

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS -
UFSCAR
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM BIOTECNOLOGIA**

**AVALIAÇÃO DA CONTAMINAÇÃO E DESTINO DE MULTIRRESÍDUOS DE
PESTICIDAS ORGANOCLORADOS EM ÁGUA E SEDIMENTO
UTILIZANDO CROMATOGRAFIA GASOSA COM DETECTOR DE
CAPTURA DE ELÉTRONS (CG/ECD)**

Livia Pedrino Simão

Orientadores: Prof^a. Dr^a. Maria Olímpia de Oliveira Rezende
Prof^a. Dr^a. Odete Rocha

São Carlos
2010

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS -
UFSCAR**

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM BIOTECNOLOGIA

**AVALIAÇÃO DA CONTAMINAÇÃO E DESTINO DE MULTIRRESÍDUOS DE
PESTICIDAS ORGANOCLORADOS EM ÁGUA E SEDIMENTO
UTILIZANDO CROMATOGRAFIA GASOSA COM DETECTOR DE
CAPTURA DE ELÉTRONS (CG/ECD)**

Livia Pedrino Simão

Orientadores: Prof^a. Dr^a. Maria Olímpia de Oliveira Rezende
Prof^a. Dr^a. Odete Rocha

Defesa apresentada ao
Programa de Pós-Graduação
em Biotecnologia da
Universidade Federal de São
Carlos, como parte dos
requisitos para obtenção do
título de Mestre em
Biotecnologia.

São Carlos

2010

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da
Biblioteca Comunitária da UFSCar**

S593ac

Simão, Livia Pedrino.

Avaliação da contaminação e destino de multirresíduos de pesticidas organoclorados em água e sedimento utilizando cromatografia gasosa com detector de captura de elétrons (CG/ECD) / Livia Pedrino Simão. -- São Carlos : UFSCar, 2011.

82 f.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2010.

1. Biotecnologia. 2. Compostos organoclorados. 3. Produtividade agrícola. 4. Monjolinho, Rio (SP). I. Título.

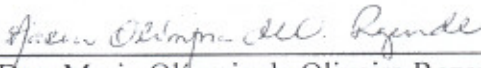
CDD: 660.6 (20^a)

Livia Pedrino Simão

Dissertação de Mestrado submetida
à Coordenação do Programa de
Pós-Graduação em Biotecnologia,
da Universidade Federal de São
Carlos, como requisito parcial para
a obtenção do título de Mestre em
Biotecnologia

Aprovado em: 18/11/2010

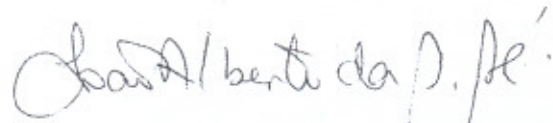
BANCA EXAMINADORA



Profa. Dra. Maria Olímpia de Oliveira Rezende (Orientadora)
PPG-Biotec/UFSCar



Profa. Dra. Cristina Paiva de Sousa
DMP/UFSCar



Prof. Dr. João Alberto da Silva Sé
(UNIARA)

A maioria das artes exige longo estudo e aplicação, porém, a mais bela de todas, a simpatia, apenas exige vontade.

(Philip Dormer Stanhope)

Dedicatória

À Deus, por ter me dado a vida e o dom do conhecimento

À meus pais Devanei e Rosimar, pelo força e esforço em todos os meus momentos.

Ao meu irmão Thiago, meu exemplo de sabedoria e conhecimento.

Ao meu namorado Marcelo, com todo amor e carinho.

Agradecimentos

A Prof Dra. Maria Olimpia de Oliveira Rezende, pela orientação e confiança.

A técnica e amiga Dra. Maria Diva Landgraff pelos ensinamentos, paciência, e ajuda no decorrer do trabalho.

Aos amigos de laboratório: Fernanda, Dany, Tulio, Isequiel, Régis, Leandro, Rachide, pelos momentos de descontração e amizade.

Fer, Paulo e Túlio, obrigado pela ajuda e momentos de alegria.

A todos aqueles de forma, direta ou indireta, contribuíram para a realização deste trabalho.

Muito obrigado!

Sumário

Índice de Figuras	8
Índice de tabelas	10
Lista de abreviaturas	11
Resumo	12
1 – Introdução	14
2 – Objetivos.....	17
2.1 - Objetivos Específicos.....	17
3 – Revisão Bibliográfica	18
3.1 Pesticidas	18
3.2 Pesticidas Organoclorados.....	19
3.3 Heptacloro e Heptacloro Epóxido	24
3.4 DDT	26
3.5 Aldrin e Dieldrin.....	28
3.6 Endrin	30
4. Identificação de pesticidas organoclorados por cromatografia gasosa.....	32
4.1 Detector de captura de elétrons (ECD).....	33
4.2 Extração em Fase Sólida (SPE).....	35
5 - Bacia Hidrográfica do Rio do Monjolinho.....	38
6. Validação Analítica	41
6.1 Processo de validação	42
7. Materiais e Métodos	45
7.1 Amostragem	45
7.2 Equipamentos e reagentes	46
7.3 Caracterização química das amostras de água.....	46
7.4 Caracterização das amostras de sedimento.....	48

8. Resultados.....	52
8.1 Referentes às análises cromatográficas	52
8.2 Resultados referentes às análises de sedimento.....	70
9 Conclusões.....	73
10 Rreferências	75

Índice de Figuras

- Figura 1: Fluxo de compostos organoclorados do ar para ambientes aquáticos e seres vivos.
- Figura 2: Fórmula estrutural do composto Heptacloro
- Figura 3: Fórmula estrutural do composto Heptacloro Epóxido
- Figura 4: Fórmula estrutural do composto DDT
- Figura 5: Fórmula estrutural do composto DDE
- Figura 6: Vias de transformação dos compostos Aldrin e Dieldrin
- Figura 7: Fórmula estrutural do composto Endrin
- Figura 8: Vias de decomposição do composto Endrin
- Figura 9: Princípio básico de funcionamento do detector por captura de elétrons
- Figura 10: Esquema básico de um detector de captura de elétrons (ECD)
- Figura 11: Cartucho típico empregado em extração em fase sólida (SPE)
- Figura 12: Principais etapas empregadas em extração em fase sólida (SPE)
- Figura 13: Sistema analítico para extração em fase sólida (SPE)
- Figura 14: Limite municipal da Bacia do Rio do Monjolinho
- Figura 15: Córregos da Bacia do Rio do Monjolinho
- Figura 16: Rio do Monjolinho
- Figura 17: Córrego do Água Fria
- Figura 18: Córrego do Água Quente
- Figura 19: Córrego do Tijuco Preto
- Figura 20: Córrego Santa Maria
- Figura 21: Cromatograma típico do padrão do composto Aldrin
- Figura 22: Curva analítica para aldrin
- Figura 23: Cromatograma típico do padrão do composto Endrin
- Figura 24: Curva analítica para Endrin
- Figura 25: Cromatograma típico do padrão do composto Heptacloro
- Figura 26: Curva analítica para Heptacloro
- Figura 27: Cromatograma típico do padrão do composto Dieldrin
- Figura 28: Curva analítica para Dieldrin
- Figura 29: Cromatograma típico do padrão do composto 4,4 DDT
- Figura 30: Curva analítica para 4,4 DDT
- Figura 31: Cromatograma típico do padrão do composto Heptacloro Epóxido

Figura 32: Curva analítica para Heptacloro Epóxido

Figura 33: Cromatograma típico do “mix” de compostos organoclorados estudados, concentração de 200

Figura 34: Cromatograma típico de recuperação do “mix” de compostos organoclorados estudados, concentração de 200

Figura 35: Cromatograma típico do “mix” de compostos organoclorados estudados, concentração de 50

Figura 36: Cromatograma típico de recuperação do “mix” de compostos organoclorados estudados, concentração de 50

Figura 37: Cromatograma típico da amostra de água coletada (Ponto 1)

Figura 38: Cromatograma típico da amostra de água coletada (Ponto 2)

Figura 39: Cromatograma típico da amostra de água coletada (Ponto 3)

Figura 40: Cromatograma típico da amostra de água coletada (Ponto 4)

Figura 41: Cromatograma típico da amostra de água coletada (Ponto 5)

