

ARACELI VERÓNICA FLORES

DETERMINAÇÃO DE RESÍDUOS DE ORGANOCLORADOS
EM ÁGUAS E SEDIMENTOS

Tese apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Agroquímica, para obtenção do título "Magister Scientiae".

VIÇOSA
MINAS GERAIS – BRASIL
2000

Ao Joselito, meu querido esposo e
companheiro de todos os momentos.
Aos meus pais Mirta e Carlos.

AGRADECIMENTO

À Universidade Federal de Viçosa (UFV), em especial ao Departamento de Química, pela oportunidade de realizar este trabalho.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pela concessão da bolsa de estudos.

À professora Maria Eliana Lopes Ribeiro de Queiroz, pela orientação, pelo apoio e pelo carinho, por ter sido muito mais que uma orientadora, uma verdadeira amiga de todas as horas.

Ao professor Antônio Augusto Neves, pela orientação, pela disponibilidade e conselhos extremamente importantes e indispensáveis e, principalmente, pelo carinho e amizade.

Ao professor José Humberto de Queiroz, pela ajuda nas correções da tese e pelas sugestões importantes.

Aos professores Per Christian Braathen, Efraim Lázaro Reis e Benjamin Gonçalves Milagres pela participação na banca examinadora e pela contribuição na melhoria deste trabalho.

Aos funcionários do Departamento de Química, em especial a Marisa, Lucinha, e Onezina e a secretária da Pós-Graduação em Agroquímica Solange, pela colaboração.

Ao meu marido Joselito, pelo carinho, amor e incentivo em todas as horas e, principalmente, por me fazer feliz.

Aos colegas de laboratório Nilva, Raquel, Karine, Anízio, Alexandre e Fábio e aos amigos Camilo, Elizete, Guilherme, João Paulo, Eduarda, Fernando e Cristina, pelo convívio agradável e pela amizade.

À Simoni, pela ajuda no desenvolvimento deste trabalho e pela amizade.

Aos amigos Margareth, Clodoaldo, Gisele, Fernando, Alex, Luciana Mara, Dula, Flávio, Thales, Gisele, Alexandra, Luciana e Fábio, pela amizade em todas as horas.

Aos meus pais Mirta e Carlos, pela vida, pelo incentivo e pelo amor.

Aos meus irmãos Melina, Leonardo e Pablo, pelo apoio constante e pelo amor.

Aos meus avós Mariana e Daniel (*in memoriam*) e Vitória (*in memoriam*) e ao Pepe, pelo amor incondicional.

Aos meus sogros Deusinha e Hélio e às minhas cunhadas Antonella e Josielle, pelo apoio e carinho.

Enfim, a todos que, direta ou indiretamente, contribuíram para a realização deste trabalho.

BIOGRAFIA

Araceli Verónica Flores, filha de Mirta Beatriz Pereyra de Flores e Carlos Flores, nasceu em Buenos Aires - Argentina em 11 de agosto de 1973.

Em 1993, ingressou no Curso de Química da Universidade Federal de Viçosa (UFV), em Viçosa, MG, obtendo, em julho de 1997, os títulos de Bacharela e Licenciatura em Química.

Foi bolsista do Programa de Iniciação Científica do Conselho Nacional de Pesquisa (CNPq) por dois anos, no Departamento de Química e no Laboratório de Química Ambiental da UFV.

Em agosto de 1997, ingressou no Programa de Mestrado em Agroquímica da UFV, submetendo-se a defesa de tese em maio de 2000.

CONTEÚDO

	Página
RESUMO.....	x
ABSTRACT.....	xii
1. INTRODUÇÃO.....	1
2. REVISÃO DE LITERATURA.....	4
2.1. Considerações gerais.....	4
2.2. Agrotóxicos organoclorados.....	6
2.2.1. Histórico.....	6
2.2.2. Legislação.....	8
2.2.3. Persistência x degradação.....	10
2.2.4. Contaminações.....	11
2.2.5. Homem x agrotóxicos organoclorados.....	12
2.2.5.1. Vias de absorção.....	12
2.2.5.2. Toxicidade x sintomas.....	13
2.2.6. Sedimentos.....	14
2.2.7. Análise de resíduos de agrotóxicos.....	16
3. MATERIAL E MÉTODOS.....	18
3.1. Amostras.....	18

	Página
3.1.1. Amostras de padrões de organoclorados.....	18
3.1.2. Amostra de sedimento fortificada.....	19
3.1.3. Amostra de água fortificada.....	19
3.1.4. Amostras de sedimento da região de Viçosa.....	20
3.1.5. Amostras de águas da região de Viçosa.....	20
3.2. Análise cromatográfica de organoclorados.....	21
3.2.1. Condições cromatográficas de análise.....	21
3.2.2. Limite de detecção do detector de captura de elétrons.....	22
3.2.3. Linearidade de resposta do detector de captura de elétrons.....	22
3.3. Métodos de extração de organoclorados em sedimentos.....	22
3.3.1. Método de extração de organoclorados em sedimentos empregado em laboratórios de análise de rotina.....	23
3.3.1.1. Otimização do método de extração de organoclorados em sedimentos empregado em laboratórios de análise de rotina.....	24
3.3.1.2. Estimativa do limite de detecção do método de extração de organoclorados em sedimentos empregado em laboratórios de análise de rotina otimizado.....	24
3.3.2. Métodos de extração por Soxhlet para análise de organoclorados em sedimentos.....	25
3.3.2.1. Otimização do método de extração por Soxhlet para análise de organoclorados em sedimentos.....	26
3.3.2.2. Estimativa do limite de detecção do método de extração por Soxhlet otimizado.....	26
3.4. Eficiência da análise de amostras de águas e sedimentos fortificadas.....	27
3.4.1. Métodos de extração de organoclorados em águas.....	27
3.4.1.1. Método de extração líquido-líquido.....	27
3.4.1.2. Método de destilação e extração simultâneas.....	28
3.4.2. Métodos de extração de organoclorados em sedimentos.....	30

	Página
3.5. Análise de amostras de águas e de sedimentos coletadas no ribeirão São Bartolomeu.....	30
3.5.1. Análise de organoclorados em águas.....	30
3.5.2. Análise de organoclorados em sedimentos.....	30
3.6. Quantificação.....	31
3.6.1. Cálculo de recuperação dos padrões nas amostras.....	31
3.6.2. Cálculo da concentração dos organoclorados presentes nas amostras de águas e de sedimentos coletados no ribeirão São Bartolomeu.....	31
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	34
4.1. Análise cromatográfica de organoclorados.....	36
4.1.1. Condições cromatográficas de análise.....	36
4.1.2. Limite de detecção do detector de captura de elétrons.....	41
4.1.3. Linearidade de resposta do detector de captura de elétrons...	43
4.2. Otimização de métodos de extração de organoclorados em sedimentos.....	44
4.2.1. Otimização do método de extração de organoclorados em sedimentos empregado em laboratórios de análise de rotina.....	44
4.2.1.1. Estimativa do limite de detecção do método de extração de organoclorados em sedimentos empregado em laboratórios de análise de rotina otimizado.....	52
4.2.2. Otimização do método de extração por Soxhlet.....	53
4.2.2.1. Estimativa do limite de detecção do método de extração por Soxhlet otimizado.....	59
4.2.3. Método empregado em laboratórios de análise de rotina x extração Soxhlet.....	61
4.3. Recuperação de organoclorados em amostras de sedimento não contaminadas e de água deionizada para avaliação das técnicas de extração.....	61

	Página
4.3.1. Eficiência das técnicas de extração de organoclorados em Sedimento.....	64
4.3.2. Eficiência das técnicas de extração de organoclorados em águas.....	66
4.4. Análise das amostras de águas e de sedimentos coletadas no ribeirão São Bartolomeu.....	66
4.4.1. Resultados das análises de organoclorados em sedimentos do ribeirão São Bartolomeu.....	68
4.4.2. Resultados das análises de organoclorados em águas do ribeirão São Bartolomeu.....	73
5. RESUMO E CONCLUSÕES.....	78
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	81
APÊNDICES.....	88

RESUMO

FLORES, Araceli Verónica, M. S., Universidade Federal de Viçosa, maio de 2000. **Determinação de resíduos de organoclorados em águas e sedimentos.** Orientadora: Maria Eliana Lopes Ribeiro de Queiroz. Conselheiros: Efraim Lázaro Reis e Jaime Wilson Vargas de Mello.

Vários inseticidas organoclorados têm seu uso restrito no Brasil desde 1985, entretanto sua presença ainda tem sido detectada no meio ambiente em razão de sua elevada persistência e do uso clandestino. Confirmando tal fato, recentemente foram detectados resíduos de cinco organoclorados nas águas do ribeirão São Bartolomeu, no município de Viçosa, MG. Neste trabalho, procurou-se estabelecer metodologias de extração e quantificação de alguns organoclorados em sedimentos e águas, com a finalidade de avaliar a possível contaminação por organoclorados de sedimentos e águas do ribeirão São Bartolomeu. Duas técnicas de extração de resíduos de organoclorados em sedimentos foram otimizadas. Para otimização das técnicas de extração líquido-sólido e extração por Soxhlet, foram utilizados padrões dos cinco organoclorados (MP₁) encontrados anteriormente nas águas do referido ribeirão. As condições dessas técnicas de extração foram otimizadas, alterando-se o solvente extrator e seu volume, bem como o tempo de extração. Os extratos obtidos foram

quantificados por CG, empregando-se DCE e coluna capilar BP-5. A técnica usada em rotina otimizada (líquido-sólido) mostrou-se eficiente para extrair os cinco padrões estudados, com taxas de recuperação acima de 81%. A extração por Soxhlet otimizada apresentou baixas taxas de recuperação nos padrões α HCH (39%) e Aldrin (32%). Nos demais organoclorados, as taxas recuperadas variaram de 89 a 99%. Depois de estabelecidas as condições ótimas de extração e quantificação dos cinco organoclorados em sedimentos, avaliou-se a eficiência dessas técnicas em outros padrões de organoclorados (MP₂ contendo 15 padrões). Os métodos empregados em sedimentos apresentaram recuperação acima de 75% para 12 organoclorados pela técnica utilizada em laboratórios de análise de rotina e para oito pela extração por Soxhlet, indicando dessa forma, que a primeira técnica apresentou melhores resultados. Avaliou-se também a eficiência da extração desses mesmos compostos em águas. As técnicas empregadas foram a extração líquido-líquido (ELL) e a destilação e extração simultâneas (DES). A ELL foi eficiente em 14 organoclorados e a DES, somente em seis, apresentando taxas de recuperação superiores a 72%. De posse desses resultados, as técnicas foram aplicadas em amostras de sedimento e água coletadas no ribeirão São Bartolomeu, em três sítios de amostragem. Nas amostras de sedimento foram encontrados traços dos organoclorados α HCH e pp'DDT e nas águas Heptacloro Epóxido, Endrin e op'DDT. Os níveis encontrados estavam dentro do limite aceitável pela legislação brasileira para águas.

ABSTRACT

FLORES, Araceli Verónica, M. S., Universidade Federal de Viçosa, May, 2000.
Determination of residues of organochlorine pesticides in waters and sediments. Adviser: Maria Eliana Lopes Ribeiro de Queiroz. Committee members: Efraim Lázaro Reis and Jaime Wilson Vargas de Mello.

Several insecticides have had their use restricted in Brazil since 1985. However, their presence has been detected in the environment due to its high persistence and illegal use. Confirming this fact recently residues of five organochlorine pesticides has been detected in the waters of the river São Bartolomeu, in Viçosa County, state of Minas Gerais, Brazil. In this investigation, the purpose was to establish methods of extraction and quantification of some organochlorine pesticides in sediments and water, with the purpose of evaluating possible contamination by organochlorine pesticides in the waters and sediments of the São Bartolomeu river. Two techniques of extraction of organochlorine pesticides in sediments were optimized the liquide-solid extraction and extraction by Soxhlet. For the optimization of the methodologies, five standards of organochlorine pesticides (MP₁), formerly encountered in the São Bartolomeu river were used. The conditions of the techniques of extraction were optimized altering the extractor solvent, its volume and the time of

extraction. The extracts thus obtained were quantified by GC, employing ECD and BP-5 capillary column. The technique employed in optimized routine (liquide-solid) was efficient for the extraction of the five standards investigated, with recuperation indexes above 81% and the optimized extraction by Soxhlet exhibited low recuperation indexes for the standards of α HCH (39%) and Aldrin (32%). For the other organochlorine pesticides the recuperation indexes varied from 89 to 99%. After the establishment of the optimal conditions of extraction and quantification of the five organochlorine pesticides in sediments, the efficiency of these techniques were evaluated for other standards of organochlorine pesticides (MP₂ containing 15 standards). The methods employed for sediments exhibited recuperation's above 75% for 12 organochlorine pesticides by the technique employed in laboratories for routine analysis and for eight by Soxhlet extraction, thus showing that the first technique led to better results. The efficiency of extractions of these same compounds from water was also evaluated. The techniques employed were liquid-liquid extraction (LLE) and simultaneous distillation-extraction (SDE). The LLE was efficient for 14 organochlorine compounds and SDE for only six, exhibiting extraction indexes above 72%. With these results in hand, the techniques were employed to samples of sediments and water collected from the São Bartolomeu river at three collection points. In the sediment samples traces of the organochlorine pesticides α HCH and pp'DDT were found and in the waters Heptachlorine Epoxide, Endrin and op'DDT. The levels encountered were within the acceptable limits set by Brazilian law for waters.

1. INTRODUÇÃO

A descoberta do poder inseticida do DDT (diclorodifeniltricloroetano), primeiro inseticida orgânico sintético, concedeu a Paul Mueller o prêmio Nobel de Fisiologia e Medicina, em 1948. Isso indica a importância que se deu, e ainda se dá, ao controle de insetos não somente como praga, mas também como vetor de doenças que há milênios constituem flagelos para a humanidade.

A partir do DDT foram surgindo números cada vez maiores de agrotóxicos de grande eficiência contra os insetos. Depois dos organoclorados, surgiram os inseticidas organofosforados, que, embora mais eficientes e menos persistentes, apresentavam desvantagem em relação aos clorados, por serem muito mais tóxicos para homens, peixes etc. Aos fosforados sucederam os carbamatos. Cada um deles apresentando vantagens e inconvenientes, e nenhum sendo suficientemente específico para causar a destruição apenas dos insetos que se pretendiam eliminar. Houve o desenvolvimento de novos produtos tóxicos destinados ao controle de outras pragas da lavoura além dos insetos. Surgiram, então, acaricidas, fungicidas e nematicidas, além dos compostos destinados ao controle de ervas daninhas, os herbicidas.

Como os agrotóxicos continuam sendo usados em larga escala e alguns são de grande persistência, estima-se que, atualmente, a porcentagem de seres vivos, vegetais ou animais não-contaminados seja relativamente baixa.

Os agrotóxicos podem prejudicar tanto a saúde humana como os ecossistemas. Muitos representam ameaça para a saúde humana pelo contato direto do homem com os produtos, bem como pela exposição indireta por meio de alimentos e de águas contaminados. Nos ecossistemas, o impacto é avaliado pelo nível de contaminação do solo e da água, bem como das espécies existentes no local.

Uma vez nos ecossistemas aquáticos, os agrotóxicos podem permanecer tanto na parte biótica como abiótica. Uma forma de avaliar a contaminação de um ecossistema aquático consiste em identificar e quantificar os poluentes na parte abiótica, em que os agrotóxicos podem se distribuir na água, no material particulado e, principalmente, nos sedimentos.

Os sedimentos são originados de partículas derivadas de rochas, solos e resíduos biológicos. Contêm componentes de diversos tamanhos, incluindo cascalho, areia, silte e argila. As partículas da fração argila, com menos de 2 μm , são as que merecem mais atenção, pois afetam as características físicas e químicas dos sedimentos, exibindo comportamento coloidal e cargas de superfície, grande superfície específica e, quando em suspensão, movimento browniano.

O estudo da contaminação dos sedimentos serve para avaliar o índice da poluição dos ecossistemas aquáticos, uma vez que as partículas em suspensão na água tendem, ao longo do tempo, a se depositar, formando os sedimentos. A qualidade de vida dos mananciais hídricos de regiões contaminadas pode ser controlada através de freqüente monitoramento da poluição ambiental.

Os agrotóxicos organoclorados, pela longa persistência no ambiente, já foram proibidos ou tiveram seu uso restrito em vários países do mundo. No Brasil, a partir de 1985, foram proibidos seu uso e sua comercialização, podendo ser utilizados apenas em casos restritos. Porém, pelo seu baixo custo e sua elevada eficácia, continuam sendo usados de maneira clandestina, o que foi confirmado em trabalho recente, no qual foi detectada a presença de alguns organoclorados nas águas do ribeirão São Bartolomeu, localizado no município de Viçosa, MG.

Portanto, o objetivo deste trabalho foi a otimização de técnicas de extração de agrotóxicos organoclorados em amostras de sedimento. Posteriormente, as metodologias otimizadas foram usadas para avaliar a possível contaminação do sedimento do ribeirão São Bartolomeu, cujo manancial é utilizado para abastecimento do município de Viçosa, MG. Avaliou-se, também, a presença de organoclorados em amostras de água desse mesmo local, empregando técnicas otimizadas por CHAGAS (1997). Os extratos obtidos foram analisados por cromatografia gasosa, utilizando-se o detector seletivo de captura de elétrons.

2. REVISÃO DE LITERATURA

2.1. Considerações gerais

No curso da história da humanidade, tem-se observado quantidade inacreditável de sofrimentos causados pelas pestes agrícolas. Na Bíblia, relatam-se períodos de escassez devido à invasão de gafanhotos. Em tempos mais recentes, na Irlanda, por volta de 1845, milhares de pessoas morreram de fome em consequência da requeima-da-batata, doença que dizimou os batatais daquela região. Em Bengala, na Índia, a fome foi a causa da morte de milhares de pessoas devido a uma doença causada por fungo, que matou mais de 50% das lavouras de arroz. Em 1870, no Ceilão, hoje Sri Lanka, a cultura de café foi devastada pela ferrugem e teve que ser substituída pela de chá. No Brasil, há cerca de cinco anos, presenciou-se a devastação da cultura de cacau na região de Itabuna e Ilhéus, na Bahia, pela vassoura-de-bruxa, que, além de consequências econômicas, ocasionou sérios problemas sociais, como o êxodo rural e o desemprego, e ecológicos, como a destruição de partes da Mata Atlântica (TURK, 1989; MAFFIA e MIZUBUTI, 1999; ZAMBOLIM, 1999).

Para combater essas pragas agrícolas, bem como as que surgiram na pecuária, e encontrar um novo equilíbrio ecológico, começou-se a utilizar certos produtos químicos, cujo número e eficácia não pararam de aumentar (SENENT,

1979). Esses produtos são os agrotóxicos, como são conhecidos os pesticidas usados em agropecuária e em saúde pública, abrangendo os inseticidas, os herbicidas e os fungicidas, que também podem ser agrupados sob o rótulo de biocidas (TORRES, 1998).

Existem vários produtos químicos que são empregados no controle de pragas. Mais de 300 princípios ativos distribuídos em mais de 2.000 formulações são empregados nas mais variadas culturas, finalidades e modalidades de uso (LARA e BATISTA, 1992). No entanto, a desmedida aplicação de agrotóxicos tem originado conseqüências negativas, como o desaparecimento de algumas espécies de insetos úteis e, conseqüentemente, a aparição de novas pragas. Além disso, muitas espécies de insetos se tornaram resistentes a certos inseticidas, o que levou à busca de novos produtos de maior seletividade (SENENT, 1979). Dos compostos usados em grande escala, encontram-se, inicialmente, os organoclorados, depois os organofosforados, carbamatos, piretróides e toda uma série de derivados de triazinas, dentre outros (LARA e BATISTA, 1992).

Embora o controle químico de pragas tenha minimizado o índice de doenças para homens e animais e incrementado a produção agrícola, agentes químicos podem permanecer ativos no meio ambiente, por longos períodos, afetando os ecossistemas. Os efeitos desses agentes químicos ao longo do tempo podem tornar-se um risco, sendo necessários o monitoramento e a vigilância desses produtos em águas, solos, alimentos e ar (Haskell, 1985, citado por JAVARONI et al., 1991).

Os agrotóxicos atingem o solo não só pela incorporação direta na superfície, como também através do tratamento de sementes com fungicidas e inseticidas, no controle de fungos patogênicos no solo, ou pela eliminação de ervas daninhas por herbicidas. Esses compostos podem, ainda, atingir o solo de forma indireta, pela pulverização das partes verdes dos vegetais e pela queda de frutos ou folhas que receberam aplicação de agrotóxicos e que foram incorporados ao solo (MUSUMECI, 1992). Uma vez no solo, podem ser transportados em grandes quantidades, pelas águas das chuvas, que levam a cobertura vegetal e parte do solo, atingindo, principalmente, águas superficiais

como rios e lagos. Os agrotóxicos podem também se infiltrar no solo, atingindo minas d'água e poços utilizados para usos domésticos ou fornecimento de água aos animais. A importância relativa dessas duas formas de transporte depende, em grande parte, do tipo de solo e do relevo da região (RIGITANO, 1994; MOREIRA e CRUZ, s.d.).

Hoje, existem evidências de que consideráveis quantidades de praguicidas atingem o mar. Segundo a Academia de Ciências dos Estados Unidos, cerca de 25% da produção mundial chega ao mar. Sabe-se que a principal rota de entrada dos organoclorados, DDT e Aldrin, no oceano é a atmosfera. Estimativas têm indicado que a poeira transportada pelos ventos apresenta até $150 \mu\text{gDDT g}^{-1}$, enquanto as demais fontes possíveis de contaminação do oceano, no total, contribuem com apenas $1 \mu\text{gDDT g}^{-1}$. Há, porém, evidências de que quantidades maiores estejam entrando na cadeia alimentar (TOPOS, 1999).

Estudos nesta área têm evidenciado que os agrotóxicos podem permanecer no ambiente durante longo tempo, causando grandes mudanças ecológicas e efeito ambiental negativo (SOLOMONS, 1989; ANDRÉA, 2000).

Os inseticidas organoclorados são, em sua maioria, persistentes e de ampla aplicação. Seus resíduos permanecem no meio ambiente por grande período de tempo, podendo ir de meses a anos (DORIGATTI, 1987).

2.2. Agrotóxicos organoclorados

2.2.1. Histórico

Em 1940, Paul Mueller, da companhia suíça GEISY, observou que o DDT (diclorodifeniltricloroetano), sintetizado por Zeidler em 1874, era um potente inseticida. A sua pronunciada propriedade inseticida, aliada a baixa solubilidade em água, alta persistência e sua forma de ação, desconhecida até aquela data, propiciou resultados verdadeiramente notáveis, e seu uso rapidamente se expandiu. Durante a Segunda Guerra Mundial, na Itália, o DDT

em pó foi pulverizado na pele da população para prevenir epidemias de tifo, transmitidas por piolhos, que causavam alta mortalidade, e foi também usado em grandes áreas do globo terrestre para combate ao mosquito vetor da malária. Posteriormente, o DDT foi também utilizado no controle de pragas na agricultura, particularmente em colheitas com alto rendimento econômico (BENN, 1981; OTTAWAY, 1982; MARICONI, 1985).

Pelo desenvolvimento desse composto, considerado inofensivo ao homem e de enorme importância na produção agrícola e saúde pública, Mueller recebeu o prêmio Nobel de Fisiologia e Medicina em 1948 (MARICONI, 1982).

O problema surgiu quando o DDT veio perdendo sua eficácia, à semelhança de todos os organoclorados, obrigando o uso de dosagens cada vez maiores. Por esse motivo, procurou-se desenvolver, em grandes laboratórios especializados, fórmulas que se caracterizavam por maior eficácia e maior biodegradabilidade (TURK, 1989).

Com o passar dos anos, no entanto, a promessa de estar livre de insetos foi quebrada, e o milagre químico, que tinha dado início à era dos agrotóxicos, não ocorreu (TURK, 1989). O poder residual considerado como de qualidade decididamente positiva desses compostos começou a ser encarado como sério inconveniente, que encerrava significado ecológico de extrema gravidade. A ação residual dos organoclorados era devida à sua estabilidade química, que lhes conferia prolongada persistência no ambiente. Resíduos de organoclorados haviam contaminado praticamente todos os ecossistemas, sendo detectados nos mais variados substratos e tendo provocado a inquietação dos estudiosos do assunto e da população em geral. Na segunda metade da década de 60, muitos países trataram de intensificar as pesquisas relativas ao assunto e, ao mesmo tempo, tomaram medidas legais, restringindo ou proibindo seu emprego (MATUO et al., 1990). No Brasil, a partir de 1970, a produção agrícola sofreu grandes transformações. A política de estímulo do crédito agrícola, associada às novas tecnologias, impulsionou várias culturas, principalmente as destinadas à exportação. Pacotes tecnológicos ligados ao financiamento bancário obrigavam os agricultores a adquirir insumos e equipamentos, muitas vezes desnecessários.

