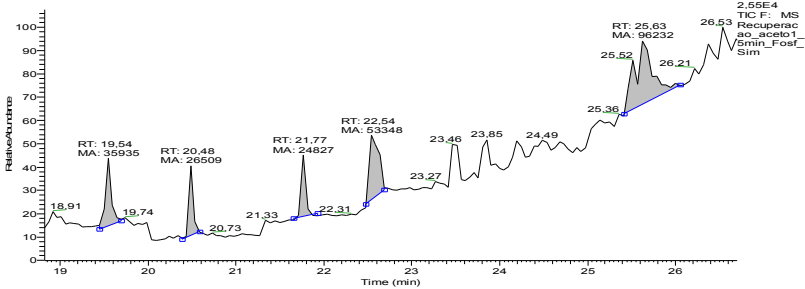


Figura 3A - Cromatograma solução de 200 ng/mL em acetonitrila 5 min, expandida.

RT: 18,04 - 26,57

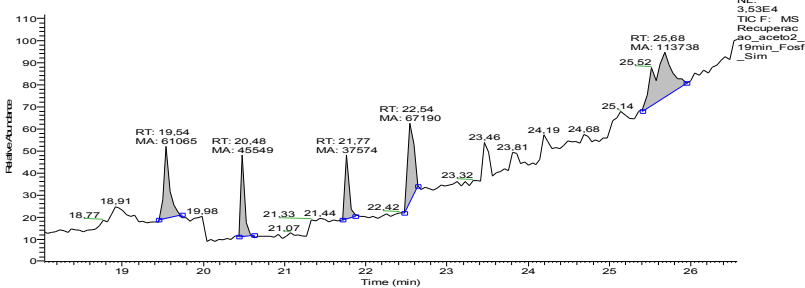


Figura 3B - Cromatograma solução de 200 ng/mL em acetonitrila 19 min expandida.

RT: 17,88 - 26,73

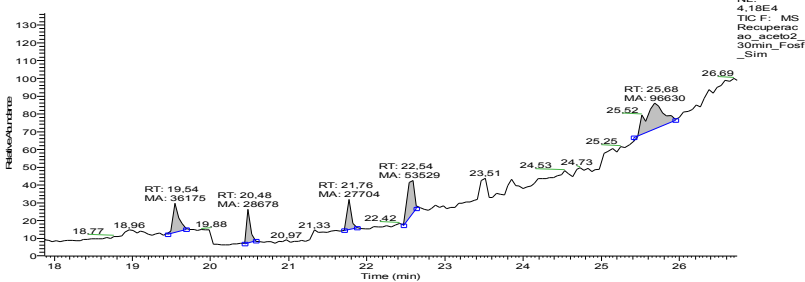


Figura 3C - Cromatograma solução de 200 ng/mL em Acetonitrila 30 min expandida.





## APÊNDICE 2 – Curvas de calibração dos padrões dos agrotóxicos individuais.

Curva de calibração DICLORVO

TABELA 2.1: Áreas 1, 2, 3/ Média das áreas/ Desvio Padrão(DP)

Conc. (ng/mL)	Área1	Área2	Área3	Média	DP
30	0,040	0,040	0,040	0,0399	0,000
50	0,073	0,073	0,073	0,0730	0,000
100	0,154	0,152	0,156	0,1539	0,002
150	0,224	0,226	0,221	0,2236	0,003
200	0,299	0,299	0,299	0,2993	0,000

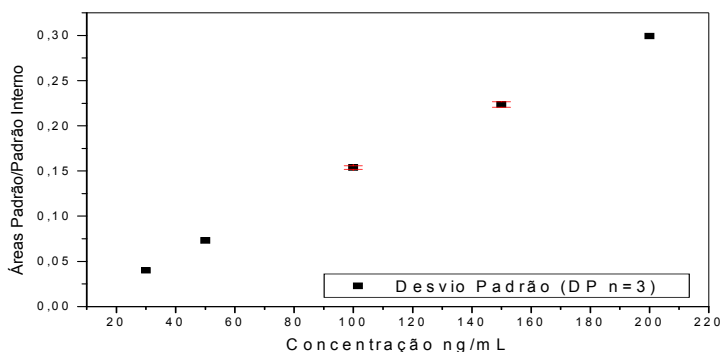


Figura 2.1 – Curva de Calibração do Padrão Diclorvo

Linear Regression for Data5\_B:  $Y = A + B * X$

Parameter	Value	Error	
A	-0,00293	0,00303	
B	0,00152	2,46279E-5	
R	SD	N	P
0,99961	0,00346	5	<0.0001

Curva de calibração Mevinfós

Média: Não houve Picos.

Curva de calibração Monocrotofós.

TABELA 2.2: Áreas 1, 2, 3/ Média das áreas/ Desvio Padrão(DP)

Conc. (ng/mL)	Área1	Área2	Área3	Média	DP
30	0,073	0,072	0,073	0,0726	0,001
50	0,115	0,116	0,115	0,1154	0,001
100	0,205	0,206	0,203	0,2047	0,002
150	0,296	0,296	0,297	0,2964	0,001
200	0,391	0,389	0,394	0,3912	0,003

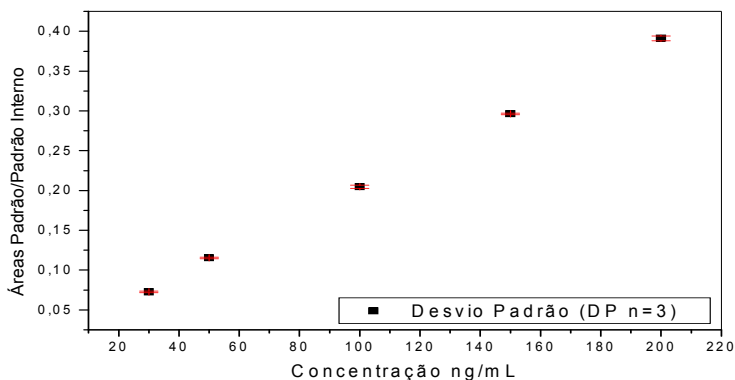


Figura 2.2 - Curva de Calibração do Padrão Monocrotofós.

Linear Regression for Data5\_B:  $Y = A + B * X$

Parameter	Value	Error		
A	0,01929	0,00219		
B	0,00186	1,78121E-5		
R	SD	N		P
0,99986	0,0025	5		<0.0001

## Curva de calibração Carbendazin

TABELA 2.4: Áreas 1, 2, 3/ Média das áreas/ Desvio Padrão(DP)

Conc. (ng/mL)	Área1	Área2	Área3	Média	DP
30	0,01	0,0098	0,01	0,010	0,000
50	0,015	0,014	0,014	0,014	0,001
100	0,023	0,023	0,023	0,023	0,000
150	0,032	0,032	0,032	0,032	0,000
200	0,04	0,04	0,04	0,04	0,000

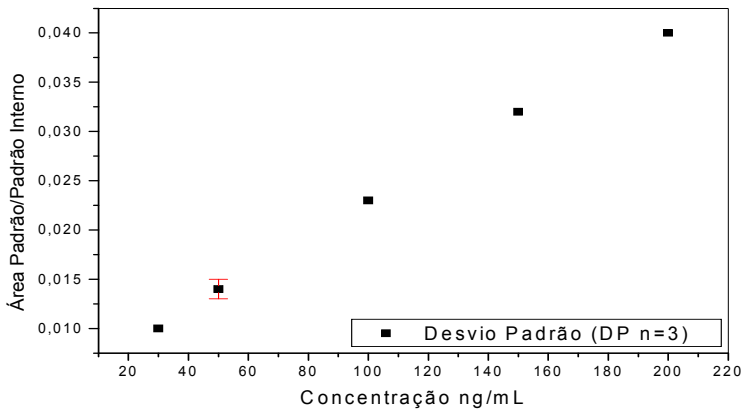


Figura 2.7 - Curva de Calibração do Padrão Carbendazin.

Linear Regression for Data1\_B:  $Y = A + B * X$

Parameter	Value	Error	
A	0,0050619	3,8004E-4	
B	1,76775E-4	3,08457E-6	
R	SD	N	P
0,9995436	4,33159E-4	5	<0.0001

## Curva de calibração Etoprofós

TABELA 2.5: Áreas 1,2,3/ Média das áreas/ Desvio Padrão(DP)

Conc. (ng/mL)	Área1	Área2	Área3	Média	DP
30	0,161	0,16	0,163	0,1614	0,002
50	0,242	0,242	0,241	0,2417	0,001
100	0,418	0,417	0,418	0,4177	0,001
150	0,6	0,599	0,6	0,5998	0,001
200	0,768	0,765	0,771	0,7679	0,003

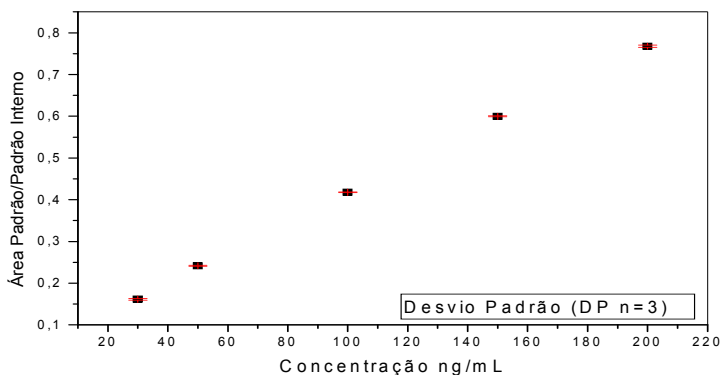


Figura 2.9 - Curva de Calibração do Padrão Etoprofós.

Linear Regression for Data1\_B:  $Y = A + B * X$ 

Parameter	Value	Error
A	0,06	0,00495
B	0,00356	4,01594E-5

R	SD	N	P
0,99981	0,00564	5	<0.0001

## Curva de calibração Forate

TABELA 2.6: Áreas 1,2,3/ Média das áreas/ Desvio Padrão(DP)

Conc. (ng/mL)	Área1	Área2	Área3	Média	DP
30	0,008	0,009	0,008	0,0086	0,001
50	0,01	0,01	0,01	0,0102	0,000
100	0,015	0,015	0,015	0,0147	0,000
150	0,02	0,02	0,021	0,0202	0,001
200	0,026	0,025	0,026	0,0255	0,001

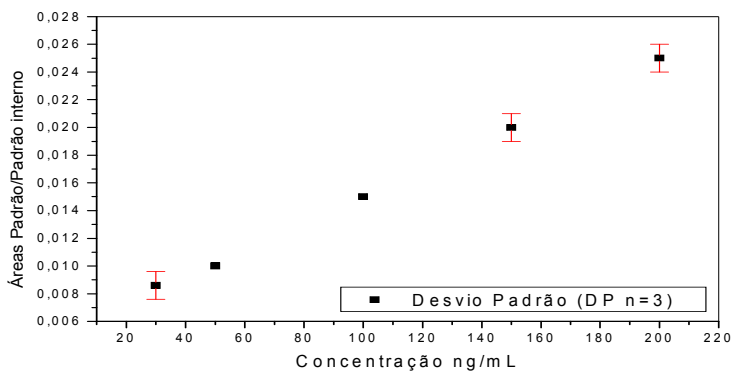


Figura 2.11 - Curva de Calibração do Padrão Forate.

Linear Regression for Data1\_B:  $Y = A + B * X$ 

Parameter	Value	Error
A	0,00537	2,16431E-4
B	9,76876E-5	1,75664E-6

R	SD	N	P
0,99952	2,46682E-4	5	<0.0001

Curva de calibração Dimetoato  
 Coeluiu com o Dicloran  
 Curva de calibração Dicloran

TABELA 2.8: Áreas 1,2,3/ Média das áreas/ Desvio Padrão(DP)

Conc. (ng/mL)	Área1	Área2	Área3	Média	DP
30	0,046	0,047	0,045	0,0456	0,001
50	0,068	0,067	0,068	0,0676	0,001
100	0,126	0,127	0,124	0,1259	0,002
150	0,19	0,19	0,19	0,1898	0,000
200	0,243	0,242	0,245	0,2432	0,002

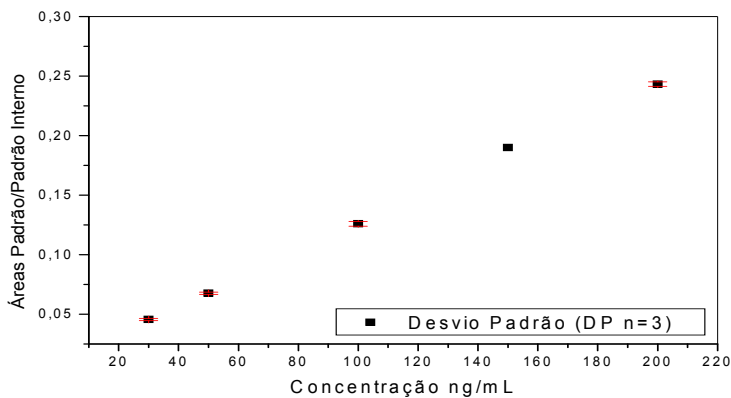


Figura 2.15 - Curva de Calibração do Padrão Dicloran.

Linear Regression for Data1\_C:  $Y = A + B * X$

Parameter	Value	Error	
A	0,00969	0,00225	
B	0,00118	1,82495E-5	
R	SD	N	P
0,99964	0,00256	5	<0.0001

## Curva de calibração Diazinon

TABELA 2.9: Áreas 1,2,3/ Média das áreas/ Desvio Padrão(DP)

Conc. (ng/mL)	Área1	Área2	Área3	Média	DP
30	0,099	0,098	0,1	0,0991	0,001
50	0,183	0,185	0,18	0,1828	0,003
100	0,361	0,357	0,363	0,3607	0,003
150	0,544	0,542	0,545	0,5435	0,002
200	0,733	0,731	0,734	0,7327	0,002

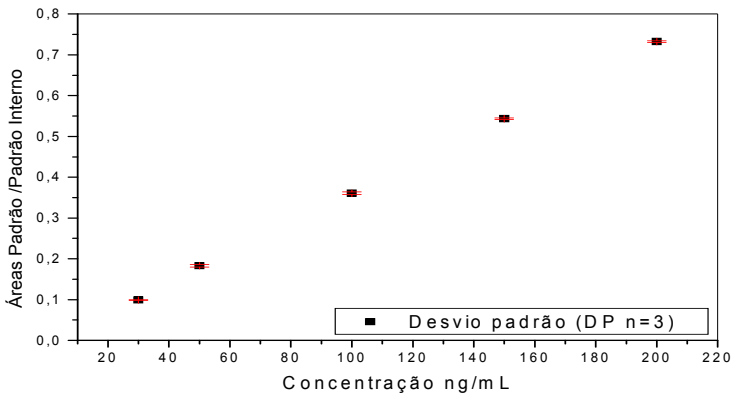


Figura 2.17 - Curva de Calibração do Padrão Diazinon.