Índice de tabelas

Tabela 1: Valores Máximos Permitidos (VMP) para compostos organoclorados

Tabela 2: Parâmetros de caracterização da água

Tabela 3: Toxicidade dos compostos organoclorados

Lista de abreviaturas

CETESB – Companhia Ambiental do Estado de São Paulo

ECD – Detector de captura de elétron

GC – Cromatografia Gasosa

SPE – Extração em Fase Sólida (Solid Fase Extraction)

VMP – Valor máximo permitido

Resumo

A utilização de pesticidas com a finalidade de melhorar a produtividade agrícola, durante o último século, teve papel fundamental na contaminação ambiental sobretudo em águas superficiais e sedimento. Dos pesticidas usados em grande escala, encontram-se os organoclorados, os quais, uma vez presentes no solo podem ser transportados em grandes quantidades, pelas águas das chuvas, atingindo principalmente, águas superficiais. O presente trabalho teve como objetivo avaliar a contaminação de água na Bacia do Rio do Monjolinho por multirresíduos de pesticidas organoclorados, através de análises físicas, químicas e também utilizando cromatografia gasosa com detector de captura de elétrons (GC/ECD) para detecção de compostos organoclorados. Para tanto foram realizadas coletas de água e sedimento em cinco pontos ao longo da Bacia do Rio do Monjolinho. O método apresentado obteve limite de detecção (LD) de 0,0039 à 0,86 $\mu\text{g L}^{-1}$, limite de quantificação (LQ) de 0,07 à 2,59 $\mu\text{g L}^{-1}$ e coeficiente de determinação de 0,99. Através dos resultados obtidos das análises cromatográficas, parâmetros físico químicos de água e sedimento, constatou-se a presença de compostos organoclorados em todos os pontos coletados, fato o qual pode estar relacionado ao uso persistente destes compostos próximos a bacia. Estes resultados permitem considerar que aos pesticidas organoclorados ainda fazem parte dos produtos utilizados na agricultura de nosso país e, também, que a metodologia proposta para a determinação de multirresíduos de compostos organoclorados é proveitosa e satisfatória.

Palavras-chave: GC/EC, organoclorados, multirresíduos, Rio do Monjolinho.

Abstract

The use of pesticides for the purpose of improving agricultural productivity during the last century, played a key role in environmental contamination especially in surface water and sediment. Pesticides used on a large scale are the organochlorines, which, once present in the soil can be transported in large quantities by the rain, mainly reaching surface water. This study aimed to evaluate the contamination of water in the River Basin Monjolinho multiresíduos by organochlorine pesticides, through physical, chemical, and also using gas chromatography with electron capture detector (GC / ECD) for detection of organochlorine compounds . Therefore, we sampled water and sediment at five points along the River Basin Monjolinho. The method presented achieved Limiting of detection (LOD) of 0.0039 to 0.86 mg L⁻¹, limit of quantification (LOQ) of 0.07 to 2.59 mg L⁻¹ and determination coefficient of 0.99. Through the results of chromatographic analysis, physico-chemical water and sediment, we found the presence of organochlorine compounds in all sampling points, a fact which may be related to persistent use of these compounds near the basin. These results support the view that the organochlorine pesticides are still part of the products used in agriculture of our country and also that the proposed methodology for the determination of organochlorine compounds multiresíduos is profitable and satisfactory.

Keywords: GC / EC, organochlorines, multiresidue, Monjolinho River.

1 – Introdução

No decorrer da evolução humana os primeiros grupamentos eram pequenos, dispersos e sua economia baseava-se nas atividades de caça, pesca e coleta de materiais vegetais e minerais para satisfazerem suas necessidades de alimentação, vestuário e de habitação (GOULD, 1982 citado por SÉ, 1992). Como as populações eram pequenas e não concentradas, os seus dejetos e resíduos eram assimilados, sem problema, pelo ecossistemas dos quais participavam, não causando nenhum impacto ambiental grave (ODUM e ODUM, 1983). Mas, com o passar dos tempos alguns eventos da evolução humana como a descoberta do fogo, o desenvolvimento da agricultura, a revolução industrial e a formação de uma sociedade de consumo levaram ao surgimento das grandes cidades. (SÉ, op cit.)

A expansão destes grandes centros urbanos de maneira acelerada e não prevista durante a segunda metade do século XX fez com que o homem colocasse a ciência a serviço da tecnologia e esta a seu próprio serviço (ARAÚJO & CARAM, 2006), levando a um aumento indiscriminado da industrialização e urbanização, como forma de suprir as necessidades de uma sociedade com uma cultura voltada para o consumo e produção de bens, provocando com isso degradações e impactos ambientais.

Devido à necessidade do fornecimento de alimentos à população, faz-se necessário o controle das plantas invasoras, pragas e doenças presentes nas culturas, o qual, na sua maioria, é realizado via aplicação de pesticidas (FOSTER et al, 1993).

O uso mais antigo de pesticidas de que se tem registro, cerca do ano 1200 a.C., envolveu a utilização de sal e de cinzas em campos conquistados por exércitos bíblicos, para tornar as terras improdutivas (JARDIM et al, 2009).

Os pesticidas, também denominados defensivos agrícolas ou agrotóxicos, possuem formulações químicas diversificadas, sendo classificados de acordo com seu

uso ou por sua natureza química. Dentre os orgânicos, os que têm maior significado ambiental são os organoclorados, organofosforados e carbamatos, todas substâncias tóxicas (LAMPARELLI et al, 2001).

No ano de 1939, Paul Muller, sintetizou o eficiente pesticida DDT (Dicloro-Difenil – Tricloretoano), que logo passou a ser o mais utilizado em todo o mundo. Anos mais tarde foram comprovados seus efeitos maléficos no ambiente e à saúde humana. Desde então seu uso é proibido em aproximadamente 86 países. O uso de pesticidas dobrou desde a década de 50, sendo cerca de 2,5 milhões de toneladas de pesticidas industriais utilizados todos os anos (FLORES et al, 2004).

A partir de 1940, grandes mudanças no cenário agrícola foram iniciadas, tais como, por exemplo, a implantação e uso de defensivos agrícolas organoclorados e organofosforados. Atualmente, um grande número de pesticidas, ultrapassando 1000 tipos, ainda se encontram disponíveis no mercado, tendo seu crescimento em alta em função do aumento da área cultivada (SANTOS, 2007).

De todos os compostos mais utilizados como pesticidas, os organoclorados encontram-se no topo da lista, seguido pelos organofosforados, carbamatos e piretróides. Os efeitos desses agentes ao longo do tempo representam um grande risco à saúde pública, sendo necessários o monitoramento e a vigilância desses produtos em águas, solos, alimentos e ar (JAVARONI et al.,1991, FLORES et al., 2004).

A aplicação de forma indiscriminada e incorreta dos pesticidas tem provocado conseqüências negativas, tais como, aparecimento de espécies resistentes aos compostos, desaparecimento de espécies úteis, contaminação de solos e, conseqüentemente, lençóis freáticos (LARA & BATISTA 1992, FLORES et al., 2004).

O desordenado crescimento populacional, o uso de novas tecnologias e a demanda por mais alimentos afeta não somente o solo, como também provoca grandes impactos na qualidade da água. O impacto das atividades modernas sobre a qualidade da água subterrânea tornou-se conhecido em alguns países industrializados durante a década de 70 (FOSTER et al, 1993).

Devido a tais fatos, os recursos hídricos têm sido ao longo dos anos contaminados por diversos tipos de substâncias químicas, fazendo com que o suprimento de água potável e de boa qualidade torne-se cada vez menor e de maior custo, principalmente nas zonas mais desenvolvidas, nas quais o emprego de substâncias químicas é de uso mais intenso. A boa qualidade da água, a não contaminação do solo, e, conseqüentemente dos alimentos só pode ser assegurada através de programas de monitoramento ambiental, os quais podem minimizar os riscos de poluição.

Os recursos hídricos, um bem finito indispensável para a manutenção e qualidade de vida na Terra, estão sendo ameaçados por esta necessidade de consumo e expansão da sociedade, pois é matéria prima para o desenvolvimento de diversas atividades antrópicas, tais como, a produção de alimento, de energia, de bens de consumo, de tratamento e de lazer, assim como para a manutenção e equilíbrio ambiental dos ecossistemas terrestres (LIMA, 2001).

