

**MINISTÉRIO DA DEFESA
EXÉRCITO BRASILEIRO
DEPARTAMENTO DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA
INSTITUTO MILITAR DE ENGENHARIA
CURSO DE MESTRADO EM QUÍMICA**

PAULO CARVALHO BRABO

**DEGRADAÇÃO DE PESTICIDAS EM SOLOS CULTIVADOS COM CAFÉ: O USO
DA RADIAÇÃO GAMA, CG/EM/EM E A METODOLOGIA QuEChERS
MODIFICADA.**

**Rio de Janeiro
2015**

INSTITUTO MILITAR DE ENGENHARIA

PAULO CARVALHO BRABO

**DEGRADAÇÃO DE PESTICIDAS EM SOLOS CULTIVADOS COM
CAFÉ: O USO DA RADIAÇÃO GAMA, CG/EM/EM E A
METODOLOGIA QuEChERS MODIFICADA.**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Curso de Mestrado em Química do Instituto Militar de Engenharia, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Ciências em Química.

Orientador: Cel Antonio Luís dos Santos Lima – D.Sc.
Coorientador: Pesq. Otniel Freitas Silva – D.Sc.

Rio de Janeiro
2015

c2015

INSTITUTO MILITAR DE ENGENHARIA
Praça General Tibúrcio, 80 – Praia Vermelha.
Rio de Janeiro – RJ CEP: 22290-270

Este exemplar é de propriedade do Instituto Militar de Engenharia, que poderá incluí-lo em base de dados, armazenar em computador, microfilmар ou adotar qualquer forma de arquivamento.

É permitida a menção, reprodução parcial ou integral e a transmissão entre bibliotecas deste trabalho, sem modificação de seu texto, em qualquer meio que esteja ou venha a ser fixado, para pesquisa acadêmica, comentários e citações, desde que sem finalidade comercial e que seja feita a referência bibliográfica completa.

Os conceitos expressos neste trabalho são de responsabilidade do(s) autor(es) e do(s) orientador(es).

543	Brabo, Paulo Carvalho
B795d	Degradação de pesticidas em solos cultivados com café: o uso da radiação gama, CG/EM/EM e a metodologia QuEChERS modificado / Paulo Carvalho Brabo, orientado por Antonio Luis dos Santos Lima e Otniel Freitas Silva – Rio de Janeiro: Instituto Militar de Engenharia, 2015.
	Dissertação (Mestrado) – Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, 2015.
	1. Curso de Engenharia Química – teses e dissertações. 2. Radiação gama. 3. Pesticidas. I. Lima, Antonio Luis dos Santos. II. Silva, Otniel Freitas. III. Título. IV. Instituto Militar de Engenharia.

INSTITUTO MILITAR DE ENGENHARIA

PAULO CARVALHO BRABO

**DEGRADAÇÃO DE PESTICIDAS EM SOLOS CULTIVADOS COM
CAFÉ: O USO DA RADIAÇÃO GAMA, CG/EM/EM E A
METODOLOGIA QuEChERS MODIFICADA.**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Curso de Mestrado em Química do Instituto Militar de Engenharia, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Ciências em Químicas.

Orientador: Cel Antonio Luís dos Santos Lima – D.Sc.

Coorientador: Pesq. Otniel Freitas Silva – D.Sc.

Aprovada em 11 de Agosto de 2015 pela seguinte Banca Examinadora:

Prof. Keila dos Santos Cople Lima – D.Sc do IBEx.

Pesq. Hélio de Carvalho Vital – D.Sc. do CTEEx

Prof. Jorge Jacob Neto – D.Sc. da UFRRJ

Prof. Fábio Bicalho Cano – D.Sc. do IME

Rio de Janeiro

2015

Dedico este trabalho primeiramente a Deus, pelo simples fato de eu estar aqui. Aos meus pais Francisco e Edilza pela educação que me deram. E finalmente à minha esposa Bianca e ao meu filho Arthur que são minha vida e meus grandes incentivadores.

AGRADECIMENTOS

Ao Instituto Militar de Engenharia (IME) pela oportunidade oferecida para o desenvolvimento do projeto apresentado.

Ao meu orientador Coronel Professor/Doutor Antônio Luís dos Santos Lima por acreditar no meu potencial e garantir a realização deste estudo.

Ao meu coorientador Pesquisador da EMBRAPA Doutor Otniel Freitas Silva por todo o conhecimento prestado e pelo trabalho junto à EPAMIG – Machado – MG.

À EMBRAPA Solos pela realização dos ensaios no solo.

Ao Doutor Hélio Vital do CTEEx pela irradiação do solo.

Ao senhor Gilmar Cereda e a todos os técnicos da EPAMIG – Machado-MG pela coleta das amostras e pela receptividade na Fazenda Experimental de Machado.

À CPRM pela oportunidade apresentada a mim como profissional desta empresa.

Ao LAMIN – CPRM pela utilização de sua estrutura de laboratórios sem o qual este trabalho não seria feito.

À minha gerente Doutora Maria Alice Ibañez Duarte e à minha coordenadora Élide M.G.P. Teixeira pelo incentivo na concepção deste estudo.

Aos meus colegas de trabalho no LAMIN. Pamela Lourenço, Américo Caiado Pinto, Alexandre Luis de Azevedo Santos e Gabriela Costa Stoll pela ajuda com a rotina de ensaios e discussões técnicas a respeito do trabalho.

SUMÁRIO

LISTA DE ILUSTRAÇÕES	8
LISTA DE TABELAS	9
1. INTRODUÇÃO.....	12
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	14
2.1 Pesticidas.....	14
2.1.1 Organoclorados: Aldrin, Dieldrin e Endosulfan (inseticidas); Hexaclorobenzeno e Clorotalonil (fungicida).....	14
2.1.2 Organofosforados: Clorpirifós e Malation (inseticidas).....	16
2.1.3 Carbamatos: Carbofuran (inseticida)	17
2.1.4 Piretróides: Permetrina e Deltametrina (inseticidas).....	18
2.1.5 Triazinas: Atrazina e Simazina (herbicidas)	18
2.1.6 Oxiflúorfem.....	19
2.2 Propriedades	19
2.3 Legislação.....	22
2.4 Solos – Características	24
2.4.1 Granulometria e Textura do Solo	24
2.4.2 Horizonte.....	26
2.4.3 Acidez, Alcalinidade, Bases Trocáveis (S), Capacidade de Troca de Cátions (T) e Porcentagem de Saturação (V) do Solo.....	27
2.4.4 Profundidade do Solo	28
2.4.5 Substâncias Orgânicas no Solo	29
2.4.6 Pesticidas e o Solo.....	29
2.5 QuEChERS.....	32
2.6 Cromatografia com Fase Gasosa/Espectrometria de Massas.....	34
2.7 Irradiação dos Pesticidas e do Solo	35
3. OBJETIVOS.....	38
3.1 Objetivo Geral.....	38
3.2 Objetivos Específicos.....	38

4. MATERIAIS E EQUIPAMENTOS	39
4.1 Materiais de Consumo.....	39
4.2 Equipamentos.....	40
4.2.1 Balança Analítica e Semi Analítica.....	40
4.2.2 Cromatógrafo com Fase Móvel a Gás e Detecção por Espectrometria de Massas.	40
4.2.3 Irradiador Gama.....	41
4.2.4 Outros instrumentos.....	42
5. METODOLOGIA	43
5.1. Coleta das Amostras.....	43
5.2. Parte Experimental.....	46
5.2.1 Ensaio de solo.....	46
5.2.2 Construção da curva analítica no equipamento CG/EM.....	46
5.2.3 Ensaio - Método EM/EM (<i>MS/MS</i>).....	48
5.2.4 Extração dos pesticidas nas amostras de solo.	51
5.2.5 Irradiação do Solo Fortificado.....	52
5.2.6 Ensaio de Recuperação.....	53
6. RESULTADOS E DISCUSSÃO	54
6.1 Ensaio de solo.....	54
6.2 Curvas Analíticas, Limite de Detecção (LD) e Limite de Quantificação (LQ)	57
6.3 Ensaio de Fortificação e Recuperação de Solo Irradiado	58
6.4 Ensaio dos Pesticidas nas Amostras de Solo	61
7. CONCLUSÃO	63
8. SUGESTÕES	64
9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	65
10. ANEXOS	73

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

FIG. 2.1 - Estruturas de alguns organoclorados: Endosulfan, Aldrin, Dieldrin, Hexaclorobenzeno e Clorotalonil	15
FIG. 2.2 - Estruturas α (A) e β (B) do Endosulfan. Em (A) observa-se as duas formas de torção da cadeia	16
FIG. 2.3 - Fórmula de Schrader's	16
FIG. 2.4 - Estrutura molecular de alguns Organofosforados: Clorpirifós e Malation.	17
FIG. 2.5 - Fórmula geral dos Carbamatos	17
FIG. 2.6 - Carbofuran	17
FIG. 2.7 - Estrutura dos Piretróides Permetrina e Deltametrina	18
FIG. 2.8 - Estrutura da Atrazina (A) e Simazina (B)	19
FIG. 2.9 - Estrutura do Oxiflúorfem	19
FIG. 2.10 - Representação de Horizontes em solo (Extraído de MPOG, 2007).	27
FIG. 2.11 - Fluxograma do método original de extração QuEChERS para análise de pesticidas (ZANELLA,2009).	32
FIG. 5.1 - Localização da cidade de Machado – MG, município da região produtora de café no Sul de Minas Gerais	43
FIG. 5.2 - Fazenda Experimental de Machado e coleta de solo.	44
FIG. 5.3 - Parte das amostras de solo de lavoura do café no laboratório.	45
FIG. 5.4 - Demonstração da diferença entre um espectro obtido pelo modo <i>full scan</i> (2A) e outro espectro obtido pelo método EM/EM (1A).	50
FIG. 5.5 - Fluxograma do processo de extração utilizado.	51

LISTAS DE TABELAS

TAB. 2.1 Classificação dos Pesticidas, segundo a toxicidade por administração prévia oral em ratos	20
TAB. 2.2 Algumas propriedades dos pesticidas estudados	21
TAB. 2.3 Pesticidas com seus valores máximos permitidos e seu tempo de meia vida	24
TAB. 2.4 Granulometria do solo	25
TAB. 2.5 Influência de algumas propriedades nas frações do solo	25
TAB. 2.6 Acidez e Alcalinidade do solo	27
TAB. 2.7 Parâmetros para profundidade do solo	28
TAB. 2.8 Valores máximos permitidos em diferentes legislações	35
TAB. 4.1 Fornecedores e lotes dos padrões de pesticidas utilizados neste estudo	39
TAB. 5.1 Alguns produtos utilizados na lavoura do café da Fazenda Experimental	44
TAB. 5.2 Persistência de pesticidas estudadas em solo	45
TAB. 5.3 Concentração das soluções de estoque e trabalho	46
TAB. 5.4 Rampa de temperatura utilizada no ensaio em CG	47
TAB. 5.5 Programação para injeção <i>splitless</i>	47
TAB. 5.6 Íons percursores utilizados no estudo	49
TAB. 6.1 Ensaio de composição granulométrica do solo coletado	54
TAB. 6.2 Ensaio de pH e Complexo Sortivo	55
TAB. 6.3 Ensaio de Carbono orgânico e Nitrogênio	56
TAB. 6.4 Dados referentes às curvas analíticas construídas	58
TAB. 6.5 Dosagens de radiação e média das concentrações ensaiadas em $\mu\text{g}/\text{kg}$	58
TAB. 6.6 Percentuais médios de Recuperação dos compostos ensaiados	59
TAB.6.7 Outros resultados obtidos nas referências utilizadas neste estudo para matriz solo	60
TAB.6.8 Concentrações, em $\mu\text{g}/\text{kg}$, de pesticidas encontrados em algumas das áreas estudadas.	62

RESUMO

A extração, identificação e quantificação de pesticidas inseridos na dinâmica das propriedades físico – químicas características da matriz solo foram realizadas neste trabalho utilizando-se a metodologia de extração QuEChERS e a técnica de Cromatografia à Gás/Espectrometria de Massas *in Tandem* (CG/EM/EM). O solo, utilizado neste estudo, foi coletado em lavouras de café do sul do estado de Minas Gerais. As amostras de solo de uma lavoura tradicional, de um viveiro e de um produtor orgânico foram analisadas quimicamente quanto ao teor de carbono orgânico, pH em água e KCl, concentrações de N-total, P-assimilável, K^+ , Ca^{2+} , $Mg^{2+}Na^+$, Al^{3+} , H^+ e resíduos de pesticidas. Dos solos coletados, aproximadamente 70%, apresentaram um pH ácido. E a textura ficou distribuída da seguinte forma: textura argilosa (38,5%), textura média (46,1%), textura muito argilosa e siltosa (com 7,7% cada). O solo ainda apresentou-se distrófico em 77% das amostras coletadas. Para o estudo da degradação dos pesticidas utilizou-se radiação gama com uma fonte de Cs^{137} . Uma parte do solo irradiado com a dose de 20 kGy foi utilizada como amostra fortificada para o ensaio de recuperação com resultados na faixa de 84 a 122%. Os limites de detecção médios apresentaram-se na faixa de 7,0 a 20,0 $\mu g/kg$ para Endosulfan α e Clorpirifós respectivamente. Os limites de quantificação na faixa de 24,0 a 66,5 $\mu g/kg$ também para Endosulfan α e Clorpirifós, respectivamente. Dos compostos relacionados para este estudo alguns fazem parte da legislação nacional sendo inclusive proibida sua utilização em território brasileiro. E outros, apesar de não estarem presentes em nenhuma lei brasileira, fizeram parte do escopo de aplicação na lavoura de café pelos produtores. São os compostos Atrazina, Clorpirifós, Aldrin, Dieldrin, Endrin 4,4' DDT, Oxifluorfem, Endosulfan α e β e Endosulfan Sulfato. Os ensaios demonstraram ainda a presença do pesticida 4,4' DDT nos solos estudados.

ABSTRACT

The extraction, identification and quantification of pesticides as part of the dynamic of the physical and chemical properties of the soil matrix characteristics were performed in this study using the QuEChERS extraction methodology and the chromatography technique Gas / Mass Spectrometry in Tandem (GC / MS / MS). The soil used in this work was collected in coffee plantations in southern of Minas Gerais state. Soil samples from a traditional farm, from a seed plot and from an organic producer were chemically analyzed for organic carbon content, pH and KCl in water, the total concentration of N-P-absorbable, K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , Al^{3+} , H^+ and pesticide residues. Of the listed soils, approximately 70% had an acidic pH. And the texture was distributed as follows: clayey (38.5%), medium texture (46.1%), clayey and silty (7.7% each). The soil still showed up dystrophic in 77% of samples collected. In order to study the degradation of pesticide gamma irradiation with a Cs^{137} source was used. A portion of the irradiated soil at 20 kGy spiked sample was used for the recovery test with results in the range 84 to 122%. The average showed detection limits in the range from 7.0 to 20.0 $\mu g / kg$ for Endosulfan α and Chlorpyrifos respectively. The limits of quantification in the range from 24.0 to 66.5 $\mu g / kg$ also Endosulfan Chlorpyrifos and α , respectively. Some of the compounds studied are part of national legislation including being prohibited its use in Brazil. Others, although not present in any Brazilian law, were part of the scope of application in the fields of coffee by producers. These included the: Atrazine, Chlorpyrifos, Aldrin, Dieldrin, Endrin 4,4'-DDT, Oxyfluorfen, Endosulfan α and β and Endosulfan sulfate. The tests also showed the presence of the pesticide 4, 4 'DDT in the soils.

1. INTRODUÇÃO

O estudo sobre resíduos de pesticidas é importante devido à forma como esses compostos atuam sobre organismos vivos. Em especial, através de efeitos biológicos que variam da bioacumulação em tecidos adiposos, até danos irreversíveis ao sistema nervoso central. Sem contar o fato de que a maioria destes compostos possui ação cancerígena (NOLLET, 2007).

Atualmente, os pesticidas possuem crescente utilização em diversos setores tais como industriais, ambientais, etc. O Brasil lidera o comércio mundial de agrotóxico. Enquanto que nos últimos dez anos, o mercado mundial avançou a um ritmo de 90%, no Brasil, a demanda expandiu em 190%. Em 2012, as plantações brasileiras consumiram U\$\$ 7,3 bilhões em agrotóxicos. O equivalente a 19 % do mercado global (CARNEIR, 2012).

A matriz solo apresenta-se de forma complexa não só devido à suas características físico-químicas e biológicas como textura, pH, existência de microrganismos, presença de determinados elementos químicos e substâncias orgânicas, mas também a fatores como mecanização da lavoura e o clima que influenciam em todo o ecossistema presente.

O estudo da capacidade do solo de reter, filtrar e degradar pesticidas é fundamental devido ao impacto que a biodisponibilidade destes compostos causa ao meio ambiente, na saúde humana e animal. O deslocamento de um pesticida e/ou seu produto de degradação no solo pode, por exemplo, contaminar águas superficiais e subterrâneas (LOURENCETTI, 2007). Sendo assim, é necessário o desenvolvimento, utilização e aperfeiçoamento de técnicas analíticas que possam identificar e quantificar esses compostos, que estão presentes nessa matriz complexa, em baixas concentrações.

Neste contexto, a utilização de técnicas analíticas para o pré-tratamento de amostras complexas, visando a isolar o composto de interesse (analito), se faz necessário, principalmente quando não se pode analisar diretamente a amostra, ou quando a análise direta não gera bons resultados devido à presença de interferentes e/ou baixa sensibilidade do ensaio (MOLDOVEANU, 2002).

De acordo com Javorani (1991) um dos mais importantes aspectos no entendimento da ação dos pesticidas sobre o meio ambiente é o conhecimento dos mecanismos de degradação, que levam à formação de compostos com diferentes graus de toxicidade.

Devido à sua grande capacidade de penetração, a irradiação gama pode ser utilizada na degradação de pesticidas nas mais diversas matrizes como, por exemplo, solos (CAMPOS, 2002).