Entre os insumos, estavam os agrotóxicos, que eram recomendados para o controle de pragas e doenças, como método de resguardar o potencial produtivo das culturas. Esse método obrigava aplicações sistemáticas de agrotóxicos, mesmo sem ocorrência das pragas, resultando em pulverizações excessivas e desnecessárias (RUEGG et al., 1991).

2.2.2. Legislação

É de grande importância o controle rigoroso dos efeitos não intencionais dos agrotóxicos sobre diversas formas de vida, incluindo o homem e o meio ambiente. Em vários países, foram sendo fixados padrões e limites máximos de tolerância desses resíduos (DORIGATTI, 1987).

A EPA-USA (“Environmental Protection Agency”), em 1972, proibiu o uso de alguns organoclorados como DDT e Aldrin (HODGES, 1977). Em 1973, os Estados Unidos proibiram o uso e transporte do DDT, podendo ser utilizado apenas em casos de emergência. Com o passar do tempo, outros agrotóxicos foram sendo proibidos (TURK, 1989). Em 1975, foram também suspensos o Heptacloro e o Clordano (HODGES, 1977).

Em Portugal, no ano de 1988, foram proibidos pela Portaria nº 660/88 os organoclorados Aldrin, Clordano, Dieldrin, DDT, Endrin, HCH, Heptacloro, Hexaclorobenzeno e Canfeno clorado (LINO e SILVEIRA, 1990). Já o uso agrícola desses produtos, no Brasil, foi banido em 3 de setembro de 1985, sendo proibidos em todo o território nacional a comercialização, o uso e a distribuição dos produtos agrotóxicos organoclorados destinados à agropecuária, dentre outros: Aldrin, BHC, Canfeno clorado, DDT, Dodecacloro, Endrin, Heptacloro, Lindano, Endossulfan, Metoxicloro, Nonacloro, Pentaclorofenol, Dicofol e Clorobenzilato, podendo ser usados apenas em casos restritos (BRASIL, 1985). Porém, os resíduos dessas substâncias, que foram largamente utilizadas no passado, farão parte da biosfera, ainda por anos. Mesmo tendo seu uso proibido há 15 anos, ainda são encontrados em solos, águas, alimentos etc.

Considerando que a saúde e o bem-estar humano, bem como o equilíbrio ecológico aquático, não devem ser afetados como consequência da deterioração da qualidade das águas, o Conselho Nacional do Meio Ambiente, pela resolução nº 20, de 18 de junho de 1986, estabeleceu a classificação das águas, levando em consideração as quantidades máximas permitidas para vários poluentes, incluindo os agrotóxicos. Tal classificação vale para todo o território nacional (BRASIL, 1986).

As águas doces, de classe 3, são destinadas ao abastecimento doméstico, após o tratamento convencional e a irrigação de culturas arbóreas, cerealíferas e forrageiras, e à dessedentação de animais. Nessa resolução, encontram-se os limites máximos permitidos para agrotóxicos organoclorados, que são destacados no Quadro 1.

Quadro 1 – Limites máximos permitidos em águas de classe 3

Organoclorados	Conc. Máximas ($\mu\text{g L}^{-1}$)
Aldrin	0,03
Clordano	0,3
DDT	1,0
Dieldrin	0,03
Endrin	0,2
Endossulfan	150
Heptacoloro epóxido	0,1
Heptacoloro	0,1
Lindano (δHCH)	3,0
Metoxicloro	30,0
Dodecacoloro + Nonacoloro	0,001

Fonte: BRASIL (1986).

2.2.3. Persistência x degradação

Os processos de transformação e degradação dos agrotóxicos no solo dependem tanto das características do próprio solo como das características físico-químicas das substâncias.

Moléculas de alto peso molecular, contendo halogênios e, ou, anéis aromáticos condensados, como é o caso dos agrotóxicos organoclorados, são mais persistentes (MUSUMECI, 1992; ANDRÉA, 2000). Os solos argilosos, por exemplo, com alto teor de matéria orgânica, tendem a reter resíduos por maior tempo, facilitando, assim, a persistência dos agrotóxicos. Isso acontece normalmente com os produtos clorados e fosforados (MOREIRA e CRUZ, s.d.).

A persistência do agrotóxico no solo depende também da eficiência de processos físicos de transformação, como evaporação, lixiviação, erosão e absorção pelas raízes das culturas. Fatores ambientais como temperatura, conteúdo de matéria orgânica, acidez, umidade e tipo de solo influenciam, também, as taxas de degradação de agrotóxicos. Reações químicas, como hidrólise, podem ser pré-requisitos para o ataque microbiano. Percebe-se, então, que pode haver interação dos agentes físicos, químicos e biológicos na degradação dos agrotóxicos (BAILEY e WHITE, 1970; ANDRÉA, 2000).

Muitos compostos organoclorados, oriundos tanto de fontes agrícolas como industriais, apresentam freqüentemente alta resistência a degradação química e biológica e alta solubilidade em lipídios. A combinação entre a baixa solubilidade em água e a alta capacidade de adsorção na matéria orgânica leva ao acúmulo desses compostos ao longo da cadeia alimentar, especialmente nos tecidos ricos em gorduras dos organismos vivos (Connell, 1987, citado por TORRES, 1998). O HCH, apesar de estar entre os clorados de persistência intermediária, é bastante estável à ação da luz, do calor, do ar e de ácidos fortes, sendo capaz de permanecer no solo sem se decompor totalmente, por cerca de cinco anos (BERBERT e CRUZ, 1984).

2.2.4. Contaminações

A contaminação por agrotóxicos organoclorados se expandiu de tal forma, que hoje são encontrados resíduos em qualquer parte do ecossistema mundial.

Em geral, níveis de organoclorados na água dos oceanos são baixos – somente em alguns estuários as suas concentrações são muito elevadas – para haver qualquer significado ecológico. Nesses casos, têm-se observado problemas como o fracasso da reprodução da truta-do-mar, na Laguna Madre, no Texas, e da águia-marinha, no Báltico (TOPOS, 1999).

Como os compostos organoclorados são muito lipossolúveis e se acumulam nas gorduras dos organismos, eles percorrem rapidamente a cadeia alimentar, com resultados desastrosos para os pássaros (OTTAWAY, 1982) e para o homem, que está no topo da cadeia alimentar (MATUO et al., 1990).

Nas aves, o DDE, metabólito do DDT, tem sido indicado como responsável pela deficiência na formação da casca dos ovos. Como consequência, as cascas são freqüentemente frágeis e não resistem até que ocorra a abertura natural dos ovos. Esse efeito diminuiu drasticamente a população de águias, falcões e açores, na década de 80, no ecossistema mundial (SOLOMONS, 1989; TAN, 1994).

Na Cidade dos Meninos, município de Duque de Caxias, RJ, uma antiga fábrica de inseticidas do Ministério da Saúde, desativada na década de 50, abandonou ao ar livre quantidade elevada de inseticida, que tinha como principal constituinte o HCH, o poluente atingiu o solo e a vegetação. Encontraram-se traços de veneno até na água de coco do local, e recentes escavações comprovaram que o lençol freático também está contaminado (OLIVEIRA e ADEODATO, 1997). Também no Brasil, estudantes do Curso de Farmácia da Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG), que não tinham exposição direta a inseticidas organoclorados, tiveram seu sangue analisado, constatando-se a presença de pp'DDE, numa concentração que variava de 3,2 a 69,5 $\mu\text{g L}^{-1}$; e βHCH , em 33% das amostras, em uma concentração variando de 2,1 a

8,5 $\mu\text{g L}^{-1}$; em apenas 10%, evidenciou-se a presença do isômero αHCH na concentração de 0,7 a 0,9 $\mu\text{g L}^{-1}$ (OLIVEIRA et al., 1987).

Análises de amostras de leite materno têm fornecido dados alarmantes em várias partes do mundo. SALEH e colaboradores (1996) analisaram 60 amostras de leite materno em mulheres egípcias. Os resultados indicaram a presença de pp'DDE e Lindano em praticamente todas as amostras. Outros isômeros do HCH, como pp'DDT, Endrin e Endossulfan I, foram encontrados em apenas algumas amostras. Os maiores níveis encontrados de pp'DDE, Lindano, Endossulfan I e pp'DDT, nos 20 sítios de coleta estudados, foram de 21,4 $\mu\text{g L}^{-1}$, 8,4 $\mu\text{g L}^{-1}$, 4,8 $\mu\text{g L}^{-1}$ e 2,9 $\mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente. Esses níveis relativamente altos de inseticidas organoclorados foram atribuídos à intensa atividade agrícola da região.

Em trabalho recente realizado na Espanha, COSTABEBER (1999) analisou 134 amostras de tecido adiposo humano, avaliando a possível presença de organoclorados. Dentre os compostos investigados, o pp'DDE e o HCH apresentaram níveis médios elevados de 1.870,0 $\mu\text{g L}^{-1}$ e 240,0 $\mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente. A elevada concentração determinada para o pp'DDE pode ser devida ao fato de este composto ser o último e mais estável metabólito do DDT. Os resultados expostos comprovaram a afinidade dos agrotóxicos organoclorados pelas gorduras, mostrando a evidente e crescente contaminação através da cadeia alimentar.

2.2.5. Homem x agrotóxicos organoclorados

2.2.5.1. Vias de absorção

Os agrotóxicos clorados podem ser introduzidos no organismo através das vias cutânea, digestiva e respiratória (MARICONI, 1985).

A eficiência da absorção dermal é variável. Os hexaclorocicloexanos, incluindo o Lindano, e ciclodienos como Aldrin, Dieldrin, Endrin e Endossulfan são eficientemente absorvidos quando em contato com a pele. No entanto, a

maior introdução no organismo de produtos como o DDT e Dicofol ocorre através dos alimentos, principalmente com os que contêm elevada quantidade de gordura. Além dos alimentos, a absorção dos agrotóxicos pode ocorrer através da via respiratória que absorve as partículas de pó de agrotóxicos que estejam no ar (FERNÍCOLA, 1985; CHEREMISINOFF e KING, 1994).

2.2.5.2. Toxicidade x sintomas

As intoxicações do homem podem ocorrer de duas formas. Se o organismo absorve, numa única dose, elevada quantidade de agrotóxico, ele reage rapidamente, indicando os sintomas, que podem ser fatais ou permanecer por certo tempo. Dependendo do produto e da dose introduzida no organismo, o estado clínico pode ser reversível. Esse tipo de intoxicação é denominado intoxicação aguda. Outra forma de intoxicação é a crônica, a mais preocupante, pois não tem manifestação imediata e é resultante do acúmulo do defensivo no organismo, sendo irreversível (CAVERO, 1976).

Os inseticidas do grupo do DDT agem nos canais de sódio dos insetos, mantendo-os abertos por um período mais longo. Com isso, ações repetitivas são desencadeadas, uma vez que ocorre transmissão contínua do impulso nervoso. Os insetos eventualmente morrem devido à hiperexcitação (ETO, 1990; GUEDES, 1999). Em aves, a assimilação deste agrotóxico provoca diminuição na fertilidade, devido a alterações no metabolismo do cálcio e inibição da enzima anidrase carbônica, que atua na formação da casca do ovo, tornando-a fina e quebradiça (PINHEIRO e MONTEIRO, 1982).

No homem, os organoclorados atuam basicamente no sistema nervoso central e no sistema de defesa do organismo. Os organoclorados causam sérias lesões hepáticas e renais. Alguns produtos desse grupo lesam o cérebro, outros os músculos do coração, a medula óssea, o córtex da supra-renal, o DNA etc. A atividade estrogênica, estimulando a testosterona e propiciando a puberdade precoce, foi comprovada no DDT. Alguns estudos têm evidenciado a atividade imunossupressora de certos produtos desse grupo e as alterações na conduta dos

indivíduos (OTTAWAY, 1982; GUERRA e SAMPAIO, 1991). Casos de câncer em órgãos do aparelho digestivo, pulmão e rim foram registrados em pessoas contaminadas com HCH (OLIVEIRA e ADEODATO, 1997).

2.2.6. Sedimentos

Analisar vários componentes do ecossistema aquático é necessário para se estabelecer um índice informativo do nível de poluição do local (CELESTE e CÁCERES, 1983).

CHAGAS (1997) otimizou a análise de resíduos de agrotóxicos organoclorados em água e detectou a presença de cinco organoclorados em águas coletadas no ribeirão São Bartolomeu, no município de Viçosa, MG. Desses, quatro estavam em níveis acima do permitido pela legislação brasileira, sendo, portanto, esses cinco agrotóxicos escolhidos para condução deste experimento, em amostras de sedimento daquele mesmo local.

Os sedimentos são derivados de material como rochas, solos e resíduos biológicos. Constituem-se de partículas de tamanho variado, incluindo cascalho, areia, silte e argila. São considerados cascalhos as partículas de tamanho maior que 2.000 μm ; areia, as de tamanho entre 2.000-63 μm ; silte, de 63-2 μm ; e argila, as menores de 2 μm .

A fração argila apresenta grande importância, por ser a fração ativa do solo e do sedimento, sendo a que participa de praticamente todas as reações físicas e químicas que ocorrem nesses meios. São características dos minerais de argila: exibir comportamento coloidal, com a presença de cargas de superfície; e adsorção de íons e retenção de água. Apresentam plasticidade e pegajosidade; são suscetíveis a dispersão e floculação; exibem dureza e tenacidade no estágio seco; variam de volume conforme a umidade e, também, desempenham papel importante na cor e agregação dos solos e sedimentos (FERGUSSON, 1991; FONTES et al., 1992).

As principais características das argilas se referem ao comportamento coloidal de suas partículas. O estado coloidal pode ser definido como o estado de

subdivisão da matéria em tamanho extremamente pequeno, aproximando-se, mas não chegando ao nível molecular. Como principais características dos colóides, observa-se que, normalmente, eles apresentam cargas elétricas de superfície e grande área superficial, devido ao pequeno tamanho das partículas coloidais, na faixa de 10^{-6} - 10^{-9} m. Quando em suspensão, exibem incessantemente movimento chamado de movimento browniano e causam o desvio da luz em todas as direções, pelo efeito tyndall (FONTES et al., 1992).

O principal agente de transporte de sedimentos é a água. Quando a água cai na forma de chuva, ela é, de início, absorvida pelo solo. Em pouco tempo, as camadas superiores do solo se saturam e a água da chuva passa a correr pela superfície, formando pequenos filetes de água, que podem se juntar, formando córregos, ribeirões e rios. Durante seu trajeto, o fluxo de água transporta materiais sedimentares de três maneiras distintas. Primeiro, a água dissolve várias substâncias que produzem íons de cálcio, ferro e carbonato; segundo, materiais de granulação fina e fragmentos de rochas são carregados em suspensão, no fluxo turbulento do curso de água; e terceiro, o fluxo de água move partículas da granulação grossa, por tração, através de saltos e rolamentos ao longo do leito dos cursos de água (LAPORTE, 1988).

Os organismos vivos também contribuem diretamente na formação dos sedimentos. No caso dos animais, variáveis materiais esqueléticos, como ossos, dentes e conchas, e, no caso de plantas, tecidos de árvores se transformam em partículas sedimentares com a morte dos organismos. Os materiais esqueléticos são intemperizados, transportados e depositados de modo semelhante ao das rochas e minerais (LAPORTE, 1988).

A natureza do meio de transporte e as condições durante e após a deposição controlam a textura e as estruturas primárias dos sedimentos (FERGUSSON, 1991). Portanto, os sedimentos são bons indicativos da contaminação por agrotóxicos, e a busca de métodos de análise rápidos e eficientes é de grande importância para que ocorra constante monitoramento da poluição ambiental.

2.2.7. Análise de resíduos de agrotóxicos

Devido ao grande número de compostos orgânicos que começaram a ser utilizados como agrotóxicos, houve a necessidade de analisar os resíduos desses compostos em vários produtos agrícolas usados para alimentação e no meio ambiente em geral (DORIGATTI, 1987).

Dentre os métodos de análise, podem ser usados métodos biológicos, como bioensaios baseados na medida de resposta fisiológica de um organismo-teste, quando exposto ao agrotóxico, e testes enzimáticos, baseados na inibição da colinesterase e carboxil-esterase pelos inseticidas fosforados ou carbamatos. São métodos simples e sensíveis, porém pouco específicos (EMPRESA...-EMCAPA, 1986).

Os métodos espectrofotométricos são também usados na análise de agrotóxicos e consistem na capacidade de absorção ou emissão de radiação eletromagnética por um composto. A vantagem desse método é proporcionar um meio simples para determinação de quantidades diminutas de substância, porém raramente atingem a sensibilidade dos métodos cromatográficos (JEFFERY et al., 1992). DIAS (1997) determinou resíduos de fungicidas ditiocarbamatos em tomate em nível de $\mu\text{g g}^{-1}$, empregando métodos espectrofotométricos.

Métodos polarográficos são empregados, porém apresentam baixas seletividade e sensibilidade. São baseados na oxidação ou redução do agrotóxico e limitados pela exigência de que o contaminante deva ter na sua molécula um grupo nitro, halogênio ou carboxílico (SMYTH, 1992).

Nas últimas décadas, métodos radioquímicos têm sido empregados para estudo do comportamento de agrotóxicos no solo. O emprego dessa tecnologia permite a utilização de compostos marcados associados a outras técnicas de análise. Entretanto, são limitados pelo custo elevado de equipamento e pela periculosidade das radiações (EMCAPA, 1986; MUSUMECI, 1992).

As baixas concentrações de resíduos de agrotóxicos presentes nas amostras naturais, na ordem de $\mu\text{g mL}^{-1}$ e $\mu\text{g L}^{-1}$, requerem técnicas especiais de análise, dentre as quais se destacam a cromatografia gasosa (CG) e a cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE). A CLAE tem sido muito empregada na análise de agrotóxicos, pois essa técnica não apresenta limitações

quanto a volatilidade, polaridade ou estabilidade do composto a ser analisado. Porém, apresenta como limitação o alto custo das análises, devido, principalmente, ao elevado consumo da fase móvel (EMCAPA, 1986). Já a CG é hoje uma das técnicas de maior importância para identificação e quantificação de resíduos de agrotóxicos e outros poluentes ambientais. Dentre as vantagens, podem ser destacadas a elevada sensibilidade, com o emprego de detectores específicos; e a grande capacidade de separação e rapidez de análise (DORIGATTI, 1987).

Essas técnicas, associadas ou não à espectroscopia de massa, representam grande avanço nas análises de resíduos de agrotóxicos, pois permitem avaliações qualitativa e quantitativa dos princípios ativos e metabólitos de agrotóxicos em diferentes matrizes (solo, água, alimentos etc.) (MUSUMECCI, 1992).

A cromatografia gasosa tem a limitação de separar apenas gases ou substâncias voláteis. A separação se baseia na diferente distribuição das substâncias da amostra entre uma fase estacionária (sólida ou líquida) e uma fase móvel (gasosa). Essa técnica apresenta poder de resolução excelente, tornando possível, muitas vezes, a análise de dezenas de substâncias de uma mesma amostra. Outro motivo que torna a CG de uso acentuado é a sua sensibilidade. Dependendo do tipo de substância, como no caso dos compostos clorados, existe o detector seletivo denominado detector de captura de elétrons, que consegue detectar quantidades mínimas de composto em nível de $\mu\text{g L}^{-1}$. Essa sensibilidade faz com que haja necessidade de apenas pequenas quantidades de amostras, o que, em certos casos, é fator crítico e limitante na utilização de outras técnicas (COLLINS et al., 1997).

Para apresentar melhores resultados nas análises, muitas variáveis podem ser ajustadas, como a temperatura do injetor, da coluna e do detector, a vazão da fase móvel e o tipo de fase estacionária utilizada (CIOLA, 1985; COLLINS et al., 1997).

Neste trabalho, utilizou-se a técnica de cromatografia gasosa empregando um detector de captura de elétrons para análise de agrotóxicos organoclorados em amostras de sedimentos e água.

3. MATERIAL E MÉTODOS

3.1. Amostras

3.1.1. Padrões de organoclorados

Na condução deste trabalho, foram utilizados padrões dos agrotóxicos organoclorados contendo os princípios ativos com alto grau de pureza. Estes padrões foram gentilmente fornecidos pela Fundação Ezequiel Dias (FUNED).

Foram preparadas duas misturas de padrões contendo os organoclorados em estudo. A mistura denominada MP₁ foi preparada em hexano e contém α HCH, Aldrin, Heptacloro epóxido, Endrin e op'DDT, a uma concentração de 5,0 $\mu\text{g mL}^{-1}$ de cada organoclorado. A MP₁ foi utilizada na fortificação das amostras de sedimento não-contaminadas para otimização das técnicas de extração. A mistura denominada MP₂ também foi preparada em hexano e continha os organoclorados α HCH, γ HCH, Δ HCH, Heptacloro, Aldrin, Heptacloro epóxido, op'DDE, Endossulfan I, pp'DDE, op'DDD, Dieldrin, Endrin, op'DDT, pp'DDT e Endossulfato, a uma concentração de 5,0 $\mu\text{g mL}^{-1}$ de cada organoclorado. A mistura MP₂ foi usada para fortificação de amostras de sedimento não-contaminadas e de água deionizada. Os organoclorados presentes

nas amostras de sedimento foram extraídos pelas técnicas otimizadas neste trabalho e os das amostras de água, pelas técnicas descritas por CHAGAS (1997).

Outras misturas dos organoclorados α HCH, Aldrin, Heptacloro epóxido, Endrin e op'DDT foram preparadas em hexano, com diferentes concentrações, e utilizadas para avaliação do limite de detecção e da linearidade de resposta do detector de captura de elétrons e para determinação da estimativa do limite de detecção dos métodos de extração de organoclorados em sedimentos.

3.1.2. Amostra de sedimento fortificada

Uma amostra de sedimento, em que foi comprovada a ausência de organoclorados (amostra não-contaminada), foi secada ao ar, triturada e peneirada em malha de 1,0 mm para retirada de pedras, raízes e material grosseiro. Pesou-se exatamente uma massa de aproximadamente 10,0 g dessa amostra, e adicionaram-se 0,1 mL da mistura-padrão MP₁ e 5,0 mL de água deionizada; a mistura foi homogeneizada e deixada para secar à temperatura ambiente. Amostras fortificadas dessa forma foram utilizadas para otimização dos métodos de extração de organoclorados em sedimentos. O mesmo procedimento de fortificação da amostra de sedimento, porém empregando a mistura de padrões MP₂, foi usado para avaliar a eficiência da extração dos organoclorados presentes nessa mistura, empregando-se as técnicas otimizadas.

Foi realizada a análise textural dessa amostra, no Laboratório de Rotina do Departamento de Solos da UFV, pela técnica proposta no Manual de Métodos de Análise de Solos da EMPRESA...– EMBRAPA (1979).

3.1.3. Amostra de água fortificada

Amostras de água deionizada fortificadas com os organoclorados da mistura de padrões MP₂ foram utilizadas para avaliar a eficiência da extração desses agrotóxicos pelas técnicas empregadas por CHAGAS (1997). As amostras

foram fortificadas com 0,1 mL da mistura-padrão MP₂ em 250,0 mL de água deionizada, para uso da técnica de extração líquido-líquido, e 0,1 mL de MP₂ em 500,0 mL de água deionizada para emprego da técnica de destilação e extração simultâneas.

3.1.4. Amostras de sedimento da região de Viçosa

As amostras de sedimento foram coletadas às margens do ribeirão São Bartolomeu, no leito menor, no município de Viçosa, MG. Foram selecionados três pontos: Rua Nova (ponto 1), Pau de Paina (ponto 2) e Barrinha (ponto 3). O ponto 1, a montante da cidade e do ponto de captação de água da cidade e da Universidade, localiza-se na região denominada Rua Nova, que atualmente está se transformando em bairro. O ponto 2, a jusante dos pontos de captação de água e do perímetro urbano da cidade, localiza-se no bairro Pau de Paina. O ponto 3, aproximadamente 5 km abaixo do ponto 2, localiza-se na região rural da cidade e na localidade chamada de Barrinha. Em cada ponto foram coletadas três amostras (cerca de 1,0 kg cada), em sacos plásticos limpos e identificados. As amostras foram acondicionadas em gelo e conduzidas para o laboratório onde seriam realizadas as análises. No laboratório, as amostras foram secadas à temperatura ambiente e as repetições de cada ponto, misturadas, passadas em peneira de malha 1,0 mm, homogeneizadas e armazenadas em vidros limpos e identificados. As amostras foram armazenadas à temperatura ambiente, para posterior análise. As análises foram realizadas no período máximo de 30 dias.