Segundo Souza (2004) “a conservação da quantidade e qualidade da água depende das condições naturais e, principalmente, das ações humanas nas Bacias Hidrográficas onde ela se origina e circula”. Infelizmente, as Bacias Hidrográficas nas ultimas décadas vêm sofrendo com as ações pouco planejadas do homem contemporâneo que apresenta uma cultura na qual o objetivo principal é o mínimo custo e o máximo benefício de seus usuários, sem preocupação alguma com o ecossistema ao seu redor, e conseqüentemente, com a sua própria qualidade de vida (TUCCI e SILVEIRA, 2001).

A contaminação de águas superficiais por fontes não pontuais é um importante problema ambiental devido à dificuldade de detecção. Quando essas águas estão em áreas populosas faz-se necessário um controle, principalmente quando as fontes de contaminação estão dispersas ao longo do curso de um rio e, além disso, os contaminantes mudam ao longo do ano e talvez sejam diferentes de um ano para o outro. Nesta situação monitorar cada pesticida isoladamente é, além de muito caro, pouco produtivo sendo então recomendada uma análise de multiresíduos de pesticida.

Assim, neste contexto, esta pesquisa foi realizada na Bacia Hidrográfica do Rio do Monjolinho (São Carlos/Ibaté – SP), com o objetivo de se investigar a presença de multirresíduos de pesticidas organoclorados em suas águas e sedimentos.

2 – Objetivos

2.1 Objetivo Geral

O principal objetivo deste trabalho é avaliar a contaminação de água por mutirresíduos de pesticidas organoclorados, com base nos Valores Máximos Permitidos (VMP) para compostos organoclorados para solos e águas subterrâneas, segundo a resolução **CETESB, 2005.colocar nas referencias**

2.2 - Objetivos Específicos

Como objetivos específicos propõem-se

2.3 - Determinar compostos organoclorados (Heptacloro, Heptacloro Epóxido, 4,4 DDT, Aldrin, Dieldrin, Endrin) em água, utilizando GC/ECD,

2.4 - Validar a metodologia utilizada para a determinação dos compostos

2.5 - Caracterizar as águas coletadas na Bacia do Rio do Monjolinho.

3 – Revisão Bibliográfica

3.1 Pesticidas

O trabalho agrícola é uma das mais perigosas ocupações na atualidade. Dentre os vários riscos ocupacionais, destacam-se os agrotóxicos que estão relacionados a intoxicações agudas, doenças crônicas, problemas reprodutivos e danos ambientais. (FARIA *et al*, 2007).

Dados da Organização Internacional do Trabalho (OIT) e Organização Mundial da Saúde (OMS) estimam que, entre trabalhadores de países em desenvolvimento, os agrotóxicos causam mundialmente 70 mil intoxicações agudas e crônicas que evoluem para casos de óbito (FARIA *op cit*, 2007).

No Brasil, o consumo de agrotóxicos teve um aumento significativo nas últimas décadas, transformando o país em um dos líderes mundiais no consumo de agrotóxicos, e aumentando o faturamento do seguimento agroquímico no país. Segundo a ABIFINA (Associação Brasileira de Indústrias de Química Fina, Biotecnologia e suas Especialidades) saltou de 1,2 bilhão no ano de 2002 para 4,4 bilhões em 2004, sendo que 40% dos produtos vendidos eram herbicidas, 31% fungicidas, 24% inseticidas e 5% outros (FARIA *op cit*, 2007).

Em importações o setor de defensivos agrícolas teve um aumento de US\$ 654.790 no ano de 2005 para 1.267.648 no ano de 2008. Neste mesmo setor, referente à exportações houve também um aumento significativo, saltando de US\$ 233.968 mil em 2005 para 432.171 mil no ano de 2008 (ABIFINA, 2010).

Os pesticidas são divididos em quatro classes toxicológicas quanto ao risco para a saúde humana:

Classe 1: compostos altamente tóxicos (faixa vermelha)

Classe 2: compostos mediamente tóxicos (faixa amarela)

Classe 3: compostos pouco tóxicos (faixa azul)

Classe 4: compostos praticamente não tóxicos (faixa verde)

Segundo a legislação Brasileira (Lei 7.802, em 11 de julho de 1989), esses compostos são denominados “agrotóxicos” e são classificados como inseticidas, fungicidas e herbicidas (SANCHES *et al* , 2003).

Campeão mundial de uso de agrotóxicos, o Brasil se tornou nos últimos anos o principal destino de produtos banidos em outros países. Nas lavouras brasileiras são usados pelo menos dez produtos proscritos na União Européia (UE), Estados Unidos e um deles no Paraguai. (ESTADÃO, 2010).

3.2 Pesticidas Organoclorados

Organoclorados são hidrocarbonetos clorados sintetizados pelo homem, não ocorrendo naturalmente no meio ambiente. Devido às suas propriedades inseticidas e ao seu grande efeito residual, os organoclorados passaram a ser utilizados em todo mundo como defensivos agrícolas, principalmente após a segunda Guerra Mundial (YOUGUI, 2002).

Os compostos organoclorados podem ser divididos em dois grupos: baixo e alta massa molar. Os de baixa massa molar são constituídos pelos solventes industriais e pelos freons, também conhecidos como clorofluorcarbonos (CFs). Esses compostos são voláteis, possuem baixa acumulação na biota e não são encontrados em grandes concentrações nos sistemas aquáticos, tendo, portanto seu principal impacto associado à atmosfera. Os organoclorados de alta massa molar como pesticidas e bifenilas policloradas representam uma preocupação em especial, pois ao contrário dos de baixo peso molecular, provocam grande impacto nos sistema aquático, bioacumulando nos organismos, ou seja, tais compostos são absorvidos pelos organismos e ficam retidos no mesmo podendo causar então vários efeitos adversos.

A toxicidade da classe dos compostos organoclorados vem do fato de serem estruturalmente diferentes das substâncias encontrados na natureza e, portanto, alguns organismos não têm capacidade de metabolizá-las, causando a acumulação (BIRD, 2002 apud TARDIVO et al.).

Pesticidas organoclorados são conhecidos por apresentarem uma alta persistência ambiental, e assim tornam-se uma preocupação global. Os resíduos desses compostos podem ser detectados no ambiente mesmo após muitos anos da sua aplicação ter ocorrido, representando assim, uma ameaça tanto para o ecossistema como para a saúde humana. Uma vez que estes compostos apresentam uma alta afinidade pela matéria particulada, um dos principais caminhos dos resíduos de compostos organoclorados são os sedimentos localizados nos ambientes aquáticos. Desta maneira, a investigação de resíduos compostos organoclorados em sedimentos pode fornecer um importante registro de contaminação (DOONG, 2002).

As principais fontes de emissão dos compostos organoclorados em água e solos são por meio de escoamento de águas de áreas cultivadas, entrada direta através de pulverização, durante a aplicação, trocas atmosféricas, lixiviação, efluentes industriais e esgotos. A origem desses poluentes é diversificada, sendo os processos industriais e práticas agrícolas os maiores contribuintes. Fatores como estrutura química, solubilidade, pH e temperatura do meio determinam a permanência de cada poluente no ambiente (OTTAWAY apud TARDIVO & RESENDE, 2005).

A solubilidade em água é uma propriedade importante para os processos ambientais, pois atua no comportamento, transporte e destino desses compostos, indicando a tendência do pesticida em ser carregado superficialmente no solo atingindo águas superficiais (CABRERA *et al.*, 2008).

Os pesticidas organoclorados são voláteis à temperatura ambiente e tem uma baixa pressão de vapor, praticamente todos são insolúveis em água, todavia, são solúveis em solventes orgânicos e têm grande afinidade por substâncias lipofílicas como

as gorduras. A pressão de vapor mostra a tendência do pesticida a volatilizar ou permanecer na fase aquosa, ou seja, quanto maior a sua pressão de vapor, mais volátil o composto será (CABRERA, 2008).

CITAR A FIGURA ABAIXO NO TEXTO.



Figura 1: Fluxo de compostos organoclorados do ar para ambientes aquáticos e seres vivos

Fonte: TARDIVO, 2005.

A combinação entre a baixa solubilidade e alta capacidade de adsorção na matéria orgânica leva ao acúmulo desses compostos ao longo da cadeia alimentar, especialmente nos tecidos ricos em gorduras dos organismos vivos, atingindo inclusive o homem (TORRES, 1998 apud FLORES et al, 2004).

Os pesticidas organoclorados são relativamente inertes quando comparados a outras classes de pesticidas, entretanto, são conhecidos por sofrerem desidrocloração, oxidação, desclorinação, rearranjo, hidrólise e reações fotoquímicas (CRUZES, 1993).

