



UNIVERSIDADE FEDERAL DE MATO GROSSO  
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA TERRA  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

LORENA DANTAS PEREIRA

**Monitoramento de agrotóxicos no estado do MT:  
indicadores de contaminação partir da retenção em filtros  
domésticos de água tratada**

CUIABÁ – MT  
2021

LORENA DANTAS PEREIRA

**Monitoramento de agrotóxicos no estado do MT:  
indicadores de contaminação partir da retenção em filtros  
domésticos de água tratada**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à Universidade Federal de Mato Grosso, como parte dos requisitos para conclusão do curso de graduação bacharelado em química com atribuições tecnológicas.

Orientador: Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Carla Grazieli Azevedo da Silva

CUIABÁ-MT  
2021

**LORENA DANTAS PEREIRA**

**MONITORAMENTO DE AGROTÓXICOS NO ESTADO DO MT: INDICADORES DE  
CONTAMINAÇÃO PARTIR DA RETENÇÃO EM FILTROS DOMÉSTICOS DE  
ÁGUA TRATADA**

Aprovado em: \_\_/\_\_/\_\_

---

Lorena Dantas Pereira

---

Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Carla Grazieli Azevedo da Silva

**Banca Examinadora:**

---

Prof. Dr. Italo Curvelo dos Anjos

---

Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Mayara Peron Pereira

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço, primeiramente a Deus, pelo dom da vida, por tamanha bondade e misericórdia, por todo o cuidado durante minha trajetória e por me dar forças na caminhada.

Agradeço aos meus pais, Ademilson e Marlete, que sempre tiveram a educação como o mais forte pilar na formação cidadã das filhas, me incentivando no estudo, apoiando meus projetos e abraçando meus sonhos como se fossem deles, por toda a ajuda, suporte financeiro e conselhos.

À minha irmã Lays, por ser meu apoio em todos os momentos, por acreditar em mim quando eu mesma deixei de acreditar, por não me permitir desistir, ser fonte de acalento e ternura, mesmo à distância.

À toda a minha família, que mesmo longe foram suporte fundamental para minha permanência no curso, por todo apoio emocional e financeiro, em especial, meu tio Alcides, tia Ercília e minha vó Emília.

Aos meus colegas de turma, em especial Matheus, Rafael, Geovane e Thainara, por todo o companheirismo ao longo deste percurso.

Aos meus melhores amigos da faculdade Ana Carolina e Joao Paulo, que estão comigo desde o início da graduação, por todas as experiências compartilhadas, por toda a ajuda, companheirismo, por estarem presentes em todos os momentos e vibrarem com minhas conquistas. Me formar como uma profissional da química com vocês é um verdadeiro presente!

À minha amiga e colega de laboratório Aimê, por toda a parceria, apoio, amizade e experiências compartilhadas. Aos colegas da Iniciação Científica, Gabriela, Matheus e Rafael, por todo o conhecimento compartilhado, oportunidade de aprendizado juntos e auxílio nas atividades. Aos demais membros do laboratório de Análises em Resíduos de Biocidas (LARB) Letícia, Daniele e Jéssica, pelos ensinamentos e conselhos práticos.

À professora orientadora deste trabalho Carla Grazieli, por ser fonte de inspiração na minha formação, por todo conhecimento compartilhado, incentivo, compreensão, confiança, dedicação, por apoiar minhas conquistas pessoais e acadêmicas, meus mais sinceros agradecimentos.

À Universidade Federal de Mato Grosso (UFMT), por proporcionar experiências de profundo aprendizado e conhecimento e fornecer um ambiente para que essa pesquisa fosse realizada.

A todos os professores e técnicos do Departamento de Química da UFMT, por transmitirem seus conhecimentos com tanto entusiasmo e fazerem eu me apaixonar pela profissão.

Aos professores da banca avaliadora, Ítalo Curvelo e Mayara Peron, por aceitarem o convite e contribuírem para essa etapa da minha formação acadêmica.

À Fundação de Amparo a Pesquisa do Estado de Mato Grosso (FAPEMAT) pelo apoio financeiro nos anos de vigência da pesquisa.

A todos que participaram, direta ou indiretamente do desenvolvimento deste trabalho, enriquecendo o meu processo de aprendizado.

*“Por vezes sentimos que aquilo que fazemos não é senão uma gota de água no mar. Mas o mar seria menor se lhe faltasse uma gota.”*

***Madre Teresa de Calcutá***

## RESUMO

É notório o uso intenso de agrotóxicos na agricultura matogrossense, sendo muito desses produtos tóxicos para o meio ambiente e seres vivos. A eficiência da retenção/sorção dessas substâncias em filtros de água de uso doméstico é um importante parâmetro do ponto de vista de saúde pública, visto que possíveis contaminações em amostras de água potável poderiam ser remediadas. Este trabalho tem o objetivo de avaliar a capacidade de retenção dos agrotóxicos, carbofurano, carbossulfano, metomil, tebuconazol, diuron e imidacloprido presentes em amostras aquosas (água potável) em filtros de água domésticos e testes comparativos com uma matriz de carvão ativado P.A. Determinou-se a concentração dos analitos com o uso da extração por ultrassom, utilizando solventes orgânicos, e quantificação por cromatografia líquida de alta eficiência com arranjo de diodos, sendo realizada a etapa prévia de validação do método analítico. Para os dados obtidos com a amostras de carvão ativado P.A., os resultados mais promissores foram encontrados para os solventes Acetonitrila e a mistura Metanol:Acetato de etila (70:30 v/v), combinado a 4 ciclos de extração em banho de ultrassom de 15 min cada, para a extração efetiva de todos os agrotóxicos estudados, com exceção do tebuconazol, devido a obtenção de curva analítica com coeficiente de correlação ( $r$ ) inadequado para este analito, segundo critérios da ANVISA. Os valores encontrados para os percentuais (%) de extração dos agrotóxicos em carvão ativado P.A., serão adotados como referência e poderão ser comparados com os obtidos pelos carvões de filtros domésticos de água, etapa que não pode ser realizada neste trabalho em decorrência da pandemia COVID-19.

Palavras-chave: Agrotóxicos. Remediação. Filtros domésticos de água.

## **ABSTRACT**

### **Monitoring pesticides in the state of MT: Contamination indicators from the retention in domestic filters of treated water**

The intense use of pesticides in Mato Grosso's agriculture is notorious, and many of these products are toxic to the environment and living beings. The retention/sorption efficiency of these substances in domestic water filters is an important parameter from a public health point of view, since possible contamination in drinking water samples could be remedied. This work aims to evaluate the retention capacity of pesticides, carbofuran, carbosulfan, methomyl, tebuconazole, diuron and imidacloprid present in aqueous samples (drinking water) in domestic water filters and comparative tests with an activated carbon matrix. The concentration of analytes using ultrasound extraction, using organic solvents, and quantification by high performance liquid chromatography with a diode array, being carried out the previous step of validation of the analytical method. For the data obtained with PA activated carbon samples, the most promising results were found for the solvents Acetonitrile and the Methanol: Ethyl acetate mixture (70:30 v/v), combined with 4 cycles of extraction in an ultrasonic bath. 15 min each, for the effective extraction of all pesticides studied, with the exception of tebuconazole, due to obtaining an analytical curve with an inadequate correlation coefficient ( $r$ ) for this analyte, according to ANVISA criteria. The values found for the percentages (%) of pesticide extraction in PA activated carbon will be adopted as a reference and compared with those obtained by the coals of domestic water filters, a step that cannot be performed in this work due to the COVID -19 pandemic.

Keywords: Pesticides. Remediation. Domestic water filters.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

### FIGURAS

Figura 1 -	Vias de entrada dos pesticidas no ambiente aquático e mobilização a partir do solo.	171 7
Figura 2 -	Consumo de agrotóxicos em litros nos municípios (n) do estado de Mato Grosso, em 2015.	22
Figura 3 -	Esquema geral dos sistemas de tratamento convencionais de uma ETA.	23
Figura 4 -	Formação e colapso de uma bolha de cavitação em um líquido irradiado com ultrassom.	28
Figura 5 -	Porcentual de Extração (%) em Metanol -Acetato de Etila (70:30 v/v).	46
Figura 6 -	Porcentual de Extração (%) dos analitos em acetonitrila.	46
Figura 7 -	Sistema de filtração labmade.	47

### QUADROS

Quadro 1 -	Estrutura dos agrotóxicos.	18
------------	----------------------------	----

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 -	Classificação em função da toxicidade aguda dos agrotóxicos.	18
Tabela 2 -	Propriedades dos pesticidas.	20
Tabela 3 -	Gradiente de eluição utilizado na caracterização dos extratos por HPLC-DAD.	39
Tabela 4 -	Concentração dos analitos nos extratos em diferentes solventes, avaliados por HPLC-DAD.	43
Tabela 5 -	Parâmetros de validação do método.	44
Tabela 6 -	Concentração dos analitos nos extratos de carvão ativo avaliados por HPLC-DAD.	45

## LISTA DE ABREVIATURA E SIGLAS

ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
CV	Coeficiente de variação
DAD	Do inglês, <i>diode array detector</i> (detector de arranjo de diodos)
DDT	Diclorodifenil Tricloroetano
ETA	Estações de Tratamento de Água
GAC	Do inglês, <i>Granular Activated Carbon</i> (Carvão Ativado Granular)
HPLC	Do inglês, <i>high performance liquid chromatography</i> (cromatografia líquida de alta eficiência)
IUPAC	União Internacional de Química Pura e Aplicada (Union of Pured and Applied Chemistry)
P.A.	Para análise
POA	Processos Oxidativos Avançados
PPDB	Do inglês, <i>Pesticide Properties DataBase</i> (Banco de dados de propriedades de pesticidas)
r	Coeficiente de correlação
RDC	Resolução da Diretoria Colegiada
rpm	Rotações por minuto
SEFAZ-MT	Secretaria de Fazenda do Estado de Mato Grosso
T <sub>R</sub> :	Tempo de retenção
US	Ultrassom

## SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO .....	14
2. REVISÃO DA LITERATURA .....	17
2.1 AGROTÓXICOS .....	17
2.2.1 Agrotóxicos no Estado de Mato Grosso .....	21
2.2 SISTEMAS DE TRATAMENTO DE ÁGUA .....	22
2.3 USO DO CARVÃO ATIVADO .....	23
2.4 TÉCNICAS DE REMOÇÃO DE CONTAMINANTES E POLUENTES COM FILTROS DOMÉSTICOS OU LABMADE .....	25
2.5 TÉCNICA DE EXTRAÇÃO DE CONTAMINANTES .....	27
2.6 TÉCNICA DE QUANTIFICAÇÃO .....	29
2.7 VALIDAÇÃO DO MÉTODO ANALÍTICO .....	30
2.7.1 Especificidade/Seletividade .....	30
2.7.2 Linearidade .....	31
2.7.3 Precisão .....	32
2.7.4 Sensibilidade: Limite de detecção (LD) e quantificação (LQ) .....	34
3 OBJETIVOS .....	35
3.1 OBJETIVO GERAL .....	35
3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	35
4 MATERIAIS E MÉTODOS .....	36
4.1 REAGENTES .....	36
4.2 VIDRARIAS E MATERIAIS .....	36
4.3 EQUIPAMENTOS .....	37
4.4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL .....	37
4.4.1 Extração dos agrotóxicos por ultrassom .....	37
4.4.2 Avaliação da eficiência de extração e quantificação dos agrotóxicos por HPLC- DAD. ....	39
4.4.3 Validação do método analítico .....	41
4.4.4 Desenvolvimento do protótipo de filtração .....	42
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	43
5.1 QUANTIFICAÇÃO EM AMOSTRAS COMPLEXAS (ANÁLISES PRELIMINARES) .....	43
5.2 VALIDAÇÃO DO MÉTODO ANALÍTICO .....	44
5.3 EXTRAÇÃO DE AGROTÓXICOS POR ULTRASSOM .....	45
5.4 CONSTRUÇÃO DO PROTÓTIPO DE FILTRAÇÃO .....	47

5.5	ETAPAS NÃO REALIZADAS .....	48
6	CONCLUSÃO .....	49
8	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	50

## 1. INTRODUÇÃO

Os agrotóxicos são uma ferramenta importante no combate às pragas como insetos, ervas daninhas, etc, que são organismos que atacam as culturas, transmitem doenças e reduzem a capacidade de produção e qualidade dos alimentos. Por meio da sua aplicação houve um aumento na quantidade de alimentos. Convencionalmente, podem ser divididos de acordo com a espécie: Herbicidas (utilizados no controle regulador do crescimento de plantas, matam ervas daninhas), inseticidas (utilizados em instalações de fazendas que armazenam alimentos ou em jardins de casa para controlar insetos), fungicidas (utilizados para prevenir a infecção do fungo em plantas ou sementes), entre outros. (Sharma *et al.*, 2019)

Entende-se por agrotóxicos o exposto no inciso I do art. 2º da lei nº 7.802 de 11 de julho de 1989,

I - agrotóxicos e afins:

- a) os produtos e os agentes de processos físicos, químicos ou biológicos, destinados ao uso nos setores de produção, no armazenamento e beneficiamento de produtos agrícolas, nas pastagens, na proteção de florestas, nativas ou implantadas, e de outros ecossistemas e também de ambientes urbanos, hídricos e industriais, cuja finalidade seja alterar a composição da flora ou da fauna, a fim de preservá-las da ação danosa de seres vivos considerados nocivos;
- b) substâncias e produtos, empregados como desfolhantes, dessecantes, estimuladores e inibidores de crescimento;

A descoberta do diclorodifenil tricloroetano (DDT), durante a 2ª Guerra Mundial, foi eficiente para muitas espécies de pragas em baixas dosagens. Porém, seu uso deixou impactos adversos no meio ambiente e na humanidade, até ser banido da utilização doméstica e agrícola. Isso abriu margem para a produção de outros pesticidas sintéticos, que ainda são tóxicos para o meio ambiente, pois atingem não só a espécie-alvo, mas outras espécies também e geram resíduos em muitos locais inesperados, além de que muitas espécies ficam imunes ao pesticida devido ao uso constante dos pesticidas. (Syafudin, *et al.*, 2021)

“Os impactos ambientais associados são principalmente devido às características persistentes e onipresentes de vários pesticidas que causaram estragos à biodiversidade. A dissolução de pesticidas depende da natureza do composto, das técnicas de aplicação de pesticidas e de fatores do clima” (Syafudin *et al.*, 2021. p. 2)

Os pesticidas que não são facilmente degradáveis, se acumulam nos solos podendo apresentar alta afinidade com os agroquímicos, ou são mobilizados de um local para outro, por meio de corpos d'água que possuem interconexão com

o solo. Mesmo presentes em baixas concentrações, os pesticidas podem se bioacumular em organismos aquáticos perigosos para consumo humano. Ademais, a ingestão de pesticidas em água pode induzir no corpo humano a produção de hormônios, que apresentam efeitos cancerígenos, causam problemas relacionados à reprodução, problemas hormonais, etc. (Souza *et al*, 2020).