As amostras de sedimento coletadas foram submetidas à análise textural no Laboratório de Rotina do Departamento de Solos da UFV pela técnica proposta pelo Manual de Métodos de Análise de Solos da EMBRAPA (1979).

3.1.5. Amostras de água da região de Viçosa

Amostras de água superficial foram coletadas nos mesmos sítios em que foram retirados os sedimentos. Coletaram-se em cada ponto três amostras de

água (cerca de 1,0 L cada), em sacos plásticos limpos e identificados. Elas foram acondicionadas em gelo e conduzidas no laboratório, onde seriam realizadas as análises. No laboratório, as amostras coletadas em cada ponto foram misturadas e transferidas para vidros limpos e identificados, sendo as amostras armazenadas em geladeira para posterior análise. As análises foram feitas no período máximo de sete dias.

3.2. Análise cromatográfica de organoclorados

A identificação e a quantificação dos agrotóxicos organoclorados dos extratos obtidos nos diferentes processos descritos neste trabalho foram feitas em cromatógrafo a gás (GC-17A) equipado com detector de captura de elétrons (DCE).

3.2.1. Condições cromatográficas de análise

Cromatógrafo Shimadzu, modelo GC-17A.

Temperatura do injetor: 250 °C.

Coluna capilar BP-5, 30 m, 0,25 mm d.i. e 1,0 µm de espessura do filme.

Fase estacionária: 95% de metilpolisiloxano e 5% de fenilsiloxano.

Temperatura da coluna: 180 °C $\xrightarrow{10^{\circ}\text{C}/\text{min}}$ 280 °C (5 a 7 min).

Detector de captura de elétrons com fonte de ^{63}Ni .

Temperatura do detector: 300 °C.

Volume injetado: 1,0 µL.

Gás de arraste: nitrogênio ultrapuro.

Fluxo: 1,3 mL min⁻¹.

Razão split: 1:5.

3.2.2. Limite de detecção do detector de captura de elétrons

A partir de soluções-padrão a 0,1 µg mL, em hexano, de cada organoclorado estudado (α HCH, Aldrin, Heptacloro epóxido, Endrin e op'DDT), realizaram-se diluições sucessivas, e estas foram injetadas no CG, nas condições descritas anteriormente (3.2.1.). Tomou-se como limite de detecção do detector de captura de elétrons a menor concentração de cada padrão individual, a qual alcançou no cromatograma um pico de altura igual ao dobro da amplitude de oscilação da linha de base (COLLINS et al., 1997).

3.2.3. Linearidade de resposta do detector de captura de elétrons

Para avaliar a linearidade de resposta do DCE, foram injetadas no cromatógrafo a gás, nas mesmas condições descritas em 3.2.1., soluções-padrão dos organoclorados em estudo (α HCH, Aldrin, Heptacloro epóxido, Endrin e op'DDT), em diferentes concentrações, variando de 0,2 a 3.000,0 µg mL, dependendo do organoclorado analisado.

3.3. Métodos de extração de organoclorados em sedimentos

Nas análises realizadas neste trabalho, foram utilizados solventes P.A. destilados e grau pesticida, papel-filtro e lâ-de-vidro tratados em Soxhlet com acetona e água deionizada. Toda a vidraria foi limpa em detergente Isoderm ou Extran neutro (2 h), solução sulfocrômica (2 h), água de torneira, água destilada e água deionizada. Antes de serem usadas, as vidrarias eram lavadas com acetona destilada.

Neste trabalho, foram estabelecidas as melhores condições de extração e análise de alguns organoclorados em amostras de sedimento. Os métodos de extração otimizados foram o método empregado em laboratórios de análise de rotina e a extração por Soxhlet.

3.3.1. Método de extração de organoclorados em sedimentos empregado em laboratórios de análise de rotina

Uma amostra de 10,0 g de sedimento não-contaminada foi fortificada com 0,1 mL da mistura de padrões MP₁. Adicionaram-se 5,0 mL de água deionizada, e o material foi homogeneizado e deixado para secar à temperatura ambiente. Posteriormente, a amostra foi triturada e transferida para um erlenmeyer, onde foram adicionados 7,0 mL do dispersante cloreto de amônio 0,2 mol L⁻¹. A mistura foi deixada em repouso por 15 minutos, e, após esse tempo de contato, adicionaram-se 100,0 mL da mistura extratora hexano–acetona (1:1), tampou-se e agitou a 180 rpm, em agitador horizontal, durante 16 horas.

A mistura foi filtrada em papel filtro tratado e transferida para um funil de separação, em que foram adicionados 200,0 mL de água deionizada e 5,0 mL de solução de cloreto de sódio saturado, para facilitar a separação das fases. Agitou-se a solução vigorosamente por dois minutos e a deixou em repouso até a separação das duas fases.

Reservou-se a fase orgânica, e a fase aquosa foi transferida para outro funil e extraída da mesma forma com 50,0 mL de hexano. Descartou-se a nova fase aquosa, e juntaram-se as duas fases orgânicas. A essa fase adicionaram-se 100,0 mL de água deionizada e 5,0 mL de solução de cloreto de sódio saturado, bem como se realizou a extração por mais dois minutos.

Descartou-se a nova fase aquosa, e a fase orgânica foi transferida quantitativamente para uma coluna de vidro contendo, aproximadamente, 40,0 g de sulfato de sódio anidro. O extrato foi eluído em hexano e recolhido em balão de fundo redondo. O solvente foi evaporado em rotavapor até quase a secura, sendo o restante secado em fluxo suave de nitrogênio. A amostra foi recuperada em 5,0 mL de hexano. As análises foram realizadas em triplicata, sendo os extratos injetados no CG, nas condições descritas em 3.2.1.

3.3.1.1. Otimização do método de extração de organoclorados em sedimentos empregado em laboratórios de análise de rotina

Visando melhorar a eficiência da extração de alguns dos organoclorados estudados, esta metodologia foi otimizada. Para otimização desta técnica, alguns pontos foram modificados, como o tipo de agitação, a mistura extratora etc.

Como alterações podem ser citadas: a extração que era realizada em agitação horizontal a 180 rpm foi substituída por agitação magnética. O extrato que era passado por uma coluna contendo 40,0 g de sulfato de sódio anidro para retirada de água foi transferido para um erlenmeyer, e a este foram adicionados 3,0 g de sulfato de sódio anidro, deixando-se a mistura em contato por 15 minutos. O restante da metodologia permaneceu inalterada.

Após as modificações realizadas, foram testadas as misturas de solventes extratores hexano–acetona, nas proporções 2:1 e 3:1, e definido o melhor extrator. Posteriormente à definição do melhor solvente extrator, avaliaram-se os volumes do extrator de 80,0 e 120,0 mL. Depois de definidos o solvente extrator e o volume a ser utilizado, variou-se o tempo de extração de 5, 15, 30, 45 e 60 minutos. Com esses parâmetros avaliados, a técnica foi otimizada, porém se realizaram sobre a técnica já otimizada, em vez de uma, três extrações com 50,0 mL do solvente extrator no tempo de extração de 15 minutos, a fim de melhorar as taxas de recuperação de dois dos organoclorados estudados.

Foi realizado um branco da metodologia de extração, tomando-se 10,0 g de sedimento não-fortificado para verificação da possível presença de interferentes.

3.3.1.2. Estimativa do limite de detecção do método de extração de organoclorados em sedimentos empregado em laboratórios de análise de rotina otimizado

Para estimar o limite de detecção do método, determinada amostra de 10,0 g de sedimento não-contaminada foi fortificada com os organoclorados

estudados, em concentrações próximas ao limite de detecção do detector de captura de elétrons, levando-se em consideração também as taxas de recuperação obtidas pelo método empregado em laboratórios de análise de rotina otimizado anteriormente.

As amostras foram fortificadas, umedecidas com água deionizada, secadas e submetidas à técnica de extração otimizada. Os extratos foram analisados por CG, nas condições descritas em 3.2.1.

3.3.2. Métodos de extração por Soxhlet para análise de organoclorados em sedimentos

Na literatura, vários trabalhos têm citado a extração de agrotóxicos organoclorados em amostras de sedimento, empregando-se a extração por Soxhlet. Dentre os trabalhos encontrados e avaliando as condições de trabalho do laboratório e material disponível, foram testadas três metodologias, da forma como são descritas em artigos.

ZHOU e colaboradores (1990) realizaram a extração por Soxhlet de organoclorados em amostras de sedimento empregando a mistura extratora éter de petróleo-acetona na proporção de 1:1, durante 24 horas. TAN e VIJAYALETCHUMY (1994) usaram a mistura de hexano-acetona na proporção de 1:1 por 10 horas. Já VIDAL e colaboradores (1992) empregaram o solvente diclorometano num tempo de extração de cinco horas.

Posteriormente, a metodologia que apresentou resultados mais satisfatórios foi otimizada. Para esses testes, bem como para otimização da melhor metodologia, utilizaram-se amostras de 10,0 g de sedimento não-contaminadas. Essas amostras foram fortificadas com 0,1 mL da mistura-padrão MP₁ e adicionadas de 5,0 mL de água deionizada; foram homogeneizadas e deixadas secando ao ar para posterior extração.

3.3.2.1. Otimização do método de extração por Soxhlet para análise de organoclorados em sedimentos

Para otimização desta metodologia, foram utilizadas amostras de sedimento não-contaminadas e fortificadas com a mistura-padrão MP₁, como descrito anteriormente (3.3.2.). O sedimento foi deixado secar, triturado e acondicionado em cartucho de papel próprio para ser usado em Soxhlet.

Montou-se o aparelho de Soxhlet, colocando 600,0 mL do solvente extrator diclorometano no balão de fundo redondo e o cartucho contendo o sedimento no copo do extrator. Realizou-se a extração durante 20 ciclos (cerca de cinco horas). Após esse tempo de extração, o solvente recolhido no balão foi passado quantitativamente por 3,0 g sulfato de sódio anidro e recolhido em balão de fundo redondo. O solvente foi evaporado em rotavapor até quase a secura, sendo o restante secado em fluxo suave de nitrogênio. A amostra foi recuperada em 5,0 mL de hexano. As análises foram realizadas em triplicata e os extratos hexânicos, injetados no CG, nas condições descritas em 3.2.1.

Posteriormente à determinação do solvente extrator a ser usado, variou-se o volume do extrator para 200,0 e 400,0 mL. Depois de definidos o solvente extrator e o volume, avaliaram-se os tempos de extração de quatro (16 ciclos) e seis horas (24 ciclos).

Foi realizado um branco da metodologia de extração, tomando-se 10,0 g de sedimento não-fortificado para verificação da possível presença de interferentes.

3.3.2.2. Estimativa do limite de detecção do método de extração por Soxhlet otimizado

Para avaliar o limite de detecção do método, uma amostra de 10,0 g de sedimento não-contaminada foi fortificada com uma mistura contendo os organoclorados estudados, em concentrações próximas ao limite de detecção do detector de captura de elétrons, levando-se em consideração a taxa de

recuperação do método de extração por Soxhlet otimizado. As amostras fortificadas foram submetidas à técnica de extração por Soxhlet otimizada e os extratos, analisados por CG, nas condições descritas em 3.2.1.

3.4. Eficiência de análise de amostras de águas e sedimentos fortificadas

Amostras de água deionizada e sedimento não-contaminadas foram fortificadas com concentrações conhecidas da mistura MP₂. Avaliaram-se as taxas de recuperação dos 15 agrotóxicos organoclorados contidos na mistura, empregando métodos de extração otimizados. Nas análises dos sedimentos foram empregados o método utilizado por laboratórios de análise de rotina e a extração por Soxhlet, ambos otimizados neste trabalho. Nas análises das amostras de água foram utilizadas as técnicas descritas por CHAGAS (1997).

3.4.1. Métodos de extração de organoclorados em águas

Para extração dos agrotóxicos organoclorados da mistura-padrão MP₂ em amostras de água, utilizaram-se as metodologias descritas por CHAGAS (1997), que usou a extração líquido-líquido - técnica que é comumente empregada na análise de resíduos de agrotóxicos em amostras de água - e otimizou o método de destilação e extração simultâneas, obtendo rendimentos de extração superiores a 90%.

3.4.1.1. Método de extração líquido-líquido

Uma amostra de 250,0 mL de água deionizada foi transferida para funil de separação e fortificada com 0,1 mL da mistura-padrão MP₂. Adicionaram-se 50,0 mL da mistura extratora diclorometano-hexano na proporção de 15:85. Agitou-se a solução vigorosamente por dois minutos e deixou-a em repouso até a separação das duas fases.

A fase aquosa foi transferida para outro funil de separação, e realizou-se uma nova extração com 50,0 mL de diclorometano–hexano (15:85). Repetiu-se o processo uma terceira vez, recolhendo a fase orgânica de cada extração em um erlenmeyer. Adicionaram-se, em seguida, aproximadamente 3,0 g de sulfato de sódio anidro à mistura, que foi deixada em repouso por 15 minutos. O sobrenadante foi transferido quantitativamente para um balão de fundo redondo, o qual foi evaporado em rotavapor até quase a secura. O restante foi evaporado com um fluxo suave de nitrogênio e o extrato, recuperado em 5,0 mL de hexano. As análises foram realizadas em triplicata e as amostras, injetadas no CG, nas condições descritas em 3.2.1.

Esse procedimento foi empregado em amostra de água deionizada não-fortificada, para verificar a presença de possíveis interferentes.

3.4.1.2. Método de destilação e extração simultâneas

O aparelho utilizado, cujo esquema é mostrado na Figura 1, foi empregado por QUEIROZ (1991), para análise de nitrosaminas em águas, e por CHAGAS (1997), para análise de organoclorados também em amostras de águas.

Amostra de 500,0 mL de água deionizada foi introduzida num balão de fundo redondo (A) e fortificada com 0,1 mL da mistura-padrão MP₂. Colocaram-se 7,0 mL do solvente extrator acetato de etila em (B). Esse conjunto foi munido de um sistema de refrigeração de água nas paredes (C). O balão (A) foi aquecido por uma manta aquecedora até a ebulição, após o que se marcou uma hora de extração. O vapor de água liberado durante a extração condensou-se nas paredes do tubo (B), atravessando o solvente por gravidade, e, por um processo de sifonação, a água retornou ao balão (A). Finalizada a extração, o solvente acetato de etila foi retirado, pela torneira situada em (B), e colocado em erlenmeyer. Adicionaram-se a este, aproximadamente, 3,0 g de sulfato de sódio anidro, deixando em repouso por 15 minutos.

Após esse tempo, o solvente foi transferido, quantitativamente, para um balão de fundo redondo. O solvente foi evaporado em rotavapor até quase a

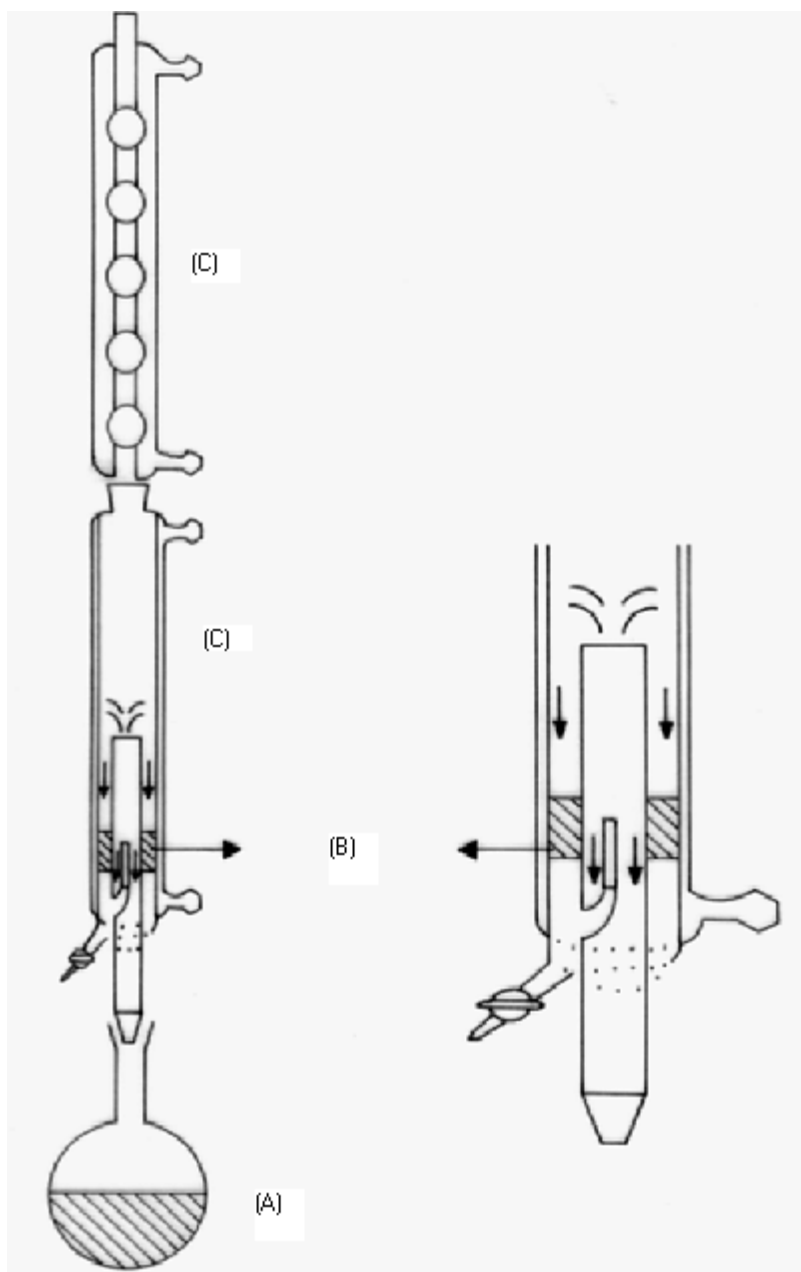


Figura 1 – Esquema do aparelho de destilação e extração simultâneas: (A) balão de fundo redondo, (B) solvente extrator acetato de etila e (C) sistema de refrigeração de água nas paredes.

secura. O restante foi secado em fluxo suave de nitrogênio e a amostra, recuperada em 5,0 mL de hexano. As análises foram realizadas em triplicata e injetadas no CG, nas condições descritas em 3.2.1.

Esse procedimento foi empregado em uma amostra de água deionizada não-fortificada, para verificar a presença de possíveis interferentes.

3.4.2. Métodos de extração de organoclorados em sedimentos

Amostras de sedimento não-contaminadas foram fortificadas com 0,1 mL da mistura-padrão MP₂, e adicionaram-se lhes 5,0 mL de água deionizada. O sedimento foi homogeneizado e deixado secar, triturado e analisado pelos métodos otimizados neste trabalho: o método empregado em laboratórios de análise de rotina (3.3.1.1.) e a extração por Soxhlet (3.3.2.1.).

3.5. Análise de amostras de águas e de sedimentos coletadas no ribeirão São Bartolomeu

3.5.1. Análise de organoclorados em águas

Para extração dos agrotóxicos organoclorados nas amostras de água superficial coletadas no ribeirão São Bartolomeu, utilizaram-se as metodologias descritas por CHAGAS (1997): a extração líquido-líquido (3.4.1.1.) e o método de destilação e extração simultâneas (3.4.1.2.).

3.5.2. Análise de organoclorados em sedimentos

As amostras de sedimento coletadas às margens do ribeirão São Bartolomeu foram submetidas à extração dos organoclorados pelos métodos otimizados descritos anteriormente: o método empregado em laboratórios de análise de rotina (3.3.1.1.) e a extração por Soxhlet (3.3.2.1.).

3.6. Quantificação

A quantificação em cromatógrafo a gás pode ser feita através de vários métodos, que medem as quantidades relativas registradas nos cromatogramas, como medidas da altura ou cálculo da área do pico.

3.6.1. Cálculo de recuperação dos padrões nas amostras

Os cálculos de recuperações foram feitos através da comparação das áreas dos picos da amostra com as dos padrões de organoclorados em concentração conhecida. Considerou-se que a solução-padrão injetada possuía concentração igual à do extrato da amostra, caso a recuperação de extração fosse de 100%.

$$\% \text{ Recuperação} = \frac{A_a}{A_p} * 100$$

em que

A_p = área do pico do organoclorado no cromatograma da solução-padrão; e

A_a = área do pico do organoclorado no cromatograma da amostra analisada.

3.6.2. Cálculo da concentração dos organoclorados presentes nas amostras de águas e de sedimentos coletados no ribeirão São Bartolomeu

A quantificação desses organoclorados foi realizada por meio da comparação das áreas dos picos da amostra com as dos padrões de organoclorados em concentração conhecida. Considerou-se também a eficiência da extração do organoclorado pelo método empregado. Para cálculo dessa eficiência, utilizaram-se as fórmulas descritas nos tópicos subseqüentes.

- Águas

$$C_a = \frac{A_a * C_p * V_f}{A_p * \%Rec * V_a} * 100$$

em que

C_a = concentração do organoclorado na amostra analisada ($\mu\text{g L}^{-1}$);

A_a = área do pico do organoclorado no cromatograma da amostra analisada;

C_p = concentração do organoclorado na solução-padrão ($\mu\text{g mL}^{-1}$);

V_f = volume final do extrato (mL);

A_p = área do pico do organoclorado no cromatograma da solução-padrão;

$\%Rec$ = porcentagem de recuperação do organoclorado pelo método empregado; e

V_a = volume da amostra analisada (L).

- Sedimentos

Para cálculo das concentrações dos organoclorados nas amostras de sedimento, considerou-se o peso seco da amostra. Para determinar o peso seco das amostras, quantidade conhecida destas foi secada em estufa a 105 °C até peso constante. Dessa forma, determinou-se o fator de correção (f), fazendo

$$f = \frac{m_a}{m_u}$$

em que

m_a = peso seco da amostra analisada (g);

m_u = peso úmido da amostra analisada (10,0 g); e

f = fator de correção.

$$C_a = \frac{A_a * C_p * V_f}{A_p * \%Rec * m_s} * 100$$

em que

C_a = concentração do organoclorado na amostra analisada ($\mu\text{g kg}^{-1}$);

A_a = área do pico do organoclorado no cromatograma da amostra analisada;

C_p = concentração do organoclorado na solução-padrão ($\mu\text{g mL}^{-1}$);

V_f = volume final do extrato (mL);

A_p = área do pico do organoclorado no cromatograma da solução-padrão;

$\% Rec$ = porcentagem de recuperação do organoclorado pelo método empregado; e

m_s = peso seco da amostra analisada (kg).

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Recentemente, CHAGAS (1997 e 1999), analisando águas do ribeirão São Bartolomeu, no município de Viçosa, MG, detectou a presença de cinco agrotóxicos organoclorados. Destes, quatro estavam em níveis acima do permitido pela legislação brasileira.

Quando agrotóxicos são encontrados em águas de um rio, significa que eles podem associar-se aos materiais em suspensão e, eventualmente, migrar para os sedimentos. Dessa forma, os sedimentos são bons indicativos da contaminação por agrotóxicos, e a busca de métodos rápidos e eficientes é de grande importância para que haja constante monitoramento da poluição ambiental. Portanto, o objetivo deste trabalho foi a otimização de técnicas de extração de compostos organoclorados em amostras de sedimentos. Foram otimizadas a metodologia empregada em laboratórios de análise de rotina e a extração por Soxhlet. Posteriormente, as metodologias otimizadas foram utilizadas para avaliar a possível presença de organoclorados no sedimento do ribeirão São Bartolomeu. Avaliou-se, também, a contaminação das águas do mesmo local, empregando as técnicas de extração utilizadas por CHAGAS (1997): a extração líquido-líquido e a destilação e extração simultâneas.