Compostos organoclorados tem se dispersado pelo globo por meio do transporte atmosférico de longo alcance e depositando-se nos corpos d'água pelas chuvas. O transporte pela atmosfera ocorre devido ao fato de que alguns pesticidas volatilizam-se e agregam-se ao material particulado, desta maneira, são carregados pelo vento, podendo atingir componentes físicos e bióticos diversos e distantes ambientes daqueles dos de origem (SANTOS, 2007).

Processos de adsorção, degradação e vaporização são os meios de transporte dos pesticidas no solo, permitindo que os mesmos possam ser carregados para ambientes aquáticos via lixiviação e erosão das áreas onde estão ou foram utilizados. Ao atingirem um corpo d'água, os pesticidas são adsorvidos nas partículas de sedimentos, devido a sua baixa solubilidade, e associam-se ao material particulado e com eles são transportados (DORES e FREIRE, 2000).

A adsorção dos organoclorados pela matéria orgânica dos sedimentos é o maior processo físico-químico não destrutivo que pode influir na concentração desses compostos após sua introdução no meio ambiente. A baixa solubilidade em água e o alto coeficiente de partição octanol-água indicam alta afinidade pela matéria orgânica (SANTOS, 2000). A estrutura molecular definida de cada pesticida determina, pelo menos parcialmente, o grau com que ele irá interagir no ambiente. A presença de grupos funcionais contendo oxigênio, nitrogênio e enxofre tendem a tornar os compostos orgânicos mais reativos, tanto química quanto biologicamente, mais solúveis em água e menos voláteis quando comparados aos hidrocarbonetos com o mesmo número de carbonos (CABRERA *et al*, 2002).

Devido a sua alta toxicidade e seus efeitos adversos tanto para a saúde humana como para o meio ambiente, valores máximos orientadores foram estabelecidos, e podem ser verificados na tabela a seguir, segundo a Companhia Ambiental do Estado de São Paulo – CETESB, 2005.

Os valores orientadores (Tabela 1) são concentrações de substâncias químicas que fornecem uma orientação sobre a condição de qualidade de solo e de água

subterrânea e são utilizados como instrumentos para prevenção e controle da contaminação e gerenciamento de áreas contaminadas sob investigação (CETESB, 2001).

Valores Máximos Permitidos

Tabela 1: Valores Máximos Permitidos para compostos organoclorados para solos e águas subterrâneas, CETESB 2005.

Organoclorado	Valor Máximo Permitido (VMP) ($\mu\text{g L}^{-1}$)
Heptacloro epóxido + Heptacloro	nc
Aldrin + Dieldrin	0,03
DDT + DDD+ DDE	0,6
Endrin	0,6

nc – não contemplado pelos Valores Orientadores da CETESB

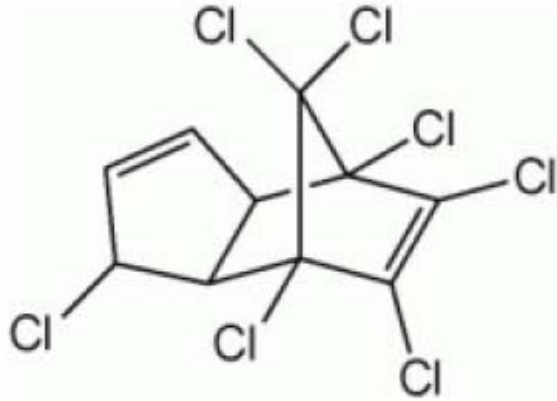
Neste trabalho, os compostos organoclorados heptacloro, heptacloro epóxido, DDT, DDE, aldrin e dieldrin foram selecionados e serão descritos com maior especificidade no tópico seguinte.

3.3 Heptacloro e Heptacloro Epóxido

O composto organoclorado heptacloro (Figura 2) começou a ser utilizado em 1978, com o objetivo de exterminar insetos que atingiam as culturas de sementes e grãos, e também cupins que destruíam partes das casas.

Devido a sua alta toxicidade, no ano de 1988, a EPA – Environmental Protection Agency, órgão que tem por objetivo assegurar a qualidade da saúde humana e também do meio ambiente, banuiu seu uso. Este composto pode ser absorvido pela pele, pulmões e trato gastrointestinal, interferindo no sistema nervoso e provocando danos no fígado, o órgão mais sensível aos seus efeitos.

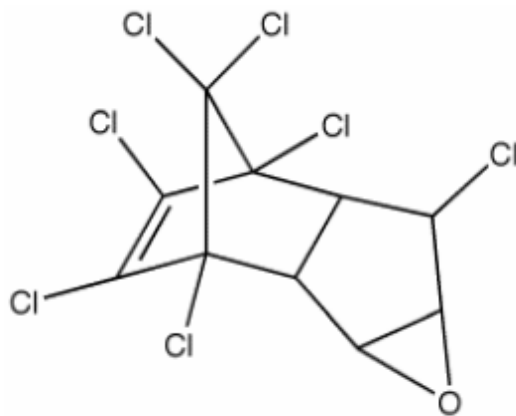
Quando no meio ambiente, o composto organoclorado heptacloro é convertido a heptacloro epóxido (Figura 3), o qual tem maior toxicidade, resistência, acumula-se em maior quantidade no tecido adiposo e, em menor quantidade, nos rins, fígado e tecidos musculares. Cerca de 20% de heptacloro é convertido a heptacloro epóxido quando em contato com o meio ambiente. Heptacloro e heptacloro epóxido são persistentes no meio em que se encontram, sendo o segundo menos suscetível aos processos de biodegradação, fotólise, oxidação e hidrólise (ANJOS, 2005).



Heptacloro

Figura 2 : Fórmula estrutural do composto heptacloro.

Fonte: SANTOS, 2000



Heptacloro-Epóxido

Figura 3: Fórmula estrutural do composto heptacloro epóxido.

Fonte: SANTOS, 2000.

3.4 DDT

O diclorodifeniltricloroetano (DDT) (Figura 4) é um dos pesticidas mais conhecidos e utilizados mundialmente. Suas propriedades foram descobertas pelo entomologista Paul Muller no ano de 1939. Seu uso começou a ser difundido na Segunda Guerra Mundial, quando os soldados o passavam pelo corpo com o intuito de prevenção de doenças como tifo e também para acabar com piolhos, posteriormente, devido a sua alta eficiência e seu baixo custo, passou a ser utilizado na agricultura. Em 1985, seu uso e comercialização foram proibidos em território nacional, exceto para o combate do vetor da malária.

O composto DDT possui baixa hidrossolubilidade e ao perder uma molécula de HCl, por meio de degradação biológica ou ambiental, dá origem ao composto conhecido como DDE (Figura 5). Este composto é mais resistente à degradação ambiental, e acumula-se com maior resistência nos organismos vivos, podendo, assim, servir como indicador de exposição e contaminação pelo seu precursor, o DDT.

O composto DDT é pouco absorvido pela pele dos seres vivos, o que explica a sua baixa toxicidade em nível trófico, entretanto, a contaminação por este composto pode ocorrer por meio de inalação e/ou ingestão de alimentos contaminados. Quando

em contato com o corpo, os compostos organoclorados agem diretamente no sistema nervoso central, provocando mudanças comportamentais, distúrbios na musculatura e depressão dos centros vitais.

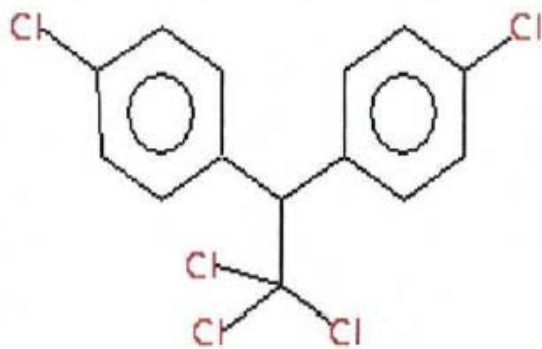


Figura 4: Fórmula estrutural do composto DDT.

Fonte: ALVES, 2005.