Segundo Pereira e Mendes (2002), a agricultura no estado de MT vem se modernizando desde o final da década de 60, com a demanda por alimentos e produtos primários. A partir dos anos 90, com a produção em crescente nível tecnológico, Mato Grosso tornou-se um exportador no mercado nacional. Das atividades econômicas cadastradas na Secretaria de Fazenda do Estado (SEFAZ)-MT no ano de 2000, 36% e 18% foram de práticas madeireiras e alimentícias, respectivamente. Esse dado evidencia que as atividades industriais do estado se relacionam muito com o setor primário da economia, a agroindústria, que seria responsável majoritariamente pelo restante das atividades do estado.

Com o intuito de garantir uma maior produtividade agrícola, prevenindo e eliminando pragas, adota-se o uso de agrotóxicos nas plantações. “A quantidade e a variedade de produtos aplicados na agricultura e na pecuária aumentaram verticalmente, tornando necessário o monitoramento de eventuais resíduos no ambiente e nos alimentos.” (SANCHES *et al.*, 2003, p.54). Pignati *et.al.* (2017) destacam o papel do Estado de Mato Grosso no consumo de agrotóxicos e a relação desse consumo com indicadores de contaminação aguda, subaguda e crônica.

Por isso, a demanda por técnicas de remediação (remoção) dos agrotóxicos em amostras de água, que chegam aos consumidores finais por meio das redes de abastecimento de água, devido a sua baixa remoção nas estações de tratamento de água (ETA) convencionais, que são eficientes, de baixo custo e acessíveis para a população para uso doméstico, recebe grande importância como tema de pesquisas na comunidade científica. Nesse sentido, é importante verificar se os atuais sistemas de filtração disponíveis no mercado, a base de carvão ativado são efetivos para a remoção destas substâncias tóxicas da água potável.

Este trabalho avalia a possibilidade de remoção dos agrotóxicos: carbofurano, carbossulfano, metomil, tebuconazol, diuron e imidacloprido, sendo estes alguns dos mais utilizados na agricultura do estado na preservação de plantações de soja, milho e algodão (PEREIRA; MENDES, 2002).

A pesquisa utiliza o potencial de retenção dos agrotóxicos em uma matriz de carvão ativado padrão para análise para determinar a capacidade de sorção de agrotóxicos nesse material que atua nos filtros de água, comercialmente disponíveis para uso doméstico. Considerando que este material padrão atua como um sorvente, estas substâncias poderiam ser removidas e assim purificar a água disponível para consumo humano e/ou animal. Posteriormente, esses testes comparativos com a matriz de carvão ativado P.A, poderiam ser utilizados como comparativos para determinação do potencial de retenção dos agrotóxicos em filtros domésticos, após o período de vida útil dos materiais, que é de seis meses de uso.

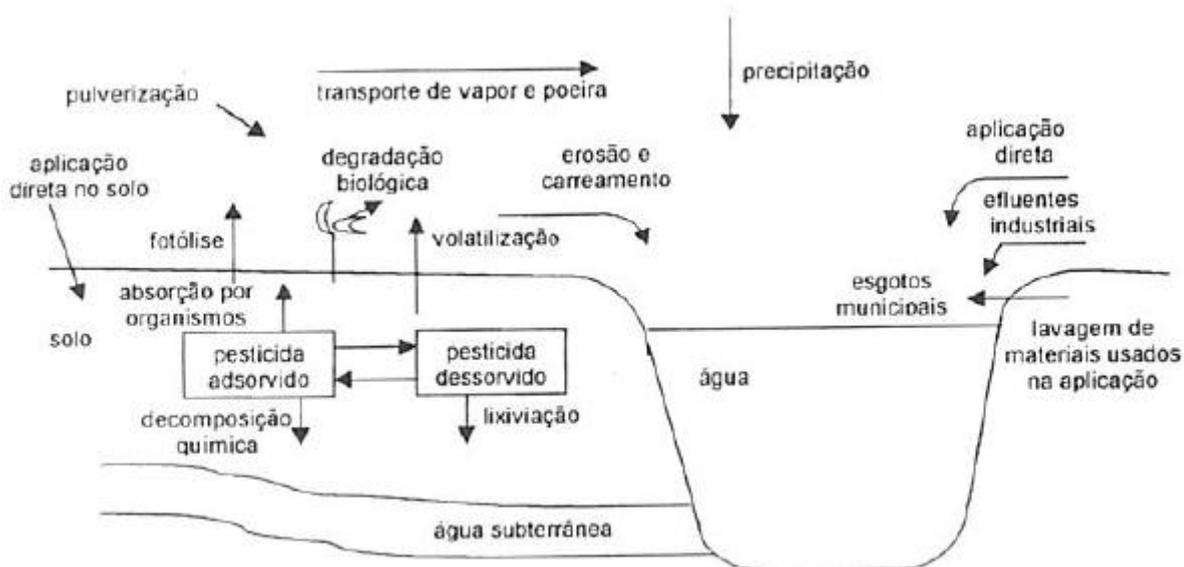
## 2. REVISÃO DA LITERATURA

### 2.1 AGROTÓXICOS

Com o intuito de garantir uma maior produtividade agrícola, prevenindo e eliminando pragas, adota-se o uso de agrotóxicos nas plantações. “A quantidade e a variedade de produtos aplicados na agricultura e na pecuária aumentaram verticalmente, tornando necessário o monitoramento de eventuais resíduos no ambiente e nos alimentos” (Sanches *et al.*, 2003).

Segundo Dores e De-Lamonica-Freire (1999) os pesticidas podem contaminar o meio ambiente aquático por meio da aplicação direta no solo em atividades agropecuárias, descarga de efluentes industriais e municipais ou ainda por acidentes em depósitos, transportes e descarte inadequado de embalagens usadas. Dellamatrice e Monteiro (2014) destacam ainda que em meio aquático, os pesticidas podem se ligar ao material particulado, se depositar, ser absorvidos por organismos aquáticos ou ainda ser volatilizado para a atmosfera, dependendo das propriedades físico-químicas de cada composto e das condições do ambiente. Nos rios, a medida de contaminação depende, além da estabilidade do composto, da velocidade do fluxo do rio, do tempo de aplicação no plantio, das chuvas, etc. A Figura 1 ilustra alguns mecanismos de entrada dos pesticidas em meio aquático e sua movimentação no solo.

Figura 1 - Vias de entrada dos pesticidas no ambiente aquático e mobilização a partir do solo



Fonte: DORES; DE-LAMONICA-FREIRE, 1999.

A Resolução da Diretoria Colegiada - RDC nº 294, de 29 de julho de 2019 dispõe sobre os critérios para avaliação e classificação toxicológica de agrotóxicos, componentes, afins e preservativos da madeira, e dá outras providências, conforme o estabelecido na Tabela 1 abaixo.

Tabela 1 - Classificação em função da toxicidade aguda dos agrotóxicos

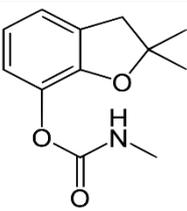
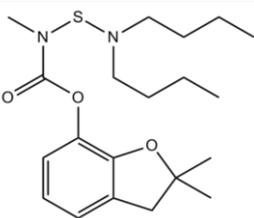
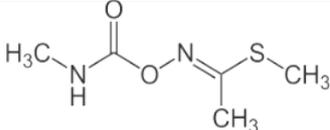
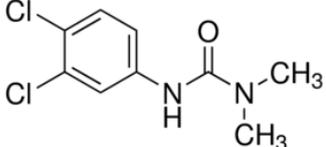
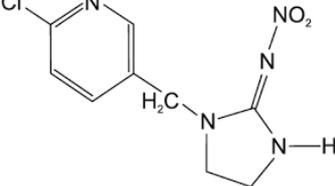
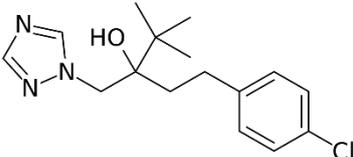
<b>Categoria</b>	<b>Classe toxicológica</b>	<b>Faixa indicativa de cor</b>
I – Categoria 1	Produto extremamente tóxico	Faixa vermelha
II – Categoria 2	Produto altamente tóxico	Faixa vermelha
III – Categoria 3	Produto moderadamente tóxico	Faixa amarela
IV – Categoria 4	Produto pouco tóxico	Faixa azul
V – Categoria 5	Produto improvável de causar dano agudo	Faixa azul
VI – Não classificado	Produto não classificado	Faixa verde

Fonte: Adaptado RDC 294/2019.

Em relação ao impacto na saúde humana, mesmo que um agrotóxico seja considerado medianamente ou pouco tóxico, os efeitos crônicos podem ocorrer tempos depois da exposição, manifestando-se em doenças como câncer, má formação congênita, distúrbios endócrinos, neurológicos e mentais. (PIGNATI *et al.*, 2017)

Em relação aos pesticidas estudados nessa pesquisa, o Quadro 1 apresenta as estruturas químicas dos seis agrotóxicos.

Quadro 1 - Estrutura dos agrotóxicos.

		
1 – Carbofurano	2 – Carbosulfano	3 – Metomil
		
4 – Diuron	5 – Imidacloprido	6 – Tebuconazol

Fonte: Adaptado ANVISA (2021)

O Carbofurano teve seu uso banido em muitos países devido ao seu alto grau de toxicidade. No Brasil, foi suspenso em outubro de 2017 de acordo com o proferido pela Diretoria de Regulação Sanitária (VOTO Nº 69/2017/DIREG/ANVISA). Antes dessa determinação, o Carbofurano possuía elevado uso agrícola, sendo utilizado para aplicação no solo nas culturas de algodão, amendoim, arroz, banana, entre outras.

Segundo dados do Banco de dados de propriedades de pesticidas (PPDB):

(1) O Carbofurano é um inseticida e nematicida moderadamente solúvel em água, relativamente volátil e, com base em suas propriedades químicas, tem um alto potencial de lixiviação para águas; (2) O Carbossulfano é um pesticida para o controle do solo e de pragas foliares, semelhante ao Carbofurano, já que possui o mesmo grupo funcional, o carbamato. No entanto, ele tem baixa solubilidade aquosa, não é volátil e não é persistente no solo e nos sistemas de água, porém gera uma fração relevante de carbofurano como produto de degradação; (3) O Metomil, classificado como um inseticida, é usado para controlar uma ampla variedade de insetos foliares e de origem Terrestre, também possui o grupo carbamato. É altamente solúvel em água, mas tem baixa volatilidade e normalmente não se espera que lixivie para as águas subterrâneas; (4) O Diuron, classificado como um herbicida, possui baixa solubilidade aquosa, baixa volatilidade e pode, em certas condições, lixiviar para águas subterrâneas. Pode ser moderadamente persistente em sistemas de solo e também pode persistir na água; (5) O Imidacloprido é um inseticida altamente solúvel, não volátil e persistente no solo. É moderadamente móvel. Tem baixo risco de bioacumulação; (6) O Tebuconazol é um fungicida eficaz contra várias doenças foliares em cereais e outras culturas, pouco solúvel em água.

A Tabela 2 apresenta algumas propriedades dos pesticidas estudados.