A irradiação gama, neste estudo, é utilizada para encontrar a dose mínima para a inativação de alguns destes compostos na matriz estudada (SANTOS 2009). Neste caso, a matriz solo. Considerando a inatividade destes pesticidas após a dose específica de irradiação gama utilizam-se técnicas analíticas de elevada sensibilidade para detectar ou não estes compostos no solo irradiado. Verificando assim a eficiência da dose específica de irradiação.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 PESTICIDAS

Um pesticida é uma substância ou mistura de substâncias com a intenção de prevenir, destruir, repelir ou mitigar qualquer tipo de praga (US EPA, 2012).

Esta classificação também se aplica aos termos inseticida, herbicida, fungicida, acaricida, nematicida e a várias outras denominações utilizadas para o controle das respectivas pragas. Pragas são organismos vivos que ocorrem onde não são desejados e causam danos às culturas humanas ou criação animal de forma direta ou indireta (US EPA, 2012). Alguns exemplos que podem ser citados são insetos, ervas daninhas, fungos, microrganismos, roedores e outros animais. O uso da expressão agrotóxico é mais comum para se referir, de uma maneira geral, a pesticidas usados em lavouras ou plantações. E herbicida para produtos utilizados no controle de plantas invasoras.

Uma classificação bastante utilizada para os pesticidas é a que diz respeito à natureza química de seus ingredientes ativos.

2.1.1 ORGANOCLORADOS: ALDRIN, DIELDRIN E ENDOSULFAN (INSETICIDAS); HEXACLOROBENZENO E CLOROTALONIL (FUNGICIDA)

Organoclorados são compostos orgânicos com quatro ou mais átomos de cloro. Foram os primeiros pesticidas orgânicos sintéticos utilizados na agricultura. Foram largamente usados em inseticidas. Possuem boa resistência à degradação química e biológica. Atuam no sistema nervoso central de um ser vivo (geralmente insetos) conduzindo o mesmo a convulsões, paralisias e eventual morte. Na **Figura 2.1** encontram-se as estruturas moleculares dos compostos Aldrin, Dieldrin, Endosulfan, Hexaclorobenzeno e Clorotalonil (ZACHARIA, 2011).

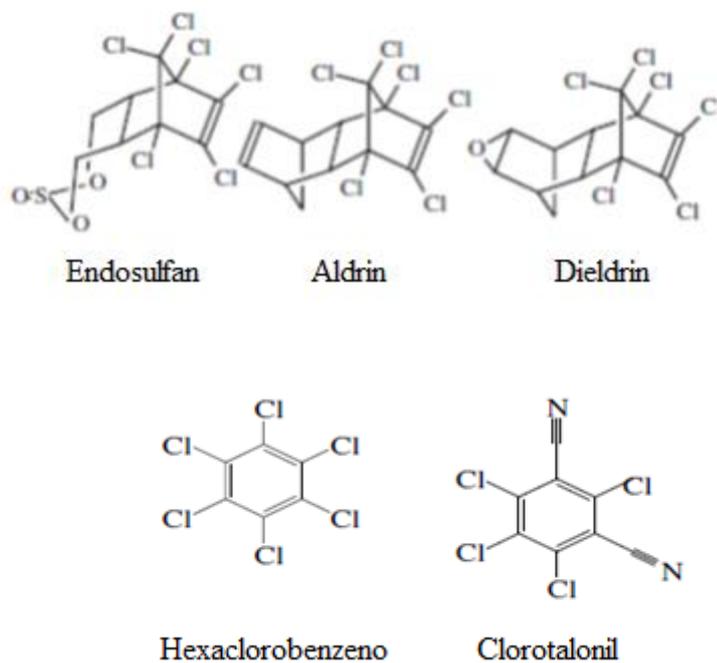


FIG. 2.1 - Estruturas de alguns organoclorados: Endosulfan, Aldrin, Dieldrin, Hexaclorobenzeno e Clorotalonil.

O inseticida Endosulfan se apresenta em uma mistura de isômeros (α e β). O isômero α é assimétrico e apresenta duas formas de torção da estrutura em cadeira. Já a estrutura β é simétrica e facilmente convertida na forma α . Porém, esta conversão não ocorre da forma α para a forma β . A **Figura 2.2** apresenta as duas formas deste pesticida.

Assim como Aldrin, Dieldrin e Endrin, o Endosulfan apresenta boa estabilidade quando presente em organismos vivos, solos, sedimentos e água. Em humanos e insetos atua como antagonista dos canais receptores do ácido gama aminobutírico (GABA) (GERMAN, 2008).

No meio ambiente o produto de degradação do Endosulfan (α e β) é o Endosulfan Sulfato. Em amostras de tecido adiposo humano ainda são encontrados o metabólitos Endosulfan – Éter e o Endosulfan – Lactona (VIDAL, 2006)

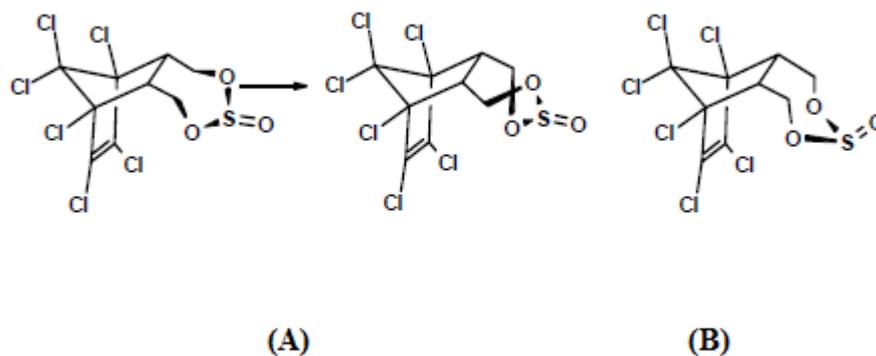


FIG. 2.2 - Estruturas α (A) e β (B) do Endosulfan. Em (A) observa-se as duas formas de torção da cadeia.

2.1.2 ORGANOFOSFORADOS: CLORPIRIFÓS E MALATION (INSETICIDAS)

Compostos que contém um grupo fosfato na sua estrutura básica de acordo com a definição da fórmula de Schrader's que se encontra na **Figura 2.3**.

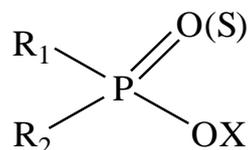


FIG. 2.3 - Fórmula de Schrader's

Onde R_1 e R_2 podem ser radicais metílicos e/ou etílicos. O oxigênio ou OX podem ser trocados por enxofre em alguns compostos. Sua toxicidade atua sobrecarregando o neurotransmissor acetilcolina através de uma sinapse causando espasmos da musculatura voluntária, paralisia e morte. Ao contrário dos compostos organoclorados, os organofosforados são facilmente decompostos no meio ambiente por reações químicas e processos biológicos (ZACHARIA, 2011). Na **Figura 2.4** encontram-se as estruturas moleculares dos compostos Clorpirifós e Malation.

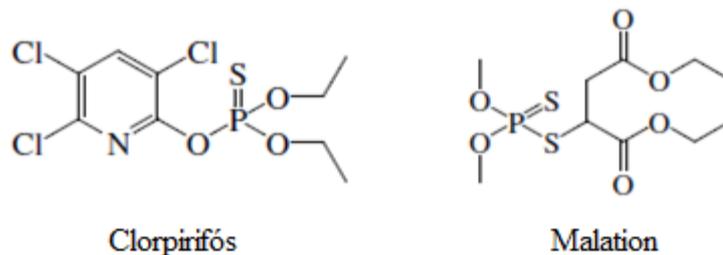


FIG. 2.4 - Estrutura molecular de alguns Organofosforados: Clorpirifós e Malation.

2.1.3 CARBAMATOS: CARBOFURAN (INSETICIDA)

Carbamatos são pesticidas orgânicos derivados do ácido carbâmico. Sua fórmula geral encontra-se na **Figura 2.5**.

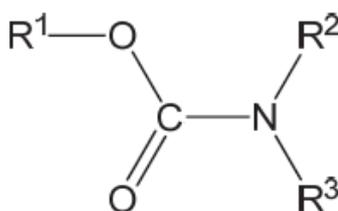


FIG. 2.5 - Fórmula geral dos Carbamatos

Onde R^1 e R^2 podem ser grupos alquílicos e R^3 geralmente é o Hidrogênio. Os compostos oxima e aril carbamatos apresentam elevada toxicidade em insetos e mamíferos como inibidores da acetilcolinesterase. Na **Figura 2.6** encontra-se a estrutura do Carbofuran.

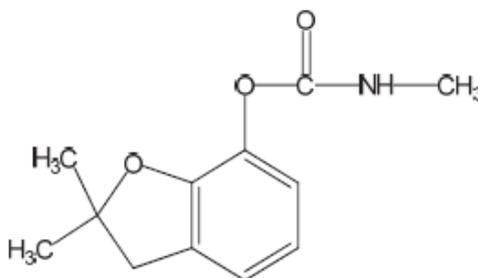


FIG. 2.6 - Carbofuran

2.1.4 PIRETRÓIDES: PERMETRINA E DELTAMETRINA (INSETICIDAS)

Piretróides são análogos semissintéticos da forma natural da Piretrina. As Piretrinas são produzidas pelas flores do tipo *Pyrethrum* (*Chrysanthemum cinerariaefolium*). Piretróides são conhecidos por sua rápida ação sobre insetos, baixa toxicidade em mamíferos e fácil biodegradação. Na **Figura 2.7**, encontram-se as estruturas moleculares dos compostos Permetrina e Deltametrina.

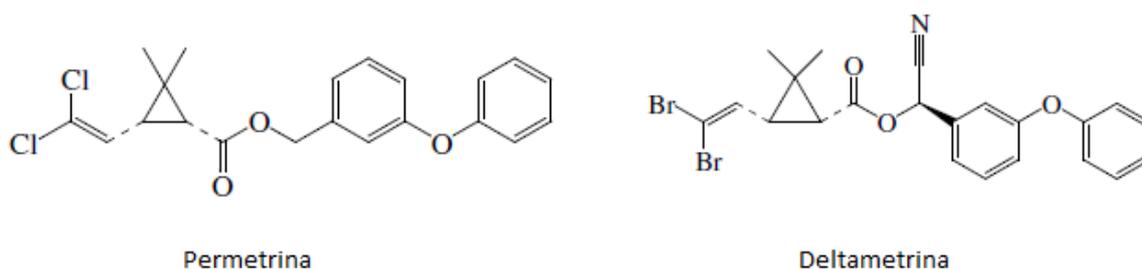


FIG. 2.7 - Estrutura dos Piretróides Permetrina e Deltametrina.

2.1.5 TRIAZINAS: ATRAZINA E SIMAZINA (HERBICIDAS)

Em geral, na lavoura, as Triazinas são usadas em combinação com outros pesticidas para potencializar seu efeito (STENERSEN, 2004). Atrazina e Simazina estavam entre os três pesticidas mais detectados em água subterrânea provenientes de poços de área agrícola nos Estados Unidos e Portugal, em 2003 (KAH, 2007).

Uma característica relevante da Simazina e da Atrazina reside nas propriedades de suas formas ionizáveis. Esses pesticidas podem se apresentar na forma ionizada dentro de uma faixa natural de pH do solo. Influenciando, portanto, na propriedade de sorção destes compostos em determinados tipos de solo. Os valores de pKa da Atrazina e da Simazina são respectivamente 1,7 e 1,62 (KAH,2007).

Com relação à toxicidade destes compostos, estudos demonstraram que os herbicidas Triazínicos foram responsáveis pelo desenvolvimento de tumores (adenocarcinoma) em ratos

machos e fêmeas (US EPA,2006). A **Figura 2.8** apresenta a estrutura da Atrazina e da Simazina.

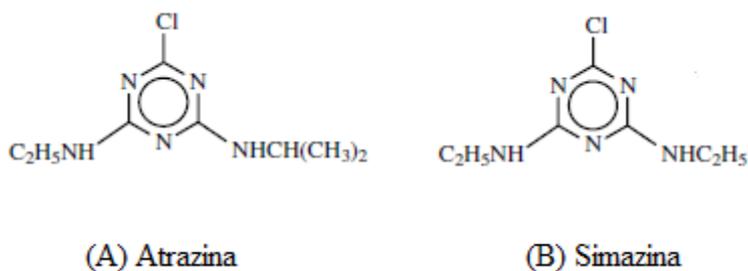


FIG. 2.8 - Estrutura da Atrazina (A) e Simazina (B)

2.1.6 OXIFLÚORFEM

O Oxiflúorfem é um éter difenílico. Este herbicida é classificado como possível agente causador de câncer. É persistente e relativamente imóvel em solo. Esta característica diminui a probabilidade de contaminação de água subterrânea por este composto. Pode contaminar águas superficiais dependendo do modo de aplicação na lavoura. Neste contexto pode ser degradado por fotólise (US EPA, 2002). A **Figura 2.9** (abaixo) mostra a estrutura do Oxiflúorfem.

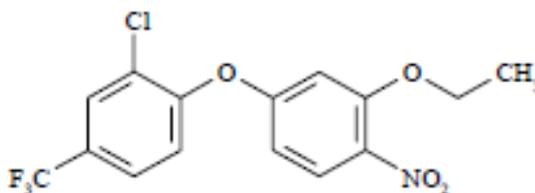


FIG. 2.9 - Estrutura do Oxiflúorfem

2.2 PROPRIEDADES

As propriedades físico-químicas dos pesticidas influenciam fortemente sua dinâmica de atuação com o solo. Algumas propriedades físicas gerais dos pesticidas são: a massa

molecular, a pressão de vapor, a solubilidade em água, o coeficiente de partição Octanol/Água – (1) K_{ow} (ou $\text{Log } K_{ow}$) e os coeficientes de adsorção de carbono orgânico no solo (2) (K_{oc}) e de partição (3) (K_d) (ZACHARIA, 2011). Suas relações estão representadas abaixo:

$$K_{ow} = \frac{\text{Concentração do pesticida em Octanol}}{\text{Concentração do pesticida em água}} \quad (1)$$

$$K_{oc} = \frac{K_d}{\% \text{ de Carbono orgânico}} \quad (2)$$

$$K_d = \frac{\text{Concentração do pesticida no solo}}{\text{Concentração do pesticida na água}} \quad (3)$$

O coeficiente de partição Octanol/Água - K_{ow} é um parâmetro utilizado para mensurar a lipofilicidade dos pesticidas e seus produtos de degradação. A atividade biológica destes compostos e seus metabólitos é fortemente influenciada pelo $\text{Log } K_{ow}$ embora outros parâmetros também estejam envolvidos neste processo (CHAMBERLAIN, 1996).

Entre as propriedades químicas mais importantes dos pesticidas estão seu tempo de meia vida ($t_{1/2}$), pH no meio em que se encontra, polaridade e apolaridade destes compostos.

No que diz respeito à toxicidade dos pesticidas a OMS classifica os mesmos com base nos seus valores de LD_{50} que é a quantidade de pesticida necessária para causar a morte da metade dos organismos vivos expostos em testes de laboratório – geralmente em ratos (Tabela 2.1) (NOLLET, 2007) (WHO, 2009). A Tabela 2.2 apresenta algumas propriedades dos pesticidas que fizeram parte deste estudo e suas respectivas classes toxicológicas.

TAB. 2.1- Classificação dos Pesticidas, segundo a toxicidade por administração prévia oral em ratos.

Grupo	Referências	LD_{50} (mg/kg)
Ia	Extremamente perigoso	<0,5
Ib	Altamente perigoso	5 a 50
II	Moderadamente perigoso	50 a 500
III	Ligeiramente perigoso	> 500
III+ ou IV	Pode apresentar riscos durante a utilização normal	> 2000
U	Improvável que apresente risco agudo	>5000

TAB. 2.2- Algumas propriedades dos pesticidas estudados.

Composto	Massa Molecular	Solubilidade em Água. mg/L	Log K _{ow}	Pressão de Vapor mPa	Grupos Toxicológicos (Ref.WHO,2009)	Referências
Atrazina	215,7	33,00 - 22°C	2,5	3,85. 10 ⁻² - 25°C	III	MCBEAN, 2012; DUROVIC, 2010;
Clorpirifós	350,6	1,05 - 20°C	5,11	3,35 - 25°C	II	MCBEAN, 2012; NOBLE, 1993
Aldrin	364,9	0,20-25°C	5,66	8,60 - 20°C	O	MCBEAN, 2012; NOBLE, 1993
Dieldrin	380,9	0,18-20°C	4,54	0,40 - 20°C	O	STENERSEN, 2004
Endrin	380,9	0,23-25°C	4,56	2,00. 10 ⁻⁵ - 20°C	O	MCBEAN, 2012
4,4'-DDT	354,5	7,70x10 ⁻³ -20°C	6,38	2,50. 10 ⁻² - 20°C	II	STENERSEN, 2004
Oxiflúorfem	361,7	0,10-20°C	4,47	3,30. 10 ⁻² - 25°C	U	US EPA, 2002
Endosulfan α	406,9	0,33-25°C	4,63	1,90 - 25°C	II	GERMAN, 2008
Endosulfan β	406,9	0,32-25°C	4,34	9,20. 10 ⁻² - 25°C	II	GERMAN, 2008
Endosulfan Sulfato	422,9	0,22-25°C	3,77	2,30. 10 ⁻² - 25°C	II	US EPA, 2002

O – Obsoleto para ser usado como pesticida.

O índice octanol-água de um composto é influenciado pela sua polaridade. Analitos apolares são caracterizados por uma faixa de $\log K_{ow}$ de 4-5 enquanto que analitos polares possuem uma faixa de $\log K_{ow}$ de 1-1,5. Entre esses dois valores os compostos são considerados moderadamente polares (BARCELÓ, 1997).