Linear Regression for Data1\_C:  $Y = A + B * X$ 

Parameter	Value	Error
A	-0,00786	0,00398
B	0,00369	3,22976E-5

R	SD	N	P
0,99989	0,00454	5	<0.0001

## Curva de calibração Disulfoton

TABELA 2.10: Áreas 1,2,3/ Média das áreas/ Desvio Padrão(DP)

Conc. (ng/mL)	Área1	Área2	Área3	Média	DP
30	0,008	0,008	0,007	0,008	0,001
50	0,012	0,012	0,013	0,0125	0,001
100	0,021	0,021	0,021	0,0209	0,000
150	0,031	0,031	0,031	0,031	0,000
200	0,04	0,04	0,04	0,04	0,000

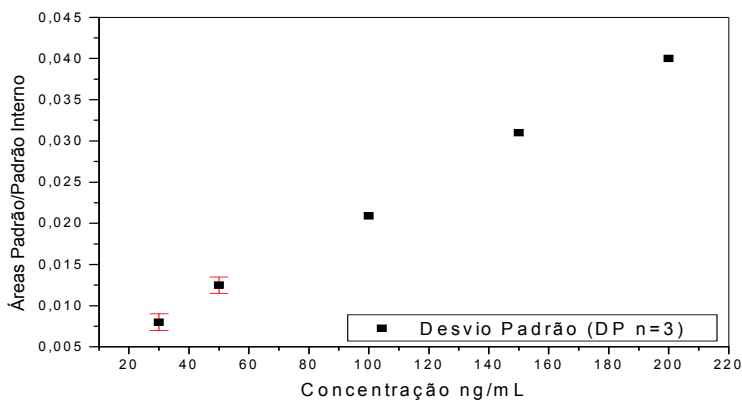


Figura 2.19 - Média das áreas em função das concentrações do Disulfoton.

Linear Regression for Data1\_C:  $Y = A + B * X$ 

Parameter	Value	Error		
A	0,00264	3,96223E-4		
B	1,8715E-4	3,21591E-6		
R	SD	N	P	
0,99956	4,51603E-4	5	<0.0001	



## Curva de calibração gama Lindano

TABELA 2.11: Áreas 1,2,3/ Média das áreas/ Desvio Padrão(DP)

Conc. (ng/mL)	Área1	Área2	Área3	Média	DP
30	0,064	0,063	0,065	0,0639	0,001
50	0,084	0,085	0,084	0,0842	0,001
100	0,131	0,13	0,132	0,131	0,001
150	0,176	0,176	0,177	0,1764	0,001
200	0,231	0,23	0,233	0,2314	0,002

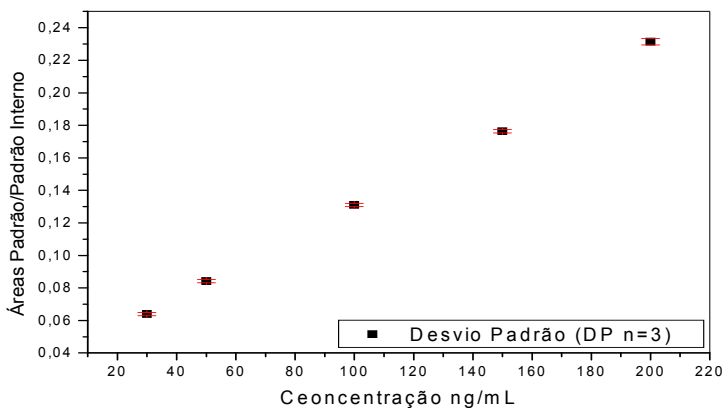


Figura 2.21 - Média das áreas em função das concentrações do gama Lindano.

Linear Regression for Data1\_C:  $Y = A + B * X$ 

Parameter	Value	Error	
A	0,03441	0,00243	
B	9,71379E-4	1,97579E-5	
R	SD	N	P
0,99938	0,00277	5	<0.0001

## Curva de calibração Paration

TABELA 2.12: Áreas 1,2,3/ Média das áreas/ Desvio Padrão(DP)

Conc. (ng/mL)	Área1	Área2	Área3	Média	DP
30	0,015	0,015	0,016	0,0153	0,001
50	0,026	0,025	0,026	0,0258	0,001
100	0,044	0,044	0,044	0,044	0,000
150	0,065	0,064	0,065	0,0648	0,001
200	0,086	0,083	0,087	0,0856	0,002

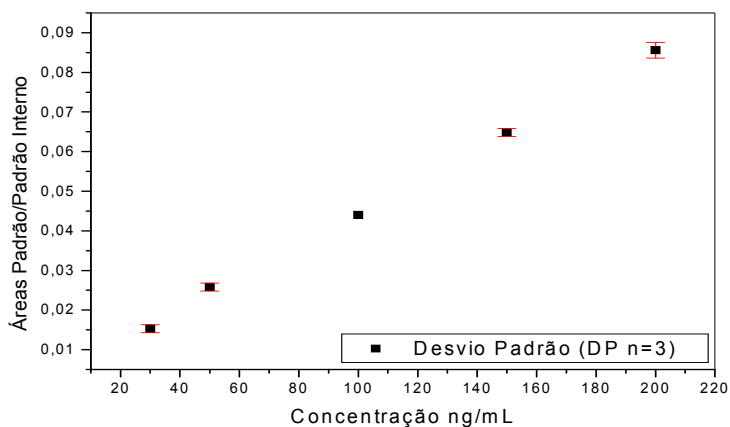


Figura 2.23 - Curva de Calibração do Padrão Paration.

Linear Regression for Data1\_C:  $Y = A + B * X$ 

Parameter

Value

Error

A

0,00396

9,49598E-4

B

4,06998E-4

7,70733E-6

R

SD

N

P

0,99946

0,00108

5

&lt;0.0001

## Curva de calibração Clorpirifós

TABELA 2.13: Áreas 1,2,3/ Média das áreas/ Desvio Padrão(DP)

Conc. (ng/mL)	Área1	Área2	Área3	Média	DP
30	0,032	0,032	0,031	0,0318	0,001
50	0,062	0,062	0,062	0,0617	0,000
100	0,114	0,114	0,114	0,1139	0,000
15	0,168	0,168	0,169	0,1686	0,001
200	0,224	0,222	0,224	0,2235	0,001

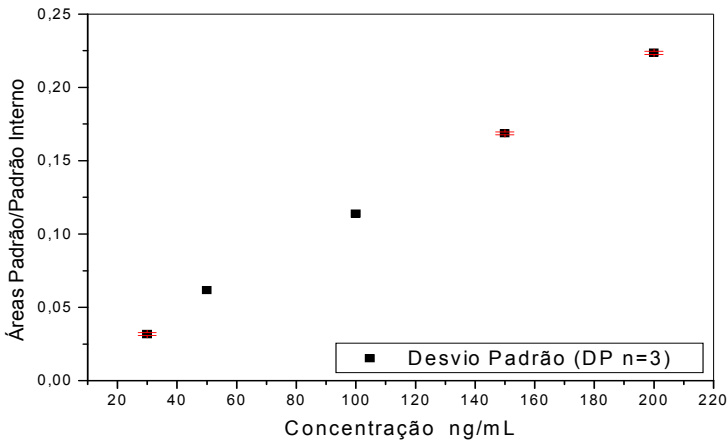


Figura 2.25 - Curva de Calibração do Padrão Clorpirifós.

Linear Regression for Data1_B:		$Y = A + B * X$	
Parameter	Value	Error	
A	0,00233	0,0028	
B	0,00111	2,27641E-5	
R	SD	N	P
0,99937	0,0032	5	<0.0001

## Curva de calibração Fention

TABELA 2.14: Áreas 1,2,3/ Média das áreas/ Desvio Padrão(DP)

Conc. (ng/mL)	Área1	Área2	Área3	Média	DP
30	0,062	0,061	0,062	0,0618	0,001
50	0,128	0,127	0,13	0,1284	0,002
100	0,251	0,253	0,249	0,251	0,002
150	0,38	0,375	0,38	0,3784	0,003
200	0,512	0,51	0,514	0,5123	0,002

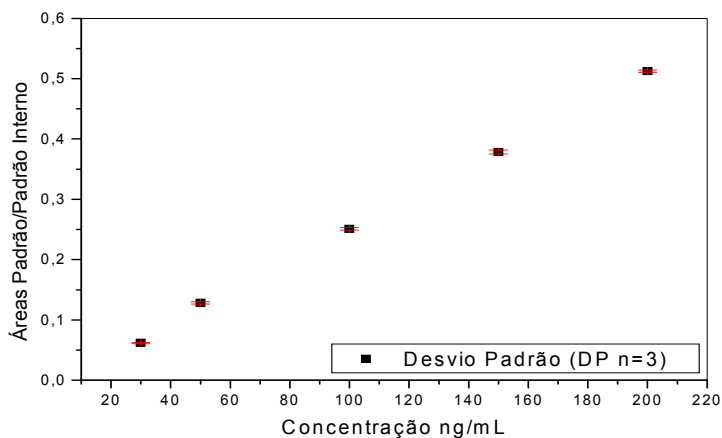


Figura 2.27 - Curva de Calibração do Padrão Fention.

Linear Regression for Data1\_C:  $Y = A + B * X$ 

Parameter	Value	Error	
A	-0,00998	0,0054	
B	0,00261	4,38599E-5	
R	SD	N	P
0,99958	0,00616	5	<0.0001

## Curva de calibração Pendimentalina

TABELA 2.15: Áreas 1,2,3/ Média das áreas/ Desvio Padrão(DP)

Conc. (ng/mL)	Área1	Área2	Área3	Média	DP
30	0,064	0,063	0,065	0,0637	0,001
50	0,114	0,115	0,113	0,1142	0,001
100	0,235	0,233	0,236	0,2348	0,002
150	0,353	0,352	0,355	0,3534	0,002
200	0,465	0,465	0,465	0,4649	0,000

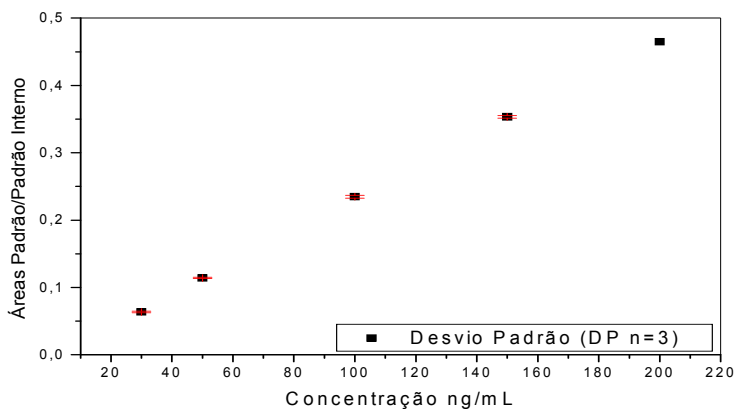


Figura 2.29 - Curva de Calibração do Padrão Pendimentalina.

Linear Regression for Data1\_C:

$$Y = A + B * X$$

Parameter

Value

Error

-----  
A

-0,00431

0,00314

B

0,00236

2,5488E-5  
-----

R

SD

N

P

-----  
0,99983

0,00358

5

<0.0001  
-----

## Curva de calibração Endosulfan alfa

TABELA 2.16: Áreas 1,2,3/ Média das áreas/ Desvio Padrão(DP)

Conc. (ng/mL)	Área1	Área2	Área3	Média	DP
30	0,044	0,045	0,044	0,0442	0,001
50	0,066	0,067	0,064	0,0656	0,002
100	0,105	0,103	0,107	0,1047	0,002
150	0,146	0,145	0,146	0,1457	0,001
200	0,183	0,182	0,184	0,1828	0,001

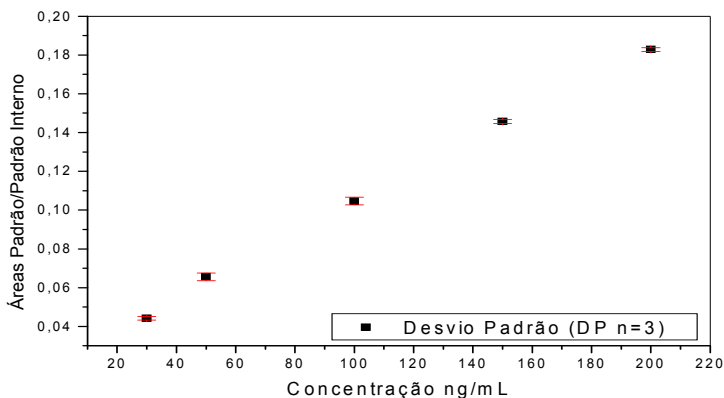


Figura 2.31 - Curva de Calibração do Padrão Endosulfan alfa.

Linear Regression for Data1\_C:

$$Y = A + B * X$$

Parameter

Value

Error

A

0,02296

0,00229

B

8,07961E-4

1,85559E-5

R

SD

N

P

0,99921

0,00261

5

&lt;0.0001

## Curva de calibração p,p DDE

TABELA 2.16: Áreas 1,2,3/ Média das áreas/ Desvio Padrão(DP)

Conc. (ng/mL)	Área1	Área2	Área3	Média	DP
30	0,258	0,257	0,259	0,258	0,001
50	0,337	0,34	0,334	0,337	0,003
100	0,524	0,521	0,525	0,523	0,002
150	0,726	0,725	0,726	0,701	0,001
200	0,878	0,874	0,881	0,878	0,004

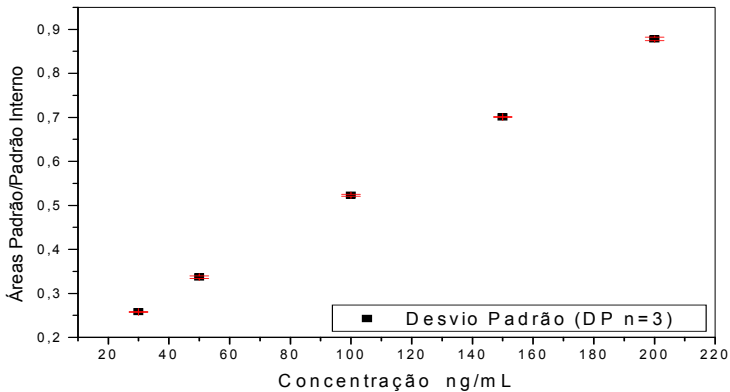


Figura 2.33 - Curva de Calibração do Padrão p,p DDE.

Linear Regression for Data1\_C:  $Y = A + B * X$ 

Parameter	Value	Error	
A	0,15368	0,00421	
B	0,00364	3,41628E-5	
R	SD	N	P
0,99987	0,0048	5	<0.0001

Padrão Interno Terfenil - As áreas em negrito foram usadas nos cálculos.

TABELA 2.17: Áreas 1,2,3

Conc. (ng/mL)	Área1	Área2	Área3
30ppb	<b>120545</b>	120385	120635
50ppb	<b>141272</b>	141261	141381
100ppb	<b>184602</b>	184721	184821
150ppb	<b>194618</b>	194595	194781
200ppb	<b>182955</b>	182892	183001



## Curva de calibração Endosulfan beta

TABELA 2.18: Áreas 1,2,3/ Média das áreas/ Desvio Padrão(DP)

Conc. (ng/mL)	Área1	Área2	Área3	Média	DP
30	0,062	0,061	0,062	0,0619	0,001
50	0,08	0,08	0,079	0,0797	0,001
100	0,112	0,108	0,113	0,1110	0,003
150	0,144	0,144	0,145	0,1443	0,001
200	0,176	0,174	0,179	0,1763	0,003

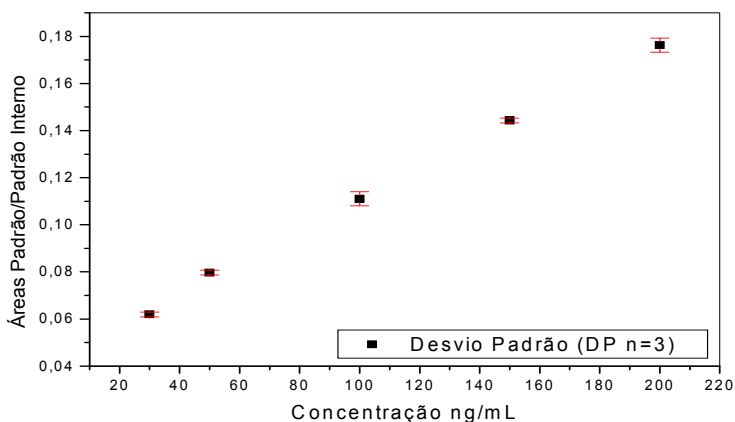


Figura 2.35 - Curva de Calibração do Padrão Endosulfan beta.