Tabela 2 - Propriedades dos pesticidas

<b>Agrotóxico</b>	<b>Classe</b>	<b>Grupo Químico</b>	<b>Solubilidade em água (mg L<sup>-1</sup>) a 20°C</b>	<b>Solubilidade em solvente orgânico (Acetato de Etila) (mg L<sup>-1</sup>) a 20 °C</b>	<b>PF (°C)</b>	<b>PE (°C)</b>
<b>Carbofurano</b>	Inseticida, Nematicida e Acaricida	Carbamato	322	61500	153,1	254
<b>Carbossulfano</b>	Inseticida, Nematicida	Carbamato	0,11	250000	-	219,3
<b>Metomil</b>	Inseticida e Acaricida	Carbamato	55000	19000	79,6	_ *1
<b>Tebuconazol</b>	Fungicida	Triazol	36	_	105	_ *1
<b>Diuron</b>	Herbicida	Fenilamida	35,6	_	157,2	_ *1
<b>Imidacloprido</b>	Inseticida	Neonicotinóide	610	_	144	_ *1

Fonte: Dados retirados de PPDB: Pesticide Properties DataBase

\*1 – Composto decompõe-se antes de ferver

### 2.2.1 Agrotóxicos no Estado de Mato Grosso

Pignati *et al.*, (2017) apresentaram a distribuição espacial da área de lavouras agrícolas, juntamente com as estimativas de utilização de agrotóxicos e a associação do consumo destes com indicadores de intoxicação aguda, subaguda e crônica por essas substâncias em municípios brasileiros. Pignati *et al.*, (2017) destacam ainda que nas grandes áreas de monocultivo quando se pulveriza agrotóxicos, não se atingem só as pragas e as plantas, mas também as matrizes ambientais, ar, solo e água, além dos trabalhadores, moradores dos arredores e animais. Os acidentes rurais que ocorrem em decorrência, são denunciados pela sociedade, mas mesmo assim os registros de intoxicações crônicas, agudas e subagudas relacionados ao uso de agrotóxicos, ainda são escassos, pois não há muitos dados acerca do consumo, tipo e volume de agrotóxico utilizados nos municípios e também falta informação sobre o potencial tóxico dessas substâncias.

Foi feita a distribuição espacial da área plantada e do consumo de agrotóxicos e a correlação com os indicadores de saúde (intoxicação aguda, subaguda e crônica) e utilizou-se os municípios do estado de Mato Grosso para as correlações. Os dados de área plantada foram de 2015.

O cálculo para estimar o uso de agrotóxico nos municípios baseou-se na multiplicação dos indicadores (quantidade média de agrotóxicos utilizados por hectare de determinada cultura agrícola), pelos hectares plantados das 21 culturas agrícolas estudadas. Posteriormente, realizou-se a soma da quantidade de litros de agrotóxicos obtidos de todas as culturas agrícolas para cada município, obtendo a estimativa total do uso de agrotóxico por município brasileiro. (PIGNATI *et al.*, 2017, p. 4)

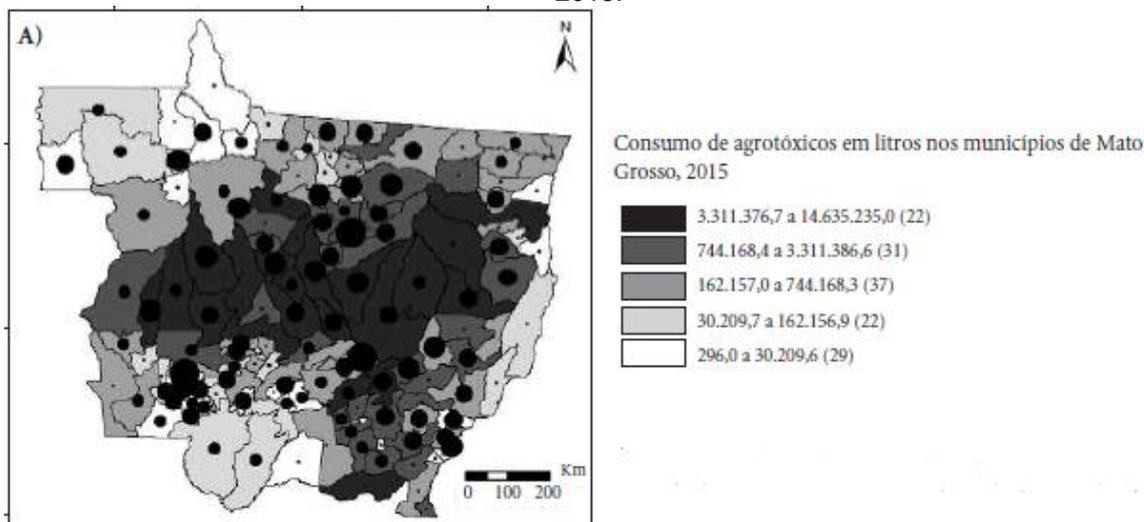
Utilizou-se 21 variedades de lavouras predominantes no Brasil. Elencou-se os principais princípios ativos utilizados no Mato Grosso e seus respectivos volumes utilizados nos cultivos de soja, milho, cana e algodão e potenciais agravos à saúde que cada produto pode ocasionar. Os dados de saúde foram obtidos do DATASUS do ministério da saúde. Estabeleceu-se uma correlação entre a quantidade de litros de agrotóxicos consumidos (variável independente) e o coeficiente médio da intoxicação aguda, subaguda e crônica por agrotóxicos (variáveis dependentes) nos 141 municípios de Mato Grosso.

Os autores relataram que juntos, a soja, o milho e cana-de-acúcar representam 76% de toda a área plantada no Brasil e corresponderam a 82% do consumo de agrotóxicos, no ano de 2015 (PIGNATI *et al.*, 2017). Além disso, a soja foi a cultura que mais utilizou agrotóxicos no Brasil, representando 63% do total,

seguido do milho (13%) e cana-de-açúcar (5%). A Figura 1 e a Figura 2 apresentam o consumo de agrotóxicos em litros nos municípios de Mato Grosso, no ano de 2015.

Os dez municípios que mais consumiram agrotóxicos em litros no Brasil foram: Sorriso-MT (14,6 milhões), Sapezal-MT (11,1 milhões), São Desidério-BA (10,2 milhões), Campo Novo do Parecis-MT (9,1 milhões), Nova Mutum-MT (9,0 milhões), Formosa do Rio Preto-BA (8,1 milhões), Nova Ubiratã-MT (8,0 milhões), Diamantino-MT (7,6 milhões), Rio Verde-GO (7,3 milhões), Campo Verde-MT (6,7 milhões). (PIGNATI et al., 2017, p. 4)

Figura 2 - Consumo de agrotóxicos em litros nos municípios (n) do estado de Mato Grosso, em 2015.



Fonte: PIGNATI, Wanderlei Antonio *et al.*, 2017.

Alguns agrotóxicos podem causar efeitos prejudiciais ao desenvolvimento humano, como malformações fetais. Oliveira, N. P. *et al.*, (2014) apontaram que a exposição ambiental materna aos agrotóxicos, no primeiro trimestre da gestação e no trimestre que antecede a fecundação, foi associada a maior ocorrência de malformação fetal nos municípios com grande utilização de agrotóxicos no estado de Mato Grosso.

## 2.2 SISTEMAS DE TRATAMENTO DE ÁGUA

As etapas e processos envolvidos no tratamento de águas dependem das características físico-químicas do manancial de captação, mas geralmente envolve os seguintes processos: (a) pré-tratamento para remover objetos grandes que podem ser encontrados nas tubulações que transportam água do suprimento para a estação de tratamento; (b) coagulação para remoção de partículas em suspensão, (c) filtração através de leitos de areia para remover quaisquer partículas finas deixadas na corrente de água, (d) filtro de carvão ativado ou jato de ar/água para absorver ou oxidar qualquer matéria orgânica dissolvida, (e)

desinfecção com cloro para a remoção de patógenos residuais e (f) armazenamento da água desinfetada antes da distribuição aos consumidores (Karapanagioti, 2016) (Figura 3).

Os processos convencionais de tratamento de água, entretanto, não são capazes de remover totalmente várias classes de contaminantes, especificamente, os orgânicos (Stackelberg et al., 2004; Montagner et al., 2017; Luo et al., 2014), uma vez que não há, na maioria das estações de tratamento de água (ETA), especialmente as brasileiras, processos de filtração (avançados) para remoção de contaminantes orgânicos (filtros com carvão ativado, por exemplo) (ZANINI, J. 2010) ou emprego de processos para inertizar estes compostos orgânicos à  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$ , dentre eles os processos oxidativos avançados (POA) (GOMES et al., 2018) e ozonização (GOMES et al., 2019) ou ainda filtração com membranas de alta eficiência (nanofiltração) (ORTIZ et al., 2018).

Figura 3 - Esquema geral dos sistemas de tratamento convencionais de uma ETA.



Fonte: Adaptado de CETESB (2012)

### 2.3 USO DO CARVÃO ATIVADO

Processos de adsorção podem ser utilizados no tratamento de água para remover substâncias orgânicas sintéticas e causadoras de cor, odor e sabor indesejável na água. No fenômeno da adsorção, a substância que é adsorvida, também chamada de adsorbato, fica ligada à superfície de um material adsorvente, por meio de mecanismos físicos, químicos ou por troca iônica (Matos, 2015).

O carvão ativado é um dos materiais adsorventes mais utilizados no tratamento da água potável e pode ser fabricado a partir de diferentes materiais

orgânicos, através de reações de carbonização ou pirólise e ativação por processo físico ou químico, gerando um adsorvente altamente poroso e com uma grande área superficial (HOWE, *et al.*, 2016). A relação entre o tamanho do poro e área superficial é inversa, pois um grande número de pequenos poros fornece uma grande área de superfície disponível para a adsorção. A União Internacional de Química Pura e Aplicada (Union of Pured and Applied Chemistry) – IUPAC classifica o tamanho dos poros pelo diâmetro  $d_p$ .

Microporos:  $d_p < 20 \text{ nm}$

Mesoporos:  $20 \text{ nm} < d_p < 500 \text{ nm}$

Macroporos:  $500 \text{ nm} < d_p$

Segundo Matos (2015, p.149), o carvão

é utilizado desde filtros domésticos de água, para eliminar o cheiro e o sabor oriundos do cloro na água, até para a remoção de gases neurotóxicos nos campos de batalha (como ocorreu na Primeira Guerra Mundial) ou para remoção de substâncias indesejadas dentro do organismo (quando consumido via oral através de fármacos).

As tecnologias com o uso de carvão ativado são bastante interessantes porque apresentam eficiência na remoção de contaminantes orgânicos. Li, J.; Zhou, Q.; Campos, L. C. (2018) empregaram o carvão ativado granular, *granular activated carbon* - GAC para maximizar o efeito de um sistema de tratamento de água com filtragem de areia, montando filtros de areia intercalados com carvão ativado e avaliaram a eficiência desses filtros para remover produtos farmacêuticos e de cuidado pessoal. O uso do carvão ativado como material adsorvente combinado com a filtragem de areia pode oferecer custos operacionais menores. Dessa forma a camada superior de areia garante um tratamento biológico, devido à camada de microrganismos que é formada, desempenhando um papel importante na purificação da água e a camada intermediária de carvão ativado atua como um adsorvente que pode remover contaminantes.

Nesse sentido, os processos com carvão ativado são indicados para a remoção de pesticidas com alta solubilidade. Zanini (2010) estudou a remoção do herbicida atrazina utilizando sistemas com filtros lentos de areia e cascalho e colocando em seguida filtros biológicos de carvão ativado. A formação de uma camada biológica favorece a biodegradação, um processo fundamental para a remoção da atrazina. Juntos o sistema de filtragem lenta acoplada ao carvão ativado granular apresentou uma eficiência de quase 100% de remoção de

atrazina, enquadrando-a dentro dos limites aceitáveis na legislação brasileira vigente. (ZANINI, 2010).

Em relação a outros compostos orgânicos tóxicos ao meio ambiente, Machado, *et al* (2015) avaliaram a adsorção de Fenol e Bisfenol A em carvões ativados comerciais de matriz carbonácea betuminosa e vegetal. Os autores observaram que o fenol foi adsorvido pelos dois tipos de carvões, apresentando 96% e 91% de remoção para o carvão betuminoso e vegetal, respectivamente. O Bisfenol A foi adsorvido com eficiência apenas pelo carvão betuminoso apresentando eficiência de remoção em torno de 90% contra 20% do carvão vegetal. A diferença entre os percentuais de remoção pode ser atribuída as características das matrizes como por exemplo: área superficial, tamanho médio dos poros, polaridade, presença de grupos ácidos na superfície do adsorvente e tamanho da molécula de adsorvato.

#### 2.4 TÉCNICAS DE REMOÇÃO DE CONTAMINANTES E POLUENTES COM FILTROS DOMÉSTICOS OU *LABMADE*

Como os métodos existentes para a remoção de contaminantes em águas são muito caros, existe a necessidade de desenvolver sistemas de tratamento de água para uso doméstico com baixo custo. Portanto, também existe vários trabalhos voltados para o desenvolvimento de filtros de tratamento de água. Mahlangu *et. al.* (2012) avaliaram o desempenho de três filtros com o intuito de construir sistemas de tratamento de água domésticos com um custo-benefício para remover contaminantes químicos em áreas rurais na África do Sul. Sabogal-Paz *et al.* (2020) avaliaram o desempenho dos filtros em fluxos intermitentes e contínuos para tratar águas contendo Bisfenol A e baixas concentrações de íons minerais. Estudos relacionados a composição dos filtros também são realizados, como Lantagne *et. al.* (2010) que avaliaram o desempenho dos filtros de cerâmica no tratamento de água. As possibilidades de processos são inúmeras, podendo haver combinação de técnicas para alcançar melhores resultados, dependendo dos poluentes presentes nas amostras de águas a serem tratadas.