2.3 LEGISLAÇÃO

No Brasil, o Ministério da Saúde (MS), Ministério da Agricultura, Pecuária e do Abastecimento (MAPA) e o Ministério do Meio Ambiente (MA) regulam o registro, o uso, a aplicação e os resíduos de agrotóxicos. Limitando-se cada órgão na sua esfera de competência. Entre as competências destes ministérios estão (BRASIL, 2002):

- Estabelecer as diretrizes e exigências relativas a dados e informações a serem apresentados pelo requerente para registro e reavaliação de registro dos agrotóxicos, seus componentes e afins;
- Estabelecer diretrizes e exigências objetivando minimizar os riscos apresentados por agrotóxicos, seus componentes e afins;
- Estabelecer o limite máximo de resíduos e o intervalo de segurança dos agrotóxicos e afins;
- Estabelecer os parâmetros para rótulos e bulas de agrotóxicos e afins;
- Promover a reavaliação de registro de agrotóxicos, seus componentes e afins quando surgirem indícios da ocorrência de riscos que desaconselhem o uso de produtos registrados ou quando o País for alertado nesse sentido, por organizações internacionais responsáveis pela saúde, alimentação ou meio ambiente, das quais o Brasil seja membro integrante ou signatário de acordos;
- Controlar a qualidade dos agrotóxicos, seus componentes e afins frente às características do produto registrado;
- Desenvolver ações de instrução, divulgação e esclarecimento sobre o uso correto e eficaz dos agrotóxicos e afins;

- Prestar apoio às Unidades da Federação nas ações de controle e fiscalização dos agrotóxicos, seus componentes e afins;
- Avaliar e classificar toxicologicamente os agrotóxicos, seus componentes, e afins;
- Avaliar os agrotóxicos e afins destinados ao uso em ambientes urbanos, industriais, domiciliares, públicos ou coletivos, ao tratamento de água e ao uso em campanhas de saúde pública, quanto à eficiência do produto;
- Realizar avaliação toxicológica preliminar dos agrotóxicos, produtos técnicos, pré-misturas e afins, destinados à pesquisa e à experimentação;
- Monitoramento de resíduos de pesticidas.

O artigo sexto da Convenção de Estocolmo em 2001 (do qual o Brasil é signatário) estabelece medidas para reduzir ou eliminar as liberações de estoques e resíduos dos pesticidas listados na **Tabela. 2.3**. Esses pesticidas são classificados como POPs (Poluentes Orgânicos Persistentes) e recebem este nome por permanecerem no ecossistema por longos períodos (CETESB, 2013), ou seja, possuem um tempo de meia vida extremamente elevado. Pesticidas como Lindano, que possui um tempo de meia vida de um pouco mais de um ano. (BARBASH, 2007).

Na esfera ambiental a Resolução do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) nº 420 de 28/12/2009 do Ministério do Meio Ambiente contempla alguns compostos com seus respectivos valores máximos permitidos (VMP) em mg/L . Esta resolução diz que:

“... sobre critérios e valores orientadores de qualidade do solo quanto à presença de substâncias químicas e estabelece diretrizes para o gerenciamento ambiental de áreas contaminadas por essas substâncias em decorrência de atividades antrópicas.” (BRASIL, 2009).

A Companhia Ambiental do Estado de São Paulo publicou em 2014 uma tabela com valores orientadores para a presença de elementos químicos e compostos orgânicos (entre os quais pesticidas) para solo e água subterrânea (Relatório 001/2014/E/C/I).

A **Tabela 2.3** apresenta alguns dos pesticidas contemplados na regulamentação CONAMA 420/2009, com seus respectivos VMPs.

TAB. 2.3 - Pesticidas com seus valores máximos permitidos e seu tempo de meia vida.

Composto	Solo (BRASIL, 2009) valores em mg/kg	Meia vida (dias) (NPIC, 2013)
Aldrin	0,003	365
Dieldrin	0,2	1000
Endrin	0,4	4300
4,4'-DDT	0,55	2000

2.4 SOLOS – CARACTERÍSTICAS

De acordo com Meurer (2004) solo é um corpo natural da superfície terrestre constituído de materiais minerais e orgânicos resultantes das interações dos fatores de formação (clima, organismos vivos, material de origem e relevo) através do tempo, contendo matéria viva e em parte modificado pela condição humana, capaz de sustentar plantas, de reter água, de armazenar e transformar resíduos e suportar edificações.

2.4.1 GRANULOMETRIA E TEXTURA DO SOLO

Os termos granulometria ou composição granulométrica são empregados quando se faz referência ao conjunto de todas as frações ou partículas do solo, incluindo desde a mais fina de natureza coloidal (argilas), até as mais grosseiras (calhaus e cascalhos) como visto na **Tabela 2.4**.

TAB. 2.4 - Granulometria do solo.

Fração	Diâmetro (mm)
Argila	< 0,002
Silte	0,002 – <0,05
Areia fina	0,05 -<0,2
Areia grossa	0,2 -< 2

Essas frações (Argila, Silte e Areia) influenciam em algumas propriedades e comportamento do solo. A **Tabela 2.5** apresenta algumas dessas propriedades (BRADY, 2013).

TAB.2.5 – Influência de algumas propriedades nas frações do solo¹.

Propriedade/Comportamento	Areia	Silte	Argila
Capacidade de retenção de água	Baixa	Média a Alta	Alta
Aeração	Boa	Média	Pobre
% de matéria orgânica no solo	Baixo	Médio a Alto	Alto
Decomposição da matéria orgânica	Rápida	Média	Lenta
Potencial de lixiviação de poluentes	Alto	Médio	Baixo
Capacidade de armazenamento de nutrientes	Baixa	Média a Alta	Alta
Resistência à mudança de pH	Baixa	Média	Alta

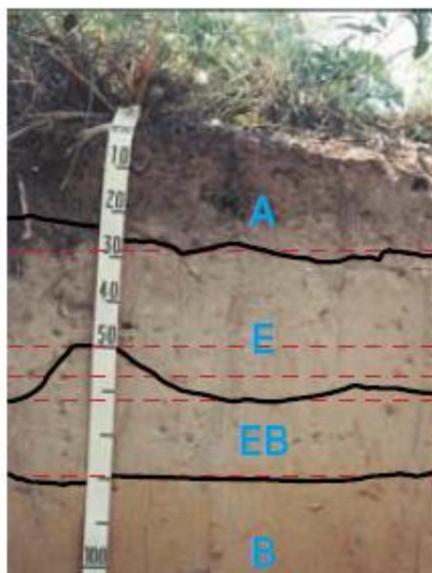
1 – Exceções a estas generalizações ocorrem como resultado da estrutura do solo e mineralogia da argila.

O termo textura, por sua vez, é empregado especificamente para a composição granulométrica da terra fina do solo (fração menor que 2 mm de diâmetro). Expressa a participação em g/kg das suas várias partículas constituintes, separadas por tamanho, que corresponde à escala de Atterberg (tamanho de partícula) modificada. (MPOG, 2007). Os grupamentos texturais são (EMBRAPA, 2006) assim classificados:

- **Textura arenosa** – compreende as classes texturais areia e areia franca (solo no qual partículas de areia predominam).
- **Textura média** – compreende classes texturais ou parte delas, tendo na composição granulométrica menos de 35% de argila e mais de 15% de areia, excluindo as classes texturais areia e areia franca.
- **Textura argilosa** – compreende classes texturais ou parte delas, tendo na composição granulométrica de 35% a 60 % de argila.
- **Textura muito argilosa** – compreende classe textural com mais de 60% de argila.
- **Textura siltosa** – compreende parte de classes texturais que tenham menos de 35% de argila e menos de 15% de areia.

2.4.2 HORIZONTE

Por horizonte do solo deve-se entender uma seção de constituição mineral ou orgânica, à superfície do terreno ou aproximadamente paralela a esta, parcialmente exposta no perfil e dotada de propriedades geradas por processos formadores do solo que lhe confere características de inter-relacionamento com outros horizontes componentes do perfil, dos quais se diferencia em virtude de diversidade de propriedades, resultante da ação da pedogênese (formação do solo). A **Figura 2.10** apresenta um exemplo de perfis de horizontes no solo (EMBRAPA,2006).



Profundidade dos Horizontes

Horizonte A - 0 - 28cm
 Horizonte E - 28 - 56cm
 Horizonte EB - 56 - 78cm
 Horizonte B - 78 - 110cm+

Espessura dos Horizontes

Horizonte A - 28cm
 Horizonte E - 22 - 33cm
 Horizonte EB - 17 - 28cm
 Horizonte B - 32cm+

FIG. 2.10 - Representação de Horizontes em solo (Extraído de MPOG, 2007).

2.4.3 ACIDEZ, ALCALINIDADE, BASES TROCÁVEIS (S), CAPACIDADE DE TROCA DE CÁTIONS (T) E PORCENTAGEM DE SATURAÇÃO (V) DO SOLO.

A indicação de acidez e alcalinidade de um solo é identificada de acordo com a **Tabela 2.6** abaixo (MPOG, 2007):

TAB. 2.6 - Acidez e Alcalinidade do solo.

Classificação	pH
Extremamente ácido	< 4,3
Fortemente ácido	4,3 – 5,3
Moderadamente ácido	5,4 – 6,5
Praticamente neutro	6,6 – 7,3
Moderadamente alcalino	7,4 – 8,3
Fortemente alcalino	> 8,3

O pH no solo é influenciado pela ação do clima como a precipitação de chuvas (ácidas ou não) e a concentração no solo de certas substâncias como NH_3 , P, Ca, Na, K, S, CO_3^- , HCO^- e OH^- .

A determinação das bases trocáveis (S) consiste na extração, determinação e soma das quantidades dos seguintes cátions Ca^{+2} , Mg^{+2} , Na^+ e K^+ .

A capacidade de troca de cátions (T) é definida como o resultado da soma das bases trocáveis com as quantidades de H^+ e Al^{+3} . De forma prática mede a capacidade da argila adsorver elementos químicos e trocá-los por outros elementos na solução do solo. As cargas positivas dos elementos citados acima, por sua vez são adsorvidas pelas cargas negativas presentes na argila. Portanto a capacidade de troca de cátions (T) refere-se também à quantidade de cargas elétricas negativas (EMBRAPA, 2006), (PRADO,2013).

A porcentagem de saturação do solo (V) calcula a proporção de bases trocáveis contidas na capacidade de troca de cátions pela relação $V = (S/T) \times 100$ (EMBRAPA,2006).

2.4.4 PROFUNDIDADE DO SOLO

As classes de profundidade do solo, como demonstrado na **Tabela 2.7**, são classificadas pelos termos raso, pouco profundo, profundo e muito profundo. Estes termos são empregados para designar condições de solos em que um contato lítico ocorra (MPOG, 2007). Isto é, a presença de material endurecido subjacente ao solo, cuja consistência é de tal ordem que mesmo quando molhado, torna a escavação com a pá reta impraticável ou muito difícil (EMBRAPA, 2013).

TAB. 2.7 - Parâmetros para profundidade do solo.

Classificação	Profundidade
Raso	< 50 cm
Pouco profundo	< 50 cm e <100 cm
Profundo	>100 cm e \leq 200 cm
Muito Profundo	>200 cm

2.4.5 SUBSTÂNCIAS ORGÂNICAS NO SOLO

A matéria orgânica do solo consiste em dois grupos de compostos. Substâncias húmicas e não húmicas.

Substâncias orgânicas que possuem classes químicas distintas são não húmicas. Esses compostos são, por exemplo, ácidos orgânicos de baixo peso molecular; carboidratos simples e polissacarídeos; aminoácidos, peptídeos e proteínas; lipídios e fosfolipídios. Essas substâncias são utilizadas como substrato por microrganismos do solo e são degradadas a CO_2 e H_2O (ESSINGTON, 2003).

As substâncias orgânicas que não participam desta rota de degradação são persistentes em solos, sedimentos e águas naturais, e não são classificadas em nenhuma classe química distinta, são chamadas de substâncias húmicas (ESSINGTON, 2003).

Substâncias húmicas e não húmicas desempenham um importante papel nas propriedades físicas e químicas do solo. A matéria orgânica do solo é um reservatório de energia metabólica para micro-organismos, que quando metabolizada, se transforma em macro nutrientes para as plantas (NH_4^+ , NO_3^- , HPO_4^{2-} e SO_4^-) (ESSINGTON, 2003).

A matéria orgânica também está associada aos minerais presentes no solo, à capacidade do solo de reter água e às propriedades térmicas do mesmo. Também desempenha relevante papel no pH e na retenção de compostos orgânicos, alterando sua eficácia e potencial tóxico. (ESSINGTON, 2003).

2.4.6 PESTICIDAS E O SOLO

Os pesticidas podem atingir o solo diretamente, através de aplicação na superfície (fumigação) ou indiretamente, quando aplicados sobre as plantas (LANGENBACH, 1995).

A atividade química do solo está direcionada para as inúmeras reações que se processam dentro de cada uma de suas fases (sólida, líquida e gasosa), entre elas e delas com o ambiente (GATIBONI, 2003.). A fase sólida do solo é formada por materiais orgânicos e minerais. Na

fase sólida mineral encontram-se partículas de diferentes tamanhos e formas. A fase líquida é constituída por água, minerais e compostos orgânicos dissolvidos. A fase gasosa ocupa o espaço poroso do solo (MEURER, 2004). Os parâmetros químicos mensurados em solo são, geralmente: pH, carbono orgânico total (COT) , teor de matéria orgânica, amônia, fósforo, nitrato e alguns metais como ferro, alumínio e potássio (EMBRAPA, 1998).

Os processos que exercem influência no comportamento dos pesticidas no solo são: degradação (química e biológica), adsorção e dessorção, lixiviação e escoamento. A importância da atuação e interação destes processos com os pesticidas varia com a natureza química dos mesmos e as propriedades do solo (ESTEVEZ, 2008). Por exemplo, a persistência e o escoamento de um pesticida, e seus produtos de degradação, no solo dependem de algumas de suas propriedades físico-químicas como a solubilidade em água, o coeficiente de partição Octanol/Água - K_{ow} (ou $\log K_{ow}$), o coeficiente de adsorção no solo (K_{oc}) (ZACHARIA, 2011) e seu tempo de meia vida ($t_{1/2}$). Um pesticida é capaz de contaminar o lençol freático por lixiviação se o seu coeficiente de adsorção no solo for baixo, seu tempo de meia vida longo e o composto apresentar boa solubilidade em água (ANDREU, 2004).

O potencial de lixiviação de um pesticida, e conseqüentemente o risco de contaminação de água subterrânea, pode ser mensurado pelos índices de GUS (*Groundwater Ubiquity Score*) e LIX (*Screening Leachability Index*). Esses índices são utilizados para estabelecer as profundidades a serem amostradas no solo (FILIZOLA, 2006). Para o cálculo do potencial de lixiviação de um pesticida pelo índice de GUS utiliza-se a seguinte relação: $GUSS = \log(t_{1/2 \text{ solo}}) \times (4 - \log K_{oc})$ (BARCELÓ, 1997). Entretanto, a ausência de dados sobre a dinâmica dos pesticidas e seus metabólitos, e a utilização de efeitos combinados nas formulações (aditivos, sinérgicos ou antagônicos) são apontados como limitações destes métodos (LOURENCETTI, 2007).

Os coeficientes de adsorção no solo (K_{oc}) e de partição (K_d) de um pesticida são parâmetros fortemente influenciados pelo teor de matéria orgânica, pH do solo (ZACHARIA, 2011) e polaridade do pesticida em questão. Altos valores de K_d (>100) indicam que o pesticida está fortemente adsorvido e resistente ao processo de degradação (WAUCHOPE, 2002). Para pesticidas ionizáveis (2,4D e Atrazina) a adsorção aumenta com a diminuição do pH do solo. O aumento da adsorção também é observado em solos com alto teor de matéria

orgânica como ácidos húmicos e fúlvicos (ZACHARIA, 2011; ANDREU, 2004; WAUCHOPE, 2002; PAN, 2007).

A matéria orgânica do solo contém uma variedade de grupos funcionais que podem atuar na interface sólido-solução gerando uma dependência de pH e/ou carga resultando na retenção de cátions ou ânions de acordo com o pH da solução. Os grupos funcionais mais comuns na matéria orgânica do solo são os ácidos carboxílicos, fenóis e carbonílicos. Ocorrendo também os grupos sulfúricos e amínicos (ESSINGTON, 2003). Um solo será considerado como orgânico quando o teor de Carbono orgânico for maior ou igual a 80g/Kg conforme método analítico adotado. Entende-se, neste caso, por Carbono orgânico como a porção do solo medida como carbono em forma orgânica, excluindo a macrofauna e mesofauna vivas e tecidos vegetais vivos (EMBRAPA, 2006).

A degradação de um pesticida pode ser também um processo biológico. A degradação biológica é realizada por microrganismos e utiliza os seguintes processos reacionais: oxidação, redução e hidrólise. A degradação de um pesticida pode gerar um composto mais tóxico que a molécula original. O pesticida DDD, por exemplo, apresenta os mesmos níveis de toxicidade da molécula que o gerou por degradação (DDT).

Os processos de degradação natural de um pesticida são fortemente influenciados por alguns parâmetros do solo como pH, temperatura, umidade, teor de matéria orgânica, teor de oxigenação e intensidade luminosa. A taxa de degradação de um pesticida é geralmente medida em meia vida ($t_{1/2}$) na matriz em que se encontra (ZACHARIA, 2011).

O uso agrícola de um solo produz uma mudança significativa das suas características físicas, químicas e biológicas. Em geral ocorre uma deterioração de sua qualidade em decorrência da retirada da cobertura vegetal e excessiva mecanização (ALVARENGA, 1999), pois de certa forma o ecossistema original foi afetado. Imediatamente após o cultivo, a superfície do solo torna-se mais solta (sua força de coesão é diminuída) e há aumento da porosidade total. A longo prazo, a mistura e movimentação do solo aceleram a oxidação da matéria orgânica, reduzindo assim, os efeitos da agregação destes componentes. Em função deste fato faz-se necessário o estudo da caracterização físico química do solo (ALVARENGA, 1999).

2.5 QUECHERS - (*QUICK, EASY, CHEAP, EFFECTIVE, RUGGED, SAFE*)

O preparo de amostras para a análise de pesticidas se faz necessário devido a fatores como a complexidade da matriz, a baixa concentração dos compostos (analitos) e a inevitável presença de interferentes (ZANELLA, 2009). Entre as várias etapas envolvidas no preparo de amostras complexas estão a extração, o *clean up*, a concentração, o ajuste de condições (por exemplo, pH), ajuste da relação concentração/volume e outras. Essas etapas ocorrem antes do ensaio final dos analitos de interesse (LANÇAS, 2004).