Linear Regression for Data1\_C:  $Y = A + B * X$ 

Parameter	Value	Error	
A	0,04429	0,00169	
B	6,63682E-4	1,36981E-5	
R	SD	N	P
0,99936	0,00192	5	<0.0001

## Curva de calibração p,p DDT

TABELA 2.19: Áreas 1,2,3/ Média das áreas/ Desvio Padrão(DP)

Conc. (ng/mL)	Área1	Área2	Área3	Média	DP
30	0,22	0,22	0,219	0,2198	0,001
50	0,344	0,34	0,347	0,3434	0,004
100	0,632	0,628	0,634	0,6315	0,003
150	0,899	0,899	0,9	0,8994	0,001
200	1,204	1,203	1,204	1,2037	0,001

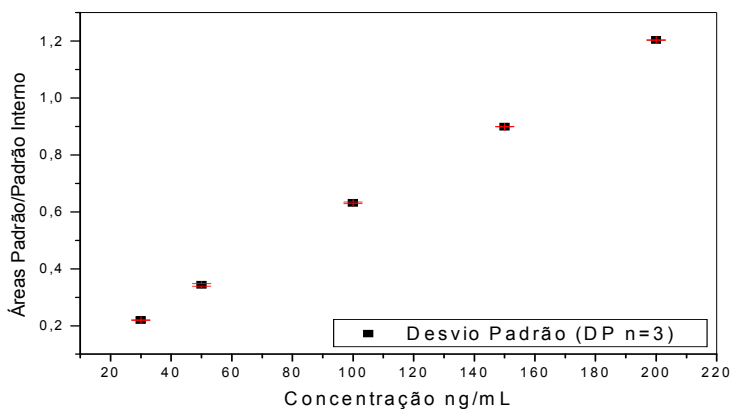


Figura 2.37 - Curva de Calibração do Padrão p,p DDT.

Linear Regression for Data1\_C:

$$Y = A + B * X$$

Parameter

Value

Error

A

0,05217

0,0082

B

0,00573

6,65238E-5

R

SD

N

P

0,9998

0,00934

5

&lt;0.0001

## Curva de calibração Endosulfan Sulfato

TABELA 2.20: Áreas 1,2,3/ Média das áreas/ Desvio Padrão(DP)

Conc. (ng/mL)	Área1	Área2	Área3	Média	DP
30	0,048	0,047	0,048	0,0478	0,001
50	0,066	0,065	0,066	0,0657	0,001
100	0,115	0,114	0,116	0,1151	0,001
150	0,159	0,155	0,162	0,1587	0,004
200	0,208	0,208	0,209	0,2082	0,001

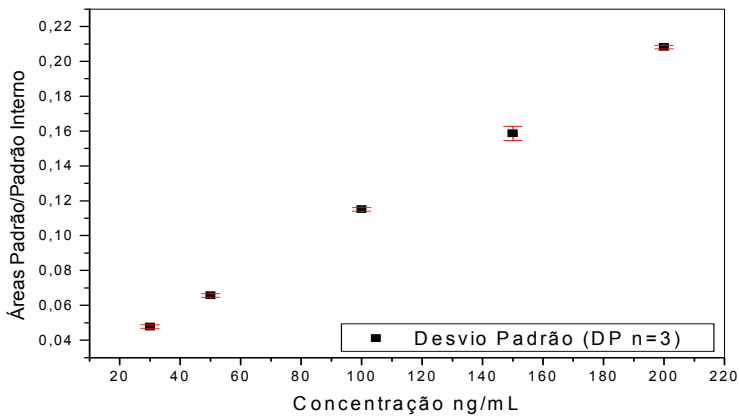


Figura 2.39 - Curva de Calibração do Padrão Endosulfan sulfato.

Linear Regression for Data1\_B:

$$Y = A + B * X$$

Parameter

Value

Error

A

0,01938

0,00133

B

9,4072E-4

1,08167E-5

R

SD

N

P

0,9998

0,00152

5

&lt;0.0001

## Curva de calibração o,p DDT

TABELA 2.21: Áreas 1,2,3/ Média das áreas/ Desvio Padrão(DP)

Conc. (ng/mL)	Área1	Área2	Área3	Média	DP
30	0,015	0,015	0,014	0,0145	0,001
50	0,03	0,03	0,031	0,0302	0,001
100	0,063	0,061	0,064	0,0625	0,002
150	0,096	0,096	0,097	0,0963	0,001
200	0,132	0,131	0,133	0,1321	0,001

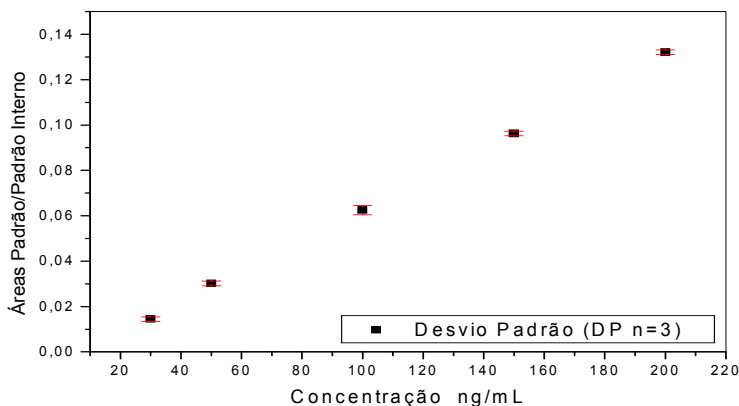


Figura 2.39 - Curva de Calibração do Padrão o,p DDT

Linear Regression for Data1\_B:  $Y = A + B * X$ 

Parameter Value Error

A -0,00537 9,99444E-4

B 6,83895E-4 8,1119E-6

R SD N P

0,99979 0,00114 5 &lt;0.0001

## Curva de calibração do Azinfós

TABELA 2.22: Áreas 1,2,3/ Média das áreas/ Desvio Padrão(DP)

Conc. (ng/mL)	Área1	Área2	Área3	Média	DP
30	0,009	0,009	0,008	0,0088	0,001
50	0,015	0,016	0,015	0,0153	0,001
100	0,031	0,03	0,031	0,0300	0,001
150	0,042	0,042	0,043	0,0423	0,001
200	0,057	0,054	0,06	0,057	0,003

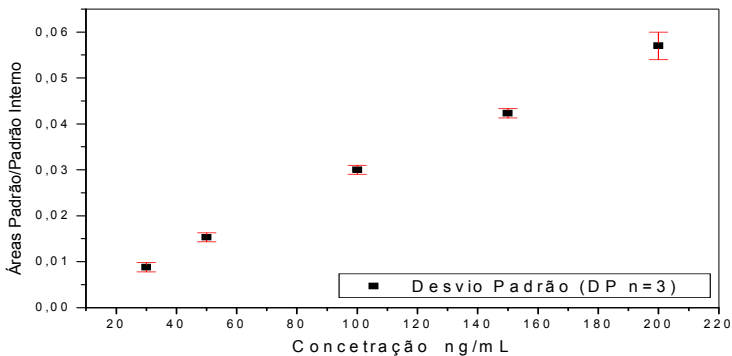


Figura 2.39 - Curva de Calibração do Padrão Azinfós

Linear Regression for Data1\_B:  $Y = A + B * X$ 

Parameter	Value	Error
A	0,00104	7,04951E-4
B	2,79594E-4	5,72168E-6

R	SD	N	P
0,99937	8,03483E-4	5	<0.0001

## Curva de calibração lambda Cialotrina

TABELA 2.23: Áreas 1,2,3/ Média das áreas/ Desvio Padrão(DP)

Conc. (ng/mL)	Área1	Área2	Área3	Média	DP
30	0,012	0,012	0,012	0,0118	0,000
50	0,017	0,016	0,018	0,0172	0,001
100	0,029	0,029	0,029	0,0287	0,000
150	0,04	0,04	0,041	0,0403	0,001
200	0,051	0,051	0,051	0,0512	0,000

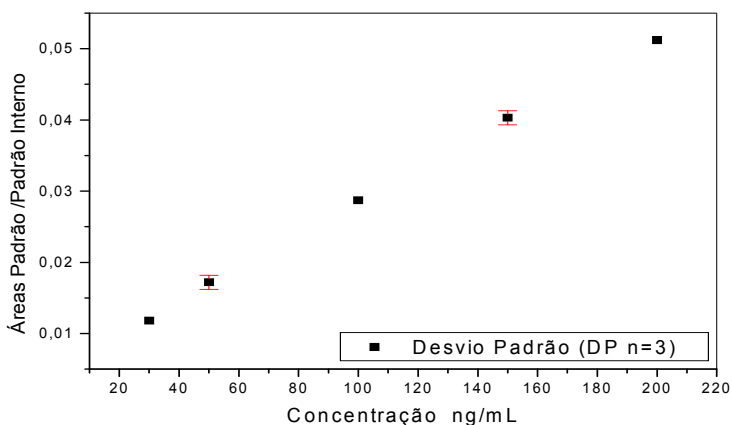


Figura 2.41 - Curva de Calibração do Padrão Lambda Cialotrina.

Linear Regression for Data1\_C:

$$Y = A + B * X$$

Parameter

Value

Error

A

0,00536

3,908E-4

B

2,30923E-4

3,17189E-6

R

SD

N

P

0,99972

4,45422E-4

5

&lt;0.0001

## Curva de calibração Permetrina

TABELA 2.24: Áreas 1,2,3/ Média das áreas/ Desvio Padrão(DP)

Conc. (ng/mL)	Área1	Área2	Área3	Média	DP
30	0,103	0,103	0,104	0,1033	0,001
50	0,147	0,139	0,153	0,1468	0,007
100	0,230	0,231	0,233	0,2313	0,001
150	0,310	0,311	0,312	0,3110	0,001
200	0,393	0,391	0,394	0,3928	0,002

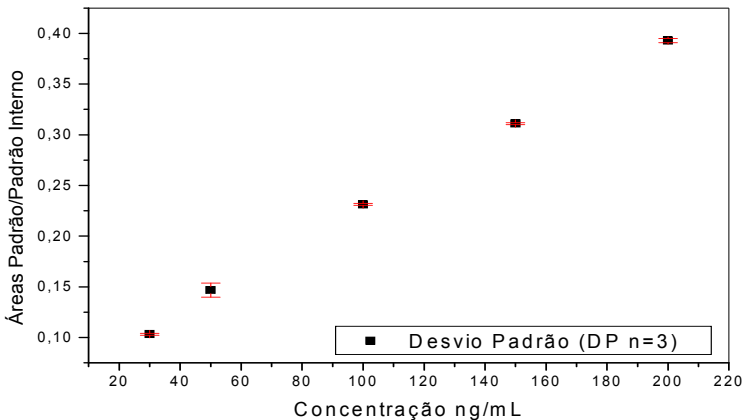


Figura 2.43 - Curva de Calibração do Padrão Permetrina.

Linear Regression for Data1\_C:  $Y = A + B * X$ 

Parameter	Value	Error	
A	0,05886	0,00439	
B	0,00168	3,55948E-5	
R	SD	N	P
0,99933	0,005	5	<0.0001

## Curva de calibração Coumafós

TABELA 2.25: Áreas 1,2,3/ Média das áreas/ Desvio Padrão(DP)

Conc. (ng/mL)	Área1	Área2	Área3	Média	DP
30	0,013	0,012	0,013	0,0128	0,001
50	0,017	0,017	0,018	0,0172	0,001
100	0,026	0,026	0,027	0,0263	0,000
150	0,035	0,034	0,035	0,0346	0,001
200	0,043	0,042	0,043	0,0426	0,001

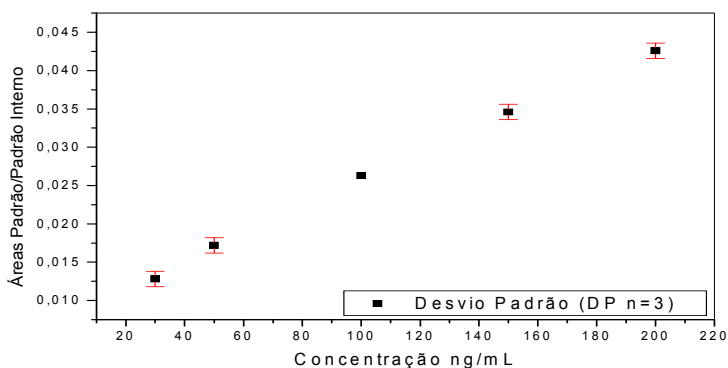


Figura 2.43 - Curva de Calibração do Padrão\_Coumafós

Linear Regression for Data1\_B:

$$Y = A + B * X$$

Parameter

Value

Error

A

0,00825

5,54566E-4

B

1,74087E-4

4,50109E-6

R

SD

N

P

0,999

6,32079E-4

5

&lt;0.0001



## Curva de calibração Ciflutrina

TABELA 2.26: Áreas 1,2,3/ Média das áreas/ Desvio Padrão(DP)

Conc. (ng/mL)	Área1	Área2	Área3	Média	DP
30	0,024	0,024	0,025	0,0244	0,001
50	0,031	0,031	0,032	0,0314	0,001
100	0,054	0,054	0,054	0,0539	0,000
150	0,073	0,072	0,073	0,0726	0,001
200	0,094	0,094	0,096	0,0946	0,001

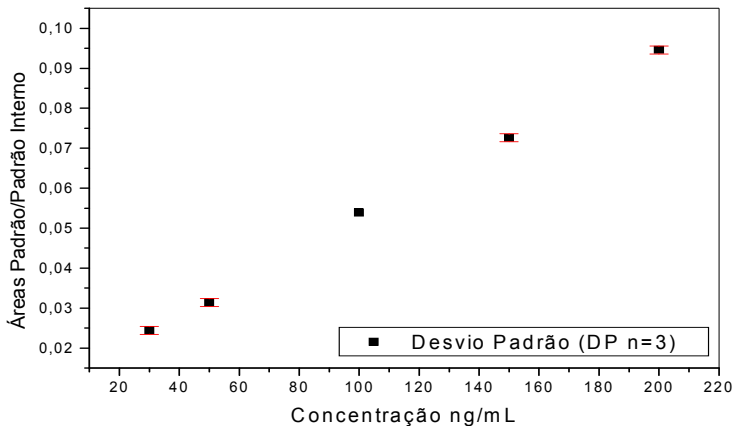


Figura 2.43 - Curva de Calibração do Padrão Ciflutrina

Linear Regression for Data1\_B:

$$Y = A + B * X$$

Parameter

Value

Error

A

0,01157

8,7019E-4

B

4,13316E-4

7,06282E-6

R

SD

N

P

0,99956

9,91817E-4

5

&lt;0.0001

## Curva de calibração Cipermetrina

TABELA 2.27: Áreas 1,2,3/ Média das áreas/ Desvio Padrão(DP)