A água potável que chega ao consumo doméstico está sujeita a contaminação durante o tratamento. Para melhorar a qualidade da água, a população utiliza filtros domésticos feitos de porcelana porosa ou similares e/ou carvão ativado. O trabalho desenvolvido por Pedro *et. al.* (1997) avalia a eficácia,

de diferentes tipos de filtros, na retenção de contaminantes. Avaliou-se o desempenho de filtros domésticos e comerciais para purificação de águas. Foram testados 20 filtros novos. As amostras foram filtradas, simulando o uso doméstico dos filtros e as determinações das substâncias foi feita antes e depois em cada um dos filtros estudados. Os filtros de vela apresentaram percentual de retenção mais elevado para cor, turbidez e ferro, (acredita-se que devido aos poros existentes na porcelana). Os purificadores apresentaram retenção mais elevada para sulfetos, nitrato e cloro residual, acredita-se que é devido a grande massa de carvão ativado.

Sabe-se que contaminantes como arsênio, ferro, cálcio, magnésio, fluoretos, fosfatos, nitratos e carbonos totais em água causam vários riscos à saúde. Portanto, existe a necessidade de remover esses contaminantes. Mahlangu *et al.* (2012) avaliaram o desempenho de três filtros. 1) Os filtros de areia lentos funcionam com a ação da gravidade. Há uma camada de microrganismos que consomem as espécies causadoras de doenças, vírus, bactérias etc., e há também uma camada de areia e cascalho que retém partículas. 2) Os filtros de velas de cerâmica são feitos de uma mistura homogênea que consiste em argilas ou terra de diatomácea, misturada com serragem ou farinha e 3) Os filtros de caçamba (The Bucketfilter) é um filtro de areia rápido. Neles são usados areia grossa e areia fina e também age pela ação da gravidade, porém não tem capacidade de desinfecção. Os três filtros apresentaram vazões dentro dos limites determinados. Observou-se que as vazões são afetadas pelas concentrações de turbidez e clorofila presentes na água. Os filtros foram capazes de remover 50% da água contaminada com turbidez e removem igualmente cálcio, magnésio, ferro e arsênio. Entretanto, não apresentaram resultados satisfatórios na remoção de nitratos, fosfatos e fluoretos, portanto não são recomendados para purificar águas que contenham esses compostos.

Considerando os efeitos que o Bisfenol A pode causar, mesmo em dosagens consideradas seguras e a eficiência dos filtros de areia lentos para tratar água potável, o estudo de Sabogal-Paz *et al.* (2020) viu a necessidade de detectar esse composto em matrizes ambientais por meio de filtros. O trabalho também avaliou baixas concentrações de íons minerais. Esses filtros podem operar em fluxos intermitentes ou contínuos. São feitos de concreto ou plástico e podem ser preenchidos com camadas de areia ou cascalho. Os filtros não demonstraram uma remoção adequada da turbidez, acredita-se que devido a taxa de fluxo, já que a

literatura relata que a remoção da turbidez geralmente é maior quando os fluxos são mais altos. Outra explicação possível é devido a lixiviação do meio filtrante. O pH e a condutividade da água filtrada também foi maior. A água filtrada apresentou um aumento nas concentrações de fosfato, cloreto, sulfato, nitrato, silício, alumínio, cálcio, ferro, potássio, magnésio e sódio. A presença de alguns desses íons pode ser resultado da lixiviação da areia, pois a areia utilizada apresentava óxidos de Silício, Ferro, Alumínio e Potássio em sua composição. Como a água corrente usada para simular a água da chuva era levemente ácida e apresentava baixas concentrações de íons minerais, pode ter ocorrido a dissolução de alguns compostos dos meios de filtração. O filtro com sistema intermitente mostrou maior eficiência na remoção de Bisfenol A do que o filtro com sistema contínuo.

Os produtos de cuidado pessoal são poluentes ambientais presentes nas águas residuais em baixas concentrações. Há uma carência de métodos efetivos para a remoção desses compostos e a filtração lenta de areia pode ser uma opção no tratamento de águas residuais. Para maximizar o efeito desse sistema é interessante empregar um sistema de adsorção como o GAC (carvão ativado granular). Li, Zhou e Campos (2018) avaliaram DEET (N,N-Dietil-m-toluamida), paracetamol, cafeína, triclosan em sistemas sanduíche do meio filtrante e do carvão ativado em diferentes profundidades. O filtro 1 que continha somente areia foi o que apresentou menor remoção para DEET. Para o paracetamol e a cafeína, os filtros associados com GAC obtiveram melhor remoção do que o filtro. O triclosan foi o composto mais resistente a remoção. O trabalho sugere que a eliminação dos compostos pode ocorrer tanto por biodegradação quanto por adsorção por GAC. A remoção dos compostos nos filtros usando o GAC não foi proporcional ao volume de GAC. O filtro 3 (10 cm de areia/ 20 cm de GAC/ 20 cm de areia) apresentou a remoção média mais ideal para os compostos (98,2%) a 10 cm/h de taxa de filtração.

## 2.5 TÉCNICA DE EXTRAÇÃO DE CONTAMINANTES

Dentre os métodos de extração de contaminantes sorvidos em carvões, destacam-se os procedimentos com o uso de solventes (extração líquido-sólido). Nesse caso, ao contrário dos processos de extração térmica, não há a possibilidade de degradação térmica dos analitos. Ademais, para a quantificação da capacidade de remoção, a extração por ultrassom é interessante, devido ao menor tempo de

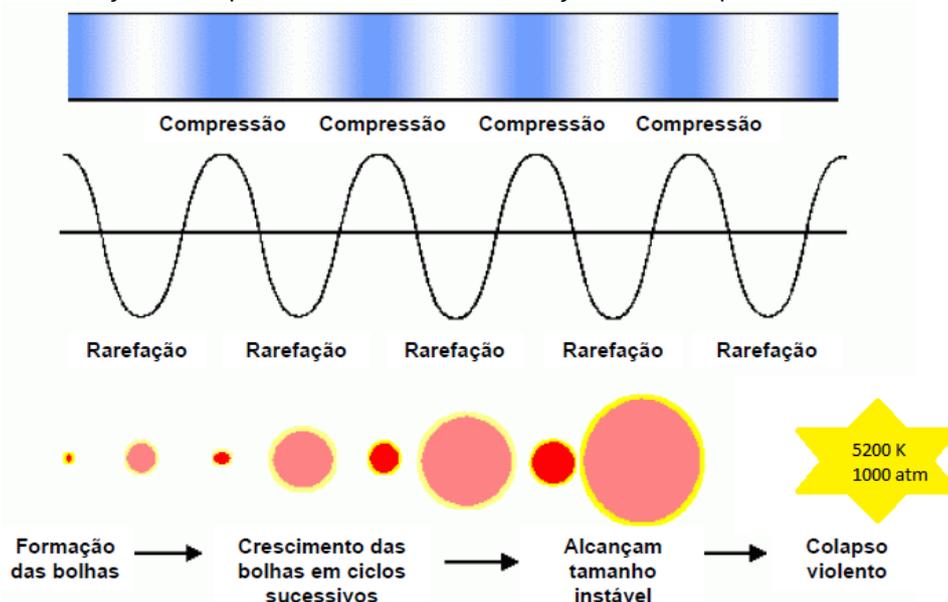
extração e consumo de solvente, em comparação com técnicas como a extração por Soxhlet.

O ultrassom é um processo que utiliza a energia de ondas sonoras que são transmitidas em frequência superior a capacidade auditiva do ouvido humano. Estas ondas sonoras criam uma única vibração que causa uma variação na pressão do líquido gerando a cavitação. (LUZ, 1998, p.27)

O som em alta frequência é produzido por meio de transdutores, que ficam presos no fundo da cuba do aparelho e que convertem energia mecânica ou elétrica em energia sonora. Geralmente são utilizados transdutores piezoelétricos, como quartzo, topázio e algumas cerâmicas sintéticas como titanato de bário ( $\text{BaTiO}_3$ ), titanato zirconato de chumbo ( $\text{Pb}[\text{ZrTi}]\text{O}_3$ ) (LUZ, 1998).

Nessa técnica, a onda sonora se propaga através de um meio (sólido, líquido ou gasoso), que possua propriedades elásticas, causando um aumento no movimento molecular. Esse movimento oscilatório das moléculas gera zonas de compressão (alta pressão) e rarefação (baixa pressão) devido a variação da posição e da pressão. Essa variação de pressão gera um fenômeno denominado cavitação, que é a formação, crescimento e colapso de microbolhas no interior do líquido, quando estes são expostos às ondas ultrassônicas. Quando a pressão está baixa, formam-se espaços vazios, chamados de bolhas de cavitação e quando a pressão aumenta, as moléculas se aproximam e a bolha implode (Figura 4). A sucessão de ciclos de rarefação e compressão leva ao aumento das dimensões das bolhas de cavitação (KRUG, 2006).

Figura 4 - Formação e colapso de uma bolha de cavitação em um líquido irradiado com ultrassom



Fonte: GIUSTINA, Ana Carolina Bernardi Della. Utilização de ondas sônicas e ultra-sônicas para obtenção de DNA em amostras de músculo humano. 2009. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Pernambuco.

Luz (1998) avaliou o uso do ultrassom para extração de matéria orgânica em amostras de carvão usando diferentes solventes e obteve resultados similares à extração por soxhlet, com a vantagem que a extração por US apresentou menor tempo de extração e utilizou menos solvente.

Apesar do processo de extração utilizando solventes não promover a modificação das substâncias, diferente dos processos térmicos por exemplo, a utilização dessa técnica envolve grandes quantidades de solventes. Nesse sentido, a etapa de otimização do processo de extração por agrotóxicos colabora para a execução de um processo mais limpo, com a menor quantidade de ciclos de extração possível e conseqüentemente o menor uso de solventes extratores que poderão ser recuperados por destilação a pressão reduzida (uso de rotaevaporador) e assim, re-utilizados em outros experimentos, após análise de controle de qualidade.

## 2.6 TÉCNICA DE QUANTIFICAÇÃO

A cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) - do inglês, *high performance liquid chromatography* (HPLC) é uma técnica de separação com uma variedade de aplicações, inclusive na determinação de agrotóxicos. Diferente dos procedimentos simples de cromatografia em coluna, a CLAE utiliza uma fase estacionária com partículas sólidas extremamente pequenas e pressões de bombeamento muito mais altas. (SKOOG; WEST; HOLLER *et al.*, 2015)

Em relação a quantificação, a técnica de cromatografia líquida de alta eficiência é a mais adequada para a quantificação multiresíduo, pois as análises podem ser realizadas de forma rápida e automatizada, e principalmente sem que ocorra a degradação dos agrotóxicos termosensíveis, possibilitando a identificação das espécies pelo tempo de retenção ( $T_R$ , min) e o cálculo das concentrações por meio das áreas dos picos cromatográficos (COLLINS, 1997)<sup>20</sup>.

Além do gasto de solvente durante o processo de extração, o projeto também gera resíduos durante a etapa de quantificação, devido a grande quantidade de solvente utilizado para a fase móvel durante a corrida cromatográfica. Ao final dessa etapa, o conteúdo da fase móvel é coletado em frasco de descarte e é encaminhado à uma empresa terceirizada que realiza a

destinação adequada que poderá incluir a incineração, destilação para purificação e reuso.

## 2.7 VALIDAÇÃO DO MÉTODO ANALÍTICO

A etapa de validação do método analítico é importante para garantir que o procedimento analítico adotado é adequado para as análises realizadas e fornece resultados confiáveis.

O item 1.3 do guia para validação de métodos analíticos e bioanalíticos em anexo na Resolução – RE Nº 899, de 29 de maio de 2003 da ANVISA, prevê que

A validação deve garantir, por meio de estudos experimentais, que o método atenda às exigências das aplicações analíticas, assegurando a confiabilidade dos resultados. Para tanto, deve apresentar especificidade, linearidade, intervalo, precisão, sensibilidade, limite de quantificação, exatidão, adequados à análise.

O Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia – INMETRO prevê segundo o item 5.4.5.1 da Norma Brasileira ABNT NBR ISO/IEC 17025, que “Validação é a confirmação por exame e fornecimento de evidência objetiva de que os requisitos específicos para um determinado uso pretendido são atendidos.”