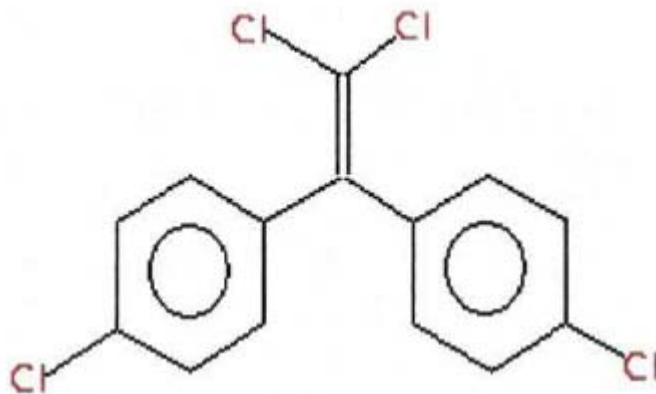


Figura 5: Fórmula estrutural do composto DDE.

Fonte: ALVES, 2005

3.5 Aldrin e Dieldrin

Da mesma maneira que outros compostos organoclorados, aldrin e dieldrin foram extensa e amplamente utilizados na agricultura, principalmente de algodão e milho, com fins de exterminarem espécies indesejadas de pragas. Devido aos seus usuários aplicarem este composto em demasia e muitas vezes para diferentes finalidades, danos graves à saúde humana foram causados, e o uso de tais compostos foi proibido em todos os países (CETESB, 2008).

Quando se encontra no meio ambiente, por meio da luz solar e/ou ação de bactérias, o aldrin é convertido a dieldrin (Figura 5), o qual tem maior predominância e também maior resistência ao processo de degradação abiótica e a biotransformação. Quando encontrado no solo, a conversão se dá pela evaporação ou oxidação. (ATSDR, 2002; USACHPPM, 2005; WHO, 1989). Aldrin possui uma maior pressão de vapor que o composto dieldrin, e por este motivo foi extensamente utilizado como pesticida para solos. Em países de clima temperado, 75% do composto aldrin é oxidado a dieldrin em até um ano após a aplicação. Nessas condições climáticas, a meia-vida do dieldrin no solo é de aproximadamente 5 ano (CETESB, 2008). Já em áreas tropicais, tanto a

oxidação do composto aldrin como o desaparecimento do composto dieldrin são mais rápidos (ATSDR, 2002; JORGENSON, 2001; USACHPPM, 2005; WHO, 1989).

Dieldrin degrada-se lentamente tanto no solo quanto na água, e grande parte deste composto pode ser encontrada adsorvida nos constituintes do solo, principalmente matéria orgânica, ou sedimento. Sua grande persistência no ambiente juntamente com sua lipossolubilidade, determina a condição necessária para que ocorra a bioconcentração (processo através do qual os seres vivos absorvem e retêm substâncias químicas no seu organismo através do ambiente que os envolve) e biomagnificação (processo através do qual os seres vivos absorvem e retêm substâncias químicas no seu organismo indiretamente a partir da alimentação) (CETESB, 2008).

Aldrin é absorvido pela pele, trato gastrintestinal e pulmões. Após a absorção, o composto é rapidamente distribuído para diferentes órgãos e tecidos, e uma troca entre sangue e tecido se mantém. O composto é rapidamente convertido em dieldrin em maior quantidade no fígado e em menor nos pulmões (ASTDR, 2002).

Estudos demonstram que quando absorvidos pela pele, a conversão ocorre de maneira rápida havendo somente duas vias de transformação do composto dieldrin: oxidação direta por monoxigenases, resultando no composto 9-hidroxi-dieldrin e abertura do anel epóxido hidratase, resultando em 6,7 - trans-diidroxihidroaldrin (ATSDR, 2002; WHO, 1989)

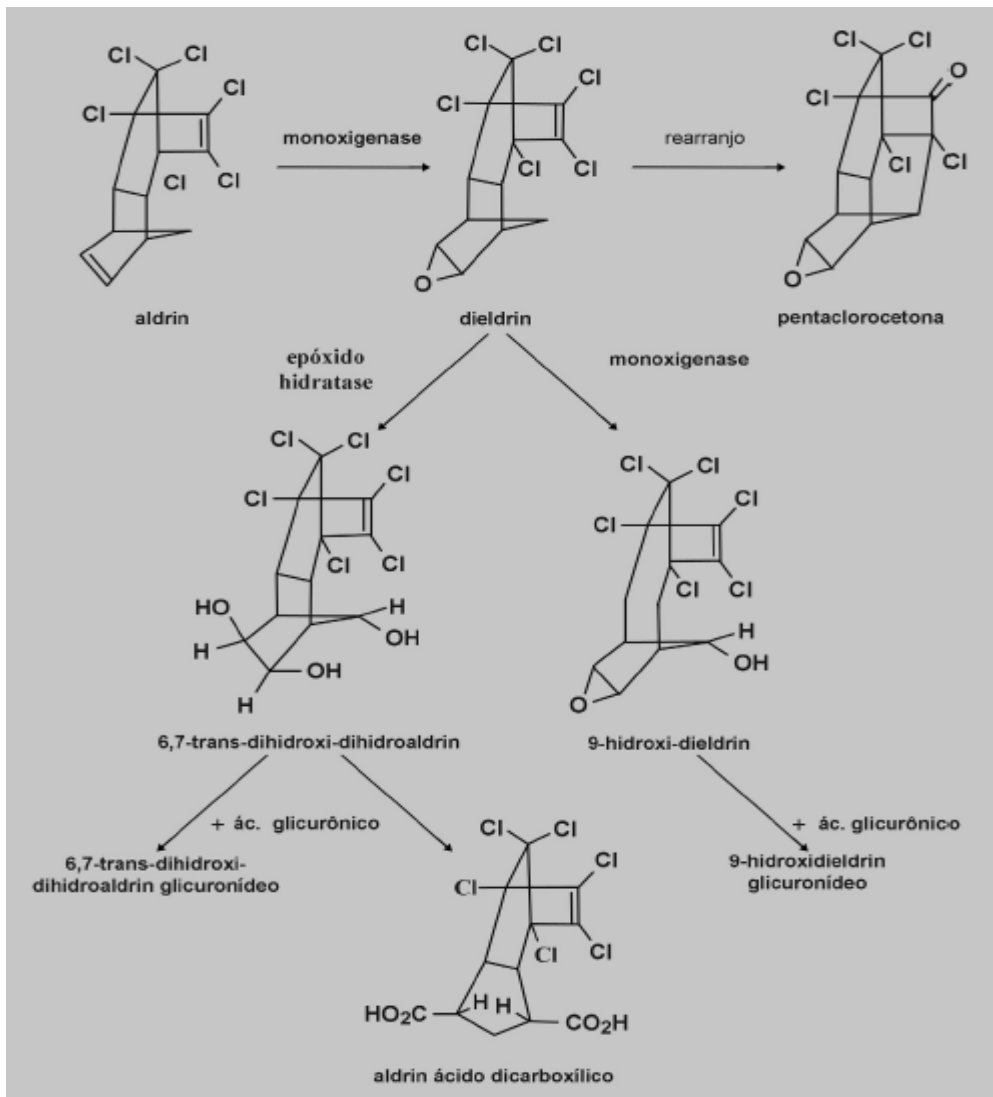


Figura 6: Vias de transformação dos compostos aldrin e dieldrin.

Fonte: ASTDR, 2002.

3.6 Endrin

Inseticida de amplo uso, utilizado em culturas de algodão, arroz e cana-de-açúcar. É estruturalmente relacionado com os compostos organoclorados aldrin e dieldrin, porém, apresenta uma maior toxicidade no meio aquático. Este composto apresenta baixa volatilidade, porém pode ser encontrado na atmosfera após sua aplicação, transformando-se desta maneira em cetoendrin, o qual reage fotoquimicamente com os radicais livres presentes na atmosfera tendo tempo de vida de somente alguns poucos dias (ASTDR, 1996; WHO, 1992).

Quando no solo, o composto endrin (Figura 6) é persistente, hidrofóbico, adsorve-se nas partículas presentes no meio, e tem uma meia vida de até aproximadamente doze anos. (CETESB, 2008).

Quando no meio ambiente, a retirada do composto pode ocorrer via fotodecomposição e/ou degradação bacteriana. Quando na presença de luz, o principal produto é o 12-cetoendrin, e para que as bactérias possam desempenhar seu papel, é necessária uma condição de anaerobiose e assim, o 12-cetoendrin também será o principal produto desta degradação (CETESB, 2008).

Diferentemente dos compostos citados, quando endrin se encontra presente em seres humanos, ele é rapidamente convertido e não se deposita em grandes quantidades nos tecidos adiposos. Ocorre oxidação da ponte metilênica do endrin, ocorrendo a formação, principalmente, do 12-hidroxiendrin, em seguida ocorre uma desidrogenação, resultando na formação do 12-cetoendrin (ASTDR, 2002).