Para otimização das técnicas de extração de agrotóxicos em sedimento, foram utilizadas amostras de sedimento não-contaminadas e fortificadas com a

mistura-padrão MP₁ contendo os cinco organoclorados encontrados por CHAGAS (1997). Os agrotóxicos estudados foram: α HCH, Aldrin, Heptacloro epóxido, Endrin e op'DDT. Após a fortificação, adicionou-se água deionizada à amostra, que foi homogeneizada e deixada secar ao ar, triturada e extraída pelos métodos anteriormente citados.

Posteriormente à otimização dos métodos de extração de organoclorados em sedimentos, avaliou-se a eficiência dessas técnicas quanto às taxas de recuperação obtidas em outros agrotóxicos organoclorados. Esta análise foi realizada pela possível presença de diferentes compostos organoclorados nas amostras de sedimento coletadas no ribeirão São Bartolomeu. Tal fato poderia ser considerado se ocorresse degradação de alguns dos compostos encontrados por CHAGAS (1997), bem como se houvesse uso clandestino de outros organoclorados. Preparou-se, então, a mistura de padrões MP₂ contendo os organoclorados α HCH, γ HCH, Δ HCH, Heptacloro, Aldrin, Heptacloro epóxido, op'DDE, Endossulfan I, pp'DDE, op'DDD, Dieldrin, Endrin, op'DDT, pp'DDT e Endossulfato. Amostras de sedimento não-contaminadas foram fortificadas com essa mistura e umedecidas. As amostras foram homogeneizadas, secadas ao ar e trituradas e os organoclorados, extraídos pelas duas metodologias: a primeira empregada em laboratórios de análise de rotina e a segunda usando a extração por Soxhlet. Avaliou-se, também, a eficiência dos métodos de extração de agrotóxicos organoclorados em águas. Para essas análises, amostras de água deionizada foram fortificadas com a mistura-padrão MP₂ e extraídas, empregando-se as técnicas de extração líquido-líquido e a de destilação e extração simultâneas, ambas descritas por CHAGAS (1997).

Após terem sido determinadas as eficiências das técnicas de extração de organoclorados em sedimentos e águas, foram coletados sedimentos e águas às margens do ribeirão São Bartolomeu, para determinação da possível presença de agrotóxicos organoclorados. No laboratório, as amostras foram tratadas e analisadas pelos métodos otimizados. As amostras de sedimento coletadas no ribeirão, bem como a amostra de sedimento não-contaminada empregada na otimização das técnicas de extração, foram submetidas à análise textural no

Laboratório de Rotina do Departamento de Solos da UFV. Os sedimentos apresentaram classificação arenosa.

Os resultados obtidos em todos os passos deste trabalho são descritos nos tópicos subseqüentes.

4.1. Análise cromatográfica de organoclorados

4.1.1. Condições cromatográficas de análise

Na literatura, é comumente visto o uso da cromatografia gasosa (CG) com detector de captura de elétrons (DCE), bem como o emprego de uma coluna recheada para as análises de organoclorados em diferentes matrizes. OLIVEIRA e colaboradores (1987), trabalhando com detecção de agrotóxicos organoclorados em amostras de sangue, utilizaram, para determinação desses compostos, o CG com DCE e coluna de vidro recheada com fase estacionária 1,5% OV17 + 1,95% QF1. McDOUGALL e colaboradores (1994) estudaram o tempo de persistência de alguns compostos clorados e fosforados em águas estocadas em tanques de concreto e galvanizados. Os compostos foram extraídos das águas e analisados por CG, empregando-se uma coluna de vidro recheada com fase estacionária 1,5% SE30 e 3,5% OV210.

Em 1958, Golay introduziu as colunas capilares para uso em cromatografia a gás. Essas colunas são compostas de capilares muito finos, com diâmetros internos de 0,15 a 0,75 mm e comprimentos de 10 a 100 m. O material de construção dessas colunas pode ser níquel, aço inox e vidro. No final da década de 70, surgiram as colunas capilares de sílica fundida, representando um salto qualitativo muito importante para a cromatografia gasosa, por serem essas colunas altamente inertes, puras e flexíveis. O número de pratos teóricos que indicam a capacidade de separação de uma coluna é muito superior nas colunas capilares (COLLINS et al., 1997; TORRES, 1998). A cromatografia gasosa usando coluna capilar oferece outras vantagens para análise de compostos, como alta resolução e reprodutibilidade do tempo de retenção dos picos. Uma vez que

os compostos são identificados unicamente com base no tempo de retenção, o emprego da coluna capilar oferece resultados extremamente satisfatórios (MUKHERJEE e GOPAL, 1996).

Neste trabalho, utilizou-se esse tipo de coluna pela disponibilidade e pela boa separação apresentada nos compostos de interesse. A coluna usada foi a BP-5 contendo 95% de metilpolisilixano e 5% de fenilsiloxano como fase estacionária.

A análise por cromatografia gasosa de um composto requer condições próprias, que permitam melhorar a forma dos picos e o tempo de análise, além de permitir melhor separação dos constituintes a serem analisados. As condições cromatográficas de análise foram determinadas e descritas em 3.2.1. e utilizadas para otimizações das técnicas de extração de organoclorados em sedimentos, bem como nas análises das amostras coletadas no ribeirão São Bartolomeu. O tempo total da corrida cromatográfica variou de 15 minutos, nas análises envolvendo as etapas de otimização das técnicas de extração de organoclorados em sedimento (Figura 2), a 17 minutos nas amostras de sedimentos e águas coletadas no ribeirão São Bartolomeu (Figura 3).

Nos cromatogramas mostrados nas Figuras 2 e 3, observa-se que os picos se apresentam separados e simétricos, verificando que a coluna BP-5 empregada nas análises apresenta eficiente separação dos padrões estudados. A avaliação da eficiência de uma coluna é medida em termos de número de pratos teóricos (n). Um prato corresponde a uma etapa de equilíbrio da substância entre a fase estacionária (sólida ou líquida) e a fase móvel (gasosa). Portanto, quanto maior o número de pratos teóricos, maior será a eficiência. Outra medida quantitativa de separação de dois componentes consecutivos é a resolução (R_s), que, apresentando resultados superiores a 1, indica boa separação de picos consecutivos, permitindo melhoria na quantificação desses picos (COLLINS et al., 1997). Para confirmar esses dados, foram calculados o número de pratos teóricos (n) e a resolução (R_s) para os picos dos padrões apresentados no cromatograma contendo os cinco organoclorados estudados na otimização das técnicas de extração (Figura 2). Os cálculos foram realizados pelas fórmulas apresentadas a seguir:

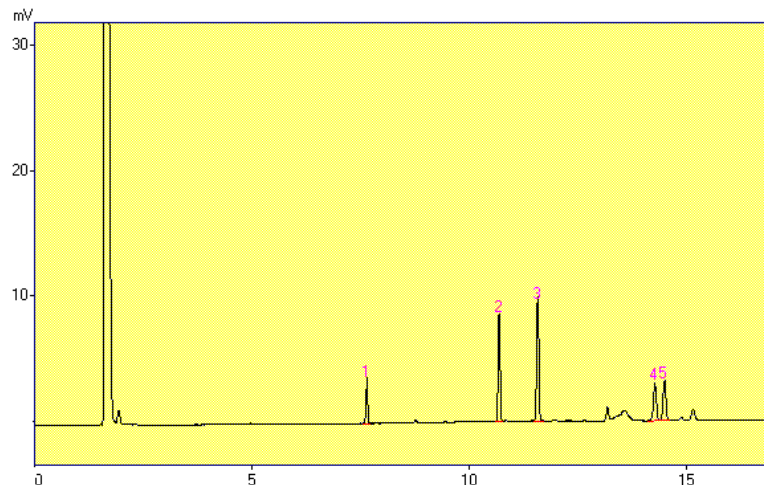


Figura 2 – Cromatograma da mistura-padrão MP₁, em que 1- t_R =7,6 min (α HCH), 2- t_R =10,7 min (Aldrin), 3- t_R =11,6 min (Heptacloro epóxido), 4- t_R =14,2 min (Endrin) e 5- t_R =14,7 min (op'DDT). Concentração de 0,1 $\mu\text{g mL}^{-1}$.

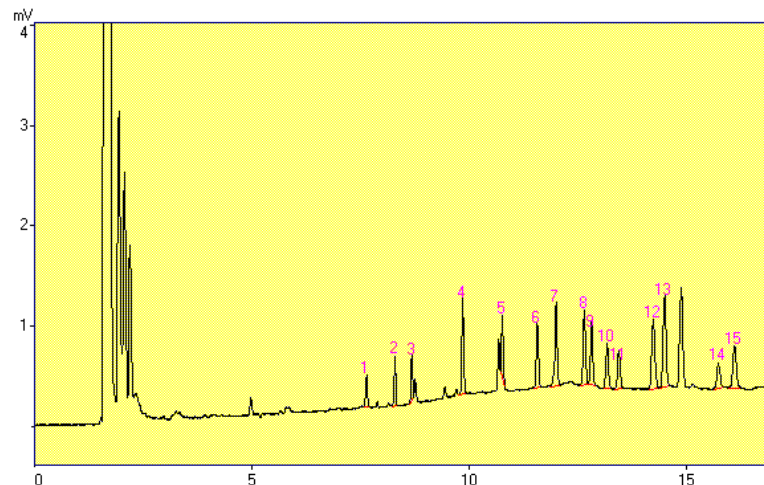


Figura 3 – Cromatograma da mistura-padrão MP₂, em que 1- t_R =7,6 min (α HCH), 2- t_R =8,3 min (γ HCH), 3- t_R =8,7 min (Δ HCH), 4- t_R =9,9 min (Heptacloro), 5- t_R =10,7 min (Aldrin), 6- t_R =11,6 min (Heptacloro epóxido), 7- t_R =12,0 min (op'DDE), 8- t_R =12,7 min (Endossulfan I), 9- t_R =12,9 min (pp'DDE), 10- t_R =13,2 min (op'DDD), 11- t_R =13,5 min (Dieldrin), 12- t_R =14,2 min (Endrin), 13- t_R =14,7 min (op'DDT), 14- t_R =15,8 min (pp'DDT) e 15- t_R =16,2 min (Endossulfato). Concentração de 0,01 $\mu\text{g mL}^{-1}$.

$$n = 16 * \frac{(t_R)^2}{(w_b)^2}$$

em que

n = número de pratos teóricos;

t_R = tempo de retenção do pico a ser analisado (min); e

w_b = largura da base do pico a ser analisado (min).

$$R_s = 2 * \frac{(t_{R2} - t_{R1})}{w_{b1} + w_{b2}}$$

em que

R_s = resolução entre picos consecutivos;

t_{R1} = tempo de retenção do primeiro pico a ser analisado (min);

t_{R2} = tempo de retenção do segundo pico a ser analisado (min);

w_{b1} = largura da base do primeiro pico a ser analisado (min); e

w_{b2} = largura da base do segundo pico a ser analisado (min).

Os resultados, em termos de eficiência (n) e separação (R_s), calculados nos picos obtidos no cromatograma da mistura de padrões MP₁ (Figura 2), são mostrados no Quadro 2.

Observa-se, no Quadro 2, que o número de pratos teóricos (n) apresentados pelos picos variou de 69.700 a 254.000, confirmando a excelente eficiência da coluna capilar na separação desses organoclorados estudados. Na literatura são apresentados valores de n variando de 700 a 2.000 nas colunas recheadas, confirmando, dessa forma, a vantagem da utilização de uma coluna capilar (CHAGAS, 1997; COLLINS et al., 1997). A resolução apresentada pelos picos adjacentes também resultou em valores satisfatórios, uma vez que os resultados foram superiores a 1, indicando boa separação dos picos e, conseqüentemente, favorecendo a sua quantificação, uma vez que não foram apresentados picos sobrepostos. Na análise desses mesmos parâmetros nos organoclorados contidos no cromatograma da Figura 3, os valores de n variaram

Quadro 2 – Número de pratos teóricos (n) e resolução (R_s) obtidos nos picos dos padrões da mistura MP₁

Organoclorados	Número de pratos teóricos (n)	Resolução (R_s) ^a
Pico 1 (α HCH)	69.700	-
Pico 2 (Aldrin)	138.400	27
Pico 3 (Hept. epóxido)	163.200	8
Pico 4 (Endrin)	246.000	23
Pico 5 (op'DDT)	254.000	2

^a R_s resolução entre picos adjacentes.

de 61.500 a 207.940. Já na resolução foram encontrados valores entre 1, nos picos adjacentes 8-9 e 12-13, e 10 nos picos adjacentes 3-4. Pelos resultados apresentados, verificou-se que, mesmo em amostra contendo várias substâncias com tempos de retenção próximos, como mostrado na Figura 3, a coluna capilar apresentou excelente eficiência e resolução. CHAGAS (1997) empregou a coluna recheada, com fase estacionária 1,5% de OV17-1 e 95% de QF1, para análise, por cromatografia gasosa, dos mesmos organoclorados contidos na mistura MP₂ em amostras de água. Porém, para isso, necessitou agrupar as substâncias em duas misturas-padrão para que não houvesse sobreposição dos picos de op'DDT e pp'DDT, que possuíam tempos de retenção (t_R) próximos de 17,3 e 17,7 quando injetados separadamente. Novamente, pode-se verificar, na Figura 3, que os picos dos padrões Endossulfan I (pico 8) e pp'DDE (pico 9) apresentaram t_R próximos, de 12,7 e 12,9, respectivamente, e se apresentaram bem separados, empregando-se a coluna capilar utilizada neste trabalho.

Outro fator muito importante que deve ser avaliado é o detector que melhor se adapte ao tipo de análise a ser realizado. O detector deve conter características que favoreçam a quantificação dos compostos de interesse. O detector de captura de elétrons (DCE) foi empregado por ser um detector seletivo

e muito sensível. Esse tipo de detector é amplamente utilizado no estudo de haletos orgânicos, nitrilas, nitratos, carbonilas conjugadas e compostos organometálicos. Ele é praticamente insensível à presença de hidrocarbonetos, álcoois e cetonas. Portanto, a sensibilidade seletiva a haletos permite seu uso com sucesso no estudo de certos compostos presentes em nível de traços, como resíduos de agrotóxicos clorados (LANÇAS, 1993; VALENTE et al., 1996; COLLINS et al., 1997). Neste trabalho, foi empregado o detector de captura de elétrons com fonte de Ni⁶³.

Essa prática tem-se tornado freqüente quando se desejam analisar organoclorados por cromatografia gasosa. ZHOU e colaboradores (1990) utilizaram a coluna capilar OV1 (dimetilpolisiloxano), determinando 14 organoclorados em amostras de sedimento. ABOU-ARAB e colaboradores (1995) determinaram agrotóxicos clorados em dois ecossistemas aquáticos no Egito. Amostras de águas, peixes e sedimentos foram extraídas e quantificadas por CG com DCE, com uso da coluna capilar HP101 (dimetilpolisiloxano), conseguindo-se a separação e identificação de nove organoclorados em praticamente todas as amostras. Já SALET e colaboradores (1996), na análise de organoclorados em amostras de leite materno, empregaram CG para identificação e quantificação dos extratos, utilizando uma coluna capilar DB608; com isso, conseguiu-se excelente separação dos picos de Lindano, Aldrin, Endossulfato, DDE, Endrin, DDD e DDT.

4.1.2. Limite de detecção do detector de captura de elétrons

Na análise de resíduos de agrotóxicos em amostras naturais, é necessário que os limites de detecção sejam baixos, pois, em geral, esses compostos estão presentes em pequenas concentrações. Para isso, é necessário determinar o limite de detecção do detector empregado, nas condições analíticas otimizadas.

Determinou-se o limite de detecção do detector de captura de elétrons para cinco organoclorados. Esses padrões foram empregados na otimização das técnicas de extração de organoclorados em amostras de sedimento. Foram

realizadas injeções sucessivas de cada organoclorado em concentrações decrescentes, nas condições descritas em 3.2.1. Considerou-se a quantidade mínima detectável a menor concentração que apresentou resposta duas vezes maior que o nível de ruído (oscilação da linha de base) (COLLINS et al., 1997). Os resultados estão apresentados no Quadro 3.

Quadro 3 – Limite de detecção do detector de captura de elétrons

Organoclorados	Limite de Detecção ($\mu\text{g L}^{-1}$)
α HCH	0,25
Aldrin	0,5
Heptacloro epóxido	0,3
Endrin	0,2
op'DDT	0,4

Nas condições cromatográficas empregadas neste trabalho, o detector de captura de elétrons apresentou alta sensibilidade, e a quantidade mínima detectável nesses cinco padrões variou de 0,25 a 0,5 $\mu\text{g L}^{-1}$. SINGH e colaboradores (1996), utilizando cromatografia gasosa e empregando detector de captura de elétrons, obtiveram um limite de detecção de 1,6 $\mu\text{g L}^{-1}$ para o Dicofol. Já CHAGAS (1997) obteve no Aldrin, em condições semelhantes, um limite de detecção de 0,5 $\mu\text{g L}^{-1}$. Portanto, os limites de detecção obtidos neste trabalho, nos padrões estudados, foram coerentes com os apresentados na literatura. Essa sensibilidade permitiu detectar a presença de organoclorados no meio ambiente em nível de parte por bilhão (ppb). Essa sensibilidade poderia ser melhorada se as injeções fossem realizadas no modo “splitless”, isto é, sem divisão da amostra injetada. Neste estudo, as injeções das amostras foram realizadas, empregando-se o fracionamento da amostra na razão “split” de 1:5.

4.1.3. Linearidade de resposta do detector de captura de elétrons

A determinação da linearidade de resposta de um detector permite verificar em que faixas de concentração as respostas são lineares. Verificou-se a linearidade de resposta do detector de captura de elétrons aos organoclorados: α HCH, Aldrin, Heptacloro epóxido, Endrin e op'DDT. Para tal, soluções de cada padrão de diferentes concentrações foram analisadas no cromatógrafo a gás, nas condições descritas em 3.2.1. Esses resultados foram colocados em um gráfico de área em função da concentração, e determinou-se a equação da reta por regressão linear. Os resultados são mostrados no Quadro 4.

Quadro 4 – Linearidade de resposta do detector de captura de elétrons

Organoclorados	Faixa de Concentração ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Parâmetros ^a		
		A	B	R ^{2b}
α HCH	0,25 – 500	-1.866,1	337.591	0,9987
Aldrin	0,5 – 1.000	-1.325,0	206.679	0,9948
Heptacloro epóxido	0,3 – 1.500	-696,6	297.185	0,9979
Endrin	0,2 – 3.000	5.787,1	71.753	0,9918
op'DDT	0,4 – 3.000	2.053,5	174.788	0,9975

^a Para a equação da reta $Y=A+BX$, e ^b R^2 é o coeficiente de correlação.

Em cada um dos compostos avaliados (Quadro 4), observou-se que existe resposta linear do detector em ampla faixa de concentração. Essa linearidade de resposta em grande faixa de concentração permitiu a utilização de padrões em concentrações diferentes da amostra, sem prejudicar a quantificação dos compostos de interesse.

4.2. Otimização de métodos de extração de organoclorados em sedimentos

Neste trabalho, foram otimizadas duas técnicas de análise de agrotóxicos organoclorados em sedimentos. As amostras de sedimento não-contaminadas foram fortificadas com uma mistura-padrão (MP₁) contendo cinco organoclorados e extraídas, empregando-se o método de extração utilizado em laboratórios de rotina para análise de resíduos e a extração por Soxhlet. As condições ótimas de análise foram determinadas nos dois métodos, avaliando-se o solvente extrator, o volume de solvente e o tempo de extração. Nessa avaliação, determinou-se como melhor resposta a que apresentou a maior taxa de recuperação, dentro do intervalo aceitável de 80 a 120% (CLESCERI et al., 1989).

A percentagem de recuperação dos organoclorados estudados foi determinada por meio da comparação da área do pico do padrão extraído na amostra, com a área do pico do mesmo padrão de uma amostra de concentração conhecida.

4.2.1. Otimização do método de extração de organoclorados em sedimentos empregado em laboratórios de análise de rotina

Esta metodologia foi empregada como técnica de rotina na análise de resíduos de organoclorados em sedimentos por vários laboratórios. A técnica descrita no item 3.3.1. foi testada e seria utilizada como técnica-padrão para análise de organoclorados em sedimentos, porém ela não apresentou resultados de recuperação aceitáveis para os cinco padrões estudados, contidos na mistura MP₁, sendo, portanto, otimizada. Para otimização dessa técnica, método descrito em 3.3.1.1. foram testadas três misturas de solventes extratores; dessa forma, determinou-se o melhor solvente extrator. Posteriormente à determinação do melhor solvente, verificou-se o volume ideal. Obtendo os resultados do melhor extrator e o volume a ser empregado, otimizou-se o tempo de extração. Os

extratos obtidos em todas as variações feitas na metodologia foram analisados por cromatografia gasosa, nas condições descritas em 3.2.1.

Na realização da extração simultânea dos padrões estudados, da mistura MP₁, contendo α HCH, Aldrin, Heptacloro epóxido, Endrin e op'DDT, amostras de sedimento não-contaminadas foram fortificadas, umedecidas com água, homogeneizadas e deixadas para secar à temperatura ambiente (3.1.2.). Posteriormente, a amostra foi triturada, e os organoclorados foram extraídos.

Na otimização do melhor solvente extrator para os padrões estudados, foram empregadas as misturas extratoras hexano–acetona nas proporções de 1:1, 2:1 e 3:1. A escolha da mistura extratora foi baseada nas características dos compostos de interesse e em publicações, como no trabalho apresentado por TAN e VIJAYALETCHUMY (1994), que empregaram para extração de alguns organoclorados em amostras de sedimento a mistura extratora hexano-acetona (1:1).

Para realizar este estudo, mantiveram-se constantes o volume de 100,0 mL e o tempo de extração de 15 minutos. Os resultados obtidos são apresentados no Quadro 5. Esta pesquisa foi realizada em triplicatas, calculando-se o desvio-padrão das repetições.

Analisando os dados do Quadro 5, verifica-se que as misturas de solventes extratores hexano-acetona (1:1) e (2:1) apresentaram boas recuperações para os padrões Heptacloro epóxido, Endrin e op'DDT, numa variação de 102 a 120% e de 110 a 115%, respectivamente. A mistura hexano-acetona (3:1) não exibiu resultados satisfatórios em nenhum dos organoclorados estudados, variando de 20 a 50% a taxa de recuperação. Nos compostos α HCH e Aldrin, os resultados não foram satisfatórios, recuperando-se 53 e 65% na mistura hexano-acetona (1:1) e 72 e 55% na mistura hexano-acetona (2:1). Portanto, a melhor mistura extratora para os padrões estudados foi hexano–acetona na proporção 2:1. Os desvios-padrão calculados indicaram, independentemente do solvente utilizado, boa reprodutibilidade do método empregado. Testou-se também o diclorometano como solvente extrator, porém os valores de recuperação foram extremamente baixos, variando de 10 a 20%, sendo, portanto, desconsiderados.

Quadro 5 – Taxas de recuperação de organoclorados em amostras de sedimento, na otimização do solvente de extração pelo método empregado em laboratórios de análise de rotina

Organoclorados	% Rec ^a ± σ^{-1} ^b	% Rec ^a ± σ^{-1} ^b	% Rec ^a ± σ^{-1} ^b
	hexano-acetona (1:1)	hexano-acetona (2:1)	hexano-acetona (3:1)
α HCH	53,2 ± 4,0	72,0 ± 1,8	22,4 ± 1,4
Aldrin	64,9 ± 3,8	54,7 ± 1,7	19,4 ± 0,3
Heptacloro epóxido	101,8 ± 2,1	109,8 ± 2,9	46,1 ± 1,6
Endrin	104,7 ± 3,5	113,8 ± 1,4	50,4 ± 2,8
Op'DDT	119,4 ± 1,3	115,2 ± 2,7	45,9 ± 2,7

^a% Rec porcentagem de recuperação e ^b σ^{-1} desvio-padrão das repetições.

O volume de solvente extrator e o tempo de extração também são parâmetros importantes na otimização de uma técnica de análise. Como o melhor extrator foi hexano-acetona (2:1), avaliou-se o volume a ser usado de maneira a não haver consumo desnecessário de solvente. Para tal análise, fixaram-se a mistura extratora de hexano-acetona (2:1) e o tempo de extração de 15 minutos, bem como variou-se o volume da mistura extratora. Os resultados são tabelados no Quadro 6.