Os parâmetros calculados durante o processo de validação podem variar de acordo com o tipo de ensaio realizado, mas geralmente são empregados:

### 2.7.1 Especificidade/Seletividade

“É a capacidade que o método possui de medir exatamente um composto em presença de outros componentes tais como impurezas, produtos de degradação e componentes da matriz.” (ANVISA, 2003). Um método é considerado específico quando produz resposta para uma única substância de interesse e um método seletivo produz resposta para vários compostos, com uma característica em comum, mas consegue distinguir a resposta entre um analito e outro, por isso o termo seletivo é considerado mais adequado conforme recomendado pela IUPAC (Ribani *et al.*, 2004)

A seletividade garante que o pico de resposta seja exclusivamente do composto de interesse e pode ser determinada a partir de ensaios com padrões ou materiais de referência, amostras com e sem o analito e avaliação da capacidade de identificação do analito de interesse na presença de interferentes (INMETRO, 2016). Também pode-se utilizar detectores modernos (arranjo de diodos,

espectrômetro de massas), que comparam o espectro do pico obtido na separação com o de um padrão e utiliza isto como uma indicação da presença do composto puro (Ribani *et al.*, 2004).

### 2.7.2 Linearidade

A Linearidade é “a capacidade de uma metodologia analítica de demonstrar que os resultados obtidos são diretamente proporcionais à concentração do analito na amostra, dentro de um intervalo especificado.” (ANVISA, 2003). Segundo Maldaner (2007), essa dependência é expressa em uma equação matemática chamada *curva analítica* que correlaciona o sinal medido pelo equipamento (área ou altura do pico) com a massa ou concentração da espécie a ser quantificada, expressa pela equação 1.

$$y = ax + b \quad (1)$$

A ANVISA recomenda que a linha seja estabelecida com no mínimo 5 pontos. Os coeficientes de regressão (angular -  $a$  e linear -  $b$ ) da curva analítica são obtidos pelo método de regressão linear. As curvas analíticas podem ser construídas por: (1) Padronização Externa; (2) Padronização Interna ou (3) Adição Padrão.

- (1) Padronização Externa: Neste método são preparadas soluções com concentrações conhecidas a partir de um padrão da substância de interesse e constrói-se um gráfico que relaciona as concentrações empregadas (eixo  $x$ ) com o sinal analítico do equipamento (eixo  $y$ ). A relação estabelecida deve ser linear e permite calcular a concentração da substância na amostra a partir do sinal analítico, que no caso da cromatografia é a área obtida no cromatograma, quando este se encaixa na faixa de linear de trabalho. Este método é sensível a erros de preparo das amostras e dos padrões e de injeção das soluções padrão e das amostras.
- (2) Padronização Interna: Nesse método também são preparadas soluções padrão com concentrações conhecidas da substância de interesse, porém é adicionado a mesma quantidade de um padrão interno em todas as amostras analisadas. A curva analítica nesse caso é construída plotando a razão do sinal do analito/ sinal padrão interno (eixo  $y$ ) em função da concentração do analito (eixo  $x$ ). Essa técnica compensa as

interferências visto que o analito e o padrão interno são afetados da mesma forma e a concentração do padrão é constante em todas as análises, logo a razão entre o sinal do analito/ sinal padrão interno (eixo y) também é constante, tornando o método independente à pequenas mudanças em variáveis experimentais. Porém, a seleção de um padrão interno adequado, que não interfira na amostra e que tenha características físico-químicas semelhantes ao analito é difícil e requer estudos e otimização prévia.

- (3) Adição de Padrão: Nesse método as soluções são preparadas com a mesma concentração da amostra em todas as análises e são adicionadas quantidades conhecidas de um padrão, em concentrações crescentes. A curva analítica é construída relacionando o sinal analítico do equipamento (eixo y) em função das concentrações do padrão adicionado à amostra (eixo x). A concentração da amostra analisada é dada pelo valor em módulo do ponto em que a reta intercepta o eixo das abcissas. Esse método é interessante quando a matriz da amostra é complexa, porém é um método trabalhoso que demanda muito solvente.

O intervalo na qual a relação linear é válida é chamado de faixa linear e é normalmente expresso nas mesmas unidades do resultado obtido pelo método analítico. Para adequar o ajuste da curva, é possível calcular o coeficiente de correlação ( $r$ ), que idealmente deve se aproximar ao máximo de 1 indicando menor dispersão dos dados. A ANVISA (2003) recomenda um coeficiente de correlação de 0,99. Além disso, é possível realizar a análise do gráfico de resíduos (diferença entre valores teóricos e experimentais), que deve apresentar distribuição uniforme dos erros.

### 2.7.3 Precisão

Segundo (ANVISA, 2003), “A precisão de um método analítico pode ser expressa como o desvio padrão ou desvio padrão relativo (coeficiente de variação) de uma série de medidas.”

O desvio padrão relativo (DPR) ou coeficiente de variação (CV%), segundo a fórmula,

$$DPR = \frac{\text{Desvio Padrão}}{\text{Concentração média determinada}} \times 100 \quad (\text{eq. 2})$$

A Resolução – RE N<sup>o</sup> 899, de 29 de maio de 2003 da ANVISA, prevê que “O valor máximo aceitável deve ser definido de acordo com a metodologia empregada, a concentração do analito na amostra, o tipo de matriz e a finalidade do método, não se admitindo valores superiores a 5%.”

A precisão em validação de métodos é considerada em três níveis diferentes: repetitividade; precisão intermediária; reprodutibilidade.

#### (1) Repetitividade

A repetitividade representa a concordância entre os resultados de um método realizado pelo mesmo analista, nas mesmas condições, mesmo local, em um curto intervalo de tempo. Também é chamada de precisão intra-ensaio ou intra-corrída. É expressa por meio das características de dispersão dos resultados, por isso, para uma melhor avaliação da dispersão do método, aumenta-se a quantidade de réplicas.

O INMETRO recomenda sete ou mais repetições para o cálculo da estimativa do desvio padrão. A ANVISA sugere que a repetitividade seja verificada a partir de um mínimo de nove determinações cobrindo o limite especificado do procedimento (ex.: três níveis, três repetições cada um), ou a partir de um mínimo de seis determinações a uma concentração similar ao valor esperado. (Ribani *et. al.*, 2004, p. 776)

#### (2) Precisão intermediária

A precisão intermediária, ou também chamada de precisão inter-corrídas, avalia a concordância entre os resultados de um mesmo procedimento, porém em condições variadas, como analistas diferentes, equipamentos diferentes e dias variados. É um aspecto interessante para avaliar a variabilidade dos resultados de um mesmo laboratório.

#### (3) Reprodutibilidade

A reprodutibilidade, ou também chamada precisão inter-laboratorial, representa a concordância entre os resultados obtidos para uma mesma amostra, efetuadas sob condições variadas (mudança de operador, local, equipamentos, etc.), realizados por diferentes laboratórios. É muito utilizada na padronização de procedimentos analíticos adotados por farmacopéias e métodos padrões de agências reguladoras.

#### 2.7.4 Sensibilidade: Limite de detecção (LD) e quantificação (LQ)

“O método é mais sensível quando pequenas variações de concentração resultam em maior variação na resposta, ou seja, maior inclinação (b).” (INMETRO, 2016).

A sensibilidade de um método é definida pelos limites de detecção (LD) e quantificação (LQ).

“Limite de detecção é a menor quantidade do analito presente em uma amostra que pode ser detectado, porém não necessariamente quantificado, sob as condições experimentais estabelecidas.” (ANVISA, 2003)

O limite de detecção (LD) pode ser expresso como:

$$LD = 3,3 \frac{s}{b} \quad (\text{eq. 3})$$

Onde:  $s$  = desvio padrão da resposta do branco e  $b$  = inclinação (coeficiente angular)

“Limite de quantificação é a menor quantidade do analito em uma amostra que pode ser determinada com precisão e exatidão aceitáveis sob as condições experimentais estabelecidas.” (ANVISA, 2003)

O limite de detecção (LD) pode ser expresso como:

$$LD = 10 \frac{s}{b} \quad (\text{eq. 4})$$

Onde:  $s$  = desvio padrão da resposta do branco e  $b$  = inclinação (coeficiente angular).

### 3 OBJETIVOS

#### 3.1 OBJETIVO GERAL

Este trabalho tem como objetivo geral otimizar o processo de extração dos agrotóxicos Carbofurano, Carbosulfano, Metomil, Diuron, Imidacloprido e Tebuconazol, alguns dos mais aplicados nas culturas de soja, milho e algodão no Estado do MT, realizando um monitoramento da capacidade sortiva desses agrotóxicos em carvão ativo, um dos componentes dos filtros domésticos purificadores de água tratada.

#### 3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Desenvolver um procedimento adequado de preparo de amostras utilizando a técnica de extração por ultrassom com otimização das condições ideais de extração (melhor solvente extrator, tempo de extração, etc.), para os agrotóxicos estudados: Carbofurano, Carbosulfano, Metomil, Diuron, Imidacloprido e Tebuconazol.
- Utilizar a cromatografia líquida de alta eficiência (do inglês, high performance liquid chromatography, HPLC) combinada a quantificação com o detector de arranjo de diodos (do inglês, diode array detector, DAD) para determinação da concentração dos agrotóxicos nos extratos obtidos pela extração em ultrassom.
- Desenvolver um protótipo de filtração e definir qual é a vazão ótima de água contaminada com os agrotóxicos estudados para máxima extração dos analitos.
- Utilizar o procedimento otimizado de preparo de amostras, utilizando a técnica de extração por ultrassom, para extrair os agrotóxicos estudados adsorvidos nos filtros de carvão ativado comercial.
- Definir qual a capacidade máxima de adsorção baseada em concentração para amostras de águas tratadas contaminadas com os agrotóxicos estudados: carbofurano, carbosulfano, metomil, tebuconazol, diuron e imidacloprido.
- Validar o método em termos de precisão, exatidão e limites de detecção e quantificação – o que permitirá a avaliação, mediante a comparação

com dados da literatura, da confiabilidade do método em determinar as concentrações dos analitos.

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1 REAGENTES

- Acetato de Etila, grau HPLC – marca Tedia;
- Acetonitrila, grau HPLC e pureza de 99,99%, marca J.T. Baker;
- Água ultrapura, Synergy® UV;
- Carbofuran, pureza de 99,9%, marca Fluka;
- Carbosulfan, pureza de 99,4%, marca Fluka,
- Diuron, pureza de 99,5%, marca Fluka;
- Extran MA Neutro, marca Merck;
- Hidróxido de Sódio P.A.;
- Imidacloprido, marca Sigma;
- Metanol, grau HPLC e pureza 99,95%, marca J.T. Baker;
- Metomil, pureza 99,0%, marca Chrmservice;
- Tebuconazol, pureza 98,5%, marca Dr.Erhenstorfer.

### 4.2 VIDRARIAS E MATERIAIS

- Balão de fundo redondo de 50 e 250 mL;
- Barriletes de plástico PVC de 10L
- Balão volumétrico de 1000, 500, 25 e 10 mL;
- Béquer de 1000, 500, 250, 100 e 50 mL;
- Filtros para seringa;
- Manifold;
- Espátula;
- Frascos tipo Schott de 50 mL;
- Manifold;
- Micro-pipeta de 1000 e 100 µL;
- Papel alumínio;
- Papel filme;
- Pinça;
- Pipeta pasteur;

- Proveta de 100, 50 e 10 mL;
- Seringas;
- Septos e vials de cromatografia de 1,5 mL;
- Tampas de Vials;
- Torneira de plástico.
- Tubos Falcon de 100 mL.

#### 4.3 EQUIPAMENTOS

- Agitador magnético, marca Fisatom, modelo 3510;
- Balança analítica, marca Bel engineering, modelo M254A;
- Banho de aquecimento, marca IKA, modelo HB 10;
- Banho de ultrassom, marca Branson, modelo 3510;
- Bomba de HPLC científico Systems, modelo Inc 210SFP01;
- Bomba de vácuo, marca Vacuubrand GMBH+CO, modelo MZ 2C;
- Centrifuga, marca Hettich, modelo universal 320 R;
- Cromatógrafo a líquido de alta eficiência Varian, modelo Pro Star 240 com detector arranjo de Diodos (DAD), injetor automático autosampler e software LC Workstation version 6.41 para interface e tratamento de dados;
- Estufa de secagem, marca Fanem, modelo Orion 520;
- Milli Q, marca Merck, modelo synergy;
- Rota evaporador, marca IKA, modelo HB 10 control.

#### 4.4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

A limpeza da vidraria seguiu o protocolo de limpeza para análises de determinação de analitos em concentrações de traços e ultra-traços, segundo Protocolo do Apêndice A.

##### 4.4.1 **Extração dos agrotóxicos por ultrassom**

Foi utilizado um banho de ultrassom para extrair os agrotóxicos carbofurano, carbosulfano, metomil, diuron, imidacloprido e tebuconazol de amostras de carvão ativo provenientes de filtros comerciais, inicialmente e posteriormente em amostras de carvão ativo P.A. Também foi testado o intervalo

de tempo mais adequado, bem como o tipo e volume de solvente extrator, segundo metodologia descrita por Luz (1998).

Inicialmente, realizou-se a etapa de quantificação em um trabalho VIC (Edição 2017-2018), por cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) com detector de arranjo de diodos (DAD), para determinação da concentração de agrotóxicos presentes nas amostras de carvão ativado de filtros de água de uso doméstico.