É demonstrado a seguir (Figura 7) as vias de decomposição do composto organoclorado Endrin, bem como sua fórmula estrutural (Figura 6).

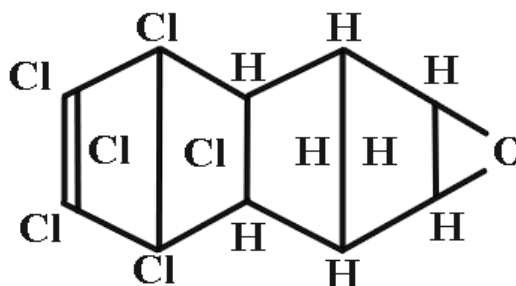


Figura 7: Fórmula estrutural do composto Endrin.

Fonte: WHO, 2004.

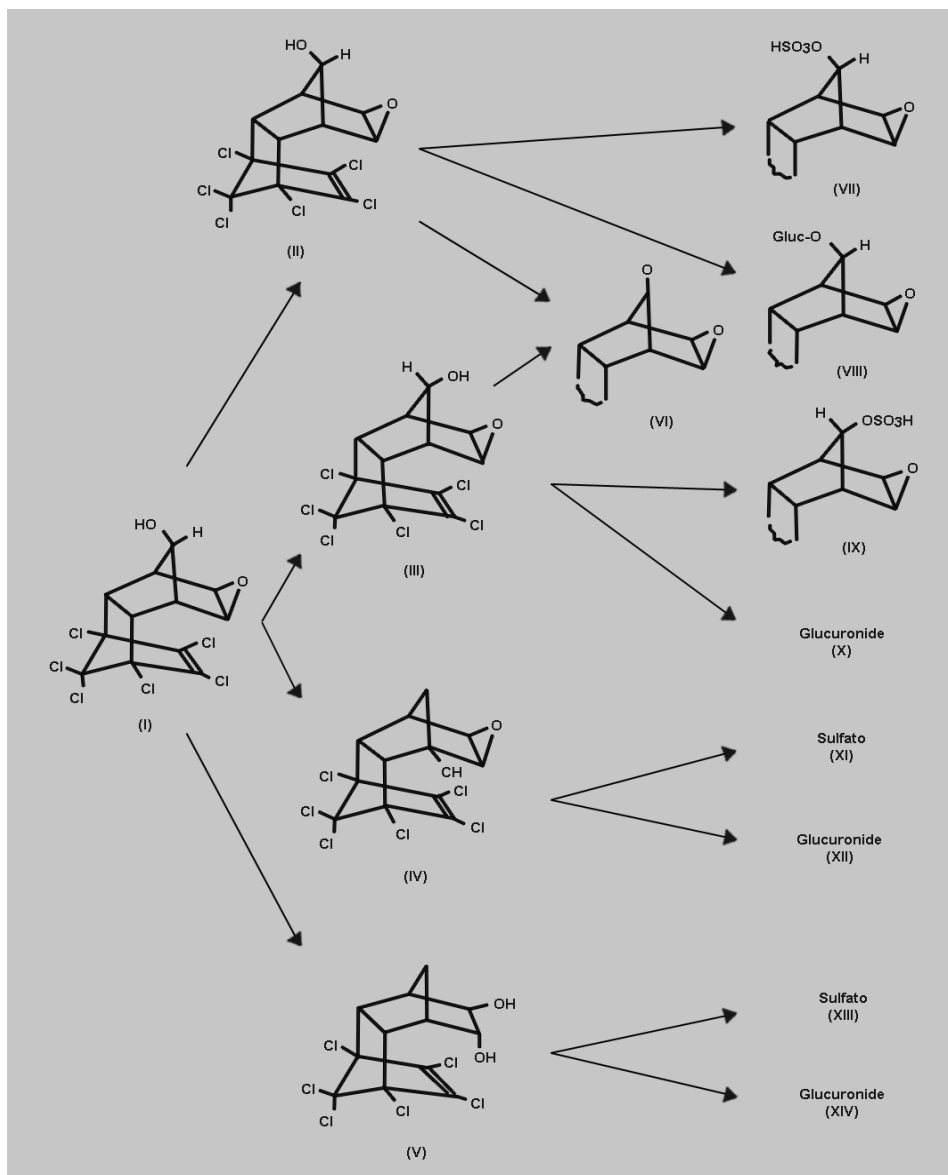


Figura 8: Vias de decomposição do composto endrin.

Fonte: ASTDR,1996.

4. Identificação de pesticidas organoclorados por cromatografia gasosa

Dentre os métodos de análise química, a cromatografia ocupa uma posição de destaque no que concerne à separação, identificação e quantificação de substâncias químicas (LANÇAS, 1993).

A cromatografia é um método físico de separação, no qual os componentes a serem separados são distribuídos entre duas fases: uma fixa de grande área superficial denominada estacionária, e a outra um fluido que percola através dela sendo por isto, denominada fase móvel (LANÇAS, op cit).

Existem muitas técnicas cromatográficas utilizadas na determinação de resíduos de pesticidas clorados. Devido a sua complexidade de matrizes gordurosas e a análise de traços deste tipo de pesticida, a técnica analítica mais frequentemente utilizada é a cromatografia gasosa (GC) com detector de captura de elétrons (ECD), após a extração dos pesticidas em solventes orgânicos (CRUZES, 1993).

A cromatografia em fase gasosa é uma das mais poderosas ferramentas analíticas disponíveis, podendo analisar virtualmente qualquer composto volátil, passível de ser volatilizado ou convertido em outro composto o qual possa ser vaporizado em temperaturas não muito elevadas, sem sofrer decomposição (LANÇAS, 1993).

O método mais empregado na análise qualitativa é comparar os tempos de retenção ou preferencialmente os tempos de retenção relativos dos cromatogramas da amostra, com os tempos de retenção dos padrões (CRUZES, 1993).

4.1 Detector de captura de elétrons (ECD)

A função do detector em um sistema cromatográfico é acusar a presença e medir a quantidade de componentes no efluente da coluna (LANÇAS, 1993)

O detector por captura de elétrons tem seu funcionamento baseado na captura de elétrons pela amostra, elétrons estes gerados pela ionização do gás de arraste por uma fonte radioativa (LANÇAS, op cit)

À medida em que o gás de arraste (nitrogênio) flui através do detector, uma lâmina contendo a fonte radioativa (Ni^{63}) ioniza as moléculas do gás e forma elétrons

lentos. Os elétrons são atraídos para o anodo, o qual encontra-se com uma diferença de potencial (d.d.p). Como consequência, este fluxo de elétrons irá gerar uma corrente constante também conhecida como corrente padrão. Uma molécula contendo grupos que apresentam afinidade por elétrons sendo eluída da coluna junto com o gás de arraste, ao passar pelo detector irá capturar os elétrons livres produzidos na ionização do gás de arraste como consequência, isto irá diminuir a corrente e ocasionar o aparecimento de um pico negativo. (LANÇAS, op cit)

Uma vez que responde a uma larga gama de compostos, o detector ECD é seletivo, sensível e não destrutivo. É bastante insensível à presença de hidrocarbonetos, alcoóis, cetonas e várias outra classes de compostos orgânicos, daí ser usado com sucesso no estudo de certos compostos presentes ao nível de traços, tais como os resíduos de pesticidas (LANÇAS, op cit).

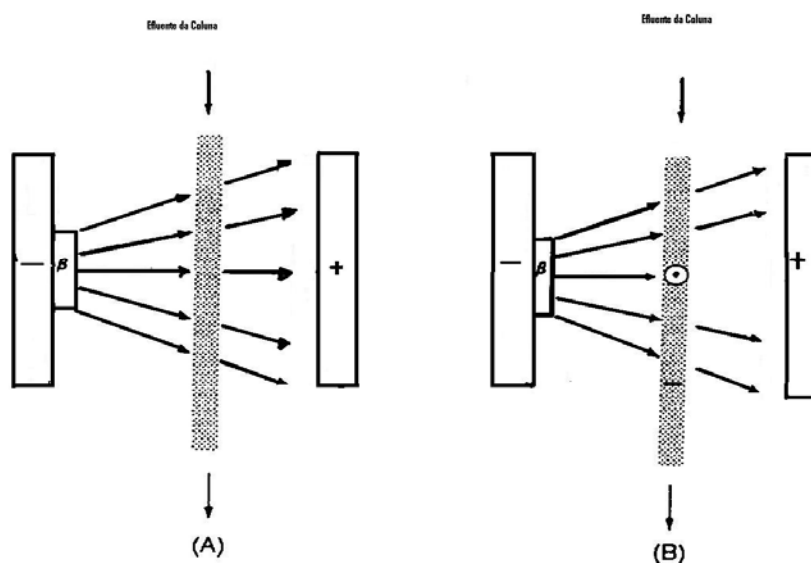


Figura 9: Princípio básico de funcionamento de um detector por captura de elétrons.