Conc. (ng/mL)	Área1	Área2	Área3	Média	DP
30	0,054	0,054	0,055	0,0542	0,001
50	0,067	0,066	0,067	0,0669	0,001
100	0,106	0,106	0,107	0,1062	0,001
150	0,143	0,142	0,143	0,1428	0,001
200	0,181	0,18	0,183	0,1812	0,002

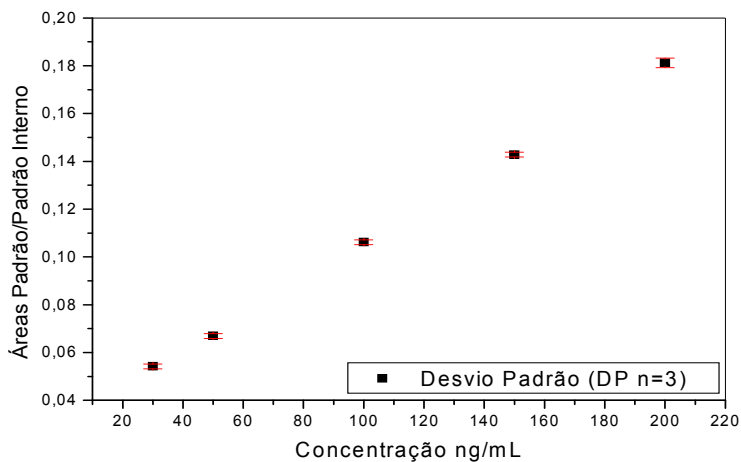


Figura 2.47 - Curva de Calibração do Padrão Cipermetrina

Linear Regression for Data1\_C:

$$Y = A + B * X$$

Parameter

Value

Error

A

0,03064

9,20849E-4

B

7,51176E-4

7,47399E-6

R

SD

N

P

0,99985

0,00105

5

&lt;0.0001

## Curva de calibração Fenvalerato

TABELA 2.28: Áreas 1,2,3/ Média das áreas/ Desvio Padrão(DP)

Conc. (ng/mL)	Área1	Área2	Área3	Média	DP
30	0,065	0,065	0,064	0,0644	0,001
50	0,113	0,113	0,113	0,1129	0,000
100	0,232	0,229	0,235	0,2318	0,003
150	0,34	0,339	0,342	0,3404	0,002
200	0,462	0,46	0,464	0,4622	0,002

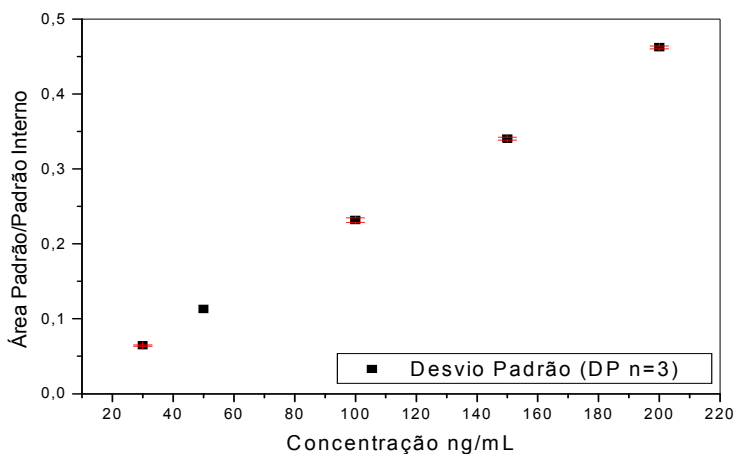


Figura 2.49 - Curva de Calibração do Padrão Fenvalerato

Linear Regression for Data1\_C:

$$Y = A + B * X$$

Parameter

Value

Error

A -0,00394

0,00293

B 0,00232

2,37552E-5

R

SD

N

P

0,99984

0,00334

5

&lt;0.0001

## Curva de calibração Deltametrina

TABELA 2.29: Áreas 1,2,3/ Média das áreas/ Desvio Padrão(DP)

Conc. (ng/mL)	Área1	Área2	Área3	Média	DP
30	0,016	0,017	0,016	0,0161	0,001
50	0,027	0,026	0,027	0,0266	0,001
100	0,051	0,05	0,052	0,0513	0,001
150	0,074	0,073	0,076	0,0744	0,002
200	0,098	0,096	0,099	0,0976	0,002

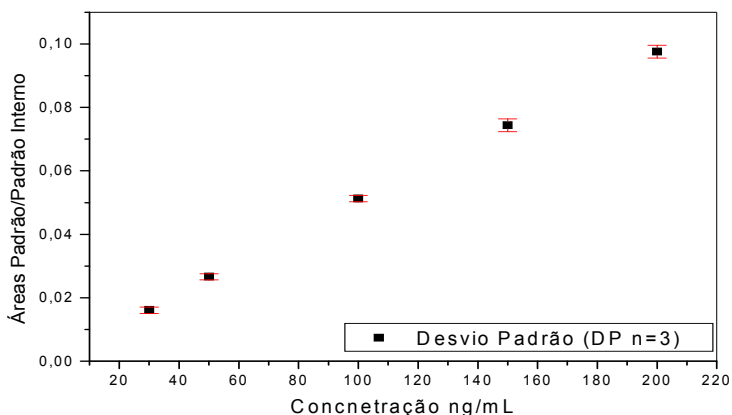


Figura 2.51 - Curva de Calibração do Padrão Deltametrina

Linear Regression for Data1\_C:

$$Y = A + B * X$$

Parameter

Value

Error

A

0,00253

6,93148E-4

B

4,78043E-4

5,62588E-6

R

SD

N

P

0,99979

7,9003E-4

5

&lt;0.0001



### Apêndice 3 - Espectro de massas dos agroquímicos pulverizados no algodão, Polaris Q e NIST - com suas fórmulas moleculares - método multirresíduos GC/MS/SIS.

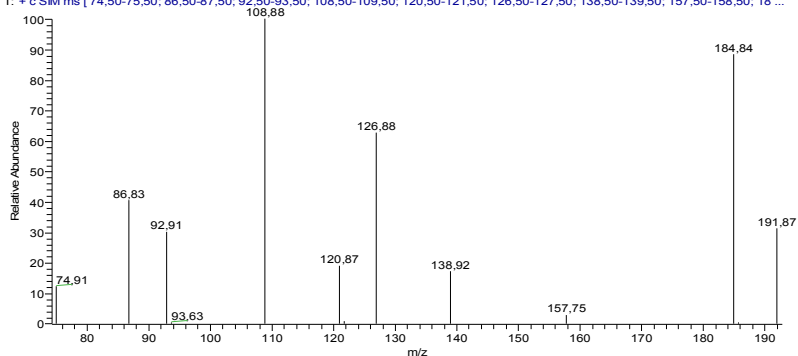
#### DICLORVO (Polaris Q)

C:\Xcalibur\...\Padrao\_200ppb+PL\_1

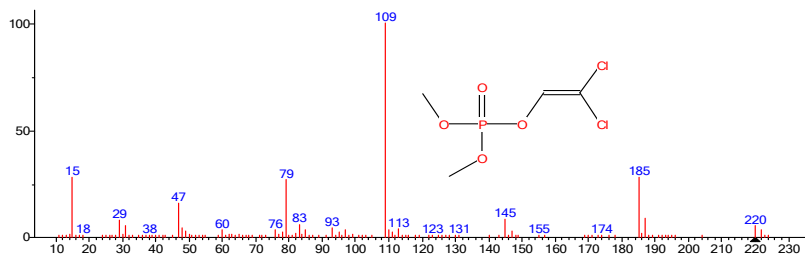
12/5/2013 08:34:27

Padrao\_200ppb+PL\_1 #10 RT: 3,49 AV: 1 NL: 1,11E3

T: + c SIM ms [ 74,50-75,50; 86,50-87,50; 92,50-93,50; 108,50-109,50; 120,50-121,50; 126,50-127,50; 138,50-139,50; 157,50-158,50; 18 ...



#### DICLORVO (NIST)



(mainlib) Dichlorvos

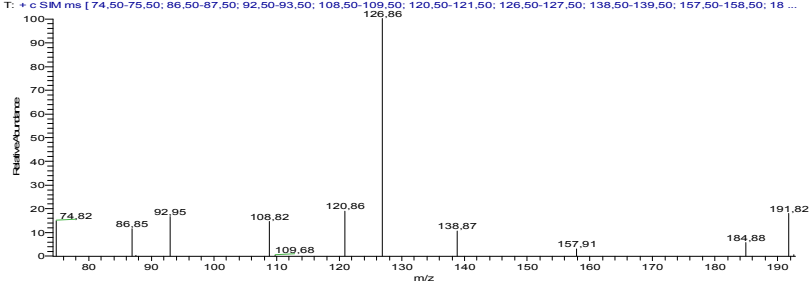
#### MEVINFÓS (Polaris Q)

C:\Xcalibur\...\Padrao\_200ppb+PL\_1

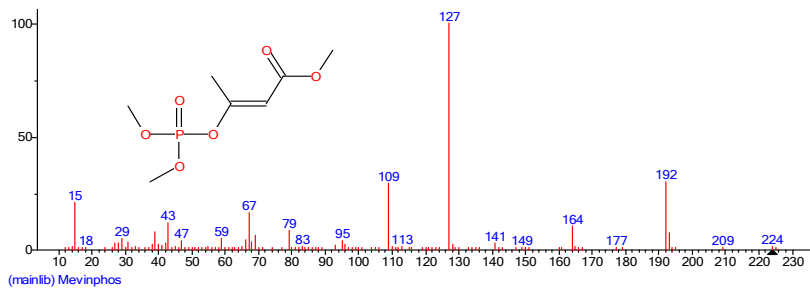
12/5/2013 08:34:27

Padrao\_200ppb+PL\_1 #23 RT: 4,18 AV: 1 NL: 2,01E3

T: + c SIM ms [ 74,50-75,50; 86,50-87,50; 92,50-93,50; 108,50-109,50; 120,50-121,50; 126,50-127,50; 138,50-139,50; 157,50-158,50; 18 ...



## MEVINFÓS (NIST)



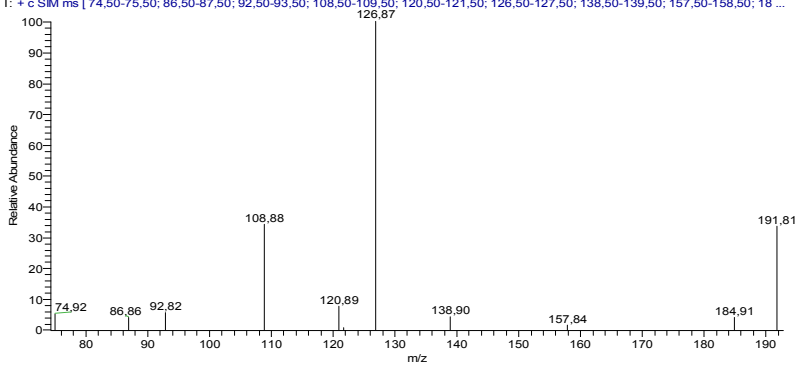
## MONOCROTOFÓS (Polaris Q)

C:\xcalibur\...\Padrao\_200ppb+PL\_1

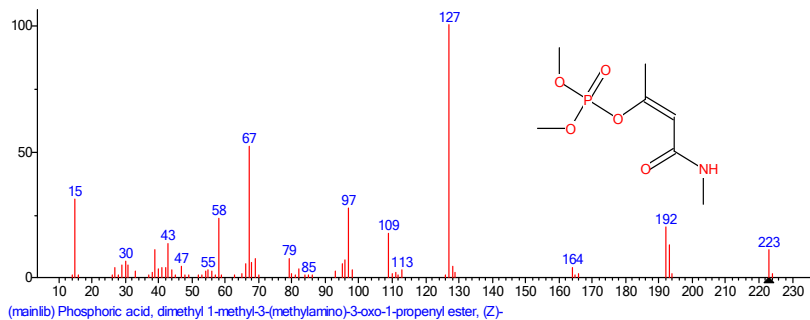
12/5/2013 08:34:27

Padrao\_200ppb+PL\_1 #37 RT: 4.93 AV: 1 NL: 3,04E3

T: + c SIM ms [74.50-75.50; 86.50-87.50; 92.50-93.50; 108.50-109.50; 120.50-121.50; 126.50-127.50; 138.50-139.50; 157.50-158.50; 18 ...



## MONOCROTOFÓS (NIST)



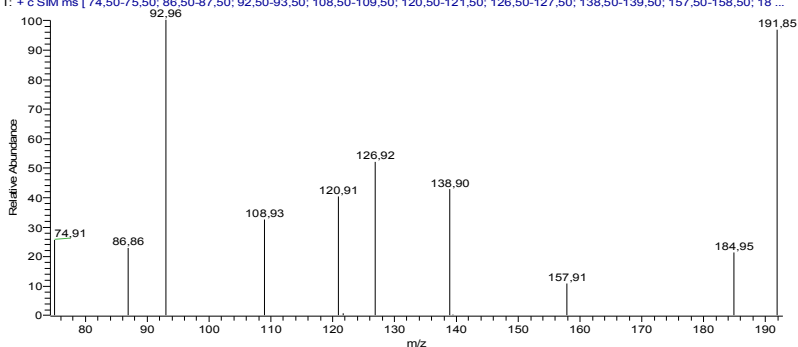
## CARBENDAZIN (Polaris Q)

C:\xcalibur...\Padrao\_200ppb+PL\_1

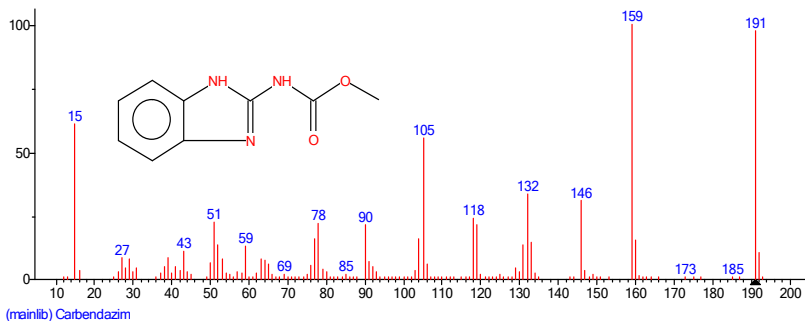
12/5/2013 08:34:27

Padrao\_200ppb+PL\_1 #48 RT: 5.51 AV: 1 NL: 5.66E2

T: + c SIM ms [74.50-75.50; 86.50-87.50; 92.50-93.50; 108.50-109.50; 120.50-121.50; 126.50-127.50; 138.50-139.50; 157.50-158.50; 18...