Entretanto, a identificação das espécies por meio dos tempos de retenção é difícil em amostras muito complexas, quando os analitos estão presentes em valores de concentração da ordem de traços (mg/L ou inferiores), como é o caso. Portanto, sabendo desta limitação analítica, realizou-se os testes com carvão ativado em pó P.A. (Synth), considerado como um material sortivo padrão, por apresentar alta área superficial (acima de 200 g/m<sup>2</sup>, segundo dados do fabricante), que foi fortificado com uma mistura padrão de cada um dos agrotóxicos estudados e a mistura submetida a extração por Ultrassom (US), para assim, se aumentar a área dos picos cromatográficos referentes aos analitos estudados e assim confirmar os tempos de retenção das substâncias para análise qualitativa e quantitativa por HPLC/DAD.

Nos testes de extração com a amostra de carvão ativado padrão, utilizou-se o lado esquerdo do banho de ultrassom como posição para o frasco reacional extrator. Também foi selecionado como solventes a acetonitrila (ACN) e uma mistura de Metanol e Acetato de Etila (70:30 v/v) como solventes extratores, segundo resultados prévios (Plano de trabalho VIC (Edição 2017-2018), que foram feitas seguindo as condições experimentais determinadas por (CONCEIÇÃO E SILVA, 2018).

Preparou-se uma solução padrão mix de seis agrotóxicos; carbofurano, carbossulfano, tebuconazol, diuron, metomil e imidacloprido, na concentração de 1 mg/L. De acordo com metodologia proposta por Luz (1998), preparou-se a mistura reacional na proporção de 1:10 (1 g de carvão ativado para 10 mL de solvente) e adicionou-se 10 mL da solução padrão de agrotóxico. O conteúdo do frasco reacional, tampado e com barra magnética, foi mantido em agitação magnética por 30 minutos, para simular o período de absorção dos agrotóxicos ao carvão. Em seguida, o conteúdo foi transferido para um tubo Falcon e centrifugado (9000 rpm por 20 min), descartando o sobrenadante posteriormente. Adicionou-se 10 mL de

solvente e realizou-se ciclos de extração em banho de ultrassom, com frequência de 37 KHz em temperatura controlada, por 15 minutos. Ao final de cada ciclo, retirou-se o material do banho e realizou-se a centrifugação nas condições de 9000 rpm por 20 min. Realizou-se 2 ciclos na centrífuga nessas condições e verificou-se que somente uma centrifugação já seria suficiente e efetiva. Coletou-se o solvente do tubo com pipeta volumétrica automática de 10 mL e transferiu-se para um balão de fundo redondo de 250 mL. Esse procedimento de extração, intercalado com centrifugações foi realizado 3x, 4x e 5x ciclos para os dois solventes propostos (ACN e a mistura de metanol e acetato de etila (70:30 v/v). Posteriormente, os extratos foram levados ao rotaevaporador para concentrar os analitos de interesse. Realizou-se a resuspensão do material para um volume de 2 mL. Os extratos foram filtrados com filtros tipo millex para seringa e o conteúdo foi armazenado em vials para cromatografia.

#### 4.4.2 Avaliação da eficiência de extração e quantificação dos agrotóxicos por HPLC- DAD.

A concentração dos agrotóxicos estudados foi determinada por HPLC com detector de DAD segundo metodologia desenvolvida por Dores *et al.* (2013). A eficiência de extração por ultrassom corresponde ao percentual de extração de cada um dos analitos, segundo critérios de avaliação da ANVISA (2003) e INMETRO (2010).

As condições cromatográficas foram: fase móvel constituída por ACN e H<sub>2</sub>O (80:20 v/v) em modo gradiente (Tabela 3), com vazão de 1mL/min em corrida cromatográfica com duração de 50 min e o volume de injeção foi de 20 µL. A detecção foi realizada em 230 nm, 254 nm e 280 nm, de acordo com o  $\lambda_{\text{máx}}$  de cada analito.

Tabela 3 - Gradiente de eluição utilizado na caracterização dos extratos por HPLC-DAD

Tempo (min)	Acetonitrila (%)	Água (%)
0	20	80
5	30	70
10	50	50
20	80	20
25	100	0
50	100	0

Essas condições experimentais foram utilizadas para análises das amostras e das soluções padrão e baseadas nas condições experimentais definidas por Dores *et al.* (2013).

Devido à dificuldade de determinação da concentração dos agrotóxicos em nível traços (1 µg/L a 100 mg/L) em amostras complexas optou-se pela realização dos testes com o uso do padrão de carvão ativado P.A. Levou-se em consideração as condições determinadas nos testes anteriores, utilizando os dois solventes que apresentaram maior capacidade de extração, a ACN e a mistura de MeOH-Acetato de Etila (70:30 v/v).

Os extratos obtidos pelos dois solventes propostos, concentrados no rotaevaporador foram levados ao HPLC-DAD para determinação da concentração com base nos tempos de retenção de cada analito, realizando as análises em replicata (n = 2).

Após a rotaevaporação dos extratos, foi preciso levar em consideração o fator de diluição. Inicialmente adicionou-se 10 mL de uma solução padrão com concentração conhecida de 1 mg/L. Ao final da rotaevaporação esse material concentrou-se em um volume de 2 mL. Sendo a  $C_{real}$  expressa pela equação (1):

$$C_{real} \times 10 \text{ mL} = C_{calculada} \times 2 \text{ mL} \quad (1)$$
$$C_{calculada} = 5 \times C_{real}$$

A concentração na amostra passou a ser 5x a concentração real da amostra. Mesmo com esse fator de diluição não foi possível observar um sinal analítico satisfatório.

Para aumentar o sinal cromatográfico, a concentração dos extratos teve que se tornar adequada ao intervalo especificado da curva. Para isso, adotou-se o uso dos inserts. Deixou-se os vials evaporando na capela por duas noites, em ambiente climatizado. Realizou-se uma nova resuspensão em um volume de 250 µL de solvente e deixou-se os vials por alguns segundos no banho de ultrassom. Depois, transferiu-se quantitativamente, com auxílio de pipeta automática, o volume para inserts em novos vials.

Para certificar que a injeção ocorresse de forma adequada sem danificar a agulha de injeção do cromatógrafo realizou-se um teste em uma sistema vial-insert. Fez-se uma marcação com pincel marcador na boca do insert. Ao tampar o frasco a marcação delimitava a área do septo da tampa no vial. Assim, soube-se

que a agulha injetava aproximadamente no centro do septo, sem risco de esbarrar na parede do insert e assim danificar o sistema de injeção. Tomou-se o cuidado de realizar as injeções em vials e inserts do mesmo tamanho e formato.

Nesta segunda etapa de concentração dos extratos, com evaporação na capela de exaustão, obteve-se um novo fator de diluição, agora considerando o volume de 250  $\mu$ L. Sendo a  $C_{calculada}$  expressa pela equação (2):

$$C_{real} \times 10 \text{ mL} = C_{calculada} \times 250 \mu\text{L} \quad (2)$$
$$C_{calculada} = 40 \times C_{real}$$

A concentração na amostra passou a ser 40x a concentração real da amostra.

Então, realizou-se as injeções em duplicata (n=2) no HPLC-DAD, nas mesmas condições experimentais das soluções padrão. Levando em consideração esse fator de diluição, obteve-se as concentrações dos agrotóxicos estudados nas amostras de carvão ativado P.A., utilizado como padrão, comparando os tempos de retenção e substituindo os valores dos sinais cromatográficos nas curvas de calibração.

#### **4.4.3 Validação do método analítico**

A avaliação seguiu as orientações de Ribani et al. (2004) e a Resolução – Nº 899 da ANVISA (2003). A quantificação dos analitos foi feita pelo método de padronização externa, comparando a área da substância de interesse na amostra com as áreas obtidas das soluções preparadas com concentrações conhecidas, em seus respectivos tempos de retenção. Prepararam-se, soluções estoques de padrões em ACN, de cada um dos analitos, partindo da pesagem dos padrões sólidos. Em seguida, por diluição preparou-se as soluções de trabalho nas concentrações de 5, 10, 20, 30, 40, e 50 mg/L para cada um dos agrotóxicos. Realizou-se a injeção dos padrões no sistema cromatográfico em replicata (n=4) e plotou-se a média dos sinais analíticos em função das concentrações. A relação linear estabelecida gerou uma curva de calibração para cada analito.

A validação do método de extração em termos da exatidão e precisão foi realizada por testes de adição e recuperação: a exatidão foi dada pela porcentagem de recuperação e a precisão expressa pelo coeficiente de variação (CV). Utilizando a planilha de validação (Ferreira et. al., 2008), determinou-se as figuras de mérito

de validação do método. As curvas foram construídas e as figuras de mérito foram determinadas de acordo com a planilha de validação eletrônica, elaborada no software Excel da Microsoft® Office 2003, de acordo com Ferreira et.al (2008).

#### **4.4.4 Desenvolvimento do protótipo de filtração**

Construiu-se um sistema de eluição, acoplado um filtro de água comercial a base de carvão ativado (marca Lorenzetti, modelo Versatille 7411057) em uma torneira convencional de um reservatório de água para laboratório, com o intuito de determinação a vazão ótima de sorção dos agrotóxicos estudados.

Foi feita a escolha dos barriletes, com capacidade de 10 L, para conter a solução fortificada com os analitos e a escolha de uma torneira adequada ao filtro e ao recipiente, de acordo com o custo e a disponibilidade do laboratório.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 QUANTIFICAÇÃO EM AMOSTRAS COMPLEXAS (ANÁLISES PRELIMINARES)

A Tabela 4 apresenta a concentração dos analitos extraídos das amostras de carvão, em cada solvente. Esses dados do tratamento estatístico para a quantificação de amostras de carvão ativado de filtro de extrações por US, são referentes a resultados de estudos prévios, da Edição VIC 2017-2018 determinados por Conceição e Silva (2017). Observa-se os valores de concentração média (n = 2) para cada um dos seis agrotóxicos estudados, carbofurano, carbosulfano, diuron, imidacloprido, metomil e tebuconazol, em cada um dos seis solventes testados previamente (ou mistura) e utilizados no processo de extração por US. Os cálculos foram realizados por interpolação da área do analito, no seu respectivo  $T_R$ , utilizando a equação da sua respectiva curva de calibração.

Tabela 4 - Concentração dos analitos nos extratos em diferentes solventes, avaliados por HPLC-DAD.

<b>CONCENTRAÇÃO DOS ANALITOS - dados HPLC-DAD (mg/L) (média; n=2)</b>						
<b>Solvente extrator</b>	<b>Agrotóxico</b>					
<b>(US)</b>	<b>CBF</b>	<b>CBS</b>	<b>D</b>	<b>IM</b>	<b>MET</b>	<b>TB</b>
<b>Etanol</b>	ND	3,05	ND	ND	1,13	ND
<b>Metanol-Acetato</b>						
<b>de Etila (70:30</b>	1,42	3,89	ND	0,26	1,13	ND
<b>v/v)</b>						
<b>Metanol</b>	0,79	ND	ND	0,00	2.15	ND
<b>Acetona</b>	0,08	10,78	ND	ND	11,19	ND
<b>Acetato de Etila</b>	0,18	8,34	1.1261,6	102,5	147,4	ND
<b>Acetonitrila</b>	4,95	4,23	0,26	85,32	88,80	ND

Legenda: CBF: carbofurano; CBS: carbosulfano, D: diuron; Im: imidacloprido; MET: metomil; TB: tebuconazol; ND: não detectado

A Tabela 4 permite inferir qual solvente extrai de forma mais efetiva cada analito. Alguns analitos não foram extraídos, sendo considerados como não detectados (ND) (Tabela 4) e confirmam a hipótese da necessidade da adição de padrão aos extratos para confirmação de seus  $T_R$  (min) e assim a quantificação dos agrotóxicos de forma mais adequada.

Podemos inferir, para os dados obtidos com as amostras de carvão do filtro, que o etanol e a mistura de metanol-acetato de etila (70:30 v/v) tem uma maior capacidade de extração em US para o agrotóxico carbossulfano. Já o metanol, a acetonitrila e a acetona atuam com um bom solvente extrator para o metomil. Além disso, o imidacloprido foi melhor extraído pelo acetato de etila. Observa-se que o agrotóxico diuron não foi detectado (ND) na maioria dos extratos, com exceção do extrato em acetato de etila e que nenhum solvente foi efetivo na extração do agrotóxico tebuconazol. Embora o solvente Acetato de Etila, tenha apresentado os maiores valores de concentração, tais resultados são contestáveis, pois a concentração medida é maior que a concentração padrão adicionada, o que indica que alguns componentes da matriz foram extraídos e o pico detectado na cromatografia não corresponde ao analito. Por fim, considera-se que os solventes com maior capacidade de extração dos analitos (quatro agrotóxicos) são a mistura metanol-acetato de etila (70:30 v/v) e acetonitrila.

## 5.2 VALIDAÇÃO DO MÉTODO ANALÍTICO

Calculou-se o coeficiente de correlação ( $r$ ), que segundo a Resolução 899 da ANVISA (2003) deve ser igual a 0,99. A Tabela 5 apresenta os valores de limite de detecção (LD), limite de quantificação (LQ), coeficientes de correlação ( $r$ ) e os coeficientes lineares e angulares que compõem a equação da reta para os agrotóxicos estudados. Observa-se que a curva analítica do tebuconazol ficou com um  $r$  igual a 0,9630, abaixo do recomendado pela ANVISA.