Fonte: LANÇAS, 1993

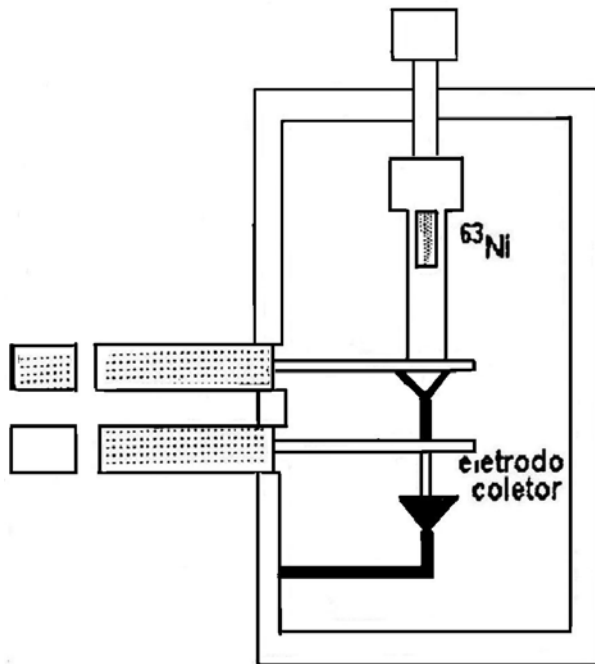


Figura 10: Esquema básico de um detector de captura de elétrons (ECD).

Fonte: LANÇAS, 1993

A cromatografia gasosa com detector de captura de elétrons (GC/ECD) é muito utilizada na detecção de organoclorados devido a sua alta resolução e sua boa sensibilidade, como também, seu baixo custo de operação e necessidade de pouca habilidade técnica para obtenção de resultados confiáveis (FATOKI, 2002).

4.2 Extração em Fase Sólida (SPE)

A extração em fase sólida (SPE) é uma técnica de separação líquido-sólido baseada nos mecanismos de separação da cromatografia líquida de baixa pressão. Esta técnica em sua forma mais simples e conhecida, comporta-se como uma cromatografia líquida empregando-se uma pequena coluna aberta, usualmente denominada cartucho de extração, a qual contém a fase sólida (fase estacionária) (LANÇAS, 2004)

A solução contendo o analito de interesse é colocada no topo do cartucho e aspirada com um pequeno vácuo de forma a penetrar no cartucho. Depois de drenada toda a fase líquida, o analito retido no cartucho é eluído com um pequeno volume de solvente, de forma a coletar o analito em concentração já apropriada para análise.

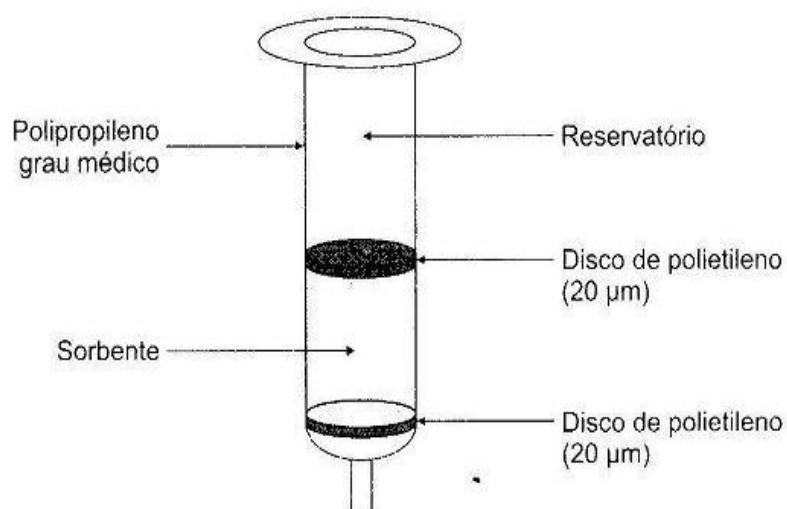


Figura 11: Cartucho típico empregado em SPE.

Fonte: LANÇAS, 2004.

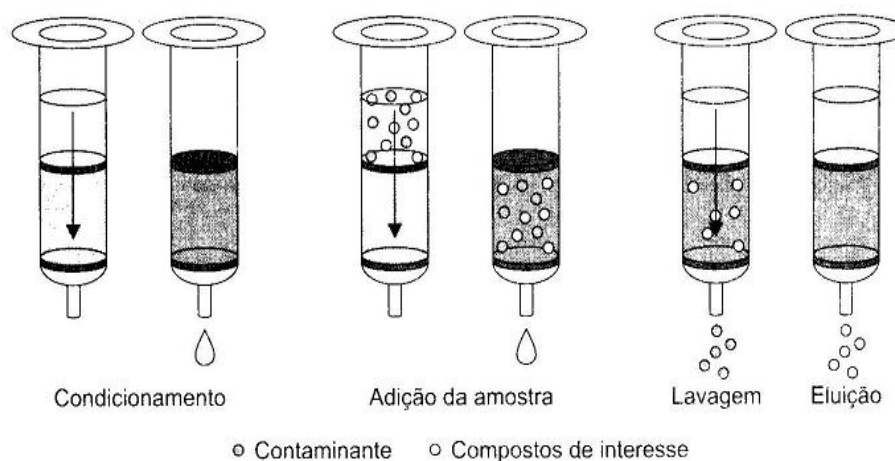


Figura 12: Principais etapas empregadas em SPE visando ao isolamento de um composto.

Fonte: LANÇAS, 2004.

Grande parte das análises que envolvem amostras “reais” exige várias etapas, além da medida da concentração do analito de interesse em um instrumento, tais como, extração, *clean up*, concentração, ajuste de condições, entre outros. A eliminação de impurezas evita que o resultado obtido seja duvidoso e que contaminantes da matriz possam co-eluir com o analito de interesse (LANÇAS, 2004).

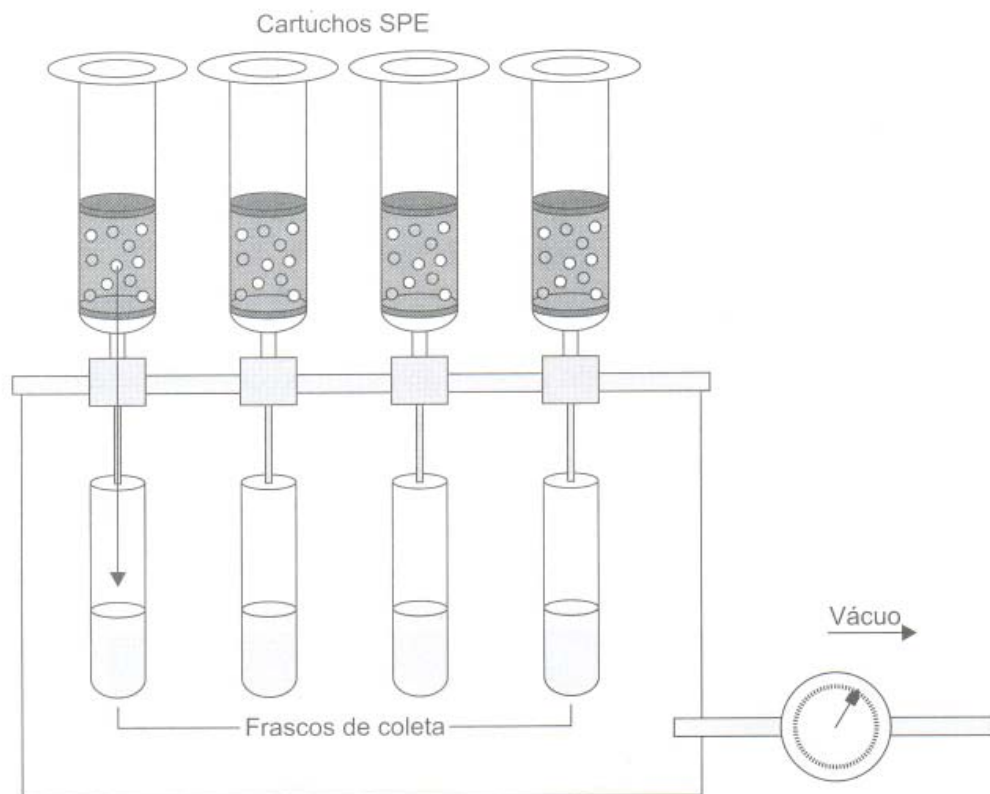


Figura 13: Sistema analítico para extração em fase sólida (SPE).