O método de QuEChERS (*Rápido, Fácil, Barato, Efetivo, Robusto e Seguro*) foi desenvolvido em 2003 por *Anastassiades et al* (ANASTASSIADES, 2003) para extração de pesticidas em frutas e vegetais. Além de uma etapa de extração dos compostos da matriz, o método possui uma etapa de *clean up*. O *clean up* consiste em isolar os analitos de interesse dos interferentes da matriz (LANÇAS, 2004). Esta parte do processo promove a robustez e a confiabilidade dos resultados obtidos pelo sistema cromatográfico, uma vez que os interferentes podem ficar aderidos no injetor e também na coluna cromatográfica, alterando a resposta do sistema e aumentando a frequência de manutenção do equipamento (ZANELLA, 2009). Vê-se, na **Figura 2.11**, um fluxograma contendo as etapas do método de extração QuEChERS original.

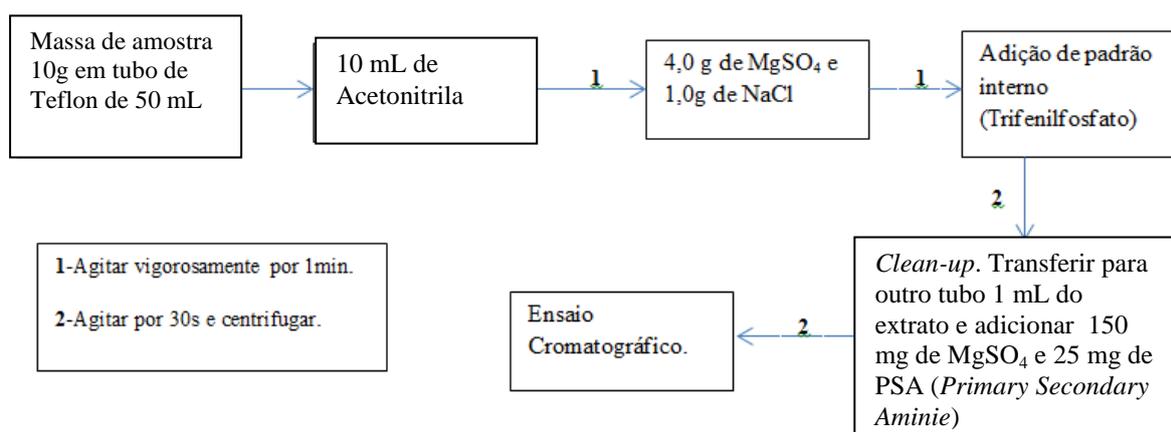


FIG. 2.11 - Fluxograma do método original de extração QuEChERS para análise de pesticidas (ZANELLA,2009).

Este método, e posteriormente modificações desta versão original, tem sido utilizado para extração de diferentes tipos de pesticidas em frutas e vegetais apresentando as seguintes vantagens em relação a outros métodos de extração: recuperações acima de 85%, obtenção de resultados precisos, baixa utilização e conseqüente descarte de solventes, facilidade de manipulação dos materiais utilizados e pouco uso de equipamentos (PINTO, 2010; RAMOS, 2010).

Drodzynsky e Kowalska (2009) desenvolveram uma modificação da técnica de QuEChERS para extração de três inseticidas em amostras de solo com determinação por UP LC-MS/MS. Nesta metodologia foi utilizada 10 mL de Acetonitrila, 100 µL de Ácido Acético, 4 g de MgSO₄, 1g de NaCl e Citrato de Sódio. Para o *clean-up* utilizou-se MgSO₄, PSA (*Primary Secondary Amine*) e C18. Foram obtidas recuperações na faixa de 83% a 104% com RSD (*Relative Standard Desviation*) abaixo de 9% e limite de quantificação (LQ) menor que 10 µg/kg. (CALDAS,2011).

Yang *et al.* (2010) desenvolveram e validaram uma metodologia para o ensaio de 38 pesticidas em solo por GC-MS e utilizando QuEChERS como técnica de extração. Foram utilizadas 10g de solo, 20 mL de Acetonitrila, 8 g de MgSO₄, 2 g de NaCl e Citrato de Sódio. Para o *clean-up* utilizou-se MgSO₄ e PSA (CALDAS,2011; YANG,2010) .

Caldas *et al.* (2011) propuseram uma metodologia QuEChERS para extração de 5 pesticidas em amostras de solo sem a utilização de *clean-up* com recuperação na faixa de 70% a 119% . Para este ensaio foi utilizada a técnica de Cromatografia Líquida acoplada à Espectrometria de Massas *in tandem* (LC-MS/MS) com ionização química a pressão atmosférica (APCI).

Lesueur (2008) demonstrou a eficiência do método QuEChERS no ensaio de 24 pesticidas em amostras de solo na comparação com outros métodos de extração. A metodologia QuEChERS apresentou uma recuperação média de 72,7% comparado com outras técnicas de extração.

2.6 CROMATOGRAFIA COM FASE GASOSA/ESPECTROMETRIA DE MASSAS

A técnica de cromatografia com fase gasosa (CG) com a utilização de detectores do tipo ECD (*Electron Capture Detection*), NPD (*Nitrogen and Phosphorus Detection*) e FPD (*Flame Photometric Detection*) há muito vinha sendo utilizada para determinação de resíduos de pesticidas (ZANELLA, 2009). Porém, esses detectores possuem uso muito específico. Em 2012, Correia-Sá conseguiu excelentes resultados de recuperação para pesticidas da classe organoclorados utilizando Cromatografia com fase gasosa e ECD (Correia-Sá, 2012).

O sistema de cromatografia com fase gasosa/espectrometria de massas (CG-EM) possui uma boa capacidade de separação combinada com alta sensibilidade e seletividade de detecção (GROB, 1995) para uma grande variedade de classes destes compostos.

Uma boa parte dos pesticidas encontra-se dentro dos requisitos de estabilidade térmica e volatilidade satisfatória para ser analisado pela técnica de CG-EM. Entretanto, interferências provenientes de contaminações oriundas da matriz podem afetar a sensibilidade do ensaio destes compostos.

A disponibilidade de técnicas, que aumentam a sensibilidade do ensaio, como a ionização química (CI- *Chemical Ionization*), sequenciamento de massas (EMⁿ), espectrometria de massas *in tandem* (EM/EM), monitoramento seletivo de íons (SIM- *Selected Ion Monitoring*) e monitoramento de reações múltiplas (MRM – *Multiple Reaction Monitoring*) auxiliam no sentido de contornar os problemas ocasionados por interferências.

Já no sistema de cromatografia com fase gasosa utilizam-se técnicas como injetores que permitam injeção de grandes volumes (LVI-*Large Volume Injections*) ou injetores que trabalhem com programação de temperatura de vaporização (PTV-*Programmed Temperature Vaporized*). Colunas cromatográficas com boa diversidade de fases, comprimentos, diâmetros internos e espessuras de filmes também estão disponíveis no mercado. Essas ferramentas possibilitam uma melhora significativa da separação, detecção, quantificação e consequentemente da sensibilidade do ensaio do composto (GROB, 1995). A **Tabela 2.8** mostra os valores máximos permitidos em solo e água subterrânea para alguns pesticidas nas legislações vigentes.

TAB. 2.8. Valores máximos permitidos em diferentes legislações.

Composto	Solo (BRASIL, 2009) (valores em mg/L)	Água Subterrânea (BRASIL, 2008) (valores em µg/L)
Aldrin	0,003	0,03*
Dieldrin	0,2	0,03*
Endrin	0,4	0,6
4,4'-DDT	0,55	2,0**

* Somatório Aldrin+Dieldrin

** Somatório DDT, DDD e DDE.

Em 2012 Fernandes e colaboradores analisaram 46 pesticidas de diferentes classes em morangos otimizando parâmetros na técnica espectrometria de massas *in tandem* (EM/EM) em um analisador de massas *ion trap* (FERNANDES, 2012). Em 2003 Arrebola e colaboradores determinaram 81 pesticidas de diversas classes diferentes em vegetais utilizando a mesma técnica, o mesmo analisador de massas e com resultados de recuperação na faixa de 70-120% para a faixa de $\eta\text{g/g}$ (ARREBOLA, 2012).

2.7 IRRADIAÇÃO DOS PESTICIDAS E DO SOLO

Um dos mais importantes aspectos no entendimento da ação dos pesticidas sobre o meio ambiente é o conhecimento dos mecanismos de degradação, que levam à formação de compostos com diferentes graus de toxicidade. Esses mecanismos ocorrem pelos seguintes processos: oxidação, redução, hidrólise, fotólise e outras reações (JAVORANI, 1991).

Devido a grande capacidade de penetração, a radiação gama pode ser utilizada na degradação de pesticidas nas mais diversas matrizes como, por exemplo, solos (CAMPOS, 2002). As fontes de radiação ionizante cujo uso está autorizado são: raios gama (utilização dos radioisótopos Cobalto-60 ou Césio-137), feixes de elétrons acelerados (energias inferiores a 10 MeV) e raios-X (energia inferior a 5 MeV) que transmitem uma certa quantidade de energia por unidade de massa, a chamada dose de irradiação (DIEHL, 1990). A unidade

internacional de medida é o Gray (Gy). Um Gray representa um joule de energia absorvida por quilograma de massa irradiada.

A irradiação já é bastante utilizada na descontaminação de alimentos para garantir que estejam livres de agentes patogênicos. O *Codex Alimentarius Commission* concordou, em 1983, que alimentos irradiados abaixo de 10 kGy eram seguros. Em 1997 a Organização Mundial de Saúde (OMS), a Organização das Nações Unidas para a Agricultura (FAO) e a Agência Internacional de Energia Atômica (AIEA) formaram um grupo de estudos em Genebra (Suíça) para a avaliação de dados coletados nos estudos de alimentos irradiados acima de 10 kGy. O grupo de estudos concluiu que as doses utilizadas contribuíram para aumentar a segurança higiênica em diversos tipos de alimentos (LACROIX, 2005).

Em 2005 pelo menos 36 países já haviam aprovado o uso de irradiação no tratamento sanitário em mais de 50 tipos diferentes de alimentos (LACROIX, 2005). O processo de irradiação de alimentos não é recente. Suas primeiras patentes datam do início do século passado. Milhares de trabalhos científicos realizados ao longo de 50 anos têm demonstrado efetivamente sua eficácia e segurança sob aspectos toxicológicos, microbiológicos e nutricionais (VITAL 2008).

As instalações utilizadas para irradiação não são nucleares porque não utilizam combustível nuclear, não produzem lixo radioativo e são construídas de forma que a radiação fique confinada à sala de irradiação. Ou seja, nunca influenciando os níveis normais de radioatividade das vizinhanças da instalação irradiadora (VITAL 2008).

O processo de irradiação gama em solo visando sua esterilização vem sendo estudado desde a década de 60 com doses na faixa de 1-50 kGy utilizando uma fonte de Cobalto-60. Em 2003, Mc Namara publicou uma revisão dos estudos feitos com radiação gama nas propriedades químicas e biológicas do solo. O trabalho mostra estudos com diversas doses de irradiação gama e seus efeitos tanto nos principais elementos químicos presentes no solo quanto em bactérias, fungos e algas (Mc NAMARA, 2003).

No Brasil, o trabalho de Santos em 2009 utilizou a irradiação gama, com uma fonte de Cobalto-60, para avaliar a transferência da contaminação de embalagens de agrotóxicos para o solo e a remoção desta contaminação utilizando a radiação ionizante (SANTOS 2009).

O rastreamento dos produtos de degradação de pesticidas irradiados permite encontrar a dose mínima para que se atinja a inatividade do composto na matriz estudada. Ocorrendo desta forma a descontaminação ambiental do solo (SANTOS, 2009).

Em 2007, Duarte *et al* utilizaram radiação gama para descontaminar embalagens do pesticida Clorpirifós. A remoção total foi alcançada com dose de 25 kGy (DUARTE, 2007)

Estudos dos efeitos da irradiação sobre os nutrientes e toxinas de alimentos foram feitos com doses de até 10 kGy. Os resultados foram significativos em parâmetros como degradação e conservação (LIMA *et al*, 2009), (LIMA *et al*, 2011) (LIMA *et al*, 2011).

3. OBJETIVOS

3.1 OBJETIVO GERAL

Este trabalho tem como objetivo detectar e quantificar resíduos de pesticidas em matriz solo utilizando o método QuEChERS e a técnica de Cromatografia com Fase Gasosa acoplada a Espectrometria de Massas.

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- 1- Realizar a extração dos pesticidas relacionados para este estudo na matriz solo.
- 2 - Quantificar estes compostos pela técnica de CG/EMEM.
- 3- Utilizar uma fonte de Césio 137 para irradiar amostras de solo contaminado de lavoura cafeeira, caracterizar a ausência e/ou redução destes pesticidas, dentro dos limites especificados pelo método, neste solo irradiado, e usar o mesmo solo para testar a recuperação do método.

4. MATERIAIS E EQUIPAMENTOS

4.1 MATERIAIS DE CONSUMO

Os padrões, com certificação de material de referência (*MRC*), analíticos utilizados neste trabalho, listados na **Tabela 4.1**, foram adquiridos pelo LAMIN-Laboratório de Análises Minerais do Serviço Geológico do Brasil (CPRM) e pelo Instituto Militar de Engenharia (IME). Possuem os seguintes fornecedores e números de lotes nos respectivos certificados de análise de acordo com a **Tabela 4.1**.

TAB. 4.1 - Fornecedores e lotes dos padrões de pesticidas utilizados neste estudo.

Compostos	CAS nº	Fornecedor	Lote
Atrazina	CAS nº 1912-24-9	Sigma Aldrich	LB5671V
Clorpirifós	CAS nº 2921-88-2	Ultra Scientific	NT01904
Aldrin	CAS nº 309-00-2	Ultra Scientific	NT00487
Dieldrin	CAS nº 60-57-1	Ultra Scientific	NT01786
Endrin	CAS nº 72-20-8.	Ultra Scientific	RM00563
4,4'-DDT	CAS nº 50-29-3.	Ultra Scientific	NT01175
Oxiflúorfem	CAS nº 42874-03-3	Sigma Aldrich	SZBB014XV
Endosulfan α	CAS nº 959-98-8	Ultra Scientific	RM00834
Endosulfan β	CAS nº 33213-65-9	Ultra Scientific	RM00638
Endosulfan Sulfato	CAS nº 1031-07-8	Ultra Scientific	NT00715

Para a metodologia QuEChERS foram utilizados 4g de $MgSO_4$ com 98,5-101,5 % de pureza, 1 g de NaCl (99%), 1 g de Citrato de Sódio ($C_6H_5Na_3O_7$ - 99,9%) e 0,5 g de Citrato de Sódio Sesquihidratado (99%). Todos da marca Bond Elut Agilent.

Para a etapa de *Clean – up* foram usados 150 mg de $MgSO_4$, 50 mg de PSA (*Primary Secondary Amine*) e 50 mg C18. Todos da marca Sigma Aldrich.

Os solventes utilizados neste estudo foram: Acetonitrila (marca Tedia, lote 120601 BR), Metanol (marca Vetec, lote 1104602), Acetato de Etila (marca Vetec, lote 0806623). Todos esses solventes possuem Grau Pesticida. A água empregada foi retirada de um purificador MilliQ (marca Millipore Merck) e possui 18 M Ω .cm de resistividade a 25°C.

4.2 EQUIPAMENTOS

Foram utilizados nas análises deste trabalho os seguintes equipamentos.

4.2.1 BALANÇA ANALÍTICA E SEMI ANALÍTICA

Balança analítica da marca OHAUS com exatidão ao décimo de miligrama, para pesagem dos padrões e preparo das soluções de estoque, com certificado de calibração da Rede Brasileira de Calibração (RBC).

Balança semi analítica da marca Shimadzu com certificado de calibração da Rede Brasileira de Calibração (RBC).

4.2.2 CROMATÓGRAFO COM FASE MÓVEL A GÁS E DETECÇÃO POR ESPECTROMETRIA DE MASSAS

O cromatógrafo com fase gás/espectrômetro de massas utilizado neste ensaio foi o GCMSMS 4000 da marca *Varian* e encontra - se no LAMIN - RJ.

A coluna utilizada neste ensaio possui a seguinte configuração: 30m de comprimento, 0,25 mm de diâmetro interno e 0,25 µm de espessura de filme. A fase desta coluna é a DB5-MS (5% Bifenil-95% Polidimetil Siloxano). Esta coluna opera a uma temperatura máxima de 350°C. O equipamento conta ainda com um amostrador automático do tipo *Combi Pal*. O gás de arraste utilizado é o Hélio com 99,9999 % de pureza.

Para a ionização das moléculas o espectrômetro de massas utiliza a técnica de impacto de elétrons (*EI – electron impact*) que consiste na utilização de um feixe de elétrons emitidos por um filamento (de rênio ou tungstênio). Esses elétrons são acelerados por uma diferença de potencial de aproximadamente 70 V entre o filamento e um ânodo.

O espectrômetro possui um analisador de massas do tipo *ion trap*. O equipamento pode operar no modo *in tandem* (EM/EM).

No analisador de massas *ion trap* um eletrodo hiperbólico central na forma de um anel (*ring electrode*) é colocado entre dois eletrodos hiperbólicos denominados *end cap*. Uma voltagem Rf (corrente alternada), de amplitude variável V e com frequência ao redor de 1

MHz, é aplicada ao eletrodo hiperbólico central, enquanto que os eletrodos *end cap* são aterrados. Os dois eletrodos *end cap* apresentam um orifício no centro. O eletrodo superior permite a passagem dos íons provenientes da fonte de ionização (eletrodo entrada) e direcionados para o eletrodo hiperbólico central, enquanto que o orifício do eletrodo de saída serve para direcionar os íons ejetados para a detecção.

O filamento é ligado e os íons que estão dentro do *trap* (armadilha), ali formados ou introduzidos, com um valor de m/z acima de um limite estabelecido por V serão aprisionados (*trapped*) por um determinado tempo. O filamento é então desligado, e uma varredura de V é executada para obter-se um espectro de massas. Os íons são ejetados para o detector (eletro multiplicadora ou fotomultiplicadora) de acordo com sua razão massa/carga (m/z) (HÜBSCHMANN,2009),(LANÇAS, 2009). A **Figura 4.1** apresenta algumas partes do *ion trap* descritas acima.