Tabela 5 - Parâmetros de validação do método

<b>Analito</b>	<b>LD (mg/L)</b>	<b>LQ (mg/L)</b>	<b>R</b>	<b>Equação da reta</b>
<b>Carbossulfano</b>	15,82	16,88	0,9927	$y = 119732x - 305201$
<b>Carbofurano</b>	10,24	11,08	0,9968	$y = 154205x - 143560$
<b>Diuron</b>	11,93	12,90	0,9957	$y = 721289x - 465019$
<b>Imidacloprido</b>	11,85	12,80	0,9958	$y = 580944x - 882653$
<b>Metomil</b>	10,72	11,60	0,9966	$y = 445211x - 412624$
<b>Tebuconazol</b>	284,05	52,07	0,9630	$y = 53640x + 251244$

Legenda: LD (99,0%): Limite de detecção com 99% de confiança. LQ (99,0%): Limite de quantificação com 99% de confiança.  $r$ : coeficiente de correlação (linearidade).

### 5.3 EXTRAÇÃO DE AGROTÓXICOS POR ULTRASSOM

Levando em consideração o fator de diluição, realizou-se os cálculos das concentrações das duas réplicas dos extratos de 3x, 4x e 5x para os dois solventes extratores, por interpolação da área do analito, no seu respectivo  $T_R$ , utilizando a equação da sua respectiva curva de calibração. Os dados estão apresentados na Tabela 6.

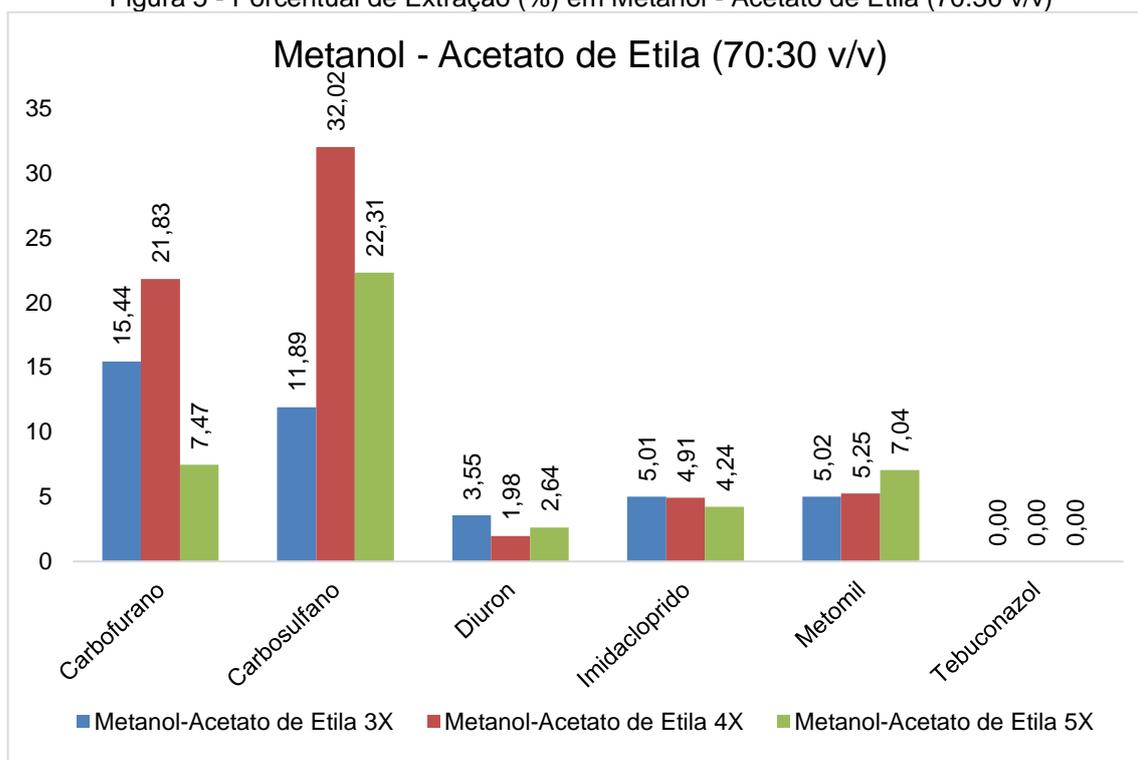
Tabela 6 - Concentração dos analitos nos extratos de carvão ativo avaliados por HPLC-DAD.

<b>(CICLO DE 3X) CONCENTRAÇÃO DOS ANALITOS (mg/L) (dados HPLC/DAD)</b>						
<b>Solvente Extrator (US)</b>	<b>Agrotóxico</b>					
	<b>CBF</b>	<b>CBS</b>	<b>D</b>	<b>IM</b>	<b>MET</b>	<b>TB</b>
<b>MeOH-Ac.Et</b>	0,15	0,12	ND	0,05	0,05	ND
<b>ACN</b>	0,34	0,26	0,03	0,05	0,03	ND
<b>(CICLO DE 4X) CONCENTRAÇÃO DOS ANALITOS (mg/L) (dados HPLC/DAD)</b>						
<b>Solvente Extrator (US)</b>	<b>Agrotóxico</b>					
	<b>CBF</b>	<b>CBS</b>	<b>D</b>	<b>IM</b>	<b>MET</b>	<b>TB</b>
<b>MeOH-Ac.Et</b>	0,22	0,32	0,02	0,05	0,05	ND
<b>ACN</b>	0,19	0,16	0,03	0,05	0,06	ND
<b>(CICLO DE 5X) CONCENTRAÇÃO DOS ANALITOS (mg/L) (dados HPLC/DAD)</b>						
<b>Solvente Extrator (US)</b>	<b>Agrotóxico</b>					
	<b>CBF</b>	<b>CBS</b>	<b>D</b>	<b>IM</b>	<b>MET</b>	<b>TB</b>
<b>MeOH-Ac.Et</b>	0,07	0,22	0,03	0,04	0,07	ND
<b>ACN</b>	0,06	ND	ND	0,04	0,03	ND

Legenda: CBF: carbofurano; CBS: carbosulfano, D: diuron; Im: imidacloprido; MET: metomil; TB: tebuconazol; ND: não detectado.

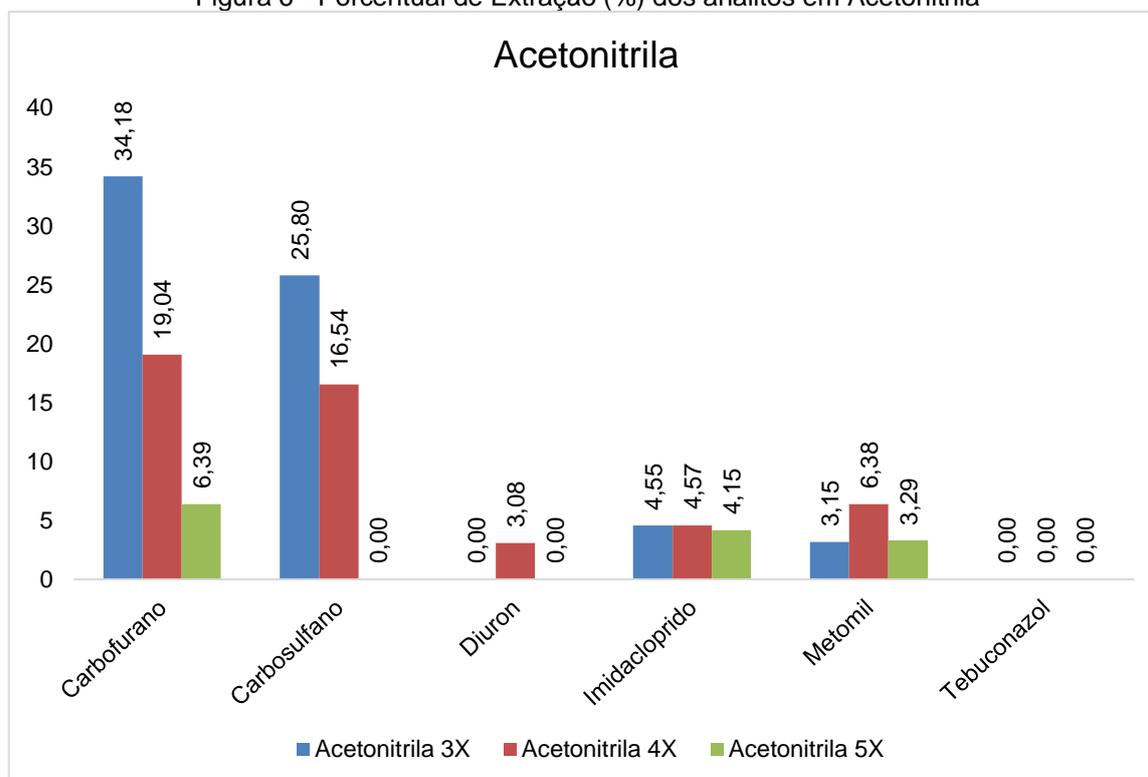
Para elucidar os resultados, expressou-se nos gráficos abaixo (**Erro! Fonte de referência não encontrada.** e Figura 6), os dados em termos de % de sorção de cada analito, considerando a concentração inicial adicionada aos extratos como 100%.

Figura 5 - Porcentual de Extração (%) em Metanol - Acetato de Etila (70:30 v/v)



Fonte: Autoras (2021).

Figura 6 - Porcentual de Extração (%) dos analitos em Acetonitrila



Fonte: Autoras (2021).

Os gráficos possibilitam estabelecer qual ciclo obteve maior potencial de sorção, medido pelo percentual (%) de extração. Alguns analitos não foram

extraídos, sendo considerados como não detectados (ND), indicando que talvez seja necessário realizar as análises com um número maior de réplicas, ou indicando que houve falha na etapa de quantificação.

Para os dados obtidos com as amostras do carvão ativado P.A., podemos inferir que: nos extratos com a mistura de metanol-acetato de etila (70:30 v/v), o ciclo de 4 vezes apresentou um maior potencial de extração para o carbofurano, carbossufano e metomil. O ciclo de 5 vezes apresentou o maior potencial de extração para o diuron e o imidacloprido. Já nos extratos obtidos em ACN observou-se que o ciclo de 3 vezes foi eficaz para a extração do carbofurano e carbossufano. Nesse solvente, o diuron foi detectado somente no procedimento de 4 ciclos e o imidacloprido e o Metomil apresentaram melhor extração no processo de 3 ciclos. Observa-se que o agrotóxico tebuconazol não foi detectado (ND) em nenhum extrato, provavelmente por algum erro na construção da sua curva de calibração. Por fim, o procedimento com 4 ciclos foi o que apresentou maior capacidade de extração dos analitos (extraiu em algum grau todos os agrotóxicos). Além disso, observou-se dentro do procedimento com 4 ciclos, três analitos (carbofurano, carbossufano e imidacloprido) apresentaram melhor % de extração na mistura metanol-acetato de etila (70:30 v/v) do que em acetonitrila.

#### 5.4 CONSTRUÇÃO DO PROTÓTIPO DE FILTRAÇÃO

O sistema *labmade* construído para eluição da água contaminada com os agrotóxicos em estudo pode ser visualizado na Figura 7.

Figura 7 - Sistema de filtração labmade



Fonte: Autoras.

## 5.5 ETAPAS NÃO REALIZADAS

A continuação das etapas posteriores, ficaram prejudicadas pela pandemia COVID 19, considerando a Emergência em Saúde Pública de Importância Nacional, declarada pelo Ministério da Saúde por meio da Portaria Nº 188/2020, após a Organização Mundial da Saúde (OMS) ter declarado Emergência em Saúde Pública de Importância Internacional em 30 de janeiro de 2020.

Contudo, a partir dos resultados obtidos e do sistema de filtração construído, pode-se definir qual é a vazão ótima de água contaminada com os agrotóxicos estudados para máxima extração dos analitos e utilizar o procedimento otimizado de preparo de amostras com a técnica de extração por ultrassom, para extrair os agrotóxicos estudados adsorvidos nos filtros de carvão ativado comercial. Por meio da quantificação da concentração das amostras de águas tratadas contaminadas com os agrotóxicos pode-se definir qual a capacidade máxima de sorção do filtro.

## 6 CONCLUSÃO

Os filtros comerciais de tratamento de água possuem parâmetros de qualidade da água bem estabelecidos como por exemplo, a eficiência na retenção de partículas, a redução de cloro ativo e eficiência bacteriológica, certificados segundo a NBR 16098: 2012, porém não demonstram nenhuma garantia de eficiência em relação a remoção dos agrotóxicos na água potável. Portanto, esse estudo, acerca do potencial de retenção dos agrotóxicos em filtros domésticos de água tratada é extremamente interessante, não só do ponto de vista de monitoramento ambiental, como também apresenta uma função social muito importante, considerando que esse tipo informação não é conhecida e nem divulgada. A ideia de verificar se os atuais sistemas de filtração disponíveis no mercado, a base de carvão ativado, são efetivos para a remoção destas substâncias tóxicas da água potável vêm com o intuito de acrescentar informações relevantes à saúde do consumidor.