## CARBENDAZIN (NIST)



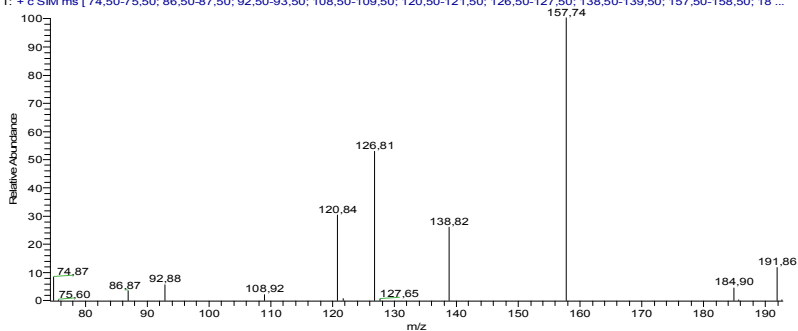
## ETOPROFÓS (Polaris Q)

C:\xcalibur...\Padrao\_200ppb+PL\_1

12/5/2013 08:34:27

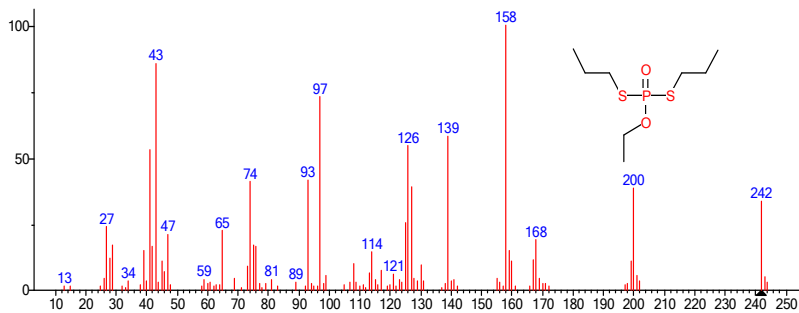
Padrao\_200ppb+PL\_1 #68 RT: 6.58 AV: 1 NL: 2.82E3

T: + c SIM ms [74.50-75.50; 86.50-87.50; 92.50-93.50; 108.50-109.50; 120.50-121.50; 126.50-127.50; 138.50-139.50; 157.50-158.50; 18...





## ETOPROFÓS (NIST)



(mainlib) Ethoprophos

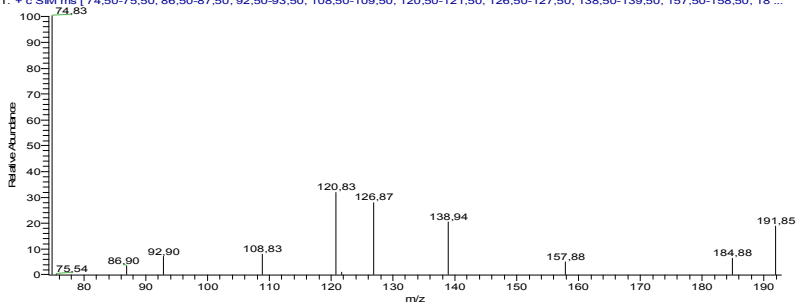
## FORATE (Polaris Q)

C:\Xcalibur\...\Padrao\_200ppb+PL\_1

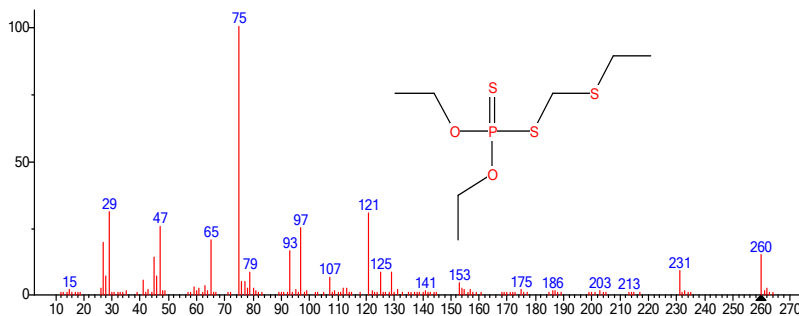
12/5/2013 08:34:27

Padrao\_200ppb+PL\_1 #77 RT: 7.06 AV: 1 NL: 2,37E3

T: + c SIM ms [74.50-75.50; 86.50-87.50; 92.50-93.50; 108.50-109.50; 120.50-121.50; 126.50-127.50; 138.50-139.50; 157.50-158.50; 18...



## FORATE (NIST)



(mainlib) Phorate

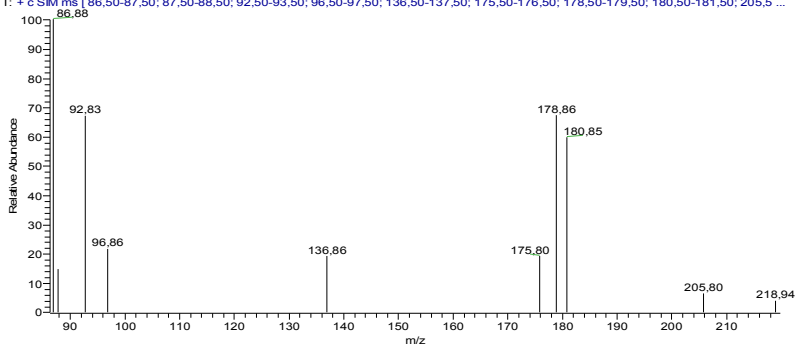
## DIMETOATO (Polaris Q)

C:\Xcalibur...\Padrao\_200ppb+PL\_1

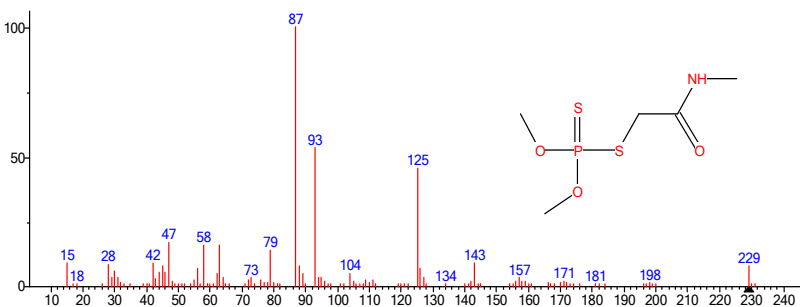
12/5/2013 08:34:27

Padrao\_200ppb+PI\_1 #84 RT: 7.44 AV: 1 NL: 8.74E2

T: + c SIM ms [ 86,50-87,50; 87,50-88,50; 92,50-93,50; 96,50-97,50; 136,50-137,50; 175,50-176,50; 178,50-179,50; 180,50-181,50; 205,5 ...



## DIMETOATO (NIST)



(mainlib) Dimethoate

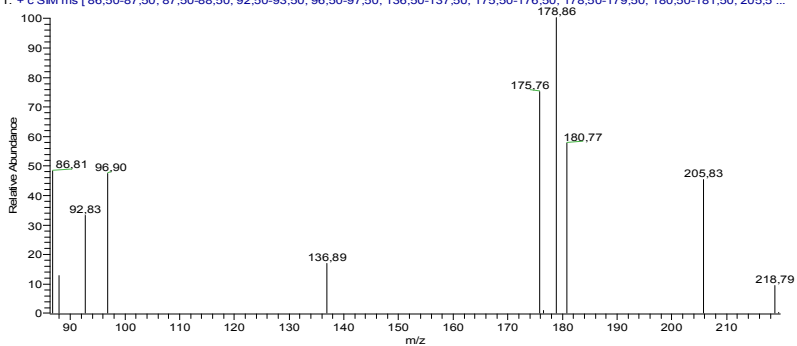
## DICLORAN

C:\Xcalibur...\Padrao\_200ppb+PL\_1

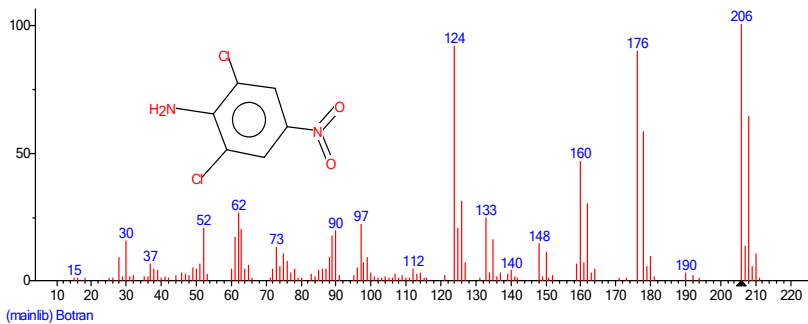
12/5/2013 08:34:27

Padrao\_200ppb+PI\_1 #87 RT: 7.60 AV: 1 NL: 7.95E2

T: + c SIM ms [ 86,50-87,50; 87,50-88,50; 92,50-93,50; 96,50-97,50; 136,50-137,50; 175,50-176,50; 178,50-179,50; 180,50-181,50; 205,5 ...



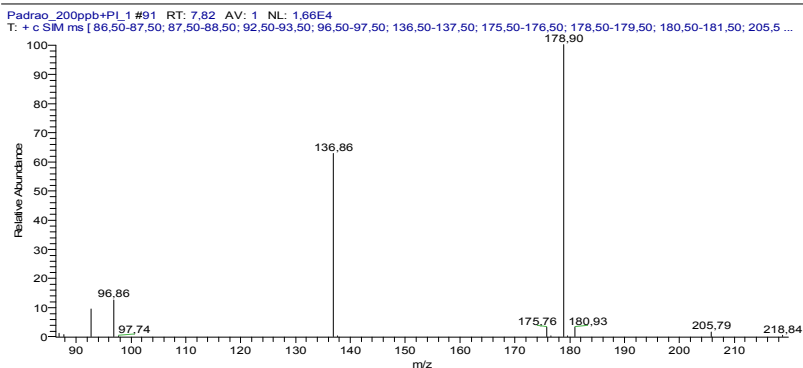
## DICLORAN (NIST)



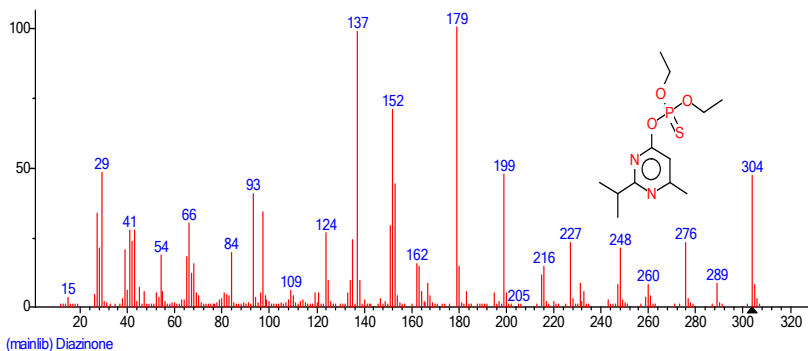
## DIAZINON (Polaris Q)

C:\Xcalibur\...\Padrao\_200ppb+PL\_1

12/5/2013 08:34:27



## DIAZINON (NIST)



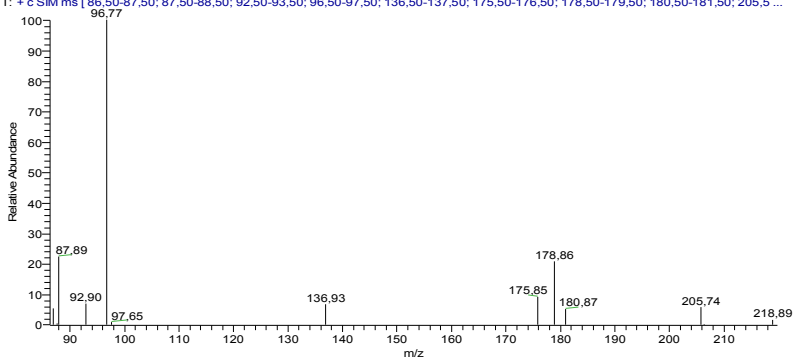
## DISULFOTON (Polaris Q)

C:\Xcalibur...\Padrao\_200ppb+PL\_1

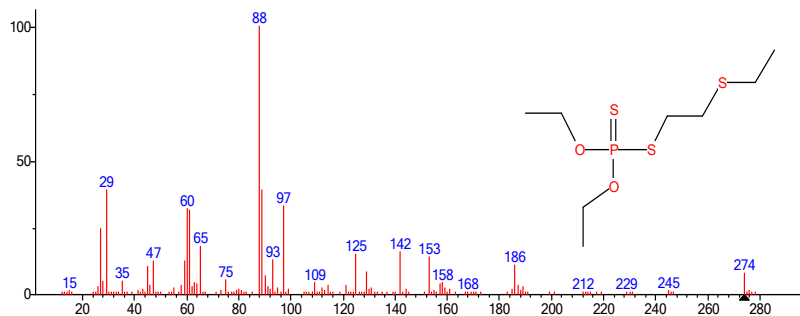
12/5/2013 08:34:27

Padrao\_200ppb+PL\_1 #95 RT: 8.03 AV: 1 NL: 3.37E3

T: + c SIM ms [ 86,50-87,50; 87,50-88,50; 92,50-93,50; 96,50-97,50; 136,50-137,50; 175,50-176,50; 178,50-179,50; 180,50-181,50; 205,5 ...



## DISULFOTON (NIST)



(mainlib) Disulfoton

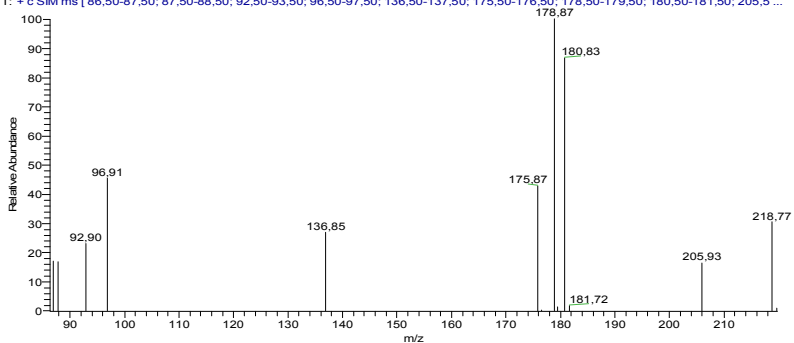
## gama LINDANO (Polaris Q)

C:\Xcalibur...\Padrao\_200ppb+PL\_1

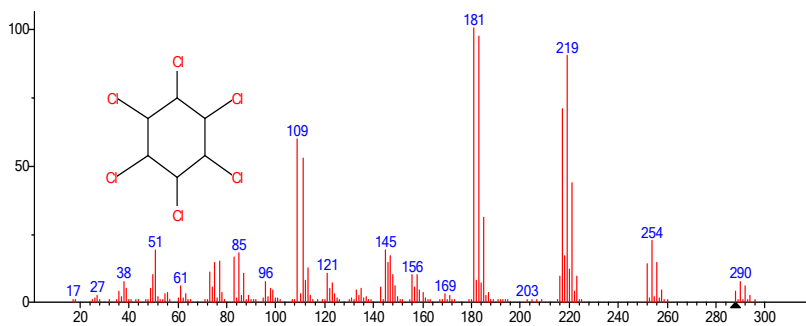
12/5/2013 08:34:27

Padrao\_200ppb+PL\_1 #99 RT: 8.24 AV: 1 NL: 5.58E2

T: + c SIM ms [ 86,50-87,50; 87,50-88,50; 92,50-93,50; 96,50-97,50; 136,50-137,50; 175,50-176,50; 178,50-179,50; 180,50-181,50; 205,5 ...