Na avaliação do volume ideal de solvente extrator (Quadro 6), notou-se que, quando se utilizou o volume de 80,0 mL, a taxa de recuperação decaiu para os cinco padrões estudados, em relação aos volumes de 100,0 e 120,0 mL. Esse decréscimo foi mais expressivo nos organoclorados α HCH e Aldrin, que tiveram diminuição de 72 para 25% e de 55 para 21% na recuperação, empregando-se 100,0 mL e 80,0 mL, respectivamente. Quando foram comparados os volumes de 100,0 e 120,0 mL da mistura extratora, verificou-se que não houve diferença acentuada entre os valores encontrados nos cinco padrões. Por esse motivo, optou-se pelo uso do menor volume (100,0 mL).

Quadro 6 – Taxas de recuperação de organoclorados em amostras de sedimento, na otimização do volume de extração pelo método empregado em laboratórios de análise de rotina

Organoclorados	% Rec ^a ± σ^{-1} ^b	% Rec ^a ± σ^{-1} ^b	% Rec ^a ± σ^{-1} ^b
	80,0 mL ^c	100,0 mL ^c	120,0 mL ^c
α HCH	25,4 ± 2,7	72,0 ± 1,8	73,4 ± 1,9
Aldrin	20,6 ± 3,5	54,7 ± 1,7	50,9 ± 1,3
Heptacloro epóxido	88,4 ± 2,4	109,8 ± 2,9	109,1 ± 5,3
Endrin	107,8 ± 1,0	113,8 ± 1,4	107,5 ± 4,5
Op'DDT	105,1 ± 3,8	115,2 ± 2,7	95,7 ± 5,1

^a % Rec porcentagem de recuperação, ^b σ^{-1} desvio-padrão das repetições e ^c hexano-acetona 2:1.

Tendo sido a mistura extratora hexano-acetona (2:1) e o volume de 100,0 mL determinados, avaliou-se o tempo necessário para ocorrer a maior extração. No Quadro 7, mostram-se os resultados encontrados na análise.

Como pode ser observado pelos resultados mostrados no Quadro 7, em todos os tempos de extração que foram avaliados (5 a 60 minutos), verifica-se que os organoclorados Heptacloro epóxido, Endrin e op'DDT apresentaram taxas de recuperação superiores a 90%, com exceção do Endrin, que teve taxa de recuperação de 65% no tempo de cinco minutos. Já nos organoclorados α HCH e Aldrin, os resultados não foram satisfatórios, apresentando taxas de recuperação em torno de 70 e 50%, respectivamente, em todos os tempos de extração, exceto no de cinco minutos, em que o padrão α HCH teve recuperação inferior a 48%. Nos tempos de extração de 15, 30, 45 e 60 minutos, não houve diferença acentuada nas porcentagens de recuperação dos cinco organoclorados estudados. Esses resultados indicaram que, a partir de 15 minutos, o sistema de extração atingiu o equilíbrio. Levando em consideração que a técnica seria empregada para análise de rotina, adotaram-se 15 minutos como tempo adequado para a extração.

Quadro 7 – Taxas de recuperação de organoclorados em amostras de sedimento, na otimização do tempo de extração pelo método empregado em laboratórios de análise de rotina

Organoclorados	% Rec ^a ± σ^{-1} ^b	% Rec ^a ± σ^{-1} ^b	% Rec ^a ± σ^{-1} ^b	% Rec ^a ± σ^{-1} ^b	% Rec ^a ± σ^{-1} ^b
	5 minutos ^c	15 minutos ^c	30 minutos ^c	45 minutos ^c	60 minutos ^c
α HCH	47,9 ± 4,5	72,0 ± 1,8	72,5 ± 3,3	72,6 ± 0,5	73,3 ± 3,8
Aldrin	53,3 ± 3,0	54,7 ± 1,7	50,1 ± 0,4	49,4 ± 1,7	50,2 ± 2,5
Heptacloro epóxido	92,0 ± 1,2	109,8 ± 2,9	116,5 ± 2,2	115,1 ± 2,3	117,1 ± 4,2
Endrin	65,1 ± 6,8	113,8 ± 1,4	116,5 ± 6,2	113,5 ± 4,0	114,5 ± 3,5
op'DDT	108,6 ± 3,4	115,2 ± 2,7	106,4 ± 2,7	116,2 ± 1,9	115,4 ± 2,2

^a % Rec porcentagem de recuperação, ^b σ^{-1} desvio-padrão das repetições e ^c solvente hexano-acetona (2:1), volume de 100,0 mL.

De acordo com CLESCERI e colaboradores (1989), a faixa aceitável para recuperação de compostos em nível de traço é de 80 a 120%. Os resultados obtidos não foram totalmente satisfatórios para os organoclorados α HCH e Aldrin, que apresentaram taxas de recuperação inferiores a 80%. Optou-se, então, por realizar, em vez de uma única extração, três extrações com 50,0 mL de solvente extrator e tempo de extração de 15 minutos. Os valores encontrados estão no Quadro 8.

Quadro 8 – Taxas de recuperação de organoclorados em amostras de sedimento, extraídas pelo método empregado em laboratórios de análise de rotina otimizado, realizando-se três extrações

Organoclorados	% Rec ^a \pm σ^{-1} ^b hexano-acetona (2:1)
α HCH	91,2 \pm 1,6
Aldrin	80,7 \pm 0,3
Heptacloro epóxido	109,6 \pm 3,5
Endrin	113,8 \pm 1,8
op'DDT	108,9 \pm 4,8

^a % Rec porcentagem de recuperação e ^b σ^{-1} desvio-padrão das repetições.

Pelos resultados mostrados no Quadro 8, observa-se que as porcentagens de recuperação dos organoclorados α HCH e Aldrin foram maiores que os obtidos com apenas uma extração. As recuperações aumentaram de 72 a 91% no α HCH, e o Aldrin teve acréscimo de 55 para 81%. Os organoclorados Heptacloro epóxido, Endrin e op'DDT permaneceram praticamente inalterados, com taxas de recuperação superiores a 100%.

Apresenta-se, portanto, como método empregado em laboratório de análise de rotina otimizado a mistura extratora hexano–acetona, na proporção

2:1, realizando três extrações contendo 50,0 mL de solvente extrator e o tempo de extração de 15 minutos. Pela metodologia otimizada dessa forma, todos os agrotóxicos organoclorados apresentaram taxas de recuperação no intervalo de 80 a 114% e, portanto, dentro dos limites aceitáveis para análise de traços (CLESCERI et al., 1989).

Para otimização da técnica acima descrita, as amostras de sedimento, não-contaminadas, foram fortificadas, umedecidas com água deionizada e secadas ao ar antes da realização da extração. Para avaliar a influência dessa etapa de secagem da amostra, foi realizada uma análise da mesma amostra de sedimento não-contaminada, fortificada e extraída imediatamente após a fortificação.

Para isso, pesaram-se 10,0 g do mesmo sedimento não-contaminado, e adicionou-se 0,1 mL da mistura-padrão MP₁. A amostra foi homogeneizada, e imediatamente realizou-se a extração dos organoclorados pelo método empregado em laboratórios de análise de rotina não-otimizado, ou seja, utilizou-se como mistura extratora hexano-acetona na proporção de 2:1, no volume de 100,0 mL, sendo realizado apenas uma única extração de 15 minutos. Os resultados podem ser vistos no Quadro 9.

Os resultados encontrados no Quadro 9 indicaram que os cinco organoclorados estudados apresentaram boas taxas de recuperação, sendo superiores a 85%. Comparando esses resultados com os fornecidos pelo Quadro 7, que contém os dados encontrados com a mesma metodologia empregada, porém com a amostra fortificada e deixada secar à temperatura ambiente, observou-se que os padrões Heptacloro epóxido, Endrin e op'DDT também foram satisfatoriamente recuperados. Já nos compostos α HCH e Aldrin, verificou-se que os resultados aqui apresentados tiveram taxas de recuperação de 15 e 42% superiores, respectivamente, e, portanto, dentro da faixa aceitável para análise de resíduos.

Esses resultados indicaram que, na fortificação do sedimento, sem a etapa de umedecimento e secagem da amostra, as taxas de recuperação encontradas nos padrões α HCH e Aldrin foram superiores. Porém, na otimização

Quadro 9 – Taxas de recuperação dos organoclorados em amostras de sedimento fortificadas e imediatamente extraídas pelo método empregado em laboratórios de análise de rotina não otimizado

Organoclorados	% Rec ^a ± σ^{-1} ^b
	hexano-acetona (2:1) ^c
α HCH	85,0 ± 0,2
Aldrin	95,5 ± 1,8
Heptacloro epóxido	104,3 ± 3,7
Endrin	114,6 ± 3,3
op'DDT	119,5 ± 1,4

^a % Rec porcentagem de recuperação, ^b σ^{-1} desvio-padrão das repetições e

^c Volume de 100,0 mL e tempo de 15 minutos.

da técnica de extração de organoclorados empregada em laboratórios de análise de rotina, utilizaram-se as amostras fortificadas, umedecidas e secadas ao ar, pois, dessa forma, representa-se o que ocorre quando uma amostra de sedimento é coletada para ser analisada.

Como justificativa para esse fato, tem-se que as amostras de sedimento utilizadas neste trabalho, embora pouco argilosas (11%), são capazes de adsorver alguns organoclorados e mantê-los adsorvidos por longos períodos. Adicionando a mistura contendo os padrões de organoclorados à amostra e realizando imediatamente sua extração com o solvente adequado, não se permite o contato dos padrões com toda a amostra. O pouco tempo de contato com o material argiloso facilita a extração dos organoclorados, sendo isso comprovado pelas altas taxas de recuperação encontradas nos cinco padrões estudados (Quadro 9).

Quando se fez a adição da mistura contendo os padrões de organoclorados à amostra de sedimento e a ela foi adicionada água, a situação se modificou. Estando o sedimento em contato com a solução aquosa contendo os organoclorados, estes são mais bem distribuídos por toda a amostra. Mesmo com baixo teor de argila, após a secagem, os organoclorados ficaram retidos no

sedimento, tornando-se mais difícil sua extração. Essa situação foi mais próxima do que ocorre na realidade. Os sedimentos das margens dos rios entraram em contato com os organoclorados das águas e podem ter retido fortemente esses agrotóxicos. Nessa situação (Quadro 7), a porcentagem de recuperação foi baixa nos padrões α HCH e Aldrin, demonstrando que estes adsorvem fortemente à matriz estudada. Tal situação foi avaliada para se observar o processo de adsorção que ocorre com alguns agrotóxicos organoclorados quando a amostra é secada antes de se realizar a análise.

A técnica empregada para extração dos organoclorados nas amostras de sedimento coletadas no ribeirão São Bartolomeu será a otimizada anteriormente, tendo-se a mistura extratora hexano-acetona (2:1) e realizando três extrações com 50,0 mL do extrator, no tempo de 15 minutos.

4.2.1.1. Estimativa do limite de detecção do método de extração de organoclorados em sedimentos empregado em laboratórios de análise de rotina otimizado

O limite de detecção de um método de extração avalia qual é a quantidade mínima que esse método consegue extrair e quantificar. Para estimar o limite de detecção do método empregado para análises de rotina otimizado, realizou-se a fortificação de uma amostra de sedimento não-contaminada com os padrões estudados, α HCH, Aldrin, Heptacloro epóxido, Endrin e op'DDT em concentrações iguais ao dobro do limite de detecção do detector de captura de elétrons, levando-se em consideração também as porcentagens de recuperação obtidas nesses padrões pelo método empregado. Adicionaram-se às amostras 5,0 mL de água deionizada, sendo elas homogeneizadas e deixadas para secar à temperatura ambiente. Posteriormente, realizou-se a extração pelo método otimizado anteriormente (4.2.1.), e os extratos foram analisados por cromatografia gasosa, nas condições descritas em 3.2.1. Os resultados encontrados para estimativa do limite de detecção desse método estão no Quadro 10.

Quadro 10 – Estimativa do limite de detecção do método de extração de organoclorados em sedimentos empregado em laboratórios de análise de rotina otimizado

Organoclorados	Limite de Detecção ($\mu\text{g L}^{-1}$)
α HCH	0,6
Aldrin	1,2
Heptaclo epóxido	0,6
Endrin	0,4
op'DDT	0,7

Os limites de detecção encontrados no Quadro 10 refletem a boa sensibilidade dessa técnica de extração de organoclorados em sedimentos, extraíndo os padrões em nível de parte por bilhão (ppb). Porém, realizou-se a extração apenas nesse nível de fortificação, não sendo avaliada uma concentração inferior, que poderia chegar a determinar o limite desse método de extração.

4.2.2. Otimização do método de extração por Soxhlet

Para extração de agrotóxicos organoclorados por Soxhlet, em amostras de sedimento, várias misturas de solventes foram recomendadas pela literatura. ZHOU e colaboradores (1990) empregaram éter de petróleo–acetona na proporção de 1:1, conseguindo recuperação superior a 70% para 14 organoclorados em 24 horas de extração. TAN e VIJAYALETCHUMY (1994) conseguiram extrair 12 organoclorados com taxas de recuperação variando de 91 a 103% em apenas 10 horas de extração, empregando a mistura de solventes hexano–acetona na proporção de 1:1. Outros pesquisadores utilizaram diclorometano como solvente extrator, extraíndo 10 padrões de organoclorados, num tempo de extração de cinco horas (VIDAL et al., 1992).

Os trabalhos citados apresentaram resultados satisfatórios, conseguindo-se recuperações de padrões de organoclorados acima de 70%, e por esse motivo essas metodologias foram investigadas. Realizou-se a fortificação de uma amostra de sedimento não-contaminada com a mistura-padrão MP₁ contendo α HCH, Aldrin, Heptacloro epóxido, Endrin e op'DDT. As amostras fortificadas foram umedecidas com água, homogeneizadas e deixadas secar à temperatura ambiente (3.1.2.). Posteriormente, as amostras foram submetidas às extrações anteriormente descritas: método 1 (ZHOU et al.,1990), método 2 (TAN e VIJAYALETCHUMY, 1994) e método 3 (VIDAL et al., 1992). Os resultados obtidos são mostrados no Quadro 11.

Quadro 11 – Taxas de recuperação de organoclorados em amostras de sedimento, na otimização do método para extração por Soxhlet

Organoclorados	% Rec ^a \pm σ^{-1} ^b	% Rec ^a \pm σ^{-1} ^b	% Rec ^a \pm σ^{-1} ^b
	Método 1 ^c	Método 2 ^d	Método 3 ^e
α HCH	13,3 \pm 1,3	20,1 \pm 0,5	39,1 \pm 1,5
Aldrin	7,1 \pm 1,4	23,1 \pm 0,5	32,3 \pm 0,5
Heptacloro epóxido	47,9 \pm 0,5	63,6 \pm 5,5	89,5 \pm 2,2
Endrin	60,7 \pm 2,0	108,9 \pm 4,5	98,5 \pm 6,7
op'DDT	55,3 \pm 3,1	83,3 \pm 0,4	99,1 \pm 1,6

^a % Rec porcentagem de recuperação, ^b σ^{-1} desvio-padrão das repetições, ^c mistura extratora éter de petróleo-acetona (1:1), tempo de 24 horas; ^d hexano-acetona (1:1), tempo de 10 horas e ^e diclorometano, tempo de cinco horas.

Observando os dados do Quadro 11, pode-se verificar que o método 1, que utiliza como solvente extrator a mistura éter de petróleo-acetona (1:1), apresentou recuperações baixas nos cinco organoclorados estudados. No método 2, que emprega hexano-acetona (1:1) como solvente extrator, a recuperação foi satisfatória apenas nos padrões Endrin (109%) e op'DDT (83%). Avaliando o

método 3, notou-se que as taxas de recuperação dos organoclorados Heptacloro epóxido, Endrin e op'DDT foram satisfatórias, de 89, 98 e 99%, respectivamente, porém, nos outros dois agrotóxicos, as porcentagens recuperadas durante a extração foram baixas, de 39% para o α HCH e de 32% para o Aldrin. Mesmo assim, o método 3 foi o que apresentou os melhores resultados, necessitando, no entanto, de otimização para aumentar as porcentagens de recuperação dos organoclorados α HCH e Aldrin.

Com essa finalidade, testaram-se, então, diferentes volumes do extrator diclorometano, a fim de avaliar o efeito do volume na eficiência da extração. Os testes para otimização do volume foram realizados, fixando-se o tempo de extração de cinco horas. As médias de recuperação obtidas são mostradas no Quadro 12.

Quadro 12 – Taxas de recuperação de organoclorados em amostras de sedimento, na otimização do volume de solvente extrator pela extração por Soxhlet

Organoclorados	% Rec ^a \pm σ^{-1} ^b	% Rec ^a \pm σ^{-1} ^b	% Rec ^a \pm σ^{-1} ^b
	200,0 mL ^c	400,0 mL ^c	600,0 mL ^c
α HCH	21,0 \pm 1,4	24,4 \pm 1,0	39,1 \pm 1,5
Aldrin	24,9 \pm 3,0	24,2 \pm 2,7	32,3 \pm 0,5
Heptacloro epóxido	54,3 \pm 1,3	57,9 \pm 2,6	89,5 \pm 2,2
Endrin	72,7 \pm 0,4	76,7 \pm 0,5	98,5 \pm 6,7
op'DDT	85,1 \pm 0,3	90,4 \pm 2,7	99,1 \pm 1,6

^a % Rec porcentagem de recuperação, ^b σ^{-1} desvio-padrão das repetições e ^c diclorometano.

Verifica-se, pelos dados do Quadro 12, que as maiores taxas de recuperação são obtidas com 600,0 mL de diclorometano e que o uso de volumes inferiores implicam redução da porcentagem de recuperação de praticamente

todos os padrões, porém volumes superiores a 600,0 mL de diclorometano não foram testados, pois, se tivesse que ser aumentado o volume para melhorar a taxa de recuperação do α HCH e Aldrin, a análise ficaria inviável devido ao elevado custo do solvente extrator.

Depois de estabelecido o melhor solvente extrator (diclorometano) e o volume mais adequado (600,0 mL), procurou-se avaliar o tempo mínimo de extração que apresentasse resultados satisfatórios. Avaliaram-se os tempos de extração de quatro e seis horas, cujos resultados se encontram no Quadro 13.

Quadro 13 – Taxas de recuperação de organoclorados em amostras de sedimento, na otimização do tempo para extração por Soxhlet

Organoclorados	% Rec ^a \pm σ^{-1} ^b	% Rec ^a \pm σ^{-1} ^b	% Rec ^a \pm σ^{-1} ^b
	4 horas ^c	5 horas ^c	6 horas ^c
α HCH	26,4 \pm 0,4	39,1 \pm 1,5	26,1 \pm 1,2
Aldrin	37,7 \pm 0,4	32,3 \pm 0,5	37,7 \pm 0,4
Heptacloro epóxido	63,7 \pm 0,9	89,5 \pm 2,2	83,4 \pm 1,0
Endrin	84,7 \pm 1,7	98,5 \pm 6,7	93,1 \pm 4,2
op'DDT	77,9 \pm 7,0	99,1 \pm 1,6	99,5 \pm 1,1

^a % Rec porcentagem de recuperação, ^b σ^{-1} desvio-padrão das repetições e ^c solvente extrator diclorometano, volume de 600,0 mL.

Observando os resultados mostrados no Quadro 13, nota-se que, no tempo de extração de quatro horas, as taxas de recuperação dos cinco organoclorados estudados foram inferiores às obtidas com cinco horas de extração. Dessa forma, evidenciou-se que o tempo de quatro horas foi insuficiente para completa extração dos compostos. Quando comparados os resultados obtidos para cinco e seis horas de extração, verificou-se que os padrões Heptacloro epóxido, Endrin e op'DDT não apresentaram variação

acentuada em suas porcentagens de recuperação. Esses organoclorados alcançaram valores de recuperação acima de 84%. Nos padrões α HCH e Aldrin, os resultados não foram satisfatórios em nenhuma das variações de tempo analisadas, apresentando porcentagem de recuperação de 26 a 40% no α HCH e de 32 a 38% no Aldrin. Porém, as melhores taxas encontradas foram no tempo de cinco horas de extração. Notou-se que a técnica de extração de organoclorados em sedimentos por Soxhlet, apesar de os resultados apresentados para α HCH e Aldrin não terem sido satisfatórios, a técnica fica otimizada, empregando-se como solvente extrator diclorometano, num volume de 600,0 mL e tempo de extração de cinco horas.

Para otimização da técnica de extração por Soxhlet, as amostras de sedimento não-contaminadas foram fortificadas, umedecidas com água deionizada e secadas ao ar antes de serem extraídas. Para avaliar a influência da etapa de secagem da amostra a ser analisada, foi realizada uma análise de amostras de sedimentos não-contaminadas, fortificadas e imediatamente extraídas após a fortificação, da mesma forma como foi avaliada na metodologia empregada em laboratórios de análise de rotina (4.2.1.).

Para isso, pesaram-se 10,0 g do sedimento não-contaminado e adicionou-se 0,1 mL da mistura-padrão MP₁. A amostra foi homogeneizada, e imediatamente realizou-se a extração dos organoclorados por Soxhlet otimizado, ou seja, utilizou-se como solvente extrator diclorometano, no volume de 600,0 mL e no tempo de cinco horas. Os resultados obtidos encontram-se no Quadro 14.

Observando os resultados do Quadro 14, nota-se que os cinco organoclorados foram extraídos com eficiência pela metodologia de extração por Soxhlet em amostras de sedimento fortificadas e extraídas imediatamente, obtendo taxas de recuperação superiores a 82%. Comparando esses resultados com os do Quadro 13, que contêm as porcentagens recuperadas dos produtos estudados neste trabalho pela mesma metodologia, porém empregando amostras fortificadas e deixadas secar à temperatura ambiente, verificou-se que os padrões Endrin e op'DDT tiveram diminuição de 16 e 13% nas taxas recuperadas,

Quadro 14 – Resultados das taxas de recuperação dos organoclorados em amostras de sedimento fortificadas e imediatamente extraídas, pelo método de extração por Soxhlet otimizado

Organoclorados	% Rec ^a ± σ^{-1} ^b Diclorometano ^c
α HCH	84,5 ± 1,9
Aldrin	88,9 ± 0,9
Heptacloro epóxido	88,3 ± 0,5
Endrin	82,5 ± 0,6
op'DDT	85,9 ± 0,4

^a % Rec porcentagem de recuperação, ^b σ^{-1} desvio-padrão das repetições e

^c Volume de 600 mL e tempo de cinco horas.

respectivamente, porém obtendo, ainda, recuperações dentro do intervalo aceitável de 80 a 120%. O organoclorado Heptacloro epóxido não sofreu alteração acentuada na taxa de recuperação, sendo de 90 e 88% nas diferentes extrações. Já os padrões α HCH e Aldrin apresentaram boa recuperação, aumentando de 39 para 84% e de 32 para 89%, respectivamente.

Novamente nessa situação, percebeu-se que o método de dosagem e extração imediata da amostra não é um método confiável para avaliação da eficiência de uma técnica de extração, uma vez que, quando a amostra de sedimento é extraída por Soxhlet imediatamente após a fortificação, as porcentagens de recuperação são superiores àquelas obtidas quando a amostra é fortificada, umedecida e deixada para secar ao ar. Na otimização da extração por Soxhlet, foi empregada a amostra fortificada, umedecida e secada ao ar, pois essa forma se aproxima mais fielmente do protocolo experimental executado quando uma amostra de sedimento natural é coletada para análise. A diferença das taxas recuperadas para os organoclorados extraídos imediatamente após a fortificação indica que esses compostos não foram suficientemente adsorvidos pela matriz analisada, como ocorre quando a amostra é umedecida e deixada secar.

Na literatura são apresentados alguns trabalhos em que foram verificados problemas nas taxas de recuperação dos padrões α HCH e Aldrin. VASSILAKIS e colaboradores (1998) realizaram análise de alguns organoclorados em amostras de águas pelo método de extração em fase sólida. Avaliando as porcentagens de recuperação encontradas em alguns padrões, verificaram-se resultados insatisfatórios nos padrões α HCH ($53,8 \pm 10,2$), Aldrin ($59,7 \pm 4,3$) e Endrin ($52,9 \pm 9,9$) e boas taxas de recuperação no Heptacloro epóxido ($93,4 \pm 3,9$) e DDT ($93,6 \pm 3,9$). CHAGAS (1997), durante a extração de Aldrin, também em amostras de água, obteve recuperação de $55,0 \pm 3,0$ pelo método de extração líquido-líquido, portanto resultados abaixo da faixa aceitável de 80 a 120%, conforme CLESCERI et al. (1989). PETTY e colaboradores (1997) realizaram a extração de oito organoclorados em urina de cachorros. Durante avaliação da técnica de extração em fase sólida, os pesquisadores utilizaram mistura-padrão contendo Aldrin, Heptacloro epóxido, trans-Clordano, cis-Clordano, pp'DDE, Dieldrin, Endrin e pp'DDT. Observou-se que o valor de recuperação médio em vários níveis de fortificação foi bom, variando de 86 a 103% em praticamente todos os organoclorados, com exceção do Aldrin, tendo recuperado $61,6 \pm 15,7$. Assim, verificou-se que, mesmo em outras matrizes como água e urina, os organoclorados α HCH e, principalmente, o Aldrin são dificilmente extraídos, mesmo com o emprego de diferentes métodos de extração.