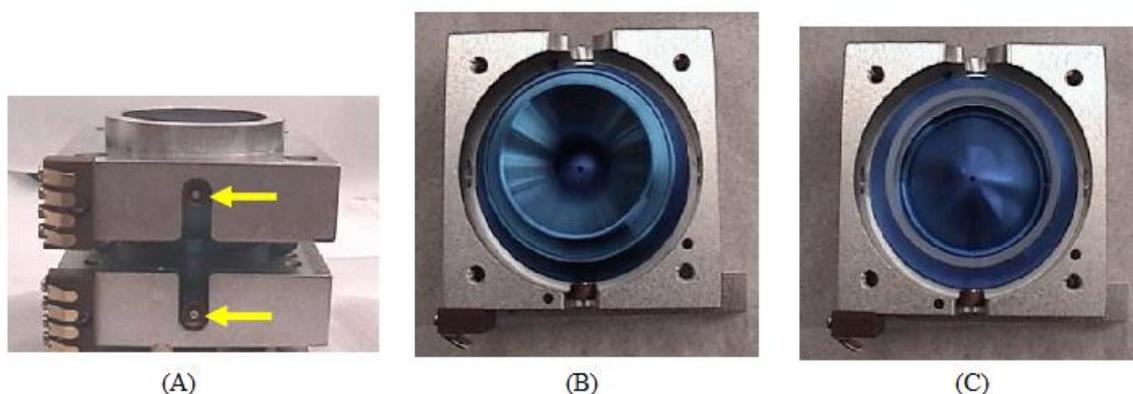


FIG. 4.1 – (A) *ion trap* montado com a entrada e a saída assinaladas. (B) e (C) *end caps*.

4.2.3 IRRADIADOR GAMA

A irradiação das amostras foi feita na Divisão de Defesa Química, Biológica e Nuclear (DDQBN) do Centro Tecnológico do Exército - CTEx, em Guaratiba - RJ, em um irradiador gama com fonte de Cs^{137} . O equipamento possui um sistema de controle pneumático e pesa 19 toneladas, que inclui também a blindagem de chumbo da fonte pesando 5 toneladas. Duas câmaras de irradiação com 20 cm de altura permitem a inserção de quatro gavetas. Duas acima e duas abaixo do plano da fonte com capacidade de 20 litros cada (VITAL 1996).

A fonte gama consiste de 28 cilindros de CsCl dispostos em paralelo com uma estrutura guia metálica (VITAL, 1996).

O Césio 137 tem meia vida de 30 anos e decai por emissão beta a um estado excitado para Bário 137 (Ba^{137}). Em seguida, um fóton gama é emitido quando os átomos de Bário 137 decaem para o estado fundamental. Seu uso como fonte para irradiação foi muito difundido na década de 70 devido à sua grande disponibilidade. Sua maior desvantagem é ser solúvel em água, o que acarreta risco de contaminação do meio ambiente. Por outro lado, seu tempo de meia vida é elevado, o que permite sua utilização por longos períodos.

4.2.4 OUTROS INSTRUMENTOS

Além dos instrumentos básicos para trabalhos em bancada de laboratório também foram utilizadas duas centrífugas. Uma delas para tubos Falcon de 50,0 ml e outras para tubos de 2,0 ml.

Purificador de água Milli – Q modelo Integral 5 da marca Merck - Milli Pore.

5. METODOLOGIA

5.1. COLETA DAS AMOSTRAS

Os ensaios foram realizados com amostras de solo do cultivo de café da Fazenda Experimental de Machado-MG, que pertence à Empresa de Pesquisa Agropecuária de Minas Gerais – EPAMIG, e desenvolve trabalhos relativos aos sistemas de produção de café desde a década de 50. A cidade de Machado está localizada no sudoeste do estado de Minas Gerais a $21^{\circ} 40' 30''$ – Sul e $45^{\circ} 55' 12''$ – Oeste entre as cidades de Guaxupé, Poços de Caldas, Pouso Alegre e Alfenas. A Fazenda Experimental é constituída de duas áreas: a fazenda-sede com 36 hectares e o campo experimental, cuja área foi cedida pela prefeitura de Machado para desenvolvimento de pesquisas, com 10 hectares. A **Figura 5.1** mostra a localização da cidade de Machado no mapa de Minas Gerais, onde foram coletadas as amostras de solo para este estudo, e suas cidades vizinhas. O solo classificado na região é o Latossolo Vermelho (FEAM,2015).



FIG. 5.1 - Localização da cidade de Machado – MG, município da região produtora de café no Sul de Minas Gerais

As amostras foram coletadas no viveiro utilizado para produção de mudas de café e na lavoura formada (plantio definitivo). Em ambos os locais (lavoura e viveiro) ocorrem aplicação de pesticidas, como prática agrícola usada tradicionalmente para o cultivo de café convencional. A **Tabela 5.1** mostra o nome comercial e os ingredientes ativos de alguns produtos utilizados para proteção contra insetos e plantas daninhas na lavoura cafeeira na lavoura.

TAB. 5.1 - Alguns produtos utilizados na lavoura do café da Fazenda Experimental.

Nome Comercial	Ingrediente Ativo (MAPA, 2013)	Classe (MAPA, 2013)
Goal BR	Oxiflúorfem	Herbicida
Nortox Endosulfan	Endosulfan	Inseticida

A coleta das amostras foi realizada no mês de Julho de 2013. Foram colhidos cerca de 2,0 kg de solo do Horizonte A, na camada de 0 a 28 cm de profundidade. As amostras foram coletadas em pontos distintos no interior das parcelas (lavoura) com o objetivo de identificar, ou não, e quantificar a presença de pesticidas nos pontos de coleta. Para o procedimento foi utilizado um Trado de 20 cm. A **Figura 5.2** apresenta a entrada da Fazenda Experimental de Machado e o momento de um dos pontos de coleta. Na EPAMIG (Empresa de Pesquisa Agropecuária de Minas Gerais) os pontos de coleta foram os campos Oeiras, Oliveiras, Mundo Novo 502 e Mundo Novo 19. Para os viveiros as coletas foram no Viveiro A e Viveiro B.



FIG. 5.2 - Fazenda Experimental de Machado e coleta de solo.

As amostras foram identificadas e encaminhadas ao Laboratório de Análises Minerais – LAMIN onde foram acondicionadas em geladeira a uma temperatura de 4°C. A **Figura 5.3** mostra uma parte das amostras já em laboratório.



FIG. 5.3 - Parte das amostras de solo de lavoura do café no laboratório.

No solo da lavoura e do viveiro foram realizados estudos de persistência dos pesticidas listados na **Tabela 5.2**.

TAB. 5.2 - Persistência de pesticidas estudada em solo

Composto	CAS
Atrazina	CAS n° 1912-24-9
Aldrin	CAS n° 309-00-2
Dieldrin	CAS n° 60-57-1
Endrin	CAS n° 72-20-8.
4,4'-DDT	CAS n° 50-29-3.

Também foram realizadas coletas em uma fazenda com produção de café em larga escala nos seguintes pontos: Colônia, Bambu, Escola e Jorge Penna. E também em um sítio produtor de café orgânico nas áreas classificadas como Alto, Meio e Baixo. A fazenda e o sítio também estão localizados na cidade de Machado. Essas coletas seguiram as mesmas especificações da coleta realizada na Fazenda Experimental de Machado. Ou seja, foram recolhidas amostras de solo em pontos distintos no interior das parcelas (lavoura).

5.2. PARTE EXPERIMENTAL

5.2.1 ENSAIO DE SOLO

Para a caracterização das amostras de solo os seguintes parâmetros físico-químicos foram determinados: percentual de areia, silte e argila, pH em água e em KCl, concentrações de N-total, P-assimilável, K^+ , Ca^{2+} , $Mg^{2+}Na^+$, Al^{3+} , H^+ e teor de carbono orgânico.

As análises físicas e químicas para avaliação do solo foram feitas na EMBRAPA – Centro Nacional de Pesquisa de Solos que utilizou metodologia de acordo com a literatura aplicada. (EMBRAPA, 1998).

5.2.2 CONSTRUÇÃO DA CURVA ANALÍTICA NO EQUIPAMENTO CG/EM

Utilizando Metanol como solvente, foram preparadas soluções de estoque com concentrações distintas, de cada um dos padrões listados na **Tabela 5.3**. Em seguida foi preparada uma única solução de trabalho na concentração 10 mg/L contendo todos os analitos da **Tabela 5.3**.

TAB. 5.3 – Concentração das soluções de estoque e trabalho.

Composto	Concentração solução estoque (mg/L)	Concentração final da solução de trabalho (mg/L)
Atrazina	1882	10
Clorpirifós	9330	
Aldrin	1718	
Dieldrin	1475	
Endrin	2078	
4,4'-DDT	2287	
Oxiflúorfen	11.640	
Endosulfan α	1584	
Endosulfan β	1330	
Endosulfan Sulfato	1448	

Partindo da solução de 10 mg/L foram feitas diluições em Acetato de Etila para as seguintes concentrações 20,50,70,90,100,120,150,160,180 e 200 μ g/L. Estes valores de

concentração foram usados para confecção das curvas analíticas na calibração do equipamento de CG/EM.

Para a construção das curvas analíticas e posteriores ensaios no equipamento CG/EM utilizou-se um volume de injeção de 5 μL (modo splitless). Um liner de 4 mm de diâmetro interno, um fluxo de gás de arraste na coluna de 1,3 ml/min. e a seguinte rampa de temperatura de acordo com a **Tabela 5.4** abaixo.

TAB. 5.4 – Rampa de temperatura utilizada no ensaio em CG.

Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	Taxa ($^{\circ}\text{C}/\text{min.}$)	Espera (min.)	Total (min.)
60	0,0	1,17	2,17
130	20,0	0,0	6,67
180	15,0	0,0	10,0
240	10,0	0,0	16,0
280	5,0	0,0	25,0

Para o modo de injeção utilizou-se uma programação split/splitless de acordo a **Tabela 5.5** abaixo.

TAB. 5.5 – Programação para injeção splitless.

Tempo	Split	Razão
Inicial	Aberto	10
0.10	Fechado	0
1.00	Aberto	100

As curvas analíticas foram geradas pela técnica de padronização externa que compara a área do composto a ser quantificado na amostra com áreas obtidas com soluções de concentrações conhecidas preparadas a partir de um padrão. Preparam-se soluções da substância a ser quantificada em diversas concentrações; obtém-se o cromatograma (área) correspondente a cada uma delas; uma relação linear entre área X concentração é

estabelecida. A partir deste gráfico calcula-se a quantidade do composto na amostra desconhecida (RIBANI, 2004).

A partir das curvas analíticas foram estimados os Limites de Detecção (LD), Limite de Quantificação (LQ) e Linearidade do método.

O Limite de Detecção é a menor concentração do analito que pode ser detectada, mas não quantificada, pelo método. O Limite de Quantificação representa a menor concentração do analito que pode ser medida pelo método experimental utilizado. A Linearidade corresponde à capacidade do método em fornecer um resultado diretamente proporcional à concentração do analito na amostra dentro de uma determinada faixa de aplicação, que geralmente é estipulada por uma equação de reta (RIBANI, 2004).

O Limite de Detecção foi estimado como sendo $LD = 3(S_a/b)$ onde S_a é a estimativa do desvio padrão do coeficiente linear da curva analítica utilizada e b o coeficiente angular da respectiva curva. O Limite de Quantificação foi calculado como $LQ = 10(S_a/b)$ (RIBANI, 2004; MILLER, 2010). A Linearidade ficou estabelecida como o coeficiente de correlação da curva analítica (r) sendo $> 0,99$ e o desvio padrão relativo (RSD) como inferior a 20 %.

5.2.3 ENSAIO - MÉTODO EM/EM (MS/MS)

Neste ensaio utilizou-se a técnica de espectrometria de massas in *tandem* (EM/EM) onde um íon precursor com uma determinada razão m/z , por exemplo M^+ , é selecionado no interior do *ion trap* no primeiro estágio da espectrometria de massas. Após ser selecionado este íon é fragmentado gerando íons produtos, que são extremamente úteis na informação estrutural do íon precursor porque os íons produtos são gerados através de um padrão de fragmentação do íon precursor. Esse padrão de fragmentação ocorre dentro de um conjunto de condições do espectrômetro de massas como, por exemplo, a ionização por impacto de elétrons (HÜBSCHMANN, 2009).

O método empregado pelo espectrômetro de massas para promover a ativação dos íons visando sua fragmentação é a dissociação induzida por colisão ou *CID* (*Collision Induced Dissociation*). É o método de ativação mais empregado em análises por EM/EM ou EMⁿ podendo ser considerado universal devido à sua fácil implementação. A ativação baseia-se

na colisão de um íon precursor selecionado com moléculas de um gás inerte, geralmente Hélio ou Argônio. As colisões fazem com que ocorra uma transferência de energia cinética entre o gás e o íon precursor de maneira que a energia translacional do íon seja convertida em energia interna, aumentando assim sua tendência para se fragmentar (GALEMBECK, 2008). A **Tabela 5.6** demonstra os íons utilizados dos respectivos compostos.

TAB.5.6 – Íons precursores utilizados no estudo.

Composto	Massa Molecular (Da)	Íons Precursores (m/z)
Atrazina	215,7	200 e 215
Clorpirifós	350,6	197 e 199
Aldrin	364,9	66; 79 e 263
Endosulfan α	406,9	239 e 241
Oxifluórfem	361,7	252
Dieldrin	380,9	81; 263 e 277
Endrin	380,9	81 e 263
Endosulfan β	406,9	195 e 241
Endosulfan Sulfato	422,9	272
4,4'DDT	354,5	235 e 237

Os valores ajustados para a temperatura do *ion trap* e da *transferline* foram respectivamente 180°C e 280°C. O detector do espectrômetro de massas (eletromultiplicadora) teve sua voltagem fixada em -1900 V.

A técnica de EM/EM proporciona um aumento da relação sinal/ruído do ensaio analítico em relação ao escaneamento padrão das massas (*full scan*) dos compostos. É efetivamente funcional quando se trabalha com matrizes complexas que contenham impurezas e conseqüentemente acarretam na diminuição da sensibilidade do ensaio. A **Figura 5.4** demonstra a diferença entre um espectro obtido pelo modo *full scan* (2A) e outro espectro obtido pelo método EM/EM (1A). Os picos 197 e 199 *m/z* que são utilizados para o estudo do composto Clorpirifós são característicos no espectro 1A. No espectro 2A (*full scan*) a intensidade do ruído na linha de base do cromatograma não possibilita a identificação dos mesmos picos. É possível também visualizar a quantidade de picos, que são inferiores a 25% de intensidade, presentes no espectro 2A.

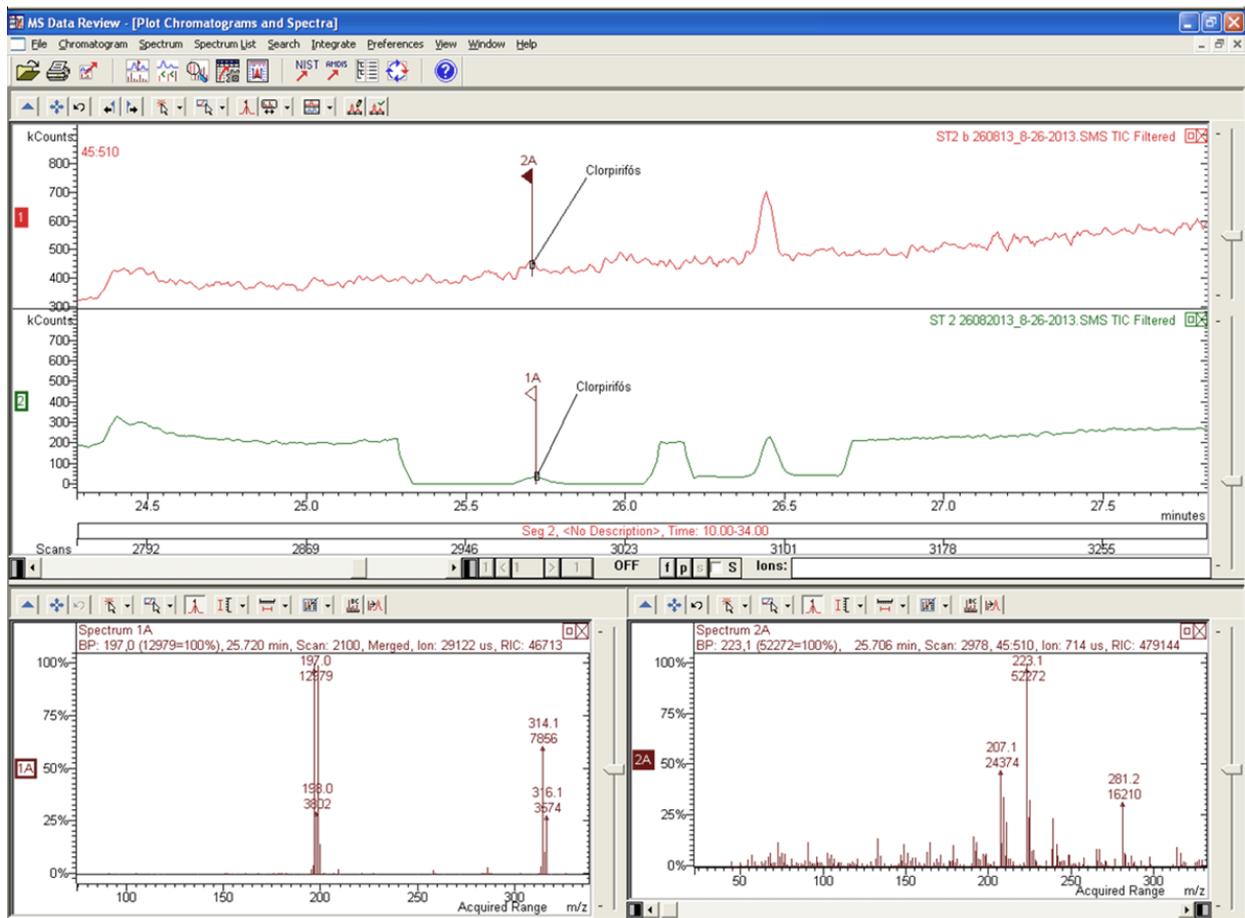


FIG. 5.4 - Demonstração da diferença entre um espectro obtido pelo modo *full scan* (2A) e outro espectro obtido pelo método EM/EM (1A).