## gama LINDANO (NIST)



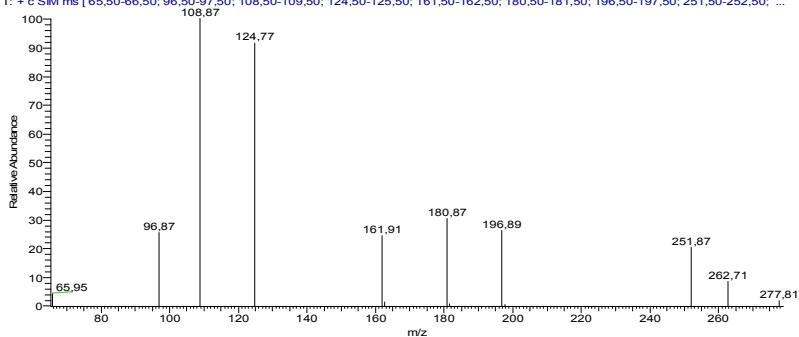
(mainlib) Lindane

## PARATION (Polaris Q)

12/5/2013 08:34:27

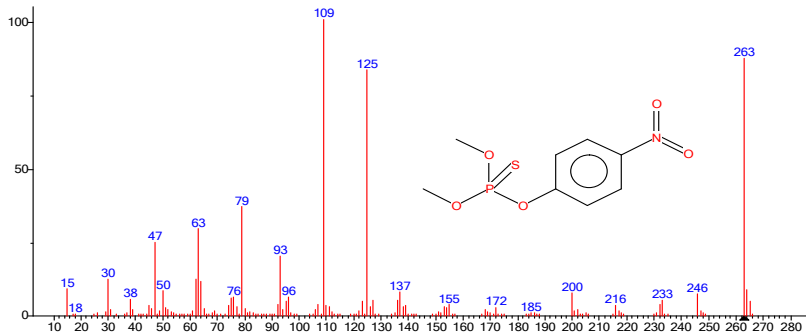
Padrao\_200ppb+PL\_1 #112 RT: 8.95 AV: 1 NL: 6,11E2

T: + c SIM ms [65.50-66.50; 96.50-97.50; 108.50-109.50; 124.50-125.50; 161.50-162.50; 180.50-181.50; 196.50-197.50; 251.50-252.50; ...



## PARATION(NIST)

## metil



(mainlib) Methyl parathion

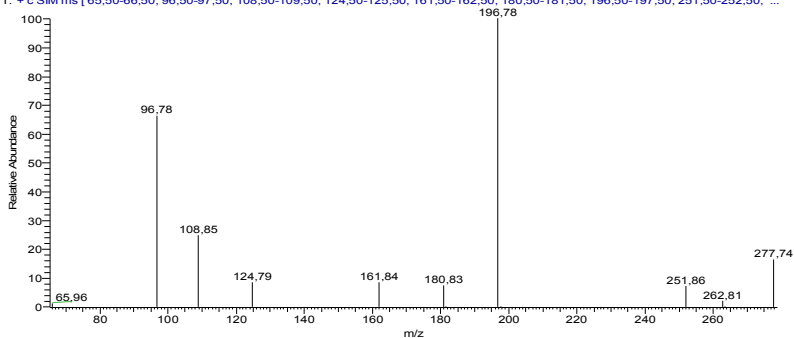
## CLORPIRIFÓS (Polaris Q)

C:\Xcalibur...\Padrao\_200ppb+PL\_1

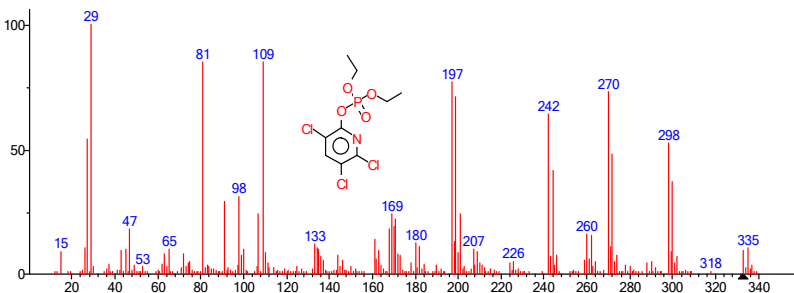
12/5/2013 08:34:27

Padrao\_200ppb+PL\_1 #128 RT: 9.81 AV: 1 NL: 3.89E3

T: + c SIM ms [ 65.50-66.50; 96.50-97.50; 108.50-109.50; 124.50-125.50; 161.50-162.50; 180.50-181.50; 196.50-197.50; 251.50-252.50; ...



## CLORPIRIFÓS (NIST)



(mainlib) Phosphoric acid, diethyl 3,5,6-trichloro-2-pyridyl ester

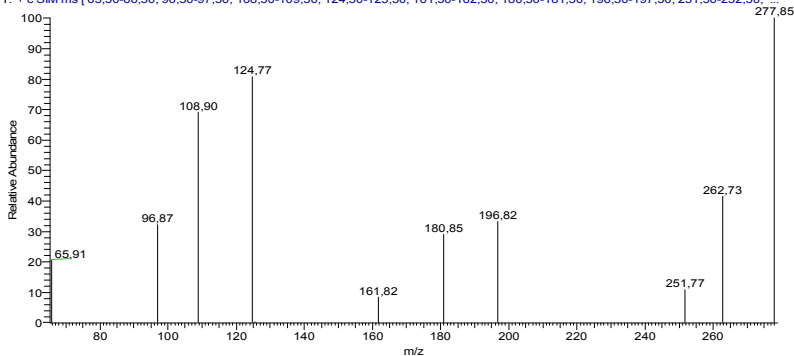
## FENTION (Polaris Q)

C:\Xcalibur...\Padrao\_200ppb+PL\_1

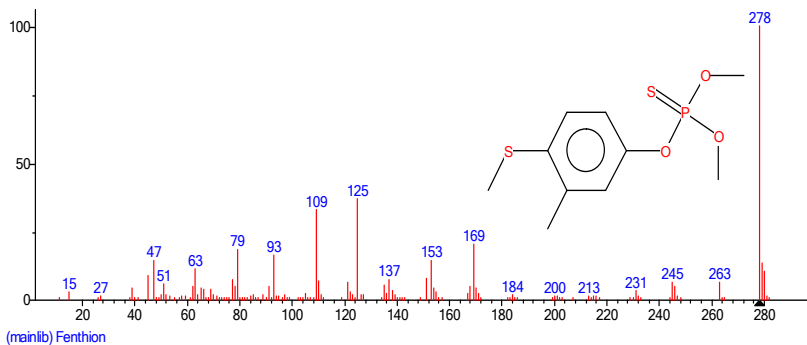
12/5/2013 08:34:27

Padrao\_200ppb+PL\_1 #130 RT: 9.92 AV: 1 NL: 1.36E3

T: + c SIM ms [ 65.50-66.50; 96.50-97.50; 108.50-109.50; 124.50-125.50; 161.50-162.50; 180.50-181.50; 196.50-197.50; 251.50-252.50; ...

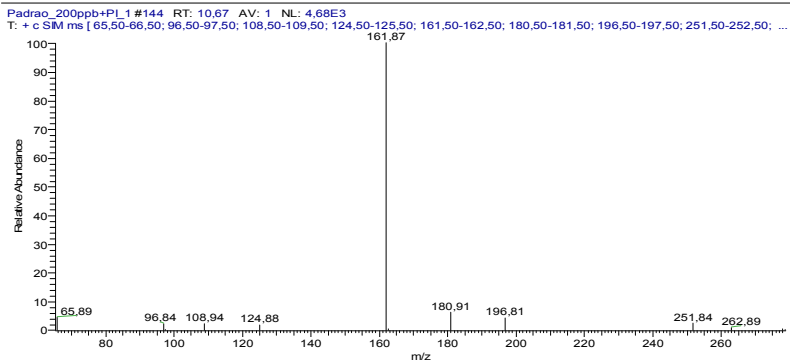


## FENTION (NIST)

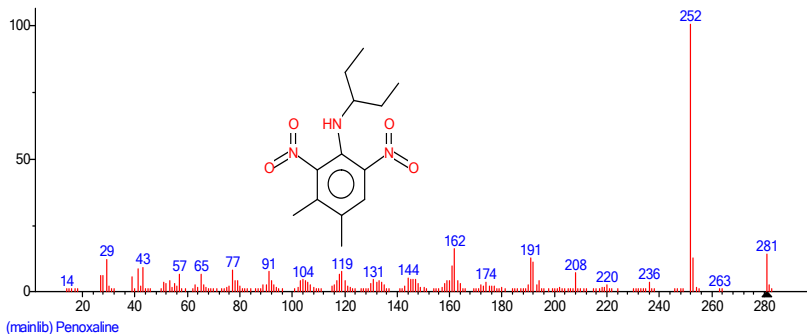


## PENDIMENTALINA (Polaris Q)

C:\Xcalibur\...Padrao\_200ppb+PI\_1 12/5/2013 08:34:27

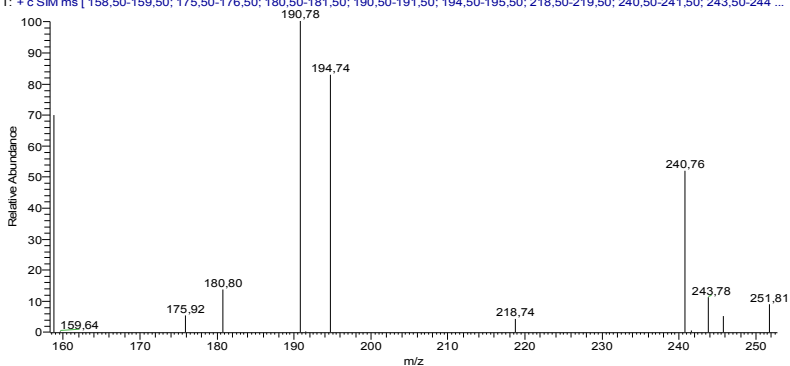


## PENDIMENTALINA (NIST)

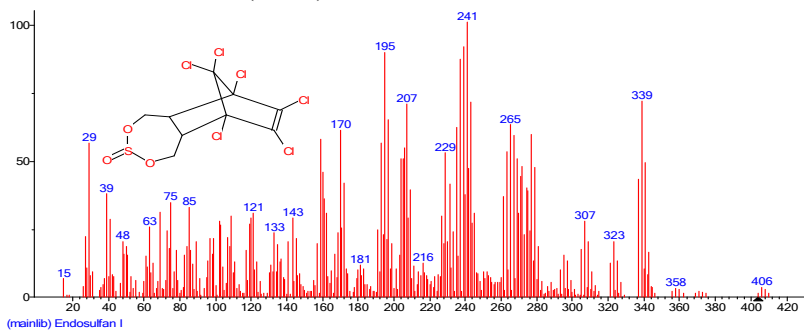


## ENDOSULFAN alfa (Polaris Q)

C:\Xcalibur...\Padrao\_200ppb+PL\_1 12/5/2013 08:34:27

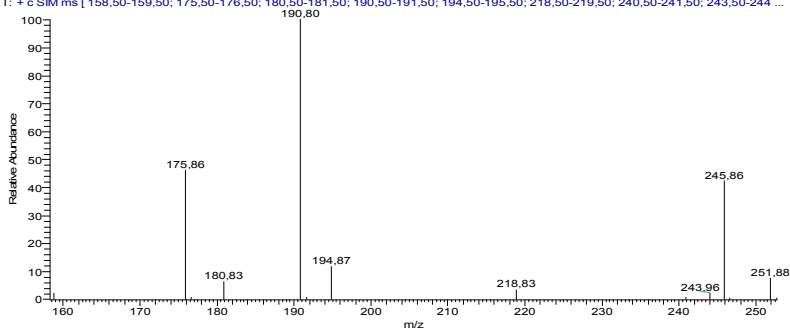
Padrao\_200ppb+PL\_1 #167 RT: 11.93 AV: 1 NL: 2.08E3  
T: + c SIM ms [ 158,50-159,50; 175,50-176,50; 180,50-181,50; 190,50-191,50; 194,50-195,50; 218,50-219,50; 240,50-241,50; 243,50-244 ...

## ENDOSULFAN alfa (NIST)



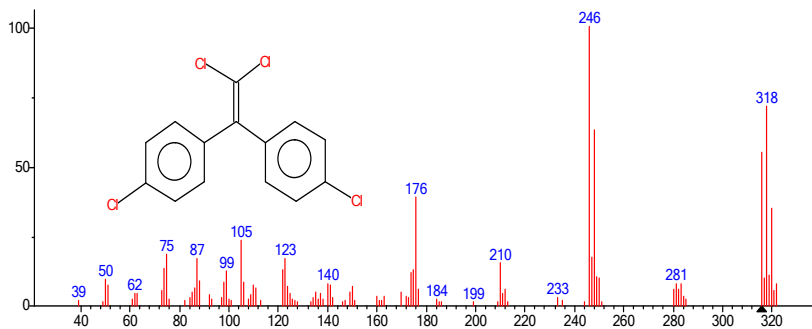
## p,p DDE (Polaris Q)

C:\Xcalibur...\Padrao\_200ppb+PL\_1 12/5/2013 08:34:27

Padrao\_200ppb+PL\_1 #180 RT: 12.63 AV: 1 NL: 2.06E3  
T: + c SIM ms [ 158,50-159,50; 175,50-176,50; 180,50-181,50; 190,50-191,50; 194,50-195,50; 218,50-219,50; 240,50-241,50; 243,50-244 ...



## p,p DDE (NIST)



(mainlib) p,p-DDE

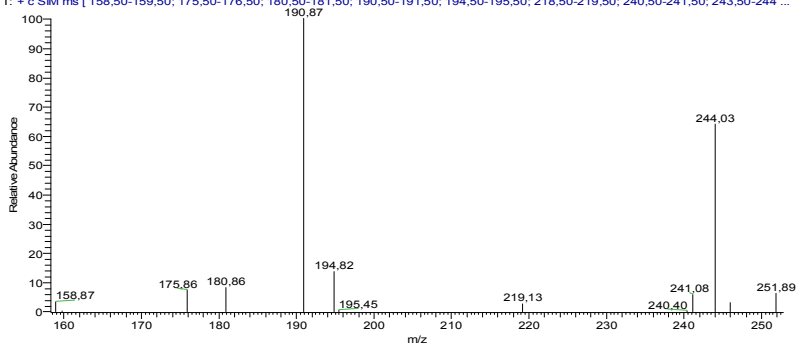
## TERFENIL d14 (Polaris Q)

C:\xcalibur\...\Padrao\_200ppb+PL\_1

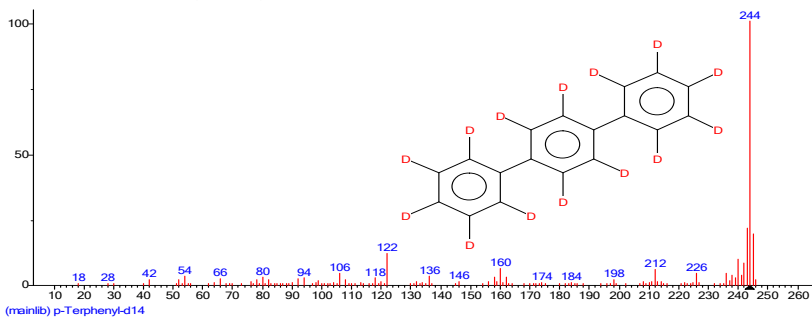
12/5/2013 08:34:27

Padrao\_200ppb+PL\_1 #187 RT: 13.01 AV: 1 NL: 2.13E3

T: + c SIM ms [158.50-159.50; 175.50-176.50; 180.50-181.50; 190.50-191.50; 194.50-195.50; 218.50-219.50; 240.50-241.50; 243.50-244 ...