4.2.2.1. Estimativa do limite de detecção do método de extração por Soxhlet otimizado

O limite de detecção de um método de extração avalia qual é a quantidade mínima que esse método consegue extrair e quantificar. Para estimar o limite de detecção da extração por Soxhlet otimizado, realizou-se a fortificação de uma amostra de sedimento não-contaminada, com os padrões α HCH, Aldrin, Heptacloro epóxido, Endrin e op'DDT em concentrações iguais ao dobro do limite de detecção do detector de captura de elétrons, levando-se em consideração, também, as porcentagens de recuperação obtidas nesses padrões,

de acordo com o método de extração empregado. Adicionaram-se às amostras 5,0 mL de água deionizada, as quais foram homogeneizadas e deixadas para secar à temperatura ambiente. Posteriormente, realizou-se a extração pelo método otimizado anteriormente (4.2.2.), e os extratos foram analisados por cromatografia gasosa, nas condições descritas em 3.2.1. Os resultados são mostrados no Quadro 15.

Quadro 15 – Estimativa do limite de detecção do método de extração de organoclorados em sedimento por Soxhlet otimizado

Organoclorados	Limite de Detecção ($\mu\text{g L}^{-1}$)
α HCH	1,3
Aldrin	3,1
Heptacloro epóxido	0,7
Endrin	0,4
op'DDT	0,8

Os resultados aqui apresentados (Quadro 15) indicaram que o método de extração por Soxhlet apresenta boa sensibilidade, extraindo-se os padrões em nível de parte por bilhão (ppb), com valores entre 0,4 e 3,0 $\mu\text{g L}^{-1}$. Porém, realizou-se a extração apenas nesse nível de fortificação, não sendo avaliada uma concentração inferior que poderia acarretar aumento da sensibilidade da técnica de extração.

Comparando os limites de detecção estimados pelos dois métodos de extração otimizados neste trabalho, verificou-se que ambos obtiveram valores extremamente baixos, da ordem de parte por bilhão (ppb), sendo, portanto, métodos sensíveis de extração desses organoclorados em sedimentos.

4.2.3. Método empregado em laboratórios de análise de rotina x extração por Soxhlet

Os resultados apresentados nas otimizações das duas técnicas de extração de organoclorados em sedimentos: a extração empregada em laboratório de análise de rotina e a extração por Soxhlet, ambas otimizadas neste trabalho, foram satisfatórias para praticamente todos os padrões avaliados. A primeira técnica otimizada apresentou taxas de recuperação de 81 a 114% (Quadro 8) nos cinco padrões estudados, e a extração por Soxhlet obteve porcentagem de recuperação de 89 a 99% nos organoclorados Heptacloro epóxido, Endrin e op'DDT e de 39 e 32%, respectivamente, em α HCH e Aldrin (Quadro 13).

Esses resultados levaram à conclusão de que o primeiro método de extração, que emprega o dispersante cloreto de amônio e um contato contínuo do solvente com a matriz sólida, é mais eficiente que o método de extração por Soxhlet. Apesar de a extração por Soxhlet ser realizada num tempo maior (5 h) e a metodologia empregada em laboratórios de análise de resíduos realizar três extrações de 15 minutos, o contato do solvente extrator com a matriz que contém os organoclorados é relativamente pequeno, uma vez que o extrator apenas passa pela matriz sem haver contato contínuo. O sedimento, mesmo tendo pequeno teor de argila (11%), adsorve fortemente os organoclorados, e a utilização de um dispersante aumenta significativamente a superfície de contato do sedimento, facilitando a remoção dos organoclorados.

4.3. Recuperação de organoclorados em amostras de sedimento não-contaminadas e em água deionizada para avaliação das técnicas de extração

CHAGAS (1997), em trabalho recente, verificou a presença de cinco organoclorados em amostras de águas do ribeirão São Bartolomeu. Como esses organoclorados foram encontrados nas águas, eles podem, eventualmente, migrar para os sedimentos. Neste trabalho, foram otimizadas duas técnicas de extração

de organoclorados em sedimentos, empregando-se os cinco padrões encontrados por CHAGAS (1997). As metodologias otimizadas foram a técnica empregada em laboratório de análise de rotina e a extração por Soxhlet. Porém, avaliou-se também a eficiência dessas técnicas otimizadas em relação a outros padrões de organoclorados. Essa análise foi realizada devido ao fato de as amostras de sedimento coletadas no ribeirão São Bartolomeu poderem apresentar contaminantes organoclorados diferentes daqueles encontrados por aquela autora. A mesma avaliação da eficiência de extração de organoclorados foi realizada em amostras de água deionizada. As técnicas avaliadas foram as empregadas por ela, a extração líquido-líquido (3.4.1.1) e a destilação e extração simultâneas (3.4.1.2.). Essas técnicas avaliadas foram utilizadas para análise das amostras de sedimentos e águas coletadas no ribeirão São Bartolomeu.

Tal avaliação se deve ao fato de resíduos de agrotóxicos presentes no meio ambiente poderem interagir com o meio e de essas interações determinarem a ocorrência de diferentes processos químicos, físicos e biológicos ou a combinação deles. Como consequência, pode-se detectar o desaparecimento de um composto ou o aparecimento de metabólitos mais ou menos tóxicos que o produto original (ANDRÉA, 2000).

Um fator que pode influenciar o comportamento dos agrotóxicos no ambiente aquático é a exposição deles à radiação solar. Essa radiação pode degradar uma série de compostos e ocorre em maior extensão onde houver maior penetração de luz solar. Em águas límpidas, muitos compostos são drasticamente alterados quando expostos à luz ultravioleta artificial ou à luz solar, mas, em águas de grande turbidez, a fotodegradação de agrotóxicos pode ser insignificante (LUCHINI, 2000).

Segundo AIROLDI e colaboradores (1999), o organoclorado Aldrin pode sofrer degradação significativa pela ação da luz solar, no solo, com a formação de Dieldrin e Endrin. No trabalho apresentado, os pesquisadores verificaram que em solo tratado com Aldrin, após 15 dias de aplicação, a formação do metabólito Dieldrin foi significativamente maior que o do Endrin. Porém, após 45 dias de incubação, a situação se inverteu, sendo o metabólito Endrin encontrado em

maior concentração, verificando-se, então, a degradação parcial do Dieldrin em Endrin.

Segundo MUSUMECI (1991), a oxidação é o principal mecanismo microbiano para degradação, no solo, de compostos como Aldrin em Dieldrin, o qual mantém ainda propriedades inseticidas.

JAVARONI e colaboradores (1991) verificaram que o γ HCH, também conhecido como Lindano, é extremamente persistente no meio ambiente e relativamente inerte a ataques ácidos, básicos e fotoquímicos. Pode, porém, sofrer degradação radiolítica quando submetido à radiação gama, desaparecendo do solo, ou se degradar por ação microbiológica, originando γ Pentacloro-hexano, um metabólito sem ação inseticida.

Outro fator que indica a necessidade de se analisar a eficiência das técnicas de extração de organoclorados em sedimentos e águas, em outros organoclorados e não apenas nos cinco usados nas otimizações das técnicas, é o possível uso dos organoclorados nos dias atuais, mesmo tendo sido proibidos no Brasil desde 1985. Devido ao seu baixo custo e à sua ação eficaz inegável, alguns desses compostos ainda são comercializados de maneira clandestina.

Para as análises da eficiência das técnicas de extração de organoclorados em sedimentos e águas, foi preparada a mistura-padrão MP₂ contendo os padrões α HCH, γ HCH, Δ HCH, Heptacloro, Aldrin, Heptacloro epóxido, op'DDE, Endossulfan I, pp'DDE, op'DDD, Dieldrin, Endrin, op'DDT, pp'DDT e Endossulfato.

Amostras de sedimento não-contaminado e a de água deionizada foram fortificadas com quantidades conhecidas de MP₂ e submetidas à extração. As análises das amostras de sedimentos foram realizadas pelos métodos otimizados anteriormente; e para extração dos organoclorados das amostras de águas, foram usadas as técnicas descritas por CHAGAS (1997).

4.3.1. Eficiência das técnicas de extração de organoclorados em sedimento

Amostra de sedimento não-contaminada foi fortificado com 0,1 mL da mistura MP₂ (item 3.1.1.). Adicionaram-se 5,0 mL de água deionizada, homogeneizou-se a amostra e esta foi deixada secar ao ar. Posteriormente, as amostras foram extraídas pelas técnicas otimizadas neste trabalho: a metodologia empregada em laboratórios de análise de rotina (3.3.1.1.) e a extração por Soxhlet (3.3.2.1.). Os resultados obtidos pelas duas técnicas de extração de organoclorados em sedimentos estão apresentados no Quadro 16.

Observando os resultados do Quadro 16, verifica-se que as porcentagens de recuperação nos 15 organoclorados avaliados por ambas as técnicas não foram totalmente satisfatórias, considerando, para análise de traços, a faixa aceitável de 80 a 120% (CLESCERI et al., 1989).

Pela técnica empregada para análises de rotina otimizada neste trabalho, na maioria dos agrotóxicos obtiveram-se porcentagens de recuperação aceitáveis, com resultados superiores a 77%, à exceção dos padrões Heptacloro ($47,4 \pm 6,5$), op'DDE ($64,6 \pm 4,3$) e Endossulfato ($51,5 \pm 6,4$). Já pela técnica de extração por Soxhlet, apenas sete organoclorados tiveram boa recuperação: Heptacloro ($75,5 \pm 4,6$), Heptacloro epóxido ($89,5 \pm 2,2$), op'DDD ($98,4 \pm 0,6$), Dieldrin ($86,7 \pm 1,0$), Endrin ($98,5 \pm 6,7$), op'DDT ($99,1 \pm 1,6$) e pp'DDT ($93,5 \pm 3,1$). Os outros padrões avaliados obtiveram resultados de recuperação variando de 27 a 76%.

Dessa forma, verificou-se novamente a eficiência da técnica de extração de organoclorados pela metodologia empregada em laboratórios de análise de rotina otimizada, em relação à extração da mesma amostra por Soxhlet. Pelos dados apresentados, observou-se eficiência das duas técnicas apenas nos agrotóxicos: Heptacloro epóxido, op'DDD, Dieldrin, Endrin, op'DDT e pp'DDT, portanto menos de 50% dos padrões testados.

Embora as recuperações de alguns organoclorados não tenham sido satisfatórias, esses resultados foram utilizados na avaliação das concentrações dos contaminantes encontrados nos sedimentos coletados no ribeirão São Bartolomeu.

Quadro 16 – Taxa de recuperação de organoclorados em amostras de sedimento pelos métodos otimizados

Organoclorados	% Rec ^a ± σ^{-1} ^b	
	Método 1 ^c	Método 2 ^d
α HCH	91,2 ± 1,6	39,0 ± 1,5
γ HCH	87,1 ± 5,5	39,2 ± 1,3
Δ HCH	93,9 ± 1,5	26,9 ± 6,8
Heptacloro	47,4 ± 6,5	75,5 ± 4,6
Aldrin	80,7 ± 0,4	32,3 ± 0,5
Heptacloro epóxido	109,6 ± 3,5	89,5 ± 2,2
op'DDE	64,6 ± 4,3	54,8 ± 3,8
Endossulfan I	76,6 ± 4,2	69,0 ± 4,7
pp'DDE	83,8 ± 1,3	74,8 ± 1,6
op'DDD	103,6 ± 3,5	98,4 ± 0,6
Dieldrin	84,5 ± 4,6	86,7 ± 1,0
Endrin	113,8 ± 1,8	98,5 ± 6,7
op'DDT	108,9 ± 4,8	99,1 ± 1,6
pp'DDT	77,4 ± 2,3	93,5 ± 3,1
Endossulfato	51,5 ± 6,38	45,26 ± 2,66

^a% Rec porcentagem de recuperação, ^b σ^{-1} desvio-padrão das repetições, ^c método empregado em laboratórios de análise de rotina otimizado e ^d método de extração por Soxhlet otimizado.

4.3.2. Eficiência das técnicas de extração de organoclorados em águas

Para avaliar a eficiência da extração de organoclorados em águas, fortificaram-se amostras de água deionizada, com 0,1 mL de uma mistura-padrão (MP₂). Os organoclorados presentes na amostra foram extraídos pelas técnicas descritas por CHAGAS (1997): a extração líquido-líquido (3.4.1.1) e a destilação e extração simultâneas (3.4.1.2.). Os resultados são apresentados no Quadro 17.

Pelos resultados do Quadro 17, observa-se que, na extração líquido-líquido, somente os organoclorados Aldrin e Endossulfato apresentaram teores baixos de recuperação de 72 e 40%, respectivamente. Nos demais padrões, a taxa de recuperação se situou na faixa de 81 a 119%.

A técnica de destilação e extração simultâneas para extração de organoclorados em águas apresentou resultados muito baixos na maioria dos padrões. As taxas de recuperação variaram de 57 a 72% em 10 compostos, e as únicas substâncias que apresentaram recuperações aceitáveis foram as mesmas que obtiveram boa recuperação por ambas as técnicas, ou seja, pp'DDE, op'DDD, Dieldrin, Endrin e op'DDT. CHAGAS (1997), otimizando essa técnica de análise, encontrou resultados melhores em praticamente todos os compostos, à exceção de Heptacloro ($33,0 \pm 9,9$) e Δ HCH ($42,0 \pm 2,1$). Portanto, neste trabalho, os resultados de destilação e extração simultâneas não foram satisfatórios, sendo as taxas de recuperação acentuadamente menores que as encontradas pelo método de extração líquido-líquido. Possivelmente, esse fato foi devido à perda de organoclorados por refrigeração ineficiente do aparelho de extração, uma vez que deveria ter sido empregado banho-de-gelo para refrigerar o sistema.

4.4. Análise das amostras de águas e de sedimentos coletadas no ribeirão São Bartolomeu

Foram coletadas amostras de sedimento e água às margens do ribeirão São Bartolomeu, no município de Viçosa, MG.

Quadro 17 – Taxa de recuperação de organoclorados em amostras de água

Organoclorados	% Rec ^a ± σ^{-1} ^b	% Rec ^a ± σ^{-1} ^b
	Método de ELL ^c	Método de DES ^d
α HCH	99,8 ± 5,3	61,1 ± 5,3
γ HCH	86,8 ± 1,2	56,9 ± 9,5
Δ HCH	101,7 ± 6,0	47,2 ± 1,0
Heptacloro	117,0 ± 5,7	57,0 ± 2,2
Aldrin	72,3 ± 2,8	47,4 ± 1,5
Heptacloro epóxido	92,2 ± 0,7	66,4 ± 7,4
op'DDE	89,9 ± 2,8	67,6 ± 3,5
Endossulfan I	80,6 ± 5,2	61,0 ± 7,0
pp'DDE	96,1 ± 0,6	87,2 ± 2,7
op'DDD	86,7 ± 1,0	97,8 ± 4,4
Dieldrin	100,4 ± 5,0	81,8 ± 1,2
Endrin	119,0 ± 3,5	113,8 ± 7,8
op'DDT	95,2 ± 4,9	115,4 ± 2,5
pp'DDT	80,1 ± 2,2	72,0 ± 3,6
Endossulfato	40,2 ± 2,1	63,8 ± 1,2

^a % Rec porcentagem de recuperação, ^b σ^{-1} desvio-padrão das repetições, ^c método de extração líquido-líquido e ^d destilação e extração simultâneas.

Os agrotóxicos organoclorados presentes nas amostras de águas coletadas foram extraídos pelas técnicas empregadas por CHAGAS (1997) e avaliadas neste trabalho: a extração líquido-líquido (3.4.1.1.) e a destilação e extração simultâneas (3.4.1.2.). Os sedimentos coletados nos mesmos sítios da coleta das águas foram submetidos à metodologia de extração de organoclorados empregada em laboratórios de análise de rotina (3.3.1.1.) e à extração por Soxhlet (3.3.2.1), ambos otimizados no decorrer do trabalho. Os extratos foram injetados em cromatógrafo a gás, empregando-se o detector de captura de elétrons. Os cromatogramas obtidos dessas amostras foram avaliados quanto à presença de agrotóxicos organoclorados.

Neste trabalho, o método usado foi a comparação do tempo de retenção (t_R) do composto presente na amostra com o t_R do padrão injetado nas mesmas condições cromatográficas de análise. A confirmação da identificação dos t_R foi obtida, adicionando-se quantidade conhecida de padrão à amostra, na qual deve ter havido aumento na altura do pico em questão, sem alterar significativamente a largura da base. Os picos que apresentaram acréscimo de área foram quantificados de acordo com o método de extração aplicado (3.6).

4.4.1. Resultados das análises de organoclorados em sedimentos coletados no ribeirão São Bartolomeu

Subseqüentemente, são apresentados exemplos de cromatogramas obtidos pelas extrações das amostras de sedimento coletadas no ribeirão São Bartolomeu, submetidas ao método de extração empregado em laboratórios de análise de rotina otimizado neste trabalho (Figura 4) e à extração por Soxhlet otimizada (Figura 5).

Observando os cromatogramas anteriores (Figuras 4 e 5), notou-se que ambos apresentaram compostos que não correspondem aos organoclorados investigados, ou seja, da mistura MP₂: α HCH, γ HCH, Δ HCH, Heptacloro, Aldrin, Heptacloro epóxido, op'DDE, Endossulfan I, pp'DDE, op'DDD, Dieldrin, Endrin, op'DDT, pp'DDT e Endossulfato.

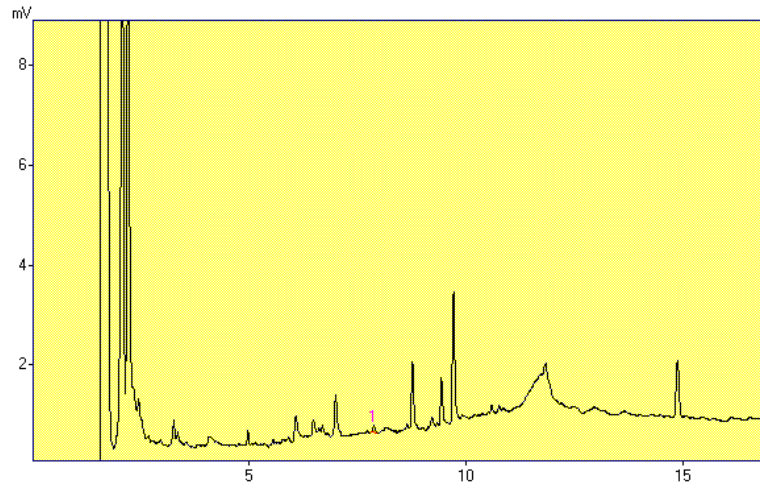


Figura 4 – Cromatograma de análise realizada na amostra de sedimento coletada no ponto 3 (Barrinha) do ribeirão São Bartolomeu e submetida ao método de extração empregado em laboratórios de análise de rotina otimizado, em que $1-t_R=7,6$ min (α HCH).

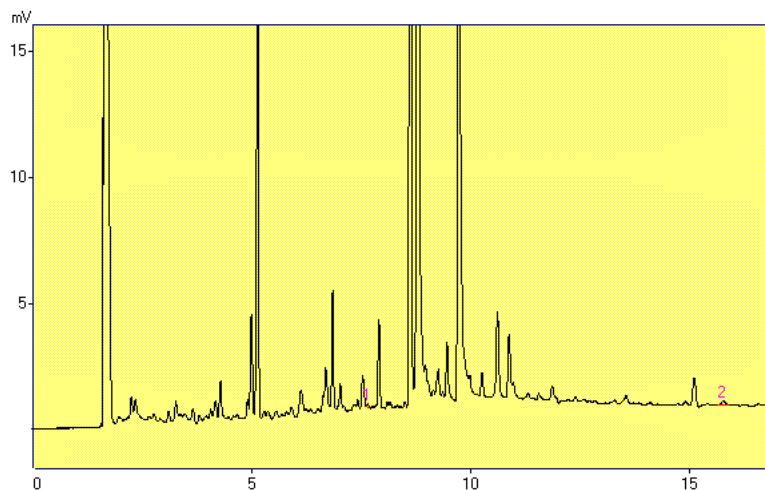


Figura 5 – Cromatograma de análise realizada na amostra de sedimento coletada no ponto 2 (Pau de Paina) do ribeirão São Bartolomeu e submetida à extração por Soxhlet, em que $1-t_R=7,6$ min (α HCH) e $2-t_R=15,8$ min (pp' DDT).

Isso se deveu ao fato de o detector de captura de elétrons (DCE) empregado nas análises ser seletivo e muito sensível não só a haletos orgânicos, como a nitrilas, nitratos, carbonilas conjugadas e compostos organometálicos (LANÇAS, 1993; VALENTE et al., 1996; COLLINS et al., 1997). Esses compostos poderiam ser também organoclorados, porém, pela indisponibilidade de outros padrões de organoclorados, não foi possível a sua identificação. Nessas amostras de sedimentos foram encontrados os contaminantes organoclorados α HCH e pp'DDT.

Os resultados das quantificações realizadas nos contaminantes organoclorados presentes nas amostras de sedimento analisadas são apresentados nos Quadros 18 e 19, com os valores das concentrações dos organoclorados em parte por bilhão ($\mu\text{g kg}^{-1}$), isto é, μg de inseticida por kg de peso de sedimento seco, em amostras de sedimento extraídas pelas duas metodologias de extração otimizadas e nos três pontos de coleta.

Quadro 18 – Concentrações de organoclorados encontrados nos sedimentos coletados, empregando-se o método de extração utilizado em laboratórios de análise de rotina otimizado

Organoclorados	Rua Nova ^a ($\mu\text{g kg}^{-1}$) \pm σ^{-1} ^d	Pau de Paina ^b ($\mu\text{g kg}^{-1}$) \pm σ^{-1} ^d	Barrinha ^c ($\mu\text{g kg}^{-1}$) \pm σ^{-1} ^d
α HCH	13,0 \pm 0,2	10,0 \pm 0,9	7,2 \pm 0,8
pp'DDT	10,0 \pm 0,8	18,5 \pm 0,7	ND ^e

^a Ponto de coleta 1, ^b ponto de coleta 2, ^c ponto de coleta 3, ^d σ^{-1} desvio-padrão das repetições e ^e não-detectável.

Quadro 19 – Concentrações de organoclorados encontrados nos sedimentos coletados, empregando-se o método de extração por Soxhlet otimizado

Organoclorados	Rua Nova ^a ($\mu\text{g kg}^{-1}$) \pm σ^{-1} ^d	Pau de Paina ^b ($\mu\text{g kg}^{-1}$) \pm σ^{-1} ^d	Barrinha ^c ($\mu\text{g kg}^{-1}$) \pm σ^{-1} ^d
α HCH	7,7 \pm 0,4	6,4 \pm 1,4	8,6 \pm 0,7
pp'DDT	10,0 \pm 0,8	18,7 \pm 0,2	ND ^e

^a Ponto de coleta 1, ^b ponto de coleta 2, ^c ponto de coleta 3, ^d σ^{-1} desvio-padrão das repetições e ^e não-detectável.

No presente estudo, observou-se que as concentrações encontradas nos organoclorados α HCH e pp'DDT estavam coerentes pelas duas técnicas de extração empregadas. No composto α HCH, verificou-se que os níveis residuais encontrados ao longo do ribeirão sofreram pequeno decréscimo no sentido do primeiro ponto de coleta (Rua Nova) para o terceiro ponto (Barrinha), apresentando valores de 13,0 a 7,2 $\mu\text{g kg}^{-1}$, mediante o emprego da metodologia usada em laboratórios de análise de rotina otimizada. Porém, quando foi avaliada a técnica de extração por Soxhlet otimizada, notaram-se alterações nas concentrações encontradas nas diferentes localidades do rio, não sendo, porém, variações acentuadas. Encontraram-se valores de concentração de 7,7; 6,4; e 8,6 $\mu\text{g kg}^{-1}$, nos pontos de 1 a 3, respectivamente. Avaliando o organoclorado pp'DDT encontrado nos dois primeiros sítios de coleta, verificou-se que houve acréscimo significativo nos valores das concentrações encontradas do primeiro (Rua Nova) para o segundo ponto (Pau de Paina) de coleta, variando de 10,0 a 18,5 $\mu\text{g kg}^{-1}$ para o sedimento analisado pelo método empregado em laboratórios de análise de rotina otimizado e de 10,0 a 18,7 $\mu\text{g kg}^{-1}$ para a extração por Soxhlet otimizada.