Considerando que a validação do método analítico é importante para determinar a confiabilidade das análises, é desejável que para futuras pesquisas algumas etapas do processo de validação sejam refeitas com o intuito de melhorar a confiabilidade do método, como por exemplo a construção de uma nova curva analítica para o analito tebuconazol. Ademais, poderá ser utilizado as condições experimentais determinadas nesse método, como escolha do solvente, onde os resultados mais promissores foram encontrados para os solventes ACN e a mistura Metanol:Acetato de etila (70:30 v/v) e número o número de ciclos de 4x, para a extração efetiva de todos os agrotóxicos estudados, com exceção do tebuconazol, bem como os valores de referência para os % de extração dos agrotóxicos estudados em amostras de carvão ativado P.A. Estes resultados poderão ser comparados com os obtidos pelos carvões de filtros domésticos de água, etapa que era objetivo principal desta pesquisa, mas que infelizmente em decorrência da pandemia da COVID-19 não pode ser realizada.

Esse tipo de pesquisa possibilita inúmeros tipos de pesquisas correlatas, por exemplo o desenvolvimento de um filtro tipo purificador de água com maior potencial de retenção de agrotóxicos.

## 8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANVISA - Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução RDC nº 294/2019. Dispõe sobre os critérios para avaliação e classificação toxicológica, priorização da análise e comparação da ação toxicológica de agrotóxicos, componentes, afins e preservativos de madeira, e dá outras providências. **Diário Oficial da União**: seção 1, n. 146, p. 78, 31 jul. 2019.

ANVISA - Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Voto nº 69/2017/direg/anvisa. *Reavaliação Toxicológica do Ingrediente Ativo Carbofurano* Brasília – DF, 10 out. 2017. Disponível em: <<http://antigo.anvisa.gov.br/documents/219201/2782895/Relat%C3%B3rio+GTOX+Carbofurano/119beb37-32cd-4265-94d9-0a389c9423ae>>. Acesso em: 21 ago. 2021.

Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA). Resolução nº 899/2003. Guia de Validação de Métodos Analíticos e Bioanalíticos, 2003.

Alcon. Labcon Cloro Test. [S.l] [202?]. Disponível em: <<http://alconpet.com.br/produto/labcon-cloro-test> > Acesso em: 21 maio 2021.

Alcon. Labcon Test Nitrito [S.l] [202?]. Disponível em: <<http://alconpet.com.br/produto/labcon-test-nitrito> > Acesso em: 21 maio 2021.

Agência Nacional de Águas - ANA. Guia nacional de coleta e preservação de amostras: água, sedimento, comunidades aquáticas e efluentes líquidos. Companhia Ambiental do Estado de São Paulo - São Paulo: CETESB; Brasília, 2011.

Carneiro, F. F. et al. *Um alerta sobre os impactos dos agrotóxicos na saúde*. DOSSIÊ ABRASCO. Rio de Janeiro, abr 2012.

COLLINS, C. H. *Introdução aos Métodos Cromatográficos*. 7 ed. Campinas, SP: Editora da UNICAMP, 1997.

CONCEIÇÃO, G. M.; SILVA, C. G. A. *Monitoramento de agrotóxicos no Estado do MT: estudo de caso a partir da retenção em filtros domésticos de água*. Relatório final de iniciação científica 2017/2018, Pró-reitoria de iniciação científica, Universidade Federal de Mato grosso, Cuiabá, 2018.

DE SOUZA, Renata Mariane. *et al. Occurrence, impacts and general aspects of pesticides in surface water: a review*. **Process Saf Environ Prot**, v. 135, p. 22-37, 2020.

DELLAMATRICE, Priscila M; MONTEIRO, Regina T.R. *Principais aspectos da poluição de rios brasileiros por pesticidas*. **Rev. bras. eng. agríc. ambient.**, v.18, n.12, p.1296-1301, 2014.

DORES, E.F.G.C; RIBEIRO, A.C.A.; AMORIM, R.S.S.; LOURENCETTI, C. *Resíduos de pesticidas em águas superficiais de área de nascente do rio São Lourenço - MT: Validação de método por extração em fase sólida e cromatografia líquida*. **Química Nova**, v. 36, n. 2, p. 284-290, 2013.

- DORES, ELIANA FREIRE GASPAR DE CARVALHO; DE-LAMONICA-FREIRE, ERMELINDA NARIA. *Contaminação do ambiente aquático por pesticidas: vias de contaminação e dinâmica dos pesticidas no ambiente aquático*. **Pesticidas**, v. 9, 1999.
- FERREIRA, M, M, C. *et al. Planilha de validação: uma nova ferramenta para estimar figuras de mérito na validação de métodos analíticos univariados*. **Quim. Nova**, v. 31, n. 1, p. 164-171, 2008.
- GOMES, F. E. R. *et al. Photolysis of parabens using medium–pressure mercury lamps: Toxicity effects in MCF7, Balbc 3T3 cells and Ceriodaphnia dubia*. **Chemosphere**, v. 208, p. 325- 334, 2018.
- GOMES, J. F. *et al. Study of the influence of the matrix characteristics over the photocatalytic ozonation of parabéns using Ag-TiO<sub>2</sub>*. **Sci Total Environ**, v. 29, n 646, p. 1468-1477, 2019.
- GOV – Governo do Brasil. ANVISA. Disponível em: <<https://www.gov.br/anvisa/pt-br>>. Acesso em: 21 maio 2021.
- HOWE, K. J. *et al. Princípios de Tratamento de Água*. [São Paulo, SP]: Cengage Learning Brasil, 2016. 9788522124084. Disponível em: <https://integrada.minhabiblioteca.com.br/#/books/9788522124084/>. Acesso em: 24 ago. 2021.
- INMETRO - Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia. Documento DOQ-CGCRE-008: Orientação sobre Validação de Métodos Analíticos, 2010.
- KARAPANAGIOTI, HK. *Water Management, Treatment and Enviromental Impact*. **Encyclopedia of Food and Health**, p. 453-457, 2016.
- KRUG, Francisco José (Ed.). *Métodos de preparo de amostras: fundamentos sobre preparo de amostras orgânicas e inorgânicas para análise elementar*. 6. ed. Santa Maria, 2006. 282p.
- LANTAGNE, Daniele *et. al. Effect of production variables on microbiological removal in locally-produced ceramic filters for household water treatment*. **Int J Environ Health Res**. v. 20, n. 3, p. 171–187, 2010.
- LI, J.; ZHOU, Q.; CAMPOS, L. C. *The application of GAC sandwich slow sand filtration to remove pharmaceutical and personal care products*. **Sci Total Environ**, v. 635, p. 1182–1190, 2018.
- Lorenzetti. Manual de Instruções do Purificador de Água Versatile. [S.I] [202?]. Disponível em: <<https://www.lorenzetti.com.br/produto/versatile-126> > Acesso em: 21 maio 2021.
- LUO, Yunlong. *et al. A review on the occurrence of micropollutants in the aquatic environmental and their fate and removal during wastewater treatment*. **Sci Total Environ**, v.473-474, p. 619-641, 2014.

- LUZ, L. P. *Estudo do ultra-som como técnica de extração de carvão e caracterização dos hidrocarbonetos poliaromáticos*. 1998. 108 p. Dissertação de Mestrado. UFRGS, Instituto de Química, 1998.
- MACHADO, Carla Rênes de Alencar *et al.* *Avaliação da adsorção de Fenol e Bisfenol A em carvões ativados comerciais de diferentes matrizes carbonáceas*. **Rev. Ambient. e Água**, v. 10, p. 915-927, 2015.
- MAHLANGU, Themba O; MAMBA, Bhekie B; MOMBABA, Maggie NB. *A comparative assessment of chemical contaminant removal by three household water treatment filters*. **Water SA**, v. 38, n. 1, p. 39-48, 2012.
- MALDANER, Liane *et al.* *Desenvolvimento e validação de método para determinação de agrotóxicos em grãos de soja*. 2007.
- Matos, S.P. D. *Operações Unitárias - Fundamentos, Transformações e Aplicações dos Fenômenos Físicos e Químicos*. [São Paulo]: Editora Saraiva, 2015. 9788536520018. Disponível em: <https://integrada.minhabiblioteca.com.br/#/books/9788536520018/>. Acesso em: 24 ago. 2021.
- MONTAGNER, C.C.; VIDAL, C.; ACAYABA, R. D. *Contaminantes Emergentes em matrizes aquáticas do Brasil: cenário atual e aspectos analíticos, ecotoxicológicos e regulatórios*. **Quím. Nova**. v.40, n. 9, p. 1094-1110, 2017.
- OLIVEIRA, Noemi Pereira *et al.* *Malformações congênitas em municípios de grande utilização de agrotóxicos em Mato Grosso, Brasil*. **Ciênc. Saúde Colet**, v. 19, p. 4123-4130, 2014.
- ORTIZ, C. M. L. *The use of combined treatments for reducing parabéns in surface Waters: Ion – Exchange resin and nanofiltration*. **Sci Total Environ**, v. 639, p. 228-236, 2018.
- PEDRO, N. A. R. *et al.* *Avaliação de filtros domésticos comerciais para purificação de águas e retenção de contaminantes inorgânicos*. **Quím. Nova**, v. 20, n. 2, p. 208-212, 1997.
- PEREIRA, B.D.; MENDES, C. M. *A modernização da agricultura de Mato Grosso*. **Revista de estudos sociais**, n. 7, p. 61-76, 2002.
- PIGNATI, Wanderlei Antonio. *et al.* *Distribuição espacial do uso de agrotóxicos no Brasil: uma ferramenta para a Vigilância em Saúde*. **Ciênc. Saúde Colet**, v. 22, n. 10, p. 3281-3293, 2017.
- PPDB - Banco de dados de propriedades de pesticidas. Unidade de Pesquisa em Agricultura e Meio Ambiente (AERU). Universidade de Hertfordshire. Disponível em: < <http://sitem.herts.ac.uk/aeru/ppdb/> > Acesso em: 21 maio. 2021.
- RIBANI, Marcelo *et al.* *Validação em métodos cromatográficos e eletroforéticos*. **Química nova**, v. 27, n. 5, p. 771-780, 2004.

SABOGAL-PAZ, L. P. *et al.* Household slow sand filters in intermittent and continuous flows to treat water containing low mineral ion concentrations and Bisphenol A. **Sci Total Environ**, v. 702, p. 135078, 2020.

SANCHES, S. M. *et al.* Pesticidas e seus respectivos riscos associados à contaminação da água. **Pesticidas: R.Ecotoxicol e Meio Ambiente**, v. 13, p. 53-58, 2003.

SHARMA, Anket. *et al.* Worldwide pesticide usage and its impacts on ecosystem. **SN Applied Sciences**, v. 1, n. 11, p. 1-16, 2019.

Skoog, D. A. *et al.* *Fundamentos de Química Analítica: Tradução da 9ª edição norte-americana.* [São Paulo]: Cengage Learning Brasil, 2015. 9788522121373. Disponível em: <https://integrada.minhabiblioteca.com.br/#/books/9788522121373/>. Acesso em: 26 ago. 2021.

STACKELBERG, P.E. *et al.* Persistence of pharmaceutical compounds and other organic wastewater contaminants in a conventional drinking-water-treatment plant. **Sci Total Environ**, v. 329, p. 99-113, 2004.

SYAFRUDIN, Muhammad *et al.* Pesticides in drinking water—a review. **Int J Environ Res Public Health**, v. 18, n. 2, p. 468, 2021.

ZANINI, J. *Estudo da remoção do herbicida atrazina por biofiltração em filtros lentos de areia e carvão ativado associada à ação microbiana.* 2010. 98 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Faculdade de Engenharia, Universidade Estadual Paulista, Ilha Solteira, 2010.

## APÊNDICE A - Protocolo de limpeza das vidrarias

A limpeza da vidraria seguiu o seguinte protocolo: adotado para limpeza de vidrarias em análises para determinação de analitos em concentrações de traços e ultra-traços, segundo protocolo descrito abaixo:

### i) Vidraria não volumétrica

A vidraria foi lavada com água e detergente para a retirada dos resíduos e enxaguada com água da torneira. Posteriormente, foram deixadas de molho em banho de detergente (Extran MA 2%) por no mínimo 12 horas. Após esse período, a vidraria foi retirada do banho e enxaguada com água deionizada para retirada de todo o excesso de detergente Extran. Em seguida, foi colocada em banho de ultrassom, com água deionizada, por 30 minutos.

Posteriormente, as vidrarias foram enxaguadas com água deionizada (em abundância) e colocadas em estufa por 3 horas á 140 °C.

Por fim, as vidrarias foram embaladas com papel filme e guardadas.

### ii) Vidraria volumétrica

A vidraria volumétrica foi lavada inicialmente com detergente e água da torneira para a retirada de resíduos.

Em seguida, foi deixada em banho de detergente (Extran MA 2%) por no mínimo 12 horas.

Após esse período, a mesma foi retirada do banho de Extran MA 2% e enxaguada com água deionizada (em abundância).

A secagem foi realizada a temperatura ambiente para não ocorrer problemas de descalibração.

Por fim, as vidrarias foram embaladas com papel filme e guardadas.