## TERFENIL d14 (NIST)



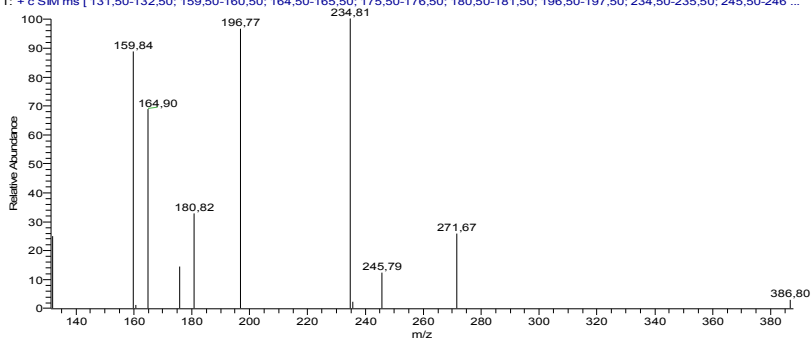
(mainlib) p-Terphenyl-d14

## ENDOSULFAN beta (Polaris Q)

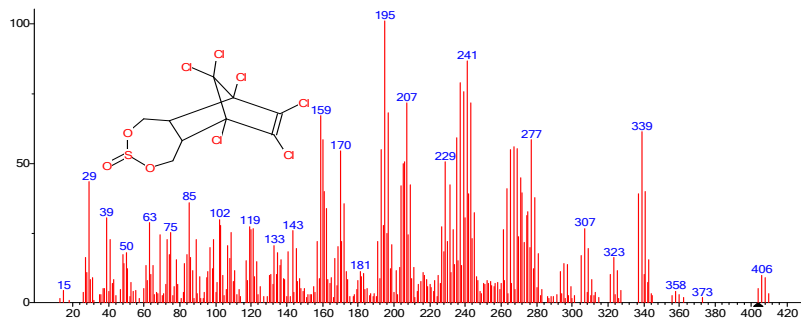
C:\Xcalibur\...\Padrao\_200ppb+PL\_1 12/5/2013 08:34:27

Padrao\_200ppb+PL\_1 #200 RT: 13.73 AV: 1 NL: 9.48E2

T: + c SIM ms [ 131.50-132.50; 159.50-160.50; 164.50-165.50; 175.50-176.50; 180.50-181.50; 196.50-197.50; 234.50-235.50; 245.50-246 ...



## ENDOSULFAN beta (NIST)



(mainlib) Endosulfan II

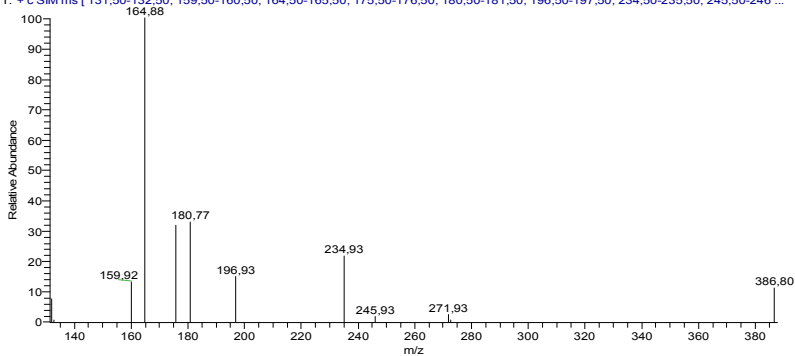
## p,p DDT (Polaris Q)

C:\Xcalibur\...\Padrao\_200ppb+PL\_1

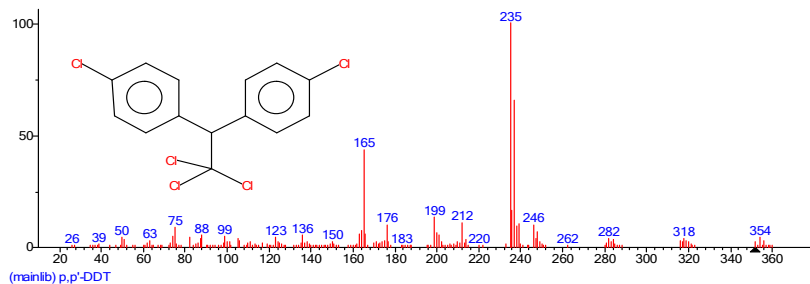
12/5/2013 08:34:27

Padrao\_200ppb+PL\_1 #204 RT: 13.94 AV: 1 NL: 5.38E2

T: + c SIM ms [ 131.50-132.50; 159.50-160.50; 164.50-165.50; 175.50-176.50; 180.50-181.50; 196.50-197.50; 234.50-235.50; 245.50-246 ...



## p,p DDT (NIST)

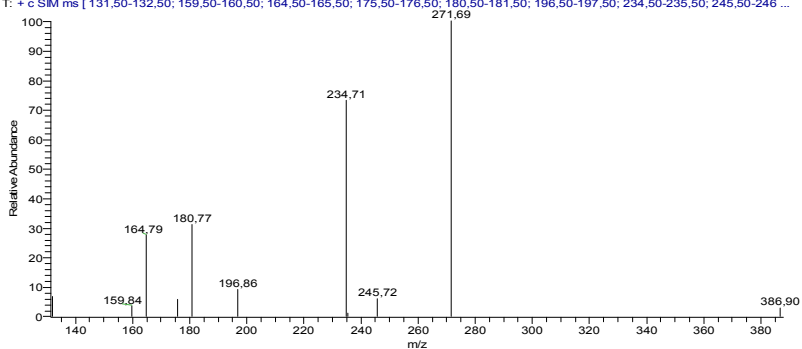


## ENDOSULFAN sulfato (Polaris Q)

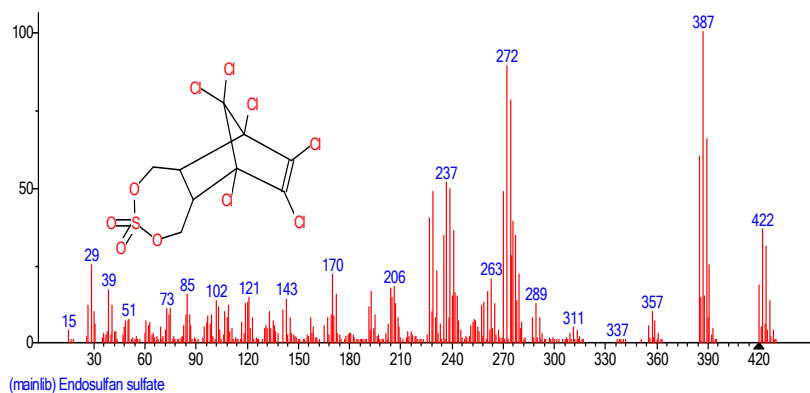
C:\Xcalibur\...\Padrao\_200ppb+PL\_1 12/5/2013 08:34:27

Padrao\_200ppb+PL\_1 #224 RT: 15.03 AV: 1 NL: 2,46E3

T: + c SIM ms [ 131,50-132,50; 159,50-160,50; 164,50-165,50; 175,50-176,50; 180,50-181,50; 196,50-197,50; 234,50-235,50; 245,50-246,50 ...



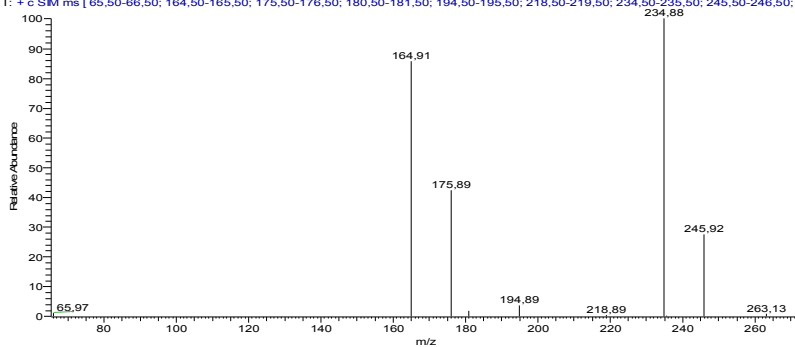
## ENDOSULFAN sulfato (NIST)



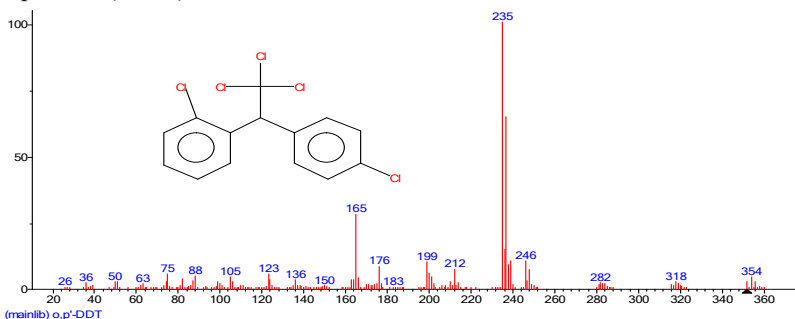
## o,p DDT (Polaris Q)

Clorado TEste 200ppb Sim #228 RT: 15.24 AV: 1 NL: 5.22E3

T: + c SIM ms [ 65.50-66.50; 164.50-165.50; 175.50-176.50; 180.50-181.50; 194.50-195.50; 218.50-219.50; 234.50-235.50; 245.50-246.50; ...



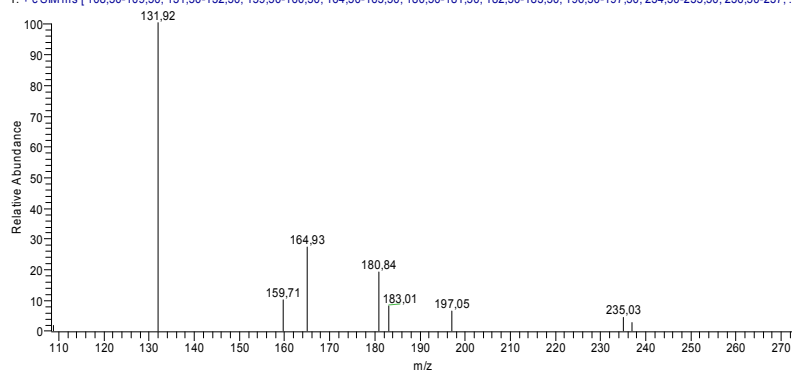
## o,p DDT (NIST)



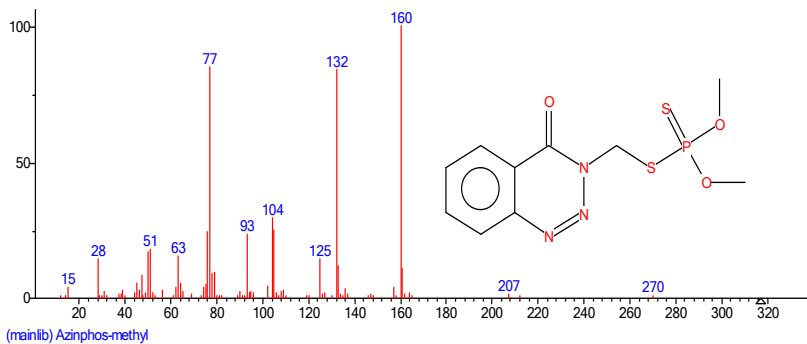
## AZINFÓS (Polaris Q)

Azinfos\_SIM #291 RT: 18.63 AV: 1 NL: 1.93E2

T: + c SIM ms [ 108.50-109.50; 131.50-132.50; 159.50-160.50; 164.50-165.50; 180.50-181.50; 182.50-183.50; 196.50-197.50; 234.50-235.50; 236.50-237.50; ...

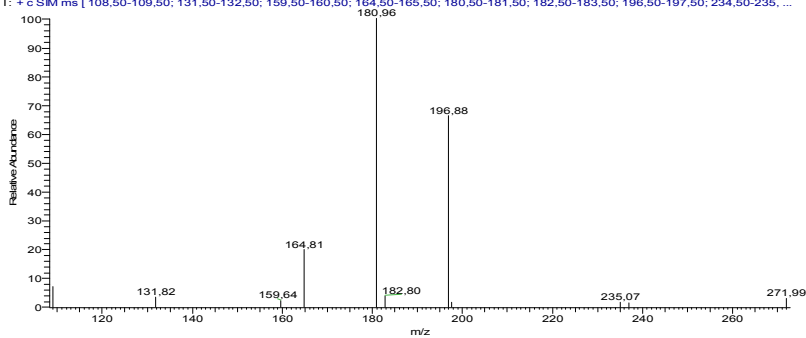


## AZINFÓS (NIST)



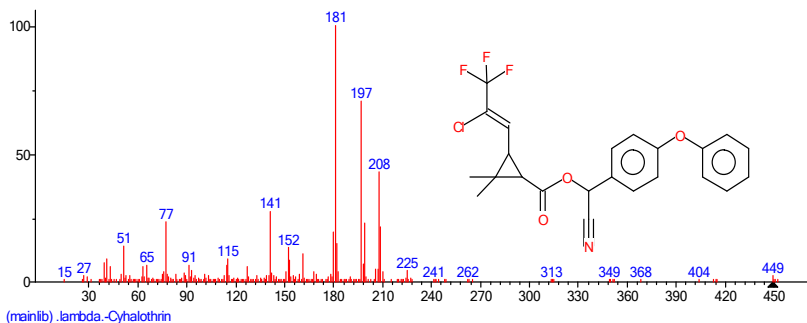
## Lambada CIALOTRINA (Polaris Q)

Teste200ppb ColunaNova #308 RT: 19.58 AV: 1 NL: 1.32E3  
 T: + c SIM ms [ 108,50-109,50; 131,50-132,50; 159,50-160,50; 164,50-165,50; 180,50-181,50; 182,50-183,50; 196,50-197,50; 234,50-235,...



La

## Lambada CIALOTRINA (NIST)



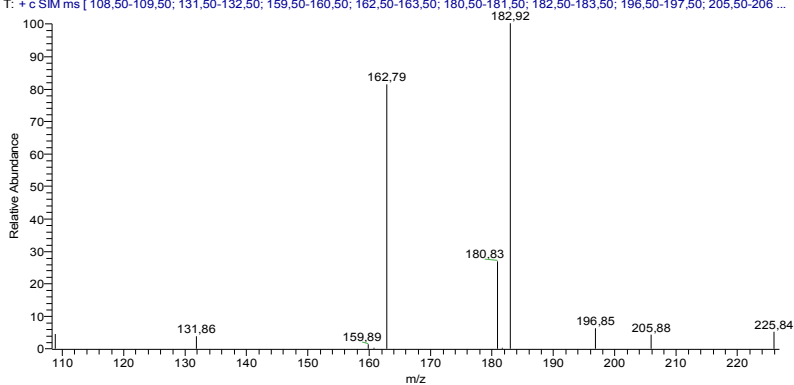
## PERMETRINA (Polaris Q)

C:\Xcalibur\...\Padrao\_200ppb+PL\_1

12/5/2013 08:34:27

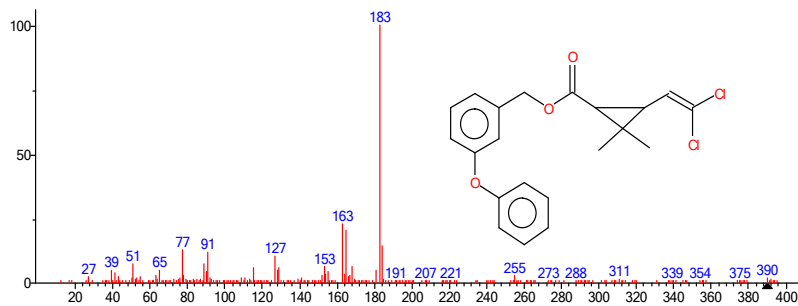
Padrao\_200ppb+PL\_1 #342 RT: 20.78 AV: 1 NL: 3.60E3

T: + c SIM ms [ 108,50-109,50; 131,50-132,50; 159,50-160,50; 162,50-163,50; 180,50-181,50; 182,50-183,50; 196,50-197,50; 205,50-206 ...



PE

## RMETRINA (Polaris Q)

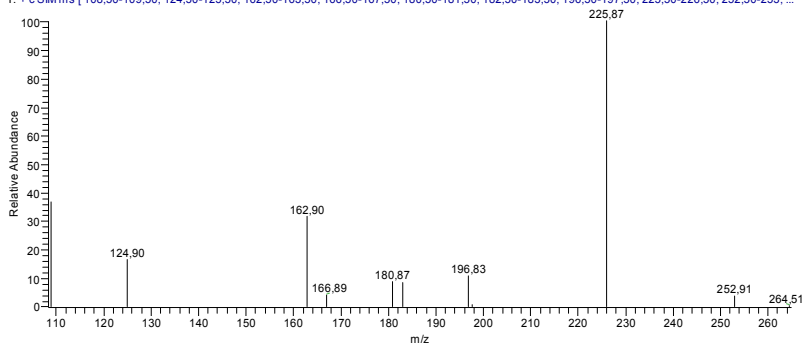


(mainlib) Permethrin

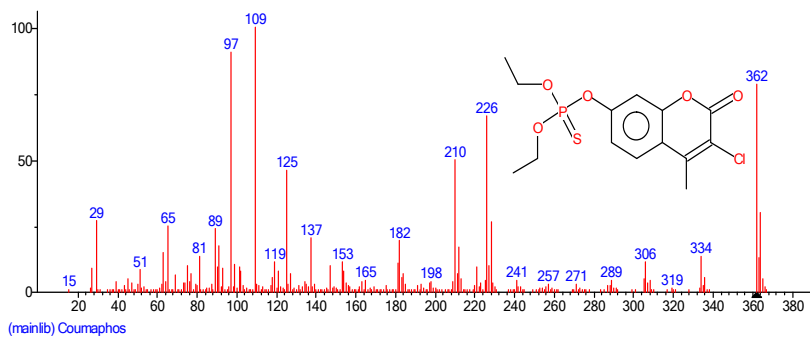
## COUMAFÓS (Polaris Q)

Coumafós\_SIM#334 RT: 20.96 AV: 1 NL: 8.51E2

T: + c SIM ms [ 108,50-109,50; 124,50-125,50; 162,50-163,50; 166,50-167,50; 180,50-181,50; 182,50-183,50; 196,50-197,50; 225,50-226,50; 252,50-253, ...



## COUMAFÓS (NIST)



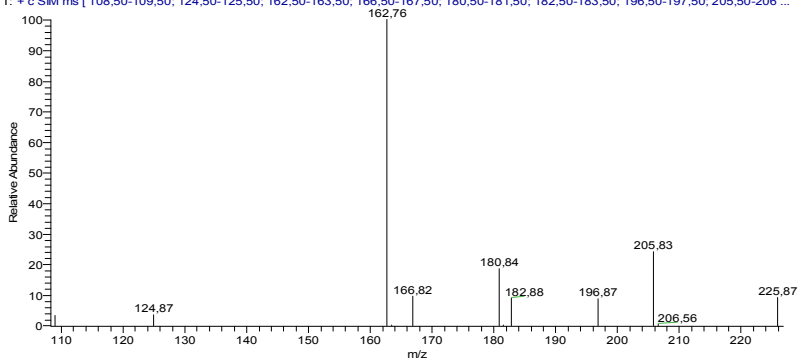
## CIFLUTRIN (Polaris Q)

C:\Xcalibur\...\Padrao\_200ppb+PL\_1

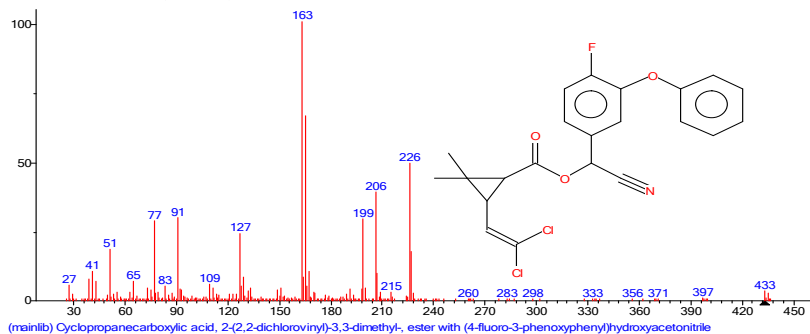
12/5/2013 08:34:27

Padrao\_200ppb+PL\_1 #362 RT: 21.76 AV: 1 NL: 2.74E3

T: + c SIM ms [108.50-109.50; 124.50-125.50; 162.50-163.50; 166.50-167.50; 180.50-181.50; 182.50-183.50; 196.50-197.50; 205.50-206 ...



## CIFLUTRIN (NIST)



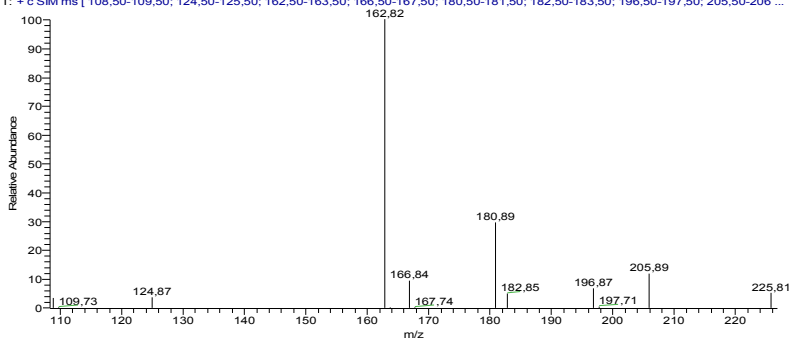
## CIPERMETRINE (Polaris Q)

C:\Xcalibur\...\Padrao\_200ppb+PL\_1

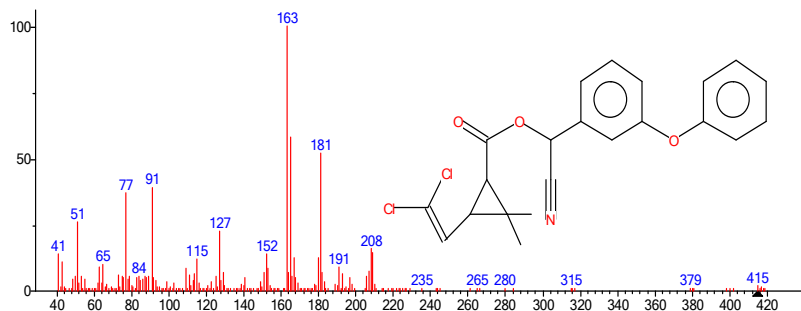
12/5/2013 08:34:27

Padrao\_200ppb+PL\_1 #376 RT: 22.43 AV: 1 NL: 3.64E3

T: + c SIM ms [ 108.50-109.50; 124.50-125.50; 162.50-163.50; 166.50-167.50; 180.50-181.50; 182.50-183.50; 196.50-197.50; 205.50-206 ...



## CIPERMETRINE (NIST)

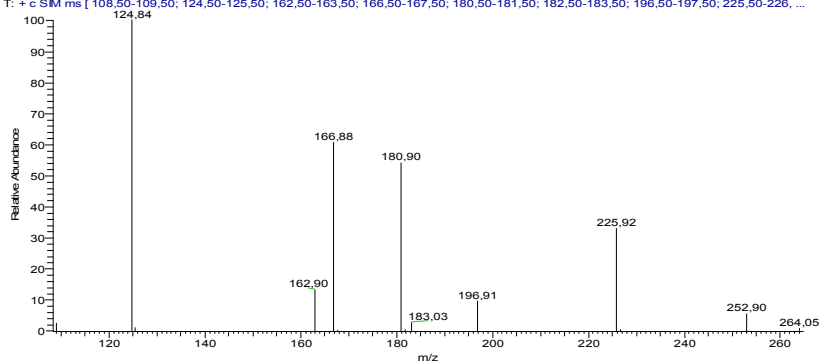


(mainIb) Cyclopropanecarboxylic acid, 3-(2,2-dichloroethenyl)-2,2-dimethyl-, cyano(3-phenoxyphenyl)methyl ester, (±)

## FENVALERATE (Polaris Q)

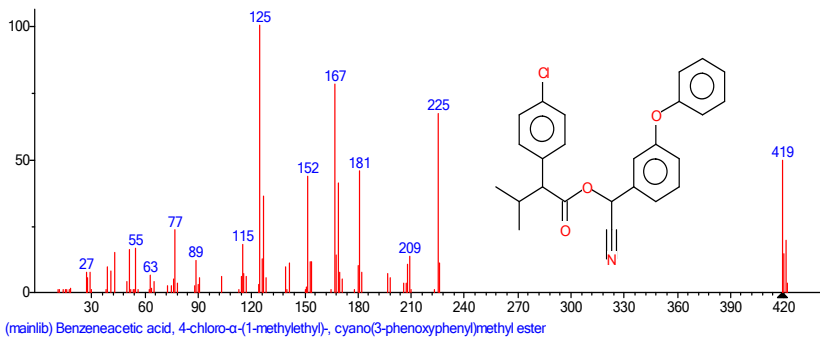
Teste200ppb\_ColunaNova #390 RT: 24.01 AV: 1 NL: 4.47E3

T: + c SIM ms [ 108.50-109.50; 124.50-125.50; 162.50-163.50; 166.50-167.50; 180.50-181.50; 182.50-183.50; 196.50-197.50; 225.50-226 ...



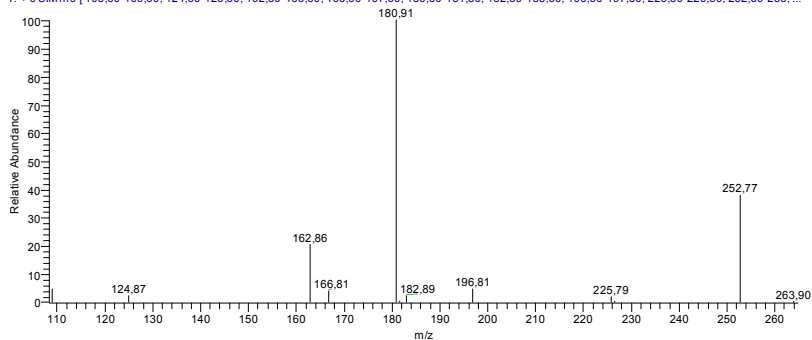


## FENVALERATE (NIST)

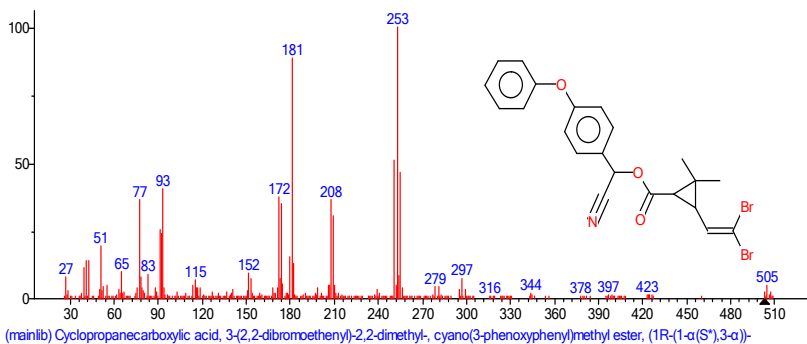


## DELTAMETRINE (Polaris Q)

Deltametrina\_SIM#398 RT: 24.41 AV: 1 NL: 3,09E3  
 T: + c SIMms [ 108,50-109,50; 124,50-125,50; 162,50-163,50; 166,50-167,50; 180,50-181,50; 182,50-183,50; 196,50-197,50; 225,50-226,50; 252,50-253, ...



## DELTAMETRINE (NIST)



**Apêndice 4. Parâmetros das Curvas Analíticas (Tabela 1) para os Agrotóxicos individuais presentes nas Soluções Analíticas preparadas em Acetonitrila.**

**Tabela 4.1.** Resultado dos Parâmetros das curvas analíticas, obtidos para os agrotóxicos analisados por **GC/MS modo SIM**, a partir das soluções 30; 50; 100; 150 e 200 ng/mL em Acetonitrila.

<b>Pesticida</b>	<b>Intervalo Linear (ng/mL)</b>	<b>r</b>	<b>Equação da Curva Y= A + B*X</b>
Diclorvo	30 a 200	0,99961	$y = -0,0029+0,0015*X$
Monocrotofós	30 a 200	0,99986	$y = 0,0193+0,00189*X$
Carbendazim	30 a 200	0,99954	$y = 0,0051+0,00018*X$
Etoprofós	30 a 200	0,99981	$y = 0,0600+0,00356*X$
Forate	30 a 200	0,99952	$y = 0,0054+0,00009*X$
Dimetoato	Coeluiu	-	-
Dicloran	30 a 200	0,99964	$y = 0,0097+0,00118*X$
Diazinon	30 a 200	0,99989	$y = -0,0079+0,00369*X$
Disulfoton	30 a 200	0,99956	$y = 0,00264+0,00019*X$
gama Lindano	30 a 200	0,99938	$y = 0,0344+0,00097*X$
Paration	30 a 200	0,99946	$y = 0,00396+0,00041*X$
Aldrin	Coeluiu	-	-
Clorpirifós	30 a 200	0,99937	$y = 0,00233+0,00111*X$
Fention	30 a 200	0,99958	$y = -0,00998+0,0026*X$
Pendimentalina	30 a 200	0,99983	$y = -0,0043+0,00236*X$
alfa Endosulfan	30 a 200	0,99921	$y = 0,02296+0,00081*X$
p,p DDE	30 a 200	0,99987	$y = 0,1537+0,00364*X$
o,p DDD	Coeluiu	-	-
beta Endosulfan	30 a 200	0,99936	$y = 0,0443+0,00067*X$
p,p DDT	30 a 200	0,99980	$y = 0,0521+0,00573*X$
Endosul. Sulfato	30 a 200	0,99980	$y = 0,0134+0,00094*X$
o,p DDT	30 a 200	0,99979	$y = -0,0054+0,00068*X$
Azinfós	30 a 200	0,99937	$y = 0,00104+0,00028*X$
Lab. Cialotrina	30 a 200	0,99972	$y = 0,0054+0,00023*X$
Permetrina	30 a 200	0,99933	$y = 0,0589+0,00168*X$
Coumafós	30 a 200	0,99900	$y = 0,0083+0,00017*X$
Ciflutrin	30 a 200	0,99956	$y = 0,0116+0,00041*X$
Cipermetrina	30 a 200	0,99985	$y = 0,0306+0,00075*X$
Fenvalerato	30 a 200	0,99984	$y = -0,0039+0,00232*X$
Deltametrina	30 a 200	0,99979	$y = 0,00253+0,00048*X$

## Apêndice 5 – Cromatogramas dos Padrões da Curva Injetados no GC/MS/SIS 30 ppb e 200 ppb.