No Brasil, não há legislação que determine o nível máximo de resíduos de agrotóxicos permitidos em sedimentos; apenas existe legislação para águas (BRASIL, 1986).

Os agrotóxicos organoclorados foram proibidos em várias partes do mundo a partir da década de 70, porém, ainda hoje, seus resíduos são encontrados em várias partes do ecossistema. Tal fato pode ser justificado pela alta persistência desses compostos no ambiente, como também pelo uso clandestino ainda nos dias atuais. Tal fato pode ser observado em trabalhos recentes, como o de TORRES (1998), que estudou a contaminação de sedimentos do rio Paraíba do Sul, que atravessa uma das áreas de maior desenvolvimento industrial do Brasil, o eixo Rio – São Paulo. Na região de Volta Redonda até Barra do Piraí foi detectado HCH, num total de $28,0 \mu\text{g kg}^{-1}$, e o composto DDT e seu metabólito DDE foram detectados em 50% das amostras. A faixa de concentração foi de 20,0 a $200,0 \mu\text{g kg}^{-1}$.

TAN e VILAYALETCHUMY (1994) determinaram a presença de organoclorados em sedimentos de dois rios da Malásia. As faixas de concentração encontradas nos compostos HCH ($\alpha\text{HCH} + \beta\text{HCH} + \gamma\text{HCH}$), Heptacloro (Heptacloro + Heptacloro epóxido) e Endossulfan (Endossulfan I + Endossulfan II) foram, respectivamente, de 3,5 a $4,0 \mu\text{g kg}^{-1}$, 1,0 a $1,3 \mu\text{g kg}^{-1}$ e 1,0 a $5,4 \mu\text{g kg}^{-1}$. O Aldrin também foi encontrado, mas em pequena concentração de 0,05 a $0,06 \mu\text{g kg}^{-1}$. Esses pesquisadores observaram, anteriormente, a presença desses organoclorados nas águas desses rios e concluíram que o nível encontrado nos sedimentos era 10 vezes maior que o verificado nas águas, confirmando, dessa forma, a deposição dos agrotóxicos nos sedimentos.

No sedimento analisado do ribeirão São Bartolomeu, verificou-se a presença do agrotóxico pp'DDT, podendo estimar que a deposição desse agrotóxico é recente, sendo verificada a ausência de seus produtos de degradação DDD e DDE, que são facilmente formados pela degradação do DDT; alguns fatores influenciam a degradação do DDT. MUSUMECI (1992) citou a aplicação, em laboratório, de DDT em dois tipos de solos: com alto e baixo teor de matéria orgânica. Após 256 dias da aplicação, cerca de 50% do DDT foi transformado em DDE no solo com maior teor de matéria orgânica. Outra observação importante sobre a degradação foi a influência da umidade. Em

amostra de solo mantida com diferentes conteúdos de água durante um ano, constatou-se a perda de 12 e 5% do DDT aplicado em solo com umidade equivalente a 2/3 e a 100% da capacidade de campo, respectivamente. Outro fator citado pela pesquisadora foi a decloração da molécula de DDT por microrganismos, como a bactéria *Enterobacter aerogenes*, que leva o DDT ao metabólito DBP (4-4-diclorobenzofenona), que é, ainda, um composto persistente.

Já o organoclorado α HCH foi encontrado por CHAGAS, em 1997, nas amostras de águas dessa mesma região. Portanto, esse agrotóxico pode ter sido depositado no sedimento com o tempo.

Segundo Hasset e Lee (1975), citados por LUCHINI (2000), quando os agrotóxicos atingem o meio aquático, eles podem se associar aos materiais em suspensão e, eventualmente, migrar para os sedimentos. Estes podem ser liberados para a água ou ser adsorvidos, alterados ou degradados pela ação de microrganismos. Por isso, existe a necessidade de se avaliarem amostras de água do mesmo local.

4.4.2. Resultados das análises de organoclorados em águas do ribeirão São Bartolomeu

Exemplos de cromatogramas das amostras de água coletadas no ribeirão São Bartolomeu são apresentados: para os métodos de extração líquido-líquido (Figura 6) e para os de destilação e extração simultâneas (Figura 7).

Pelos cromatogramas apresentados (Figuras 6 e 7), evidencia-se que, como no caso das amostras de sedimento, existem outros compostos que não correspondem aos organoclorados investigados, porém, nesse caso, em menor quantidade. Os compostos não prejudicaram a identificação e quantificação dos organoclorados presentes na amostra. Os resultados das quantificações dos contaminantes clorados encontrados nas águas do ribeirão São Bartolomeu estão no Quadro 20, para a extração líquido-líquido, e no Quadro 21, para destilação e extração simultâneas.

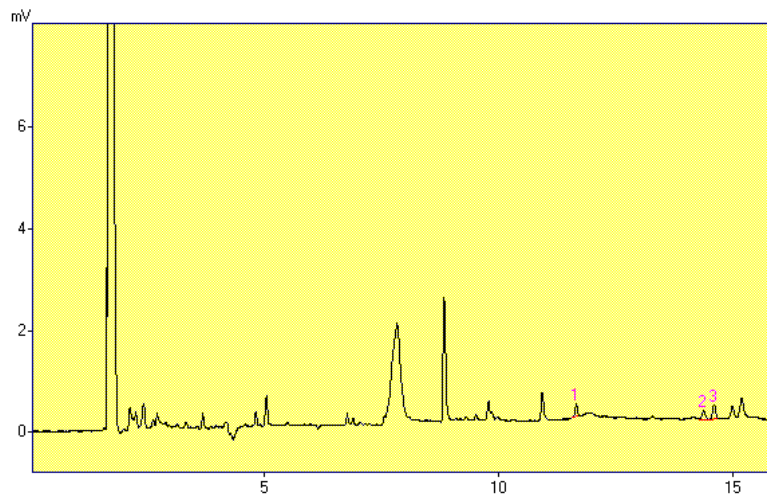


Figura 6 – Cromatograma de análise realizada na amostra de água coletada no ponto 1 (Rua Nova) do ribeirão São Bartolomeu e submetida ao método de extração líquido-líquido, em que 1- t_R =11,6 min (Heptacloro epóxido), 2- t_R =14,3 min (Endrin) e 3- t_R =14,6 min (op'DDT).

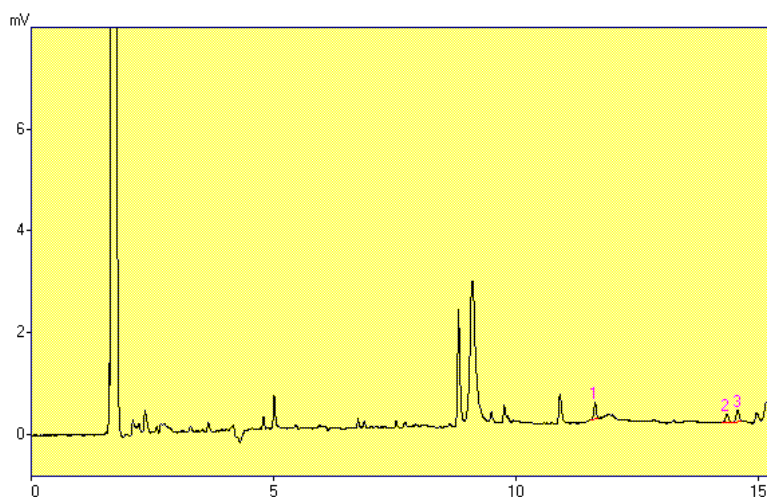


Figura 7 – Cromatograma de análise realizada na amostra de água coletada no ponto 1 (Rua Nova) do ribeirão São Bartolomeu e submetida ao método de destilação e extração simultâneas, em que 1- t_R =11,6 min (Heptacloro epóxido), 2- t_R =14,3 min (Endrin) e 3- t_R =14,6 min (op'DDT).

Quadro 20 – Concentrações de organoclorados encontrados nas águas coletadas, empregando-se o método de extração líquido-líquido

Organoclorados	Rua Nova ^a ($\mu\text{g L}^{-1}$) \pm σ^{-1} ^d	Pau de Paina ^b ($\mu\text{g L}^{-1}$) \pm σ^{-1} ^d	Barrinha ^c ($\mu\text{g L}^{-1}$) \pm σ^{-1} ^d
Heptacloro epóxido	0,2 \pm 0,02	ND ^e	ND ^e
Endrin	0,2 \pm 1,6	ND ^e	ND ^e
op'DDT	0,7 \pm 1,0	ND ^e	ND ^e

^a Ponto de coleta 1, ^b ponto de coleta 2, ^c ponto de coleta 3, ^d σ^{-1} desvio-padrão das repetições e ^e não-detectável.

Quadro 21 – Concentrações de organoclorados encontrados nas águas coletadas, empregando-se o método de destilação e extração simultâneas

Organoclorados	Rua Nova ^a ($\mu\text{g L}^{-1}$) \pm σ^{-1} ^d	Pau de Paina ^b ($\mu\text{g L}^{-1}$) \pm σ^{-1} ^d	Barrinha ^c ($\mu\text{g L}^{-1}$) \pm σ^{-1} ^d
Heptacloro epóxido	0,2 \pm 0,1	ND ^e	ND ^e
Endrin	0,3 \pm 1,6	ND ^e	ND ^e
op'DDT	0,9 \pm 0,04	ND ^e	ND ^e

^a Ponto de coleta 1, ^b ponto de coleta 2, ^c ponto de coleta 3, ^d σ^{-1} desvio-padrão das repetições e ^e não-detectável.

Observando os resultados obtidos nos Quadros 20 e 21, nota-se que foram detectados os agrotóxicos Heptacloro epóxido, Endrin e op'DDT apenas no primeiro ponto de coleta (Rua Nova). Esse fato pode ser explicado devido ao período em que as amostras foram coletadas, dezembro de 1999. Essa época do ano é muito chuvosa e, dessa forma, possibilita a movimentação de agrotóxicos do solo para as águas, da mesma forma também possibilita diluição dos contaminantes, uma vez que o volume de água do rio aumenta significativamente

no sentido nascente-foz. Assim, justifica-se não terem sido encontrados os contaminantes nos outros dois sítios estudados.

O CONAMA (Conselho Nacional de Meio Ambiente) estabelece limites máximos de agrotóxicos organoclorados aceitáveis para águas. As águas do ribeirão São Bartolomeu são classificadas como pertencentes à classe 3, e os limites permitidos para os contaminantes encontrados são apresentados no Quadro 1. Verifica-se que o Heptacloro epóxido, Endrin e op'DDT têm o máximo aceitável de $0,1 \mu\text{g L}^{-1}$, $0,2 \mu\text{g L}^{-1}$ e $1,0 \mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente (BRASIL, 1986).

Avaliando os resultados obtidos, notou-se que ambas as técnicas levaram a resultados coerentes nos organoclorados encontrados, sendo de $0,2 \mu\text{g L}^{-1}$ no Heptacloro epóxido e variando de $0,2$ a $0,3 \mu\text{g L}^{-1}$ no Endrin e de $0,7$ a $0,9 \mu\text{g L}^{-1}$ para op'DDT, com as extrações líquido-líquido e destilação e extração simultâneas, respectivamente. No presente estudo, apenas o DDT apresentou valores inferiores ao máximo permitido ($1,0 \mu\text{g L}^{-1}$) pelas duas técnicas de análise. Os resultados encontrados no Endrin ($0,2$ e $0,3 \mu\text{g L}^{-1}$) foram próximos ao máximo permitido por lei ($0,2 \mu\text{g L}^{-1}$). Já no Heptacloro epóxido, por ambas as técnicas de extração, observaram-se níveis de concentração superiores aos permissíveis.

CHAGAS (1997) determinou a presença dos agrotóxicos α HCH ($1,6 \mu\text{g L}^{-1}$), Aldrin ($1,9 \mu\text{g L}^{-1}$), Heptacloro epóxido ($14,7 \mu\text{g L}^{-1}$) e Endrin ($2,3 \mu\text{g L}^{-1}$) nas águas coletadas também no ribeirão São Bartolomeu. Porém, quando comparados com os valores encontrados nos mesmos compostos neste trabalho: Heptacloro epóxido ($0,2 \mu\text{g L}^{-1}$) e Endrin ($0,2$ e $0,3 \mu\text{g L}^{-1}$), notou-se que os obtidos agora foram bem menores. Isso pode indicar menor contaminação do rio por atitudes mais cuidadosas dos usuários ou, simplesmente, reflete efeito de diluição ou de diferentes épocas de coleta.

Novamente como visto nas amostras de sedimento, ainda em épocas atuais, resíduos de organoclorados foram encontrados em águas.

WAN e colaboradores (1995) observaram resíduos de Endossulfato e Endossulfan I e II nas águas de sete rios muito utilizados para pesca no Canadá, encontrando o somatório desses contaminantes variando de 0,01 a 2,2 $\mu\text{g L}^{-1}$ nas amostras de águas, enquanto nas análises de sedimentos desses mesmos rios algumas amostras não apresentaram contaminação e outras tiveram contaminação máxima de 996,0 $\mu\text{g kg}^{-1}$. Esses pesquisadores observaram, também, decréscimo dos resíduos de julho a dezembro do mesmo ano. Já ABOU-ARAB e colaboradores (1995) verificaram o comportamento de agrotóxicos organoclorados em amostras de águas em dois modelos de ecossistemas aquáticos egípcios, ou seja, o DDT total encontrado variou de 0,026-0,062 $\mu\text{g L}^{-1}$ no lago Manzala e 0,013-0,045 $\mu\text{g L}^{-1}$ no rio Nilo, no inverno, e 0,031-0,087 $\mu\text{g L}^{-1}$ e 0,021–0,049 $\mu\text{g L}^{-1}$ no verão, respectivamente. A diferença entre as concentrações nas duas estações do ano, em que encontraram valores maiores no verão, pode ter sido causada por degradação biológica, hidrólise química ou fotodecomposição.

Avaliando os resultados das amostras de sedimento e águas coletadas no ribeirão São Bartolomeu e analisadas neste trabalho, concluiu-se que, apesar de os agrotóxicos organoclorados terem sido proibidos no Brasil a partir de 1985, ainda continuam sendo usados de maneira clandestina, o que foi comprovado pela detecção de resíduos dos compostos α HCH e pp'DDT nas amostras de sedimento e de Heptacloro epóxido, Endrin e op'DDT nas águas, sendo esses elementos encontrados nas águas em níveis inferiores ao permitido pela legislação brasileira.

5. RESUMO E CONCLUSÕES

Os inseticidas organoclorados foram amplamente utilizados no Brasil na década de 60, porém a sua elevada persistência no ambiente, que era considerada grande vantagem para sua utilização na agricultura e saúde pública, começou a ser vista como sério problema ecológico, devido à contaminação de grande parte do ecossistema. No Brasil, a partir de 1985, os agrotóxicos organoclorados foram proibidos, porém, por seu baixo custo e sua elevada eficácia, não se pode descartar a possibilidade do uso clandestino ainda nos dias atuais. Tal fato foi confirmado em trabalho recente realizado por CHAGAS (1997), que detectou a presença de alguns organoclorados nas águas do ribeirão São Bartolomeu, cujo manancial é utilizado para abastecimento do município de Viçosa, MG.

Este trabalho teve por objetivo a otimização de metodologias de extração e quantificação de resíduos de organoclorados em amostras de sedimento, visando avaliar a possível contaminação dos sedimentos do ribeirão São Bartolomeu por esses agrotóxicos. Avaliou-se, também, a presença de organoclorados em amostras de água do mesmo local, empregando técnicas já otimizadas por CHAGAS (1997).

Numa primeira etapa, foram otimizadas duas metodologias de extração de organoclorados em sedimentos, empregando-se padrões dos cinco organoclorados (mistura MP₁ contendo α HCH, Aldrin, Heptacloro epóxido, Endrin e op'DDT) encontrados por aquela autora nas amostras de água do

ribeirão São Bartolomeu. Uma das metodologias testadas tem sido comumente empregada em laboratórios de análise de rotina e consiste na extração dos produtos do sedimento por uma mistura de solventes. Essa técnica seria utilizada como método-padrão, porém, pelas condições de trabalho empregadas, ela não apresentou resultados satisfatórios com relação a dois organoclorados, sendo, portanto, otimizada. A outra metodologia otimizada e que também tem sido empregada para análise de sedimentos é a que se baseia na extração dos organoclorados por Soxhlet. As análises foram realizadas em triplicata e os extratos obtidos nas otimizações foram quantificados por cromatografia de fase gasosa (CG), empregando-se detector de captura de elétrons (DCE) e coluna capilar BP-5.

Na técnica de extração empregada em laboratórios de análise de rotina otimizada, os organoclorados foram extraídos com 50,0 mL de uma mistura hexano-acetona na proporção 2:1, por 15 minutos. Esse procedimento foi repetido por mais duas vezes. Na técnica de extração por Soxhlet otimizada, os organoclorados foram extraídos com 600,0 mL de diclorometano por cinco horas.

A técnica empregada em laboratórios de análise de rotina otimizada mostrou-se eficiente para extrair os cinco padrões estudados, apresentando taxas de recuperação variando de 81 a 114%. Avaliando a técnica de extração por Soxhlet otimizada, verificou-se que essa técnica, nas condições empregadas neste trabalho, apresentou taxas de recuperação para os padrões α HCH e Aldrin de 39 e 32%, respectivamente. Nos demais organoclorados, as taxas recuperadas variaram de 89 a 99%.

Depois de estabelecidas as condições ótimas de extração e quantificação dos cinco organoclorados em sedimentos, as técnicas foram aplicadas em mistura de 15 organoclorados contidos em uma mistura de padrões (MP₂). Avaliou-se, também, a eficiência de extração desses organoclorados em amostras de água deionizada, empregando as técnicas de extração líquido-líquido (ELL) e a destilação e extração simultâneas (DES) descritas por CHAGAS (1997).

Os métodos empregados em sedimentos apresentaram taxas de recuperação acima de 75% nos 12 organoclorados pela técnica usada em laboratórios de análise de rotina e em oito organoclorados pela extração por

Soxhlet. Nas análises das amostras de água, 14 organoclorados foram extraídos quando se empregou a extração líquido-líquido e somente seis organoclorados quando foi usada a destilação e extração simultâneas, obtendo-se taxas de recuperação superiores a 72%.

Depois de estabelecidas as condições de análise, bem como determinadas as taxas de recuperação para cada padrão da mistura MP₂, pelos métodos de extração empregados, foram coletadas amostras de sedimento e água do ribeirão São Bartolomeu, em três sítios de amostragem. As amostras foram tratadas e analisadas pelas metodologias anteriormente citadas. Nas amostras de sedimento foram encontrados traços dos organoclorados α HCH (6,4 a 13,0 $\mu\text{g kg}^{-1}$) e pp'DDT (10,0 a 18,7 $\mu\text{g kg}^{-1}$) nos sítios 1 e 2 (Rua Nova e Pau de Paina) e α HCH (7,2 a 8,6 $\mu\text{g kg}^{-1}$) no sítio 3 (Barrinha). Nas amostras de águas, encontrou-se a presença de Heptacloro epóxido (0,2 $\mu\text{g L}^{-1}$), Endrin (0,2 a 0,3 $\mu\text{g L}^{-1}$) e op'DDT (0,7 a 0,9 $\mu\text{g L}^{-1}$) apenas nas amostras do sítio 1 (Rua Nova). Os níveis encontrados estavam dentro do limite aceitável pela legislação brasileira para águas. Esses mesmos organoclorados foram encontrados por CHAGAS (1997) nas amostras de água do ribeirão São Bartolomeu, porém em níveis superiores aos determinados neste trabalho.

As técnicas otimizadas permitiram avaliar a contaminação do ribeirão São Bartolomeu. No entanto, o método de rotina foi o mais adequado para análise de resíduos de organoclorados em sedimentos.

Agrotóxicos podem prejudicar tanto a saúde humana como aos ecossistemas. Muitos representam ameaça para a saúde humana pelo contato direto do homem com os produtos, bem como pela exposição indireta por meio de alimentos e de águas contaminadas. Neste trabalho, somente foi avaliada a presença de agrotóxicos organoclorados, no entanto outros produtos químicos têm sido amplamente empregados nas mais diversas culturas, e um monitoramento mais criterioso de diferentes matrizes do ambiente (solo, sedimento, água etc.) permitiria avaliar o impacto ambiental causado pelo uso indiscriminado desses agrotóxicos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABOU-ARAB, A.A.K., GOMAA, M.N.E., BADAWY, A., NAGUIB, K. Distribution of organochlorine pesticides in the Egyptian aquatic ecosystem. **Food Chemistry**, v.54, p.141-146, 1995.
- AIROLDI, F.P.S., LANDGRAF, M.D., REZENDE, M.O.O. Estudo da degradação de organoclorados em solo pela luz solar. In: ENCONTRO NACIONAL DE QUÍMICA ANALÍTICA, 10, 1999. Santa Maria. **Resumos...**Santa Maria: ENQA, 1999. p.QA-36.
- ANDEF. ASSOCIAÇÃO NACIONAL DE DEFENSIVOS AGRÍCOLAS. **III Curso sobre toxicologia de defensivos agrícolas**. São Paulo: ANDEF, 1984. 150p.
- ANDRÉA, M.M. **Contaminação do solo por pesticidas**. Centro de Proteção Ambiental-Instituto Biológico. São Paulo, 2000. Disponível em: http://www.geocities.com/~esabio/agua/contaminacao_pesticidas.htm.
- BAILEY, G.W., WHITE, J.L. Factors influencing the adsorption, desorption and movement of pesticides in soil. **Residue Reviews**, v.32, p.29-92, 1970.
- BERBERT, P.R.F., CRUZ, P.F.N. Níveis residuais de BHC (HCH) nos principais rios e lagos da região cacauera sul da Bahia, Brasil. In: ENCONTRO NACIONAL DE ANALISTAS DE RESÍDUOS DE PESTICIDAS, 8, 1984, São Paulo. **Relatório...** São Paulo: Instituto Adolfo Lutz, 1984. p.55-63.
- BENN, F.R., McAULIFFE, C.A. **Química e poluição**. São Paulo: USP, 1981. 134p.

- BRASIL, Supremo Tribunal Federal. Portaria n.329 de 2 de setembro de 1985. **Ementa da portaria do Diário Oficial** [da República Federativa de Brasil], Brasília, v.123, n.168, p.12941, 3 Set. 1985. (Seção 1).
- BRASIL, Supremo Tribunal Federal. Portaria n.20 de 18 de junho de 1986. **Ementa da portaria do Diário Oficial** [da República Federativa de Brasil], Brasília, v.124, n.143, p.11356-11361, 30 Jul. 1986. (Seção 1).
- CARVALHO, W.A. Exposição ambiental a inseticidas organoclorados na população do sul da Bahia – Brasil. **Revista da Sociedade Brasileira de Toxicologia**, v.1, n.1, p.64-66.1988.
- CAVERO, E.S. **Manual de inseticidas e acaricidas aspectos toxicológicos**. Pelotas: Aimara, 1976. 259p.
- CELESTE, M.F., CÁCERES, O. Níveis de pesticidas organoclorados na represa do Lobo (São Carlos) e nos seus rios tributários, 1980-1981. In: ENCONTRO NACIONAL DE ANALISTAS DE RESÍDUOS DE PESTICIDAS, 7, 1983, São Paulo. **Relatório...** São Paulo: Instituto Adolfo Lutz, 1983. p.173-182.
- CHAGAS, C.M. **Determinação de resíduos de organoclorados em águas empregando diferentes técnicas de extração e quantificação por cromatografia gasosa**. Viçosa, MG: UFV, 1997. 80p. Dissertação (Mestrado em Agroquímica) - Universidade Federal de Viçosa, 1997.
- CHAGAS, C.M., QUEIROZ, M.E.L.R., NEVES, A.A., QUEIROZ, J.H., OLIVEIRA, T.T., NAGEM, T.J. Determinação de resíduos de organoclorados em águas fluviais do município de viçosa-MG. **Química Nova**, v.22, n.4. p.506-508.
- CHEREMISINOFF, N.P., KING, J.A. **Toxic properties of pesticides**. New York: Marcel Dekker, 1994. 160p.
- CIOLA, R. **Fundamentos da cromatografia a gás**. São Paulo: Edgard Blucher, 1985. 266p.
- CLESCERI, L.S., GREENBERG, A.E., TRUSSELL, R.R. **Standard methods for the examination of water and wastewater**. 17. ed. 1989. p.6-181.
- COLLINS, C.H., BRAGA, G.L., BONATO, P.S. **Introdução a métodos cromatográficos**. Campinas: Editora da Universidade Estadual de Campinas, 1997. 279p.
- COSTABEBER, I. Tratamiento de muestras humanas para el análisis de residuos organoclorados. In: ENCONTRO NACIONAL DE QUÍMICA ANALÍTICA, 10, 1999. Santa Maria. **Resumos...** Santa Maria: ENQA, 1999. p.TA-16.