Fonte: LANÇAS, 2004

Para o devido e correto condicionamento do cartucho, utilizou-se o solvente hexano, devido a sua apolaridade e sua afinidade para com os compostos organoclorados, e água destilada. Após a filtração, as amostras foram eluídas em hexano novamente.

Os compostos citados foram analisados em amostras de água coletadas na Bacia do Rio do Monjolinho, localizada na cidade de São Carlos- SP.

5 - Bacia Hidrográfica do Rio do Monjolinho

A Bacia Hidrográfica do Rio do Monjolinho (Figuras 14 e 15) abrange uma área de aproximadamente 275 km², com a maior parte de sua área contida no município de São Carlos e uma pequena parcela no município de Ibaté, no estado de São Paulo (ESPINDOLA et al, 2000).

Localizando-se na região centro do estado de São Paulo, a sub-bacia do Rio do Monjolinho dista aproximadamente 240 km da capital, entre os paralelos 21° 57' e 22° 06' de latitude, sul e os meridianos 47° 50' e 48° 05' de longitude oeste (IBGE, 1971 citado por Sé, 1992).

Segundo registros históricos da cidade de São Carlos, a inserção do complexo cafeeiro na região possibilitou um grande desenvolvimento urbano e industrial, estando a cidade no ano de 1910 entre as dez mais industrializadas do estado de São Paulo. Foi neste período também que surgiram as primeiras indústrias poluidoras que lançavam seus resíduos na Bacia do Rio do Monjolinho. Em 1913, instalou-se às margens do Córrego do Gregório, um dos principais afluentes do rio do Monjolinho, a indústria Carlos Facchina produtora de adubos, colas e inseticidas agrícolas, cujos resíduos produzidos eram lançados diretamente no corpo d'água, causando forte odor (PELATTI, 2004).

No início da urbanização da cidade de São Carlos, o próprio rio absorvia os resíduos humanos, o que passou a se agravar com o desenvolvimento urbano e o aumento populacional. Entre 1925 e 1930 funcionou a Estação de Tratamento de Esgoto às margens do Córrego do Gregório, que foi desativada em 1930 (SANTOS citado por PELATTI op. cit.). Como consequência de tais mudanças, a demanda pelo uso de água na região de São Carlos se alterou completamente nessas décadas tanto qualitativa quanto quantitativamente (PELATTI, op. cit.).

Nas últimas décadas, observou-se como resultado da industrialização e urbanização da cidade de São Carlos, além da poluição das águas do Rio do Monjolinho, uma forma descontínua e fragmentada da ocupação antrópica, resultado da

falta de planejamento e de uma infra-estrutura necessária. Com isso, todos os ciclos naturais e a capacidade de suporte da bacia foram alterados, causando vários problemas de manutenção destes recursos.

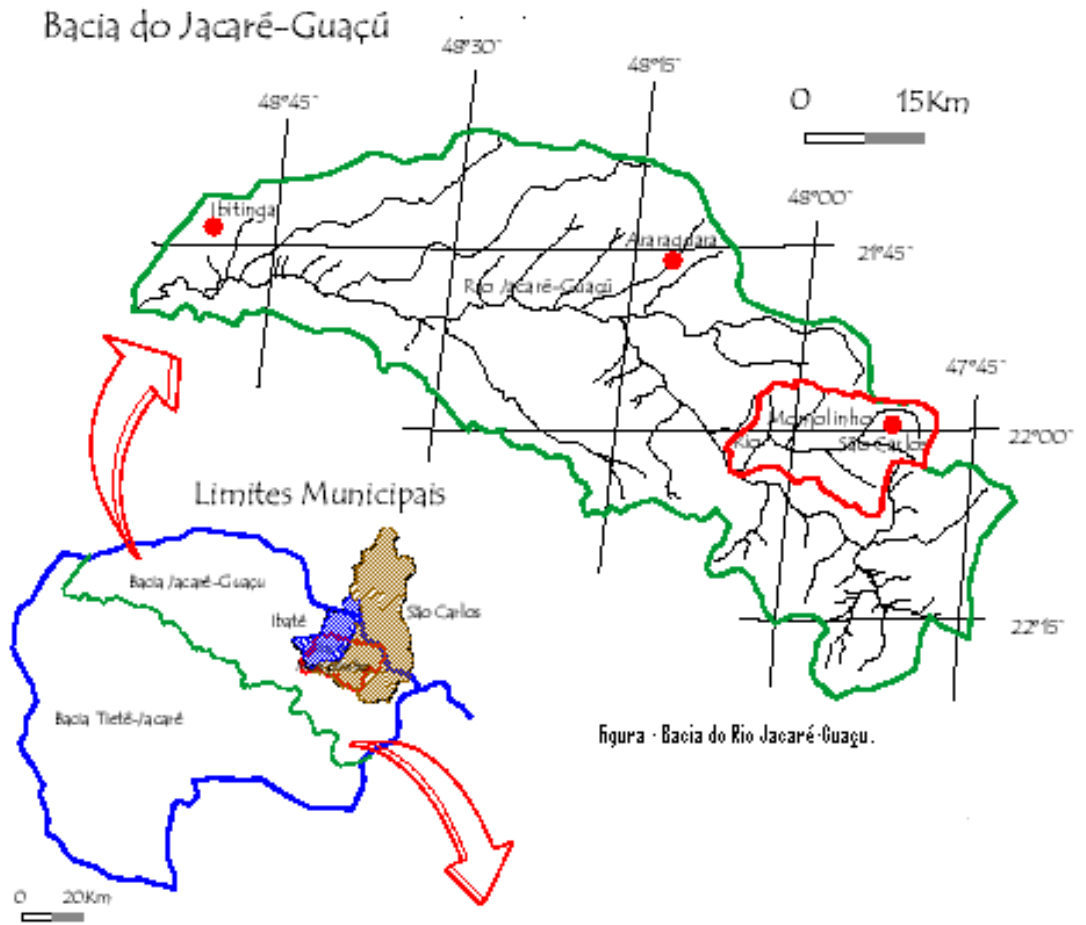


figura - Bacia do Rio Jacaré-Guaçu.

figura - Limites Municipais da Bacia do Rio do Monjolinho.

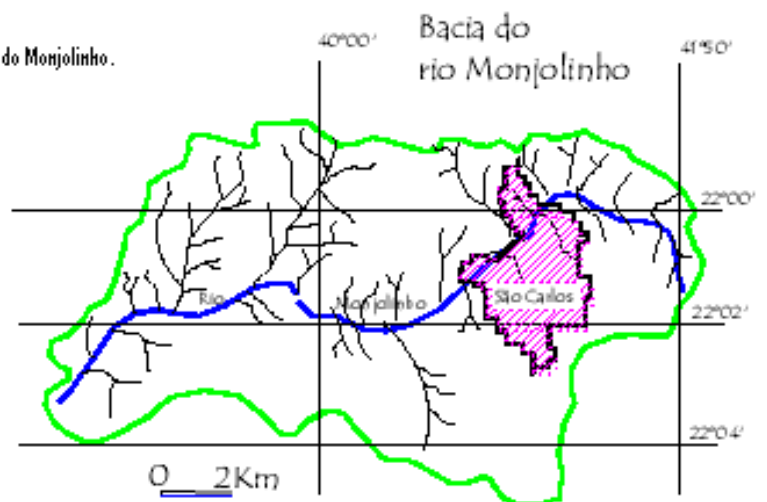


figura - Bacia do Rio do Monjolinho.

FIGURA 14 – Limites municipais da Bacia do Rio Monjolinho

Fonte: Adaptado de <http://ambientebrasil.com.br> e extraído da dissertação de DORNELLES, C.T.A. Percepção Ambiental: uma análise na bacia hidrográfica do Rio do Monjolinho.