5.2.4 EXTRAÇÃO DOS PESTICIDAS NAS AMOSTRAS DE SOLO

O processo de extração e suas etapas seguiram o fluxograma proposto na **Figura 5.5**, que descreve também os solventes e reagentes utilizados, assim como suas respectivas quantidades.

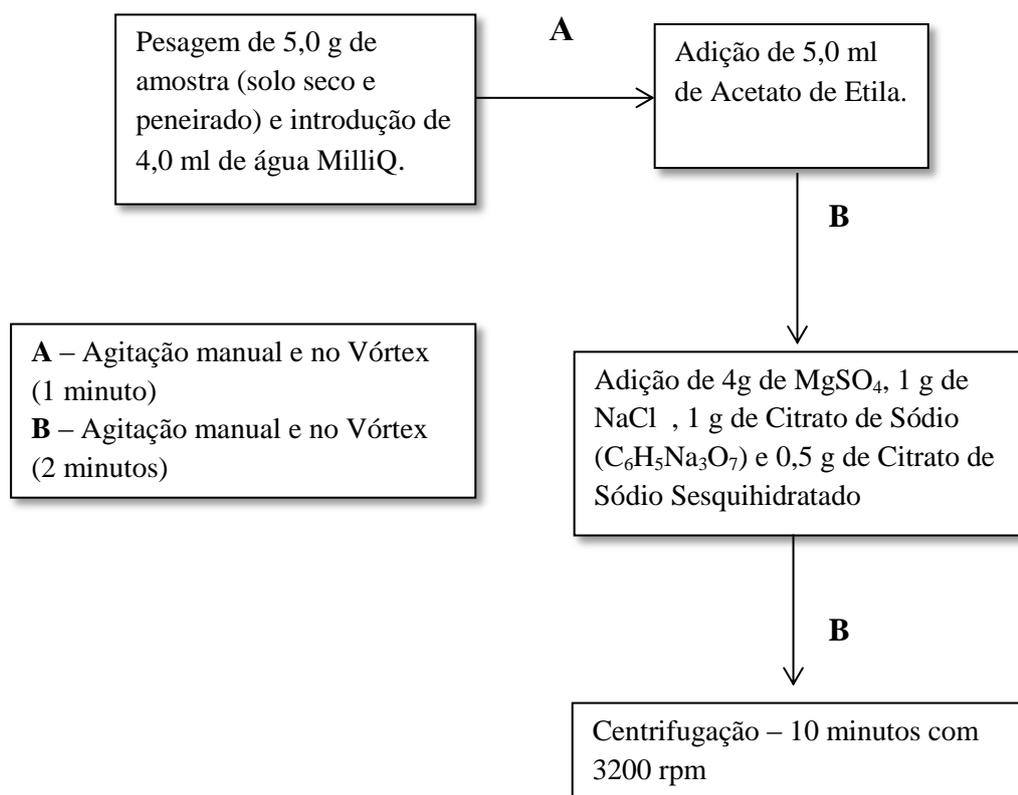


FIG. 5.5 - Fluxograma do processo de extração utilizado.

Antes do processo de extração as amostras de solo foram expostas por 24 horas a temperatura ambiente para remoção da umidade. Em seguida, uma amostra de solo de massa 1,0 kg foi devidamente peneirada utilizando – se uma peneira com 2,0 mm de abertura. Deste solo seco e peneirado foi removida uma alíquota de 5,0 g, que foi pesada dentro de um tubo Falcon de 50,0ml.

Após a etapa final do fluxograma mostrado na **Figura 5.5** duas alíquotas, de aproximadamente 2,0 ml cada, foram retiradas do sobrenadante presente no tubo Falcon. Essas alíquotas foram particionadas para dois tubos de centrifuga, com volume de 2,0 ml cada, já contendo 150 mg de $MgSO_4$, 50 mg de PSA (*Primary Secondary Amine*) e 50 mg C18 para a realização do *Clean-up*. Estes tubos contendo a solução foram agitados em Vórtex por aproximadamente 1 minuto. A centrifugação para a etapa de *Clean-up* ocorreu a 6.200 rpm durante 5 minutos. Em seguida à centrifugação, foram transferidas três alíquotas, de valor próximo a 1,0 ml cada, para três *vials* de 2,0 ml. Estes vials foram levados ao equipamento CG/EM para a análise do produto de extração juntamente com um Branco de solvente.

O solvente escolhido para a extração, e para construção da curva analítica, foi o Acetato de Etila devido à sua menor capacidade de expansão de volume, no interior do liner utilizado no injetor do cromatógrafo, em comparação a Acetona e Acetonitrila.

A adição de 4,0 ml de água Milli – Q potencializa o trabalho realizado pelo solvente de extração ao favorecer a redução da porosidade da matriz solo (PINTO, 2010).

5.2.5 IRRADIAÇÃO DO SOLO FORTIFICADO

Três alíquotas do solo, de 5,0 g cada, foram pesadas e fortificadas com uma solução dos analitos em Metanol na concentração de 100 $\mu\text{g}/\text{kg}$ para serem irradiadas com uma dose de 5 kGy. Após a irradiação procedeu-se a extração, conforme descrito no item 5.2.4, e realizou-se o ensaio em CG/EM/EM para verificar o efeito desta dose na eliminação ou redução dos analitos na matriz solo.

O mesmo procedimento acima foi utilizado para as doses de 10 kGy e 20 kGy.

A exposição aos raios gama foi feita de acordo com o tempo necessário para alcançar as doses pretendidas, em temperatura ambiente e com utilização de recipientes contendo as amostras. As doses foram estipuladas em 5 kGy, 10 kGy e 20 kGy. As amostras foram irradiadas em triplicata.

Após a inserção das amostras, uma porta blindada é fechada, e a fonte é exposta de forma que a exposição da amostra se inicia no interior da câmara blindada. O operador pode

permanecer na sala do irradiador. Um sistema de segurança mecânico e pneumático que monitora os movimentos da fonte inclui travas e micro chaves, que elimina a possibilidade de exposição acidental à fonte, impedindo que a fonte gama seja exposta enquanto a porta do irradiador estiver aberta (VITAL,1996).

O processo de irradiação das amostras foi realizado a fim de que se mantivesse o menor intervalo de tempo possível entre fortificação, irradiação e extração dos analitos.

5.2.6 ENSAIO DE RECUPERAÇÃO

A recuperação (ou fator de recuperação), R, é definida como a proporção da quantidade da substância de interesse, presente ou adicionada na porção analítica do material teste, que é extraída e passível de ser quantificada (RIBANI, 2004).

O processo de extração do ensaio para avaliar a recuperação da metodologia utilizada foi realizado conforme descrito no item **5.2.4**. Porém, com uma amostra de solo irradiado na dose onde se verificou a presença dos pesticidas estudados abaixo dos limites médios de detecção e/ ou quantificação.

Uma solução dos analitos em Metanol na concentração de 100 µg/kg foi utilizada neste ensaio para fortificar a amostra de solo irradiado. Esse valor de concentração foi escolhido por representar o ponto médio da curva analítica confeccionada.

A massa de solo utilizada, 5,0 g, permaneceu em contato com a solução por aproximadamente 1 hora dentro de um tubo Falcon de 50 mL. Em seguida, deu-se início ao processo de extração e posterior ensaio pela técnica de CG/EM/EM.

Para o cálculo de Recuperação (R%) utilizou – se a seguinte fórmula:

$$R = \frac{C_{af} - C_{anf}}{C_t} \times 100$$

C_{af} = Concentração do analito na amostra fortificada.

C_{anf} = Concentração do analito na amostra não fortificada.

C_t = Concentração teórica.

6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1 ENSAIOS DE SOLO

Os resultados do ensaio de solo encontram-se nas **Tabelas 6.1, 6.2 e 6.3.**

TAB. 6.1 – Ensaio de composição granulométrica do solo coletado.

	Campo	Frações de amostra Total (g/kg)		Composição granulométrica da terra fina (g/kg)				%Silte/%Argila
		Cascalho 20-2 mm	Terra fina <2 mm	Areia grossa 2-0,2 mm	Areia fina 0,2-0,05 mm	Silte 0,05-0,002mm	Argila <0,002 mm	
1	Oeiras	0	1000	460	103	136	301	0,45
	Oliveira	29	971	430	115	154	301	0,51
	Mundo Novo 19	21	979	279	107	152	462	0,33
	Mundo Novo 502	0	1000	388	90	120	402	0,3
	Viveiro A	19	981	175	103	179	543	0,33
	Viveiro B	26	974	177	99	180	544	0,33
2	Colônia	0	1000	171	130	579	120	4,83
	Bambu	0	1000	167	143	369	321	1,15
	Escola	0	1000	173	92	113	622	0,18
	Jorge Penna	0	1000	197	93	127	583	0,22
3	Alto	9	991	301	243	215	241	0,89
	Meio	17	983	277	189	253	281	0,9
	Baixo	13	987	213	245	301	241	1,25

1 - Fazenda Experimental de Machado
 2 - Fazenda com produção de café em larga escala
 3 – Produtor orgânico

TAB. 6.2 – Ensaio de pH e Complexo Sortivo

	Campo	pH		ΔpH	Complexo Sortivo cmol/kg							Valor de T (Soma)	Saturação das Bases(%) V	P Assimilável (mg/Kg)
		Água	KCl 1N		Ca ²⁺	Mg ²⁺	K ⁺	Na ⁺	Bases trocáveis (S)	Al ³⁺	H ⁺			
1	Oeiras	5,6	4,6	-1	2,6	0,6	0,36	0,03	3,6	0	4,3	7,9	46	10
	Oliveira	3,9	3,8	-0,1	0,6(Ca + Mg)		0,24	0,04	0,9	0,9	4,9	6,7	13	14
	Mundo Novo 19	5,4	4,5	-0,9	2	0,5	0,38	0,05	2,9	0,1	3,5	6,5	45	25
	Mundo Novo 502	6,2	5,4	-0,8	4	1,4	0,31	0,04	5,7	0	3,1	8,8	65	14
	Viveiro A	7	6,6	-0,4	2,1	1,5	1,83	0,07	5,5	0	0	5,5	100	139
	Viveiro B	7	6,6	-0,4	2,6	1,3	1,95	0,07	5,9	0	0	5,9	100	135
2	Colônia	7,1	6,5	-0,6	6	2,8	0,25	0,1	9,1	0	0	9,1	100	123
	Bambu	7,4	6,8	-0,6	5,5	2	0,24	0,08	7,8	0	0	7,8	100	94
	Escola	5,9	5	-0,9	2,7	0,9	0,31	0,05	4,0	0	4	8	50	12
	Jorge Penna	5,3	5,7	0,4	3,5	1,1	0,31	0,07	2,6	0	2,6	7,6	66	32
3	Alto	5,7	5	-0,7	3,3	0,7	0,57	0,03	4,6	0	3,3	7,9	58	17
	Meio	6,4	5,5	-0,9	4	1,4	0,38	0,05	5,8	0	2,1	7,9	73	27
	Baixo	5,6	4,1	-1,5	2,3	0,6	0,3	0,05	3,2	0	2,3	5,5	58	18

1 - Fazenda Experimental de Machado
 2 - Fazenda com produção de café em larga escala
 3 – Produtor orgânico

TAB. 6.3 – Ensaio de Carbono orgânico e Nitrogênio.

	Campo	C (orgânico) g/kg	N g/kg	C/N
1	Oeiras	7,9	1,2	7
	Oliveira	7,9	1,3	6
	Mundo Novo 19	8,4	1,3	6
	Mundo Novo 502	9	1,3	8
	Viveiro A	11,7	1,6	7
	Viveiro B	29	2,3	13
2	Colônia	15,9	1,9	8
	Bambu	14,9	1,6	9
	Escola	15,1	1,6	9
	Jorge Penna	14,3	1,6	9
3	Alto	9,4	1,6	6
	Meio	9,1	1,5	6
	Baixo	6,4	1,1	6
1 - Fazenda Experimental de Machado 2 - Fazenda com produção de café em larga escala 3 – Produtor orgânico				

O solo coletado possui constituição essencialmente mineral, pois para ser considerado orgânico deve apresentar teor de Carbono orgânico superior a 80g/kg. Possui pH predominantemente ácido em 69,2% dos casos.

O balanço de cargas elétricas no solo tem relação com o valor de ΔpH (pH KCl - pH H₂O). Quando o pH em H₂O é maior que o pH em KCl, o ΔpH é negativo indicando nesses casos a retenção pelo solo de mais cátions (como o Ca⁺² e Mg⁺²) do que ânions. A relação inversa deste conceito também se faz presente. Quando o valor de ΔpH é nulo cátions e ânions apresentam em estado de equilíbrio de cargas (PRADO,2013).

Um percentual de saturação por base (V) igual ou acima de 50 % indica um solo Eutrófico, ou seja, com boa capacidade nutricional. Essa ocorrência foi verificada em 77% dos solos ensaiados. Para um valor de V abaixo dos 50% o solo se apresenta Distrófico, que significa baixa capacidade nutricional (EMBRAPA, 2006). Neste ensaio 23% dos solos apresentaram esta condição.

O horizonte A, onde foi realizada a coleta, pode ser classificado como Chernozêmico, pois apresenta um valor de saturação de bases (V) igual ou maior que 65% para a maior parte (cerca de 54%) do solo ensaiado, com predominância dos íons Ca⁺² e Mg⁺², e ainda um teor de carbono orgânica superior a 6g/kg (EMBRAPA, 2006).

O solo coletado possui ainda uma textura distribuída da seguinte forma: textura argilosa (38,5%), textura média (46,1%), textura muito argilosa e siltosa (com 7,7% cada).

O teor de Fósforo (P) assimilável, que pode ser utilizado pelas plantas, é consideravelmente maior nos pontos Viveiro A, Viveiro B e Colônia.

6.2 CURVAS ANALÍTICAS, LIMITE DE DETECÇÃO (LD) E LIMITE DE QUANTIFICAÇÃO (LQ)

Os dados das curvas analíticas que estão apresentados na **Tabela 6.4** pelas suas equações de reta seguiram as seguintes especificações utilizadas para as mesmas neste ensaio: um coeficiente de correlação (**r**) acima de 0,99. Um desvio padrão relativo (*RSD*) entre 4,51 e 16,70%, dentro de uma faixa de trabalho de 20-200 µg/kg.

Os limites de detecção médios apresentaram-se na faixa de 7,0 a 20,0 µg/kg para Endosulfan α e Clorpirifós respectivamente. Os limites de quantificação na faixa de 24,0 a 66,5 µg/kg também para Endosulfan α e Clorpirifós, respectivamente.

TAB. 6.4 – Dados referentes às curvas analíticas construídas.

Compostos	Equação	r	Desvio Padrão (%)	Faixa de Trabalho (µg/Kg)	Tempo de retenção (min.)
Atrazina	y=6022,16x – 9631	0,995014	6,28	20-200	12,300
Clorpirifós	y=876,11x – 7441	0,998102	9,89	20-200	14,293
Aldrin	y=1151,57x – 6459	0,996419	11,7	20-200	14,435
Endosulfan α	y=5466,92 + 56978	0,990332	16,7	20-200	15,807
Oxiflúorfem	y=1094,72x + 2450	0,995047	6,44	20-200	16,177
Dieldrin	y=2466,53x + 50472	0,992357	17	20-200	16,309
Endrin	y=2240,59x + 11965	0,997029	12,7	20-200	16,721
Endosulfan β	y=2770,54x + 26803	0,997874	13,7	20-200	16,937
Endosulfan Sulfato	y=2484,82x – 6001	0,997578	4,51	20-200	17,725
4,4' DDT	y=3760,06x – 29287	0,995116	8,21	20-200	17,843

6.3 ENSAIOS DE FORTIFICAÇÃO E RECUPERAÇÃO DE SOLO IRRADIADO

As amostras de solo fortificadas com uma solução dos analitos em Metanol na concentração de 100 µg/kg, e irradiadas com doses de 5 kGy, 10 kGy e 20 kGy, apresentaram uma diminuição da concentração inicial com o aumento da dose de irradiação. Conforme a **Tabela 6.5**.

TAB.6.5 - Doses de radiação e média das concentrações ensaiadas em µg/kg.

Compostos	5 kGy	10 kGy	% Redução	20 kGy
Aldrin	84,76	50,25	40,72	<LD
Endrin	98,60	55,84	43,36	<LQ
Dieldrin	86,24	68,95	20,05	<LQ
Endosulfan β	99,95	73,17	26,80	<LQ
Endosulfan Sulfato	111,20	83,60	24,82	<LQ
Oxiflúorfem	99,09	83,60	15,63	<LQ
Atrazina	79,06	43,53	44,94	<LD
Clorpirifós	83,45	35,71	57,21	<LD
Endosulfan α	90,95	54,98	39,55	<LD
4,4' DDT	96,65	28,44	70,57	<LD

Os compostos Atrazina, Clorpirifós, Endosulfan α , Aldrin e 4,4' DDT apresentaram valores menores que seus Limites de Detecção médios (LD). Enquanto que os demais compostos apresentaram valores inferiores aos seus Limites de Quantificação médios (LQ). O Composto 4,4' DDT apresentou o maior percentual de redução na dose de 10 kGy enquanto que o composto Oxíflúorfem apresentou o menor percentual de redução para a mesma dosagem de radiação. O trabalho de Santos (Santos, 2009) concluiu que a radiação ionizante apresentou eficiência para degradação dos agrotóxicos estudados com uma dose absorvida de 20 kGy. Com este valor a totalidade dos agrotóxicos foi removida em todas as camadas. No caso do solo argiloso foi necessário uma dose absorvida maior que 30 kGy para remover a quase que a totalidade dos agrotóxicos presentes (Santos,2009).

O ensaio de recuperação foi realizado com o solo que recebeu a dose 20 kGy e apresentou o resultado demonstrado na **Tabela 6.6** para um valor de α de 0,05 no intervalo de confiança. E a **Tabela 6.7** demonstra outros resultados obtidos nas referências utilizadas neste estudo.

TAB.6.6 – Percentuais médios de Recuperação dos compostos ensaiados.

Compostos	Recuperação (%)
Aldrin	90,95
Dieldrin	92,60
Endrin	97,76
Endosulfan β	119,84
Endosulfan Sulfato	110,56
Oxíflúorfem	84,51
Atrazina	91,95
Clorpirifós	85,57
Endosulfan α	122,80
4,4' DDT	88,82

TAB.6.7 – Outros resultados obtidos nas referências utilizadas neste estudo para matriz solo.

Referências	Compostos	Técnica	QuEChERS	Faixa de Recuperação	Faixa Linear	LD	LQ
Caldas, 2011	Azoxistrobina Clomazone Fipronil Propiconazol Tebuconazol	LC-APCI MS/MS Não utilização de Clean-up	10g/10 ml Acetonitrila	70,3 - 120%	0,01-1,0 µg/ml	4-17 µg/kg	10-50 µg/kg
Correia Sá, 2012	Organoclorados	GC/ECD-confirmado por GC/MSMS	5g/7 ml e 5g/20 ml Acetonitrila	70-120%	10-140 µg /kg	3,4-23,7 µg/Kg	11,4-79,2 µg /kg
Ramos, 2010	Organofosforados	GC/NPD-confirmado por GC/MSMS	10g/20 ml Acetonitrila	62-96%	0,024-3,5 mg/L	0,48-5,71 ng /g	1,61-19,0 ng /g
Yang, 2010	38 pesticidas de diferentes classes	GC/MS - SIM	10g/20 ml Acetonitrila	53-128%	0,025-3,0 ng/uL	1,2-9,5 ng /g	4,0-31,8 ng /g
El Gohary, 2013	203 pesticidas de diferentes classes	GC/MS	10g/20 ml Acetonitrila	70-120%	0,01-0,5 mg/kg	-----	0,01 mg/kg

Para o estudo deste presente trabalho foram encontrados valores de recuperação na faixa de 84 a 122% para uma faixa linear de 20-200 µg/kg em uma relação 1:1 de massa/solvente utilizado na extração. Os limites de detecção médios apresentaram-se na faixa de 7,0 a 20,0 µg/kg para Endosulfan α e Clorpirifós respectivamente. Os limites de quantificação na faixa de 24,0 a 66,5 µg/kg também para Endosulfan α e Clorpirifós, respectivamente.

6.4 ENSAIOS DOS PESTICIDAS NAS AMOSTRAS DE SOLO

As amostras de solo caracterizaram – se principalmente pela presença do composto 4,4' Dicloro-Difenil-Tricloroetano (4,4' DDT). Valores deste pesticida acima de 53,10 µg/kg (LQ médio) foram efetivamente quantificados na amostra de solo.

O pesticida Aldrin não foi detectado (ND) nos ensaios realizados. Compostos que apresentaram valores inferiores aos seus Limites de Detecção médios (<LD) não tiveram seus valores lançados na **Tabela 6.8**. Os resultados foram lançados levando em conta a média de três valores com seus respectivos desvios padrão e coeficientes de variação.

Os compostos Atrazina, Oxiflúorfem, Dieldrin (produto de degradação do Aldrin), Endosulfan α , Endosulfan β e Endosulfan Sulfato apresentaram valores inferiores aos seus Limites de Quantificação médios.

TAB.6.8 – Concentrações, em µg/kg, de pesticidas encontrados em algumas das áreas estudadas.

	Viveiro A	Viveiro B	Colônia A1	Bambu A2	Escola A3	Jorge Penna A4	Alto A1	Meio A2	Baixo A3	mundo 502	Oliveiras	Oeiras	Mundo 19
Atrazina	< LD	< LD	< LD	33,63	< LD	44,32	35,22	< LD	< LD	< LD	40,50	29,40	50,20
Clorpirifós	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
Aldrin	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Endosulfan α	< LD	< LD	< LD	7,80	< LD	< LD	< LD	8,54	< LD	< LD	< LD	< LD	11,21
Oxifluórfem	< LD	< LD	21,5	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	21,08	16,75	< LD	17,60
Dieldrin	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	14,00	< LD	< LD
Endrin	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
Endosulfan β	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	13,64	< LD
Endosulfan Sulfato	16,91	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	11,2	< LD
4,4' DDT	16,91	26,33	26,73	137,00	35,27	49,38	42,73	144,00	124,00	80,06	55,25	139,10	53,10

7. CONCLUSÃO

- O estudo de pesticidas em matriz solo necessita de um método de extração que retorne um intervalo de recuperação aceitável para a faixa de trabalho utilizada. A metodologia QuEChERS aplicada neste ensaio retornou um percentual que compreende o intervalo de 85-123% aproximadamente. O *Clean – up*, utilizado para isolar os interferentes da matriz, contribuiu para que se possam alcançar esses valores de recuperação.
- O espectrômetro de massas quando configurado para a técnica de espectrometria de massas *in tandem* (EM/EM) possibilita uma diminuição do ruído no ensaio e o isolamento da razão m/z característica de cada composto. Os analitos foram devidamente separados pela coluna cromatográfica utilizada e identificados pela configuração proposta ao espectrômetro de massas, proporcionado desta forma o aumento esperado de sensibilidade.
- A dose de 20 kGy utilizada na irradiação da amostra de solo coletado diminuiu a concentração inicial de 100 $\mu\text{g}/\text{kg}$ de todos os pesticidas deste estudo a valores abaixo de seus Limites de Quantificação médios e para alguns pesticidas a valores inferiores aos seus Limites de Detecção médios. A irradiação do solo com a dosagem específica mostrou-se, portanto, eficaz na eliminação e/o redução dos pesticidas estudados nesta matriz.
- As quantidades expressadas do pesticida 4,4' DDT no solo de algumas áreas estudadas não estão acima do valor máximo permitido (VMP) da legislação federal vigente. O mesmo se aplica aos outros pesticidas detectados.

8. SUGESTÕES

- Estudos utilizando uma diversidade maior de pesticidas, e conseqüentemente, uma maior quantidade de compostos com diferentes funções orgânicas podem ser feitos a fim de avaliar o comportamento da irradiação nestes mesmos compostos.
- O comportamento de solos de outras culturas, e diferentes manejos, pode ser analisado dentro do ponto de vista de um estudo mais profundo com utilização de diferentes técnicas de amostragem.
- Alcançar uma maior redução dos limites de detecção da metodologia a fim de que a dose de radiação utilizada promova uma esterilização mais ampla do solo estudado.
- Aproveitamento do processo de irradiação em solos para estudos na área de material de referência.
- Reaproveitamento de solos com altas doses de contaminação.
- Por fim, um estudo sazonal com coletas ou amostragens em períodos de seca e/ou após épocas de chuva na região em que se encontra a lavoura podendo avaliar também a existência de contaminação em águas superficiais e subterrâneas.

9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ARREBOLA, F.J; Vidal, J.L.M; Sánchez, M.M. *Determination of 81 Multiclass Pesticides in Fresh Foodstuffs by a Single Injection Analysis Using Gas Chromatography-Chemical Ionization and Electron Ionization Tandem Mass Spectrometry*. Analytica Chimica Acta 484 , p.167-180. 2003.
- ALVARENGA, M.I.N; Davide, A.C. *Características Físico-Químicas de um Latossolo Vermelho Escuro e Sustentabilidade de Agroecossistemas*. Rev. Bras. Ciência do Solo: Vol.23; p.933-942. 1999
- ANASTASSIADES, M; Lehotay, S.J; Stajnbaher, D.; Schenck, F.J. *Fast and Easy Multiresidue Method Employing Acetonitrile Extraction/Partitioning and "Dispersive Solid-Phase Extraction" for the Determination of Pesticide Residues in Produce*. J AOAC Int.86(2):412-31. Mar-Apr 2003.
- ANDREU, Vicente; Picó, Yolanda. *Determination of Pesticides and their Degradation Products in Soil: Critical Review and Comparison of Methods*. Trends in Analytical Chemistry. Vol. 23, p.10-11. 2004
- ANVISA - Agência Nacional de Vigilância Sanitária . Informação disponível em: <<http://portal.anvisa.gov.br/wps/portal/anvisa/home>>. Acessado 10/03/2013.
- BARCELÓ, D; Hennion, M.C; *Pesticides and their Degradation Products: Characteristics, Usages and Environmental Behaviour*. Water – Techniques and Instrumentation in Analytical Chemistry. Elsevier. Vol.19. Cap.1. 1997
- BARBASH, J.E. *The Geochemistry of Pesticides*. Treatise on Geochemistry. US Geological Survey. Elsevier, 2007, p.1-43 ISBN (set): 0-08-043751-6
- BENETTI, Fernanda. *Desenvolvimento e Validação de Metodologia para Determinação de Multiresíduo de Glifosato e AMPA em Amostras Ambientais*. 2011.116p. Dissertação. (Mestrado em Química) Universidade de São Paulo – São Carlos 2011.
- BRADY, Nyle C; Weil, Ray R. *Elementos da Natureza e Propriedades do Solo*. Bookman, 2013, 716p. ISBN 9788565837798
- BRASIL, Resolução 420 CONAMA (Conselho Nacional do Meio Ambiente). Publicado no Diário Oficial de União nº 249 em 30/12/2009. Pág.81-84.

BRASIL, Resolução 396 CONAMA (Conselho Nacional do Meio Ambiente). Publicado no Diário Oficial de União nº 66 em 07/04/2008. Pág.66-68.

BRASIL, Decreto Lei nº 4074 de 04/01/2002 Publicado no Diário Oficial de União nº 5 Seção 1 em 08/01/2002. Pág.1-12.

CALDAS, Sergiane S; Bolzan, Cátia M; Cerqueira, Maristela B. *Evaluation of a Modified QuEChERS Extraction of Multiple Classes of Pesticides from a Rice Paddy Soil by LC-APCI-MS/MS*. Journal of Agricultural and Food Chemistry. Vol.59, p.11918-11926. 2011.

CAMPOS, Sandro Xavier de; Vieira, Eny Maria. *Estudo da Degradação do Herbicida Ácido 2,4 Diclorofenóxiacético (2,4 D) por Meio da Radiação Gama do Cobalto-60 em Solução Aquosa Contendo Ácido Húmico*. Química Nova. Vol. 25, Nº4, p.529-532. 2002.

CARNEIR, F.F; Pignati,W; Rigotto, R.M. Dossiê ABRASCO. *Um Alerta Sobre os Impactos dos Agrotóxicos na Saúde*. ABRASCO (Associação Brasileira de Saúde Coletiva). 1ª parte. 98 p. Abril 2012.

CETESB- Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. Informação disponível em: < <http://www.cetesb.sp.gov.br/institucional/stockholm-convention/102-a-convencao-de-estocolmo>>. Acessado 30/04/2013.

CHAMBERLAIN, Keith; Evans, Avis A; Bromilow, Richard H. *l-Octanol/Water Partition Coefficient (K_{ow}) and pK_a for Ionisable Pesticides Measured by a pH – Metric Method*. Pesticide Science. Journal of Separation Science. Vol.47, p.265-271. 1996.

CORREIA-SÁ, Luísa; Fernandes, Virgínia C; Carvalho, Manuela. *Optimization of QuEChERS Method for the Analysis of Organochlorine Pesticides in Soils with Diverse Organic Matter*. Journal of Separation Science Vol.35, p.1521-1530, 2012

DIEHL, J.F. *Safety of Irradiated Foods*. New York: Marcel Dekker, 1990.

DUARTE, C.L, *et al Decontamination of Pesticide Packing Using Ionizing Radiation*. Radiation Chemistry and Physics. 2007, 76, p.1885–1889

- DUROVIC, Rada D. *et al Solid Phase Microextraction as an Efficient Method for Characterization of the Interection of Pesticides with Different Soil Types.* *Jorn.Braz.Chem.Soc.* Vol.21 No 6 p. 985-994. 2010.
- EL-GOHARY, Abir A; *Validation of Analytical Method for Determination of 203 Pesticide Residues in Soil byGC- MSMS.* *Journal of Applied Sciences Research*, 9(3): 2085-2092, 2013 ISSN 1819-544X
- EMBRAPA –Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. Informação disponível em: http://www.agencia.cnptia.embrapa.br/gestor/solos_tropicais/arvore/CONTAG01_43_22_12200611552.html> Acessado em 17/09/2013.
- EMBRAPA – Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. *Análises Químicas para Avaliação da Fertilidade do Solo.* Documento nº 3, Outubro 1998, 40p. ISSN 1414-815
- EMBRAPA – Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. *Sistema Brasileiro de Classificação de Solos.* 2ª ed, 2006, 306p. ISBN 85-85864-19-2.
- ESSINGTON, Michael E; *Soil and Water Chemistry – An Integrative Approach.* 1ª ed. CRC Press, 2003 563p. ISBN 0-84931258-2.
- ESTEVEZ, Manuel A; Periago, Eugenio; Carballo, Elena M. *The Mobility and Degradation of Pesticides in Soil and the Pollutionof Groundwater Resources.* *Agriculture, Ecosystems and Environment.*Vol.123. Issue 4, p.247-260. February2008.
- FEAM - MG –Fundação Estadual do Meio Ambiente-MG. Informação disponível em: <http://www.feam.br/noticias/1/949-mapas-de-solo-do-estado-de-minas-gerais>> Acessado em 19/08/2015.
- FERNANDES, Virginia C; Vera, Jose L.; Domingues, Valentina F. *Mass Spectrometry Parameters Optimization for the 46 Multiclass Pesticides Determination in Strawberries with Gas Chromatography Ion Trap Tandem Mass Spectrometry.* *J.Am.Soc.Mass Spectrom.* Vol.23; p.2187 – 2197. 2012.
- FILIZOLA, Heloisa Ferreira; Gomes, Marco Antônio Ferreira; de Souza, Manoel Dornelas; *Manual de Procedimentos de Coleta de Amostras em Áreas Agrícolas para Análise da Qualidade Ambiental: Solo, Água e Sedimentos.* 1ª ed. EMBRAPA Meio Ambiente, 2006 169p. ISBN 85-85771-43-7.

- GALEMBECK, Sérgio E; Vessechi, Ricardo; Lopes, Norberto P. *Aplicação da Química Quântica Computacional no Estudo de Processos Químicos Envolvidos em Espectrometria de Massas*. Química Nova. Vol.31, N°4, p.840-853. 2008.
- GATIBONI, L.C. *Propriedades Químicas do Solo*. Polígrafo da disciplina de Morfologia, Gênese e classificação do Solo. UFSM/Depto de Solos, Santa Maria, RS. 2003, 27 p.
- GERMAN Federal Environment. *Dossier Prepared in Support of a Proposal of Endosulfan to be Considered as a Candidate for Inclusion in the Annex I to Protocol to 1979 Convention on Long-Range Transboundary Air Pollution on Persistent Organic Pollutants (LRTAP- Protocols on POPs)*. UNECE (United Nations Economic Commission for Europe) 07.2008,64p.
- GROB, Robert L. *Modern Practice of Gas Chromatography*. 3ªed, John Wiley & Sons 1995, 866p. ISBN 0-471-59700-7.
- HÜBSCHMANN, Hans-Joachim. *Handbook of GC/MS – Fundamental and Applications*. 2ªed.Wiley-VCH, 2009, 720p. ISBN 978-3-527-3142-0.
- JAVARONI, Rita de C.A; Talamoni, José; Landgraf, Maria D. *Estudo da Degradação do Lindano em Solução Aquosa Através de Radiação Gama*. Química Nova.Vol.14, N°4. 1991.
- KAH, Méline. *Behavior of Ionisable Pesticides in Soils*. 2007. Tese (Doutorado em Química) University of York, Environment Department, PhD Thesis, 2007. 228p.
- LACOIX, Monique. *Irradiation of Foods*. INRS - Institut Armand Frappier, Canadian Irradiation Center, Université du Québec, Laval City, Quebec, Canada. Emerging Technologies for Food Processing. Copyright. Elsevier, 2005. ISBN 0-12-676757-2.
- LANÇAS, Fernando M. *Extração em Fase Sólida (SPE)*. 1ªed. São Carlos; RiMa, 2004.96p. ISBN - 85-7656-002-x.
- LANÇAS, Fernando M. *A Cromatografia Líquida Moderna e a Espectrometria de Massas: Finalmente “Compatíveis”*. Revista Scientia Chromatographica. Vol.1, n° 2, p35-61. 2009.

- LANGENBACH,T; Palm,S. *Os Pesticidas no Ecossistema do Solo. Oecologia Brasiliensis*. Programa de Pós-Graduação em Ecologia da Universidade Federal do Rio de Janeiro (PPGE/UFRJ). 1995,Vol 1. n°1.
- LESUEUR, C.; Gartner, M.; Mentler, A. *Comparasion of Four Extraction Methods for the Analysis of 24 Pesticides in Soil Samples with Gas Chromatography-Mass Spectrometry and Liquid Chromatography and Liquid Chromatography-Ion Trap Mass Spectrometry*. Talanta.Vol.75, p.284-293. 2008.
- LIMA *et al*, Antonio Luis dos Santos; **Avaliação dos Efeitos da Radiação Gama nos Teores de Carotenóides, Ácido Ascórbico e Açúcares no Fruto Buriti do Brejo (*Mauritia flexuosa L.*)** Acta Amaz. vol.39 no.3 Manaus set. 2009.
- LIMA *et al*, Antonio Luis dos Santos; **Aplicação de Baixas Doses de Radiação Ionizante no Fruto Brasileiro Tucumã (*Astrocarium vulgare Mart.*)** Acta Amaz. vol.41 no.3 Manaus 2011.
- LIMA *et al*, Keila dos Santos Cople; **Effect of Gamma Irradiation and Cooking on Cowpea Bean Grains (*Vigna unguiculata L. Walp.*)**. Radiations Physics and Chemistry, Vol. 80. Iss.9, p.983-989. Set.2011.
- LOURENCETTI, Carolina; Ribeiro, Maria Lúcia; **Contaminação de Águas Subterrâneas por Pesticidas: Avaliação Preliminar**. Química Nova.Vol.30, N°3, p.688-694. 2007.
- MAC BEAN, C (Editor); **A World Compendium. The Pesticide Manual**. 16ªed.BCPC, 2012, 561 p. ISBN 978 1 901396 86 7
- Mc NAMANRA N.P; Black, H.I.J; Beresfork, N.A. **Effects of Acute Gamma Irradiation on Chemical, Physics and Biological Properties of Soil**. Aplied Soil Ecology. Vol.24, p.117-132. 2003.
- MAPA – Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento. Informação disponível em – http://extranet.agricultura.gov.br/agrofit_cons/principal_agrofit_cons . Acessado em 08/08/2013
- MEURER, Egon José. **Fundamentos de Química do Solo**. Ed. Genesis, Porto Alegre 2004 290p. ISBN 85-87578-04-9.

- MILLER, J.N; Miller, J.C; *Statistics and Chemometrics for Analytical Chemistry*. 6ªed.Pearson, 2010, 285p. ISBN 0131291920
- MPOG - Ministério do Planejamento, Orçamento e Gestão. *Manual Técnico de Pedologia – Manuais Técnicos em Geociências*. 2ª ed. IBGE. 2007, Vol. 4. 316p.ISSN 0103-9598
- MOLDOVEANU, S.C; David, V. *Sample Preparation in Chromatography – Journal of Chromatography Library* . Elsevier, 2002, Volume 65. 923p. ISBN 0444503943.
- NOBLE, Alan.; *Partition Coefficients (n-octanol-water) for Pesticides*. Journal of Chromatography, Elsevier Vol.642, p.3 – 14. 1993.
- NPIC (*National Pesticides Information Center*), Informação disponível em:
< <http://npic.orst.edu/ingred/ppdmmove.htm>> . Acessado 09/04/2013.
- NOLLET, Leo M.L. *Handbook of Water Analysis*. 2ª ed. CRC Press, 2007; 745 p. ISBN 978-0-8493-7033
- PAN B.; Xing B.; Tao S. *Effect of Physical Forms of Soil Organic Matter on Phenanthrene Sorption*. Chemosphere. Vol.68(7), p.1262-9. Julho 2007.
- PINTO, García Carmelo; Laespada, María E.F; Martín,Sara Herrero. *Simplified QuEChERS Approach for the Extraction of Chlorinated Compounds from Soil Samples*. Talanta. Vol.81, p.385-391. 2010.
- PRADO, Hélio do; *Pedologia Fácil: Aplicação em Solos Tropicais*. 4ª ed. Piracicaba. 2013. 284p. ISBN: 978-85-901330-2-5
- RAMOS, M.A; Borges, J.H.; Pérez, L.M.R. *Evaluation of a Modified QuEChERS Method for the Extraction of Pesticides from Agricultural, Ornamental and Forestall Soil*. Analytical and Bioanalytical Chemistry. Vol.396, p.2307-2319. 2010.
- RIBANI, Marcelo; Bottoli Carla B.G; Collins, Carol H. *Validação em Métodos Cromatográficos e Eletroforéticos*. Química Nova, Vol.27, N°5, p.771-780. 2004.

SANTOS, Janilson Silva. **Remediação de Solos Contaminados com Agrotóxicos Pelo Tratamento com Radiação Gama**. 2009.63p. Dissertação (Mestrado em Ciências-Tecnologia Nuclear)Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN-Universidade de São Paulo. 2009.

STENERSEN, Jørgen; **Chemical Pesticides. Mode of Action and Toxicology**. 1ª ed.CRC Press,2004, 274 p. ISBN 0-7484-0910-6

US EPA (*United States Environmental Protection Agency*).Informação disponível em: < <http://www.epa.gov/iaq/voc.html> >. Acesso em 05/07/2012.

US EPA (*United States Environmental Protection Agency*).Informação disponível em: < http://www.epa.gov/superfund/health/conmedia/soil/pdfs/part_5.pdf >. Acesso em 29/03/2013.

US EPA (*United States Environmental Protection Agency*). **Reregistration Eligibility Decision (RED) Oxyfluorfen**, Prevention, Pesticides and Toxic Substances. EPA 738 – F02-013. 153p. Outubro,2002.

US EPA (*United States Environmental Protection Agency*). **Decision Documents for Atrazine**, Prevention, Pesticides and Toxic Substances. Abril,2006. 323p.

VIDAL, Martinez José L; Frenich, Antonia Garrido; **Pesticides Protocols**. 1ª ed.Humana Press, 2006, 512 p. ISBN 1-58829-410-2.

VITAL,H.C; Hernandez, Nilber K.; dos Santos, Avelino; **A Conservação de Alimentos por Irradiação**. Revista CETEx P&D.Vol.2, p.45-50. 2008.

VITAL,H.C; Vellozo, Sergio de Oliveira; Balthar, M.C.V; **Perspectivas do uso do Irradiador Gama do IPE**. VI Congresso Geral de Energia Nuclear, Anais CGEN 1996 RJ.

WAUCHOPE, R. D.; Yeh, Simon; Linders, Jan B.H.J. **Pesticide Soil Sorption Parameters: Theory, Measurement, Uses, Limitations and Reliability**. Pest Management Science.Vol.58, p.419-445. 2002.

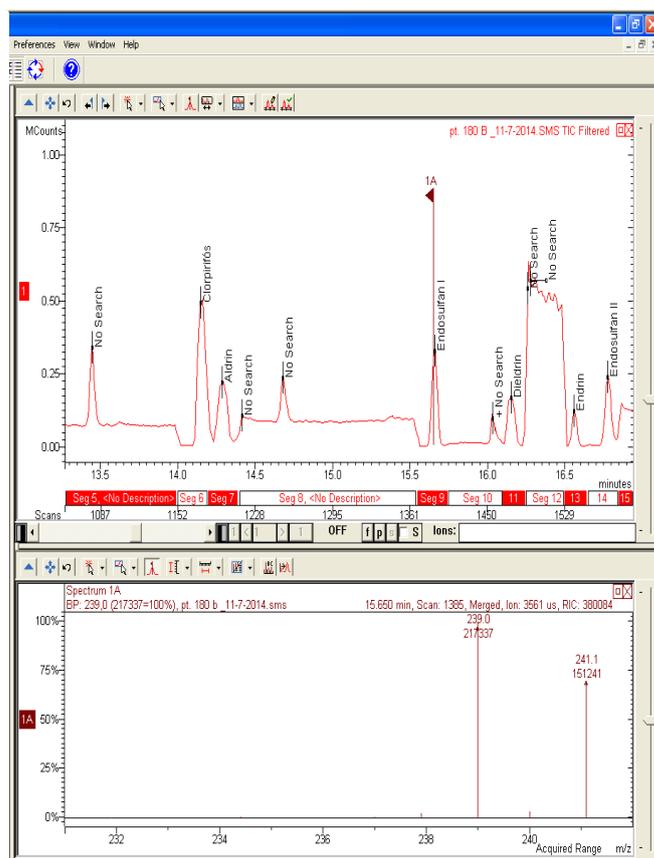
WHO - WORLD HEALTH ORGANIZATION; **The WHO Recommended Classification of Pesticides by Hazard and Guidelines to Classification: 2009**. WHO Library,2010, 81p. ISBN 978 92 4 154796 3

YANG, Xiao Bing; Ying, G.; Kookana, Rai S. ***Rapid Multiresidue Determination for Currently Used Pesticides in Agricultural Drainage Waters and Soils Using Gas Chromatography–Mass Spectrometry***. Journal of Environmental Science and Health Part B. 2010 45, p.152–161.

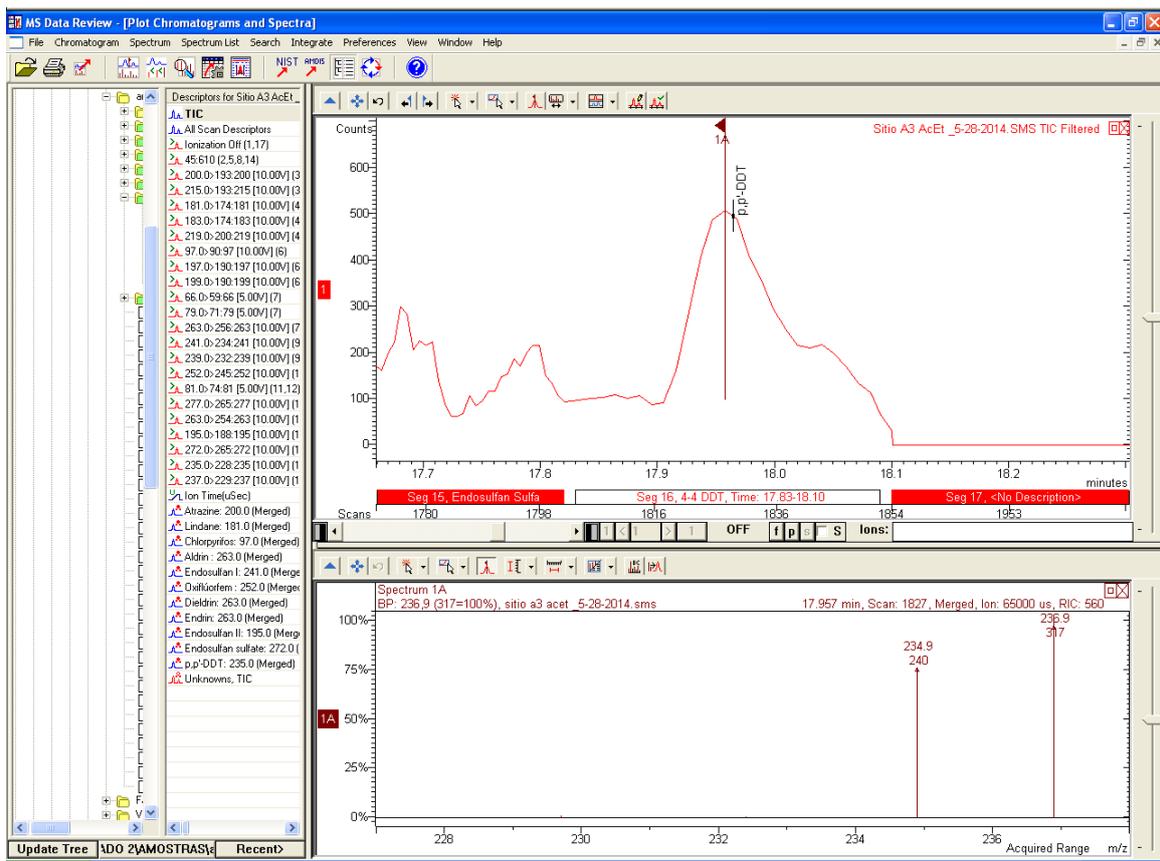
ZACHARIA, James Tano. ***Identity, Physical and Chemical Properties of Pesticides. Pesticides in the Modern World - Trends in Pesticides Analysis***. In Tech. Out/2011. 514p. ISBN 978-953-307-437-5.

ZANELLA, Renato; Adaime Martha B.; Friggi, Caroline A. ***QuEChERS –Um Método Moderno de Preparo de Amostra para Determinação Multiresíduo de Pesticidas em Alimentos por Métodos Cromatográficos Acoplados à Espectrometria de Massas***. Química Nova. Vol.32, N°6, p.1620-1634. 2009.

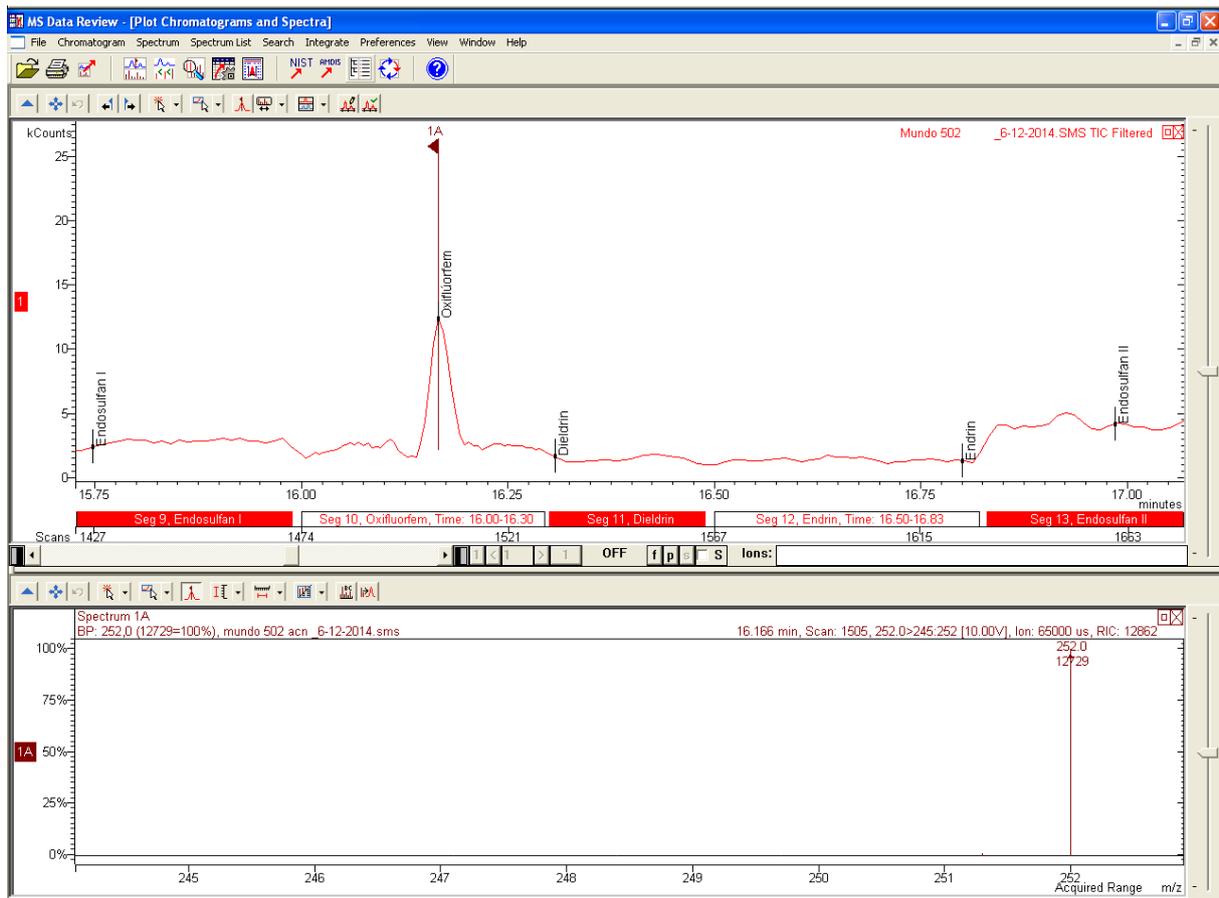
10. ANEXOS



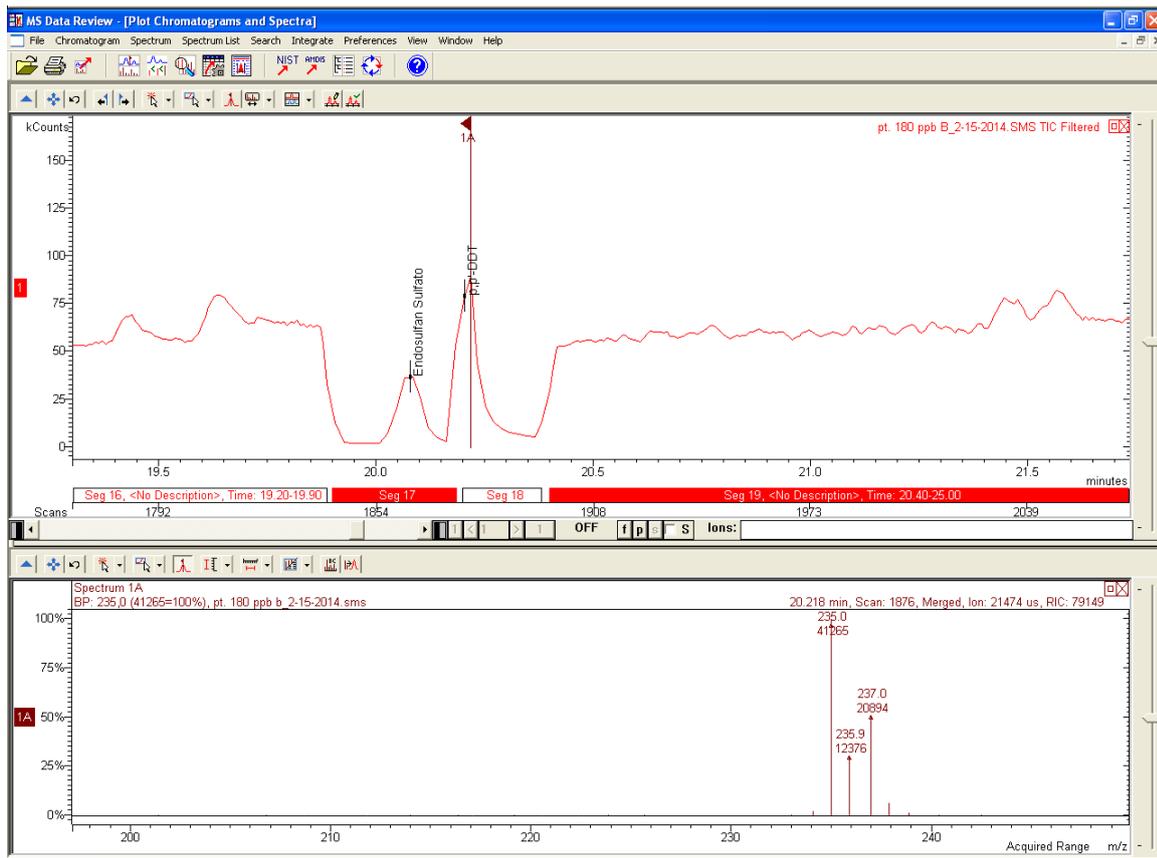
Anexo 1 – Cromatograma que fez parte da elaboração de uma das curvas analíticas (parte de cima). Espectro com os íons percursores referentes ao composto Endosulfan α (parte de baixo da figura).



Anexo 2 – Na parte de cima da figura cromatograma ampliado representando o composto pp', DDT. Logo abaixo, o espectro com os respectivos íons percursoros.



Anexo 3 – Na parte de cima da figura cromatograma ampliado representando o composto Oxifluórfem. Logo abaixo, o espectro com o respectivo íon precursor.



Anexo 4 – Cromatograma que fez parte da elaboração de uma das curvas analíticas (parte de cima). Espectro com os íons percursoros referentes ao composto 4,4' DDT (parte de baixo da figura).