- DANIELS, W.N., HOUSE, W.A., ZHMUD, B.V., RAE, J.E., PARKER, A. Diffusive movement of simazine and lindane in river bod sediments. **Pesticide Science**, v.54, p.212-222, 1998.
- DIAS, M.C. **Determinação espectrofotométrica de fungicidas ditiocarbamatos em frutos do tomateiro (*Lycopersicon esculentum* Mill.)**. Viçosa, MG: UFV, 1997. 104p. Dissertação (Mestrado em Agroquímica) - Universidade Federal de Viçosa, 1997.
- DORIGATTI, A. **Aplicação de cromatografia gasosa em estudos de dissipação de herbicidas em solos brasileiros**. Campinas, SP: UNICAMP, 1987. 140p. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Estadual de Campinas, 1987.
- EMPRESA CAPIXABA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA-EMCAPA. **Resíduos de pesticidas**. Vitória: EMCAPA, 1986. 58p.
- EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA-EMBRAPA. Serviço Nacional de Levantamento e Conservação de Solos. **Manual de métodos de análise de solo**. Rio de Janeiro: EMBRAPA, 1979.
- ETO, M. **Chemistry of plant protection**. Berlin: Spring-Verlag, 1990. v.6, p.69-73.
- FERGUSON, J.E. **The heavy elements. chemistry, environmental impact and health effects**. 5. ed. New York: Pergamon Press, 1991. 614p.
- FERNÍCOLA, N.A.G.G. Toxicologia de los insecticidas organoclorados. **Bol Santl Panam**, v.98, n.1, p.1-6, 1985.
- FONTES, L.E.F., SANS, L.M.A, FONTES, M.P.F. **Física do solo-princípios básicos**. Viçosa, MG: [s.n.], 1992. (Apostila de Aula).
- GOMES, M.A.F. **Qualidade das águas subterrâneas e suas relações com as atividades aquáticas**. EMBRAPA Meio Ambiente. Sábio.2000. Disponível em: http://www.geocities.com/~esabio/agua/qualidade_da_agua.htm.
- GUEDES, R.N.C. **Toxicologia dos inseticidas**. Viçosa, MG: [s.n.], 1999. (Apostila de Aula).
- GUERRA, M.S., SAMPAIO, D.P.A. **Receituário agrônomo**. 2. ed. São Paulo: Globo, 1991. 277p.
- HODGES, L. **Environmental pollution**. 2. ed. New York: Holt, 1977. 458p.

- JAVARONI, R.C.A., TALAMON, J., LANDGRAF, M.D., REZENDE, M.O.O. Estudo da degradação de lindano em solução aquosa através da radiação gama. **Química Nova**, v.14, n.4. p.237-239, 1991.
- JEFFERY, G.H., BASSET, J., MENDHAM, J., DENNEY, R.C. **VOGEL-Análise química quantitativa**. 5. ed. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 1992. 690p.
- KATO, M.H., NAVICKIENE, S., POLESE, L., JARDIN, E.F.G., RIBEIRO, M.L., MINELLI, E.V. Metodologia rápida e eficiente para análise de pesticidas organoclorados em fubá. **Química Nova**, v.19, n.6, p.620-622, 1996.
- LANÇAS, F.M. **Cromatografia em fase gasosa**. São Paulo: Universidade de São Paulo; Instituto de Física e Química de São Carlos, 1993. 240p.
- LAPORTE, L.F. **Ambientes antigos de sedimentação-série de textos básicos de geociências**. São Paulo: Edgard Blucher, 1988. 196p.
- LARA, W.H., BARRETO, H.H.C. Influência do processamento sobre resíduos de aldrin em arroz tratado para plantio. **Revista Instituto Adolfo Lutz**, v.37, p.57-60, 1977.
- LARA, W.H., BATISTA, G.C. Pesticidas. **Química Nova**, v.15, n.2. p.161-166, 1992.
- LARINI, L. **Toxicologia dos insetos**. São Paulo: Livros Médicos, 1979. 172p.
- LINO, C.M., SILVEIRA, M.I.N. Resíduos de pesticidas organoclorados em alimentos gordos. **Boletim SBQ**, v.40, p.39-41, 1990.
- LUCHINI, L.C. **Comportamento de herbicidas no ambiente aquático**. Centro de Proteção Ambiental - Laboratório de Ecologia de Agroquímicos - Instituto Biológico. Sábio. 2000. Disponível em: http://www.geocities.com/~esabio/agua/comportamento_de_herbicidas.htm.
- MAFFIA, L.A. MIZUBUTI, E.S.G. Fitopatologia x sociedade. **Ação Ambiental**. v.2, n.5, p.9-12, 1999.
- MANUAL DE DEFENSIVOS AGRÍCOLAS. AGROCELES. **Sementes e defensivos**. São Paulo: AGROCELES, 1981. 47p.
- MARICONI, F.A.M. **Inseticidas e seu emprego no combate as pragas**. 7. ed. São Paulo: Distribuidora, 1985. v.1, p.63-100.

- MATUO, Y.K., LOPES, J.N.C., MATUO, T. **Contaminação do leite humano por organoclorados DDT, BHC e Ciclodienos**. Jaboticabal: FUNEP, 1990. 99p.
- McDOUGALL, K.W., WAN, H., HARRIS, C.R. The stability of dieldrin, Aldrin, lindano, chlorpyrifos and prothofofos in stored roof water. **Journal Environmental Science Health**, v. B29, n.2, p.293-301, 1994.
- MOREIRA, L.F. **Plano estadual de qualificação profissional**. Viçosa, MG: FAT; SETASCAD, MG; EMATER, MG, [s.d.]. Não paginado.
- MOREIRA, L.F., CRUZ, J.C.S. **Uso correto e seguro de fitossanitários**. Viçosa, MG: EMATER; DETEC; Departamento Técnico. [s.d.]. Não paginado.
- MUKHERJEE, I., GOPAL, M., Chromatographic techniques in the analysis of organochlorine pesticides. **Journal of Chromatography A.**, v.754, p.33-42, 1996.
- MUSUMECI, M.R. Defensivos agrícolas e sua interação com a microbiota do solo, In: TSAI, S.M., NEVES, M.C.P. **Microbiologia do solo**. Campinas: Sociedade Brasileira do Solo, 1992. p.341-360.
- OLIVEIRA, J.M.B., SOARES, I.A.A., SILVA, Z.L. Determinação dos níveis séricos de inseticidas organoclorados em indivíduos não expostos da faculdade de Farmácia da UFMG. **Revista de Farmácia e Bioquímica da UFMG**, v.8, p.79-86, 1987.
- OLIVEIRA, W., ADEODATO, S. O bairro que respira veneno. **Globo Ciência**, v.6, n.70, p.48-51, 1997.
- OTTAWAY, J.H. **Bioquímica da poluição**. São Paulo: Universidade Federal de São Paulo, 1982. v.29, p.31-60.
- PETTY, E.E., JOHNSTON, J.J., VOLZ, S.A. Solid-phase extraction method for the quantitative analysis of organochlorine pesticides in wild life urine. **Journal of Chromatography Science**, v.35, p.430-434, 1997.
- PINHEIRO, A.C.F.B., MONTEIRO, A.L.F.B.P.A. **Ciências do ambiente – ecologia, poluição e impacto ambiental**. São Paulo: Makron, 1992. 148p.
- REMBERGER, M. Gas chromatographic analysis and gas chromatographic – mass spectrometric identification of components in the cyclohexane – extractable fraction from contaminated sediment samples. **Journal Chromatography**, v.53, n.508, p.159-178, 1990.

- RIGITANO, R.L.O., BARBOSA, T.M.L. Influência da classe e profundidade do solo na degradação do inseticida-nematicida aldicarb. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v.29, n.6. p.955-960, 1994.
- RUEGG, E.F., PUGA, F.R., SOUZA, M.C.M., ÚNGARO, M.T.S., FERREIRA, M.S., YOKOMIZA, Y., ALMEIDA, W.F. **Impacto dos agrotóxicos sobre ambiente, a saúde e a sociedade**. 2. ed. São Paulo: Ícone, 1991. 96p.
- SALEH, M., KAMEL, A., RAGAB, A., EL-BAROTY, G., EL-SEBAE, A.K. Regional distribution of organochlorine insecticide residues in human milk from Egypt. **Journal Environmental Science Health**, v.B31, n.2, p.241-255, 1996.
- SEMENT, J. **A poluição**. Rio de Janeiro: SALVAT, 1979. v.1, 144p.
- SINGH, G., LETEY, J., HANSON, P., OSTERLI, P., SPENCER, W.F. Soil erosion and pesticide transport from an irrigated field. **Journal Environmental Science Health**, v.B31, n.1, p.25-41, 1996.
- SMYTH, W.F. **Voltammetric determination of molecules of biological significance**. New York: J. Wiley, 1992. 133p.
- SOLOMONS, T.W.G. **Química orgânica 2**. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 1989. 689p.
- TAN, G.H., VIJAYALETCHUMY, K. Determination of organochlorine pesticide residues in river sediments by Soxhlet extraction with hexane-acetone. **Pesticide Science**, v.40, p.121-126, 1994.
- TAN, K.H. **Environmental soil science**. New York: United States of America, 1994. 362p.
- TOMLIN, C.A. **World compendium the pesticide manual – incorporating the agrochemicals handbook**. 10. ed. Cambridge: British Crop Protection Council, Royal Society of Chemistry, 1994. 1341p.
- TOPOS Sistemas Ambientais. **Resíduos de praguicidas em águas**. Disponível em: <http://www.topos.com.br/cordella/prag.htm>. 1999.
- TORRES, J.P.M. **Ocorrência de micropoluentes orgânicos (organoclorados e hidrocarbonetos policíclicos aromáticos) em sedimentos fluviais e solos tropicais**. Rio de Janeiro, RJ: UFRJ, 1998. 139p. Tese (Doutorado em Ciências) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, 1998.
- TURK, J. **Introduction to environmental studies**. 3. ed. New York: Saunders College, 1989. 392p.

- VALENTE, A.L.P., ROCHA, E.C., PINI, G.F. Otimização do desempenho de um detector de captura de elétrons. **Química Nova**, v.19, n.6. p.668-670, 1996.
- VALENTE, O.F., RIBEIRO, J.C., PAULA NETO, F. Rede de drenagem e sistema viário da Bacia do Rio Turvo Sujo. **Revista Ceres**, v.24, n.132. p.128-133, 1977.
- VASSILAKIS, I., TSIPI, D., SOULLOS, M. Determination of a variety of chemical classes of pesticides in surface and ground waters by off-line solid-phase extraction, gas chromatography with electron-capture and nitrogen-phosphorus detection, and high-performance liquid chromatography with post-column derivatization and fluorescence detection. **Journal of Chromatography A**, v.823, p.49-58, 1998.
- VIDAL, L.H., TREVÉLIM, W.R., LANDGRAF, M.D., REZENDE, M.O.O. Gas chromatographic method for discriminating between chlorinated pesticides and polychlorobiphenyls in mixtures. **Analytica Chimica Acta**, v.269, p.205-210, 1992.
- WAN, M.T., SZETO, S., PRICE, P. Distribution of endosulfan residues in the drainage waterways of the lower Fraser valley of British Columbia. **Journal Environmental Science Health**, v.B30, n.3, p.401-433, 1995.
- WARE, G.W. **The pesticide book**. 4. ed. Fresno: Thomson, 1994. p.171-182.
- ZAMBOLIM, L. Fungicidas: benefícios x riscos. **Ação Ambiental**, v.2, n.5. p.24-27, 1999.
- ZHOU, Y., SHAO, L., ZHU, M., JIN, X. Determination of organochlorines in river sediment by capillary gas chromatography. **Sepu**, v.8, n.4. p.243-247, 1990.

APÊNDICES

APÊNDICE A

Gráficos da linearidade de resposta do detector de captura de elétrons para os organoclorados α HCH, Aldrin, Heptacloro epóxido, Endrin e op'DDT estudados na otimização das técnicas de extração em sedimentos

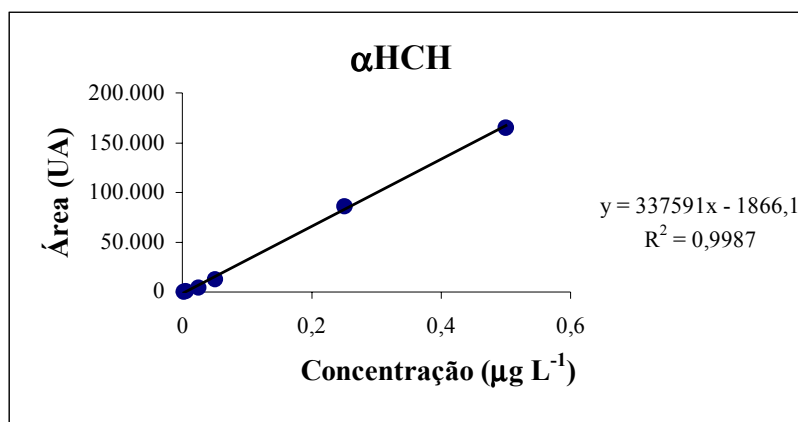


Figura 1 – Curva-padrão do α HCH.

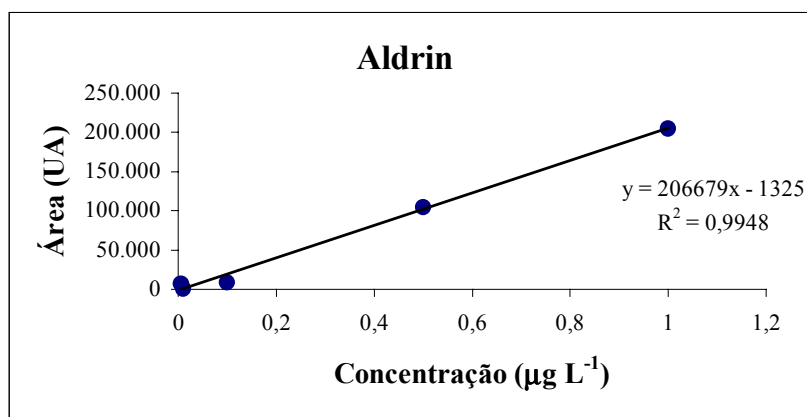


Figura 2 – Curva-padrão do Aldrin.

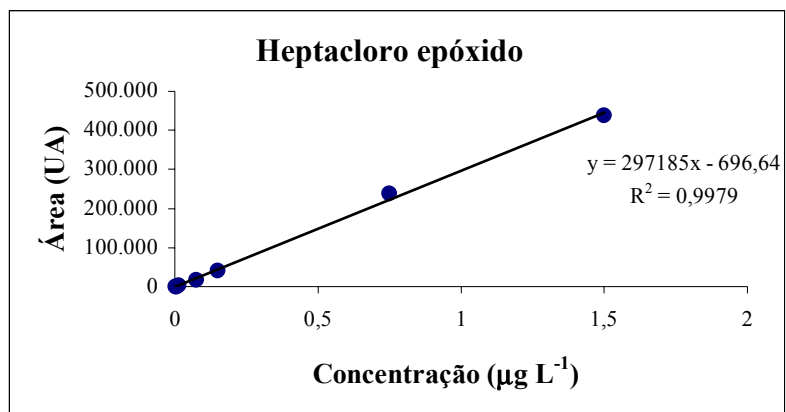


Figura 3 – Curva-padrão do Heptacloro epóxido.

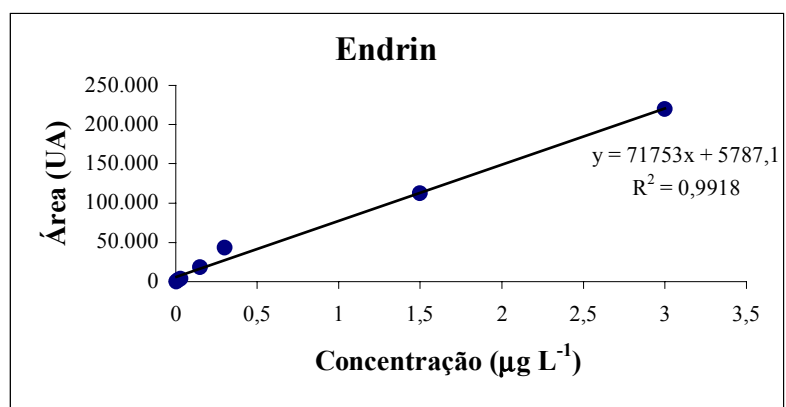


Figura 4 – Curva-padrão do Endrin.

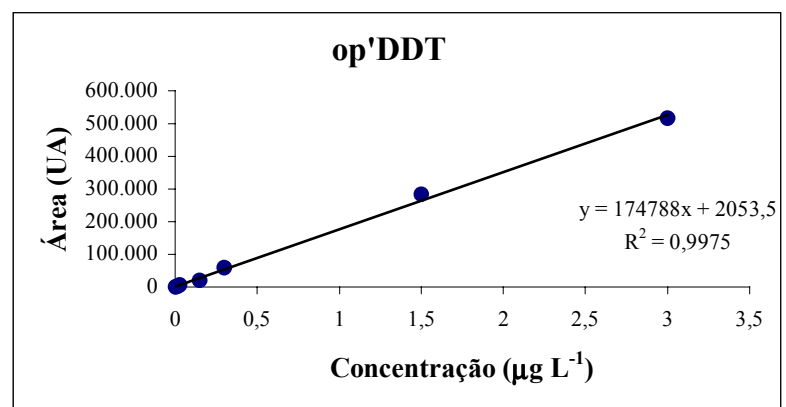


Figura 5 – Curva-padrão do op'DDT.

APÊNDICE B

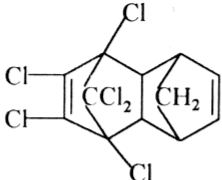
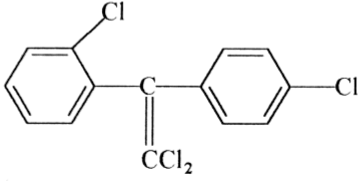
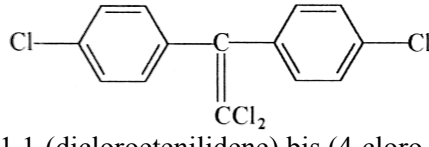
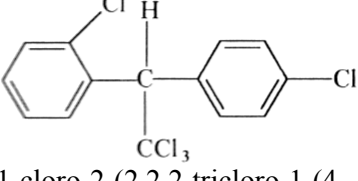
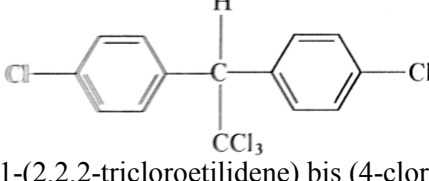
Análise granulométrica das amostras de sedimentos

Amostras de Sedimento	Areia Grossa (%)	Areia Fina (%)	Silte (%)	Argila (%)	Classificação Textural
Sedimento 1 ^a	27	46	12	15	Franco-Arenosa
Sedimento 2 ^b	32	37	13	18	Franco-Arenosa
Sedimento 3 ^c	42	30	11	17	Franco-Arenosa
Sedimento 4 ^d	61	21	7	11	Areia-Franca

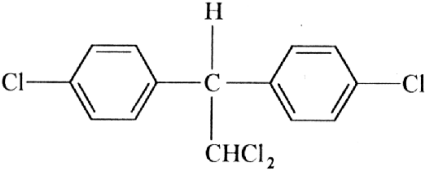
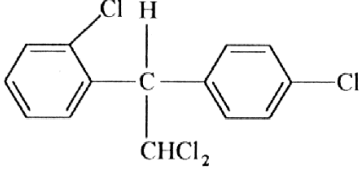
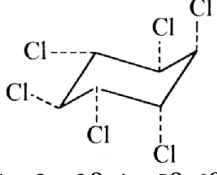
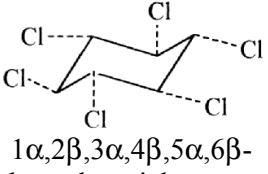
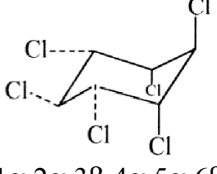
^a Amostra coletada na Rua Nova, ^b amostra coletada no Pau de Paina, ^c amostra coletada na Barrinha e ^d amostra de sedimento fortificada.

APÊNDICE C

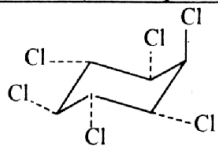
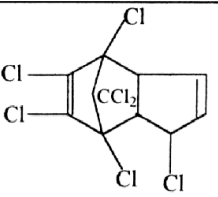
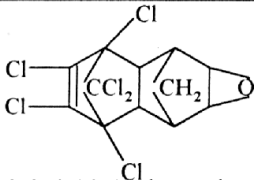
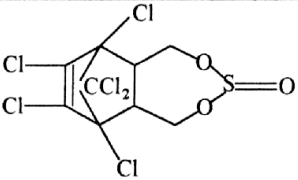
Principais tipos de inseticidas organoclorados

Estrutura (Nome químico)	Nome comercial
 <p>1,2,3,4,10,10-hexacloro-1,4,4a,5,8,8a-hexaidro-exo-1,4-endo-5,8-dimetanonaftaleno</p>	Aldrin
 <p>1-cloro-2-(2,2-dicloro-1-(4-clorofenil) etenil)-benzeno</p>	op'-DDE
 <p>1,1-(dicloroetenilidene) bis (4-clorobenzeno)</p>	pp'-DDE
 <p>1-cloro-2-(2,2,2-tricloro-1-(4-clorofenil) etil)-benzeno</p>	op'-DDT
 <p>1,1-(2,2,2-tricloroetilidene) bis (4-clorobenzeno)</p>	pp'-DDT

Cont.

Estrutura (Nome químico)	Nome comercial
 <p data-bbox="338 546 804 613">1,1-(2,2-dicloroetilidene) bis (4-cloro-benzeno)</p>	pp'-DDD
 <p data-bbox="338 822 804 889">1-cloro-2-(2,2-dicloro-1-(4-clorofenil) etil)-benzeno</p>	op'-DDD
 <p data-bbox="338 1077 804 1144">1α,2α,3β,4α,5β,6β-hexaclorocicloexano</p>	α HCH
 <p data-bbox="338 1279 804 1346">1α,2β,3α,4β,5α,6β-hexaclorocicloexano</p>	β HCH
 <p data-bbox="338 1525 804 1592">1α,2α,3β,4α,5α,6β-hexaclorocicloexano</p>	γ HCH

Cont.

Estrutura (Nome químico)	Nome comercial
 <p data-bbox="470 517 719 584">1α,2α,3α,4β,5α,6β-hexaclorocicloexano</p>	<p data-bbox="1002 439 1075 468">δHCH</p>
 <p data-bbox="395 790 807 857">1,4,5,6,7,8,8-heptacloro-3a,4,7,7a-tetraidro-4,7-metanoidene</p>	<p data-bbox="975 674 1098 703">Heptacloro</p>
 <p data-bbox="379 1043 807 1144">1,2,3,4,10,10-hexacloro-1,4,4a,5,6,7,8,8a-octaidro-6,7-epoxi 1,4:5,8-dimetanonoftaleno</p>	<p data-bbox="986 954 1082 983">Dieldrin</p>
 <p data-bbox="371 1323 807 1377">1,4,5,6,7,7-hexacloro-8,9,10-trinorbornano-5-en-2,3-ilenebismetileno</p>	<p data-bbox="963 1234 1098 1263">Endossulfan</p>

Fonte: LARINI (1979) e TOMLIN (1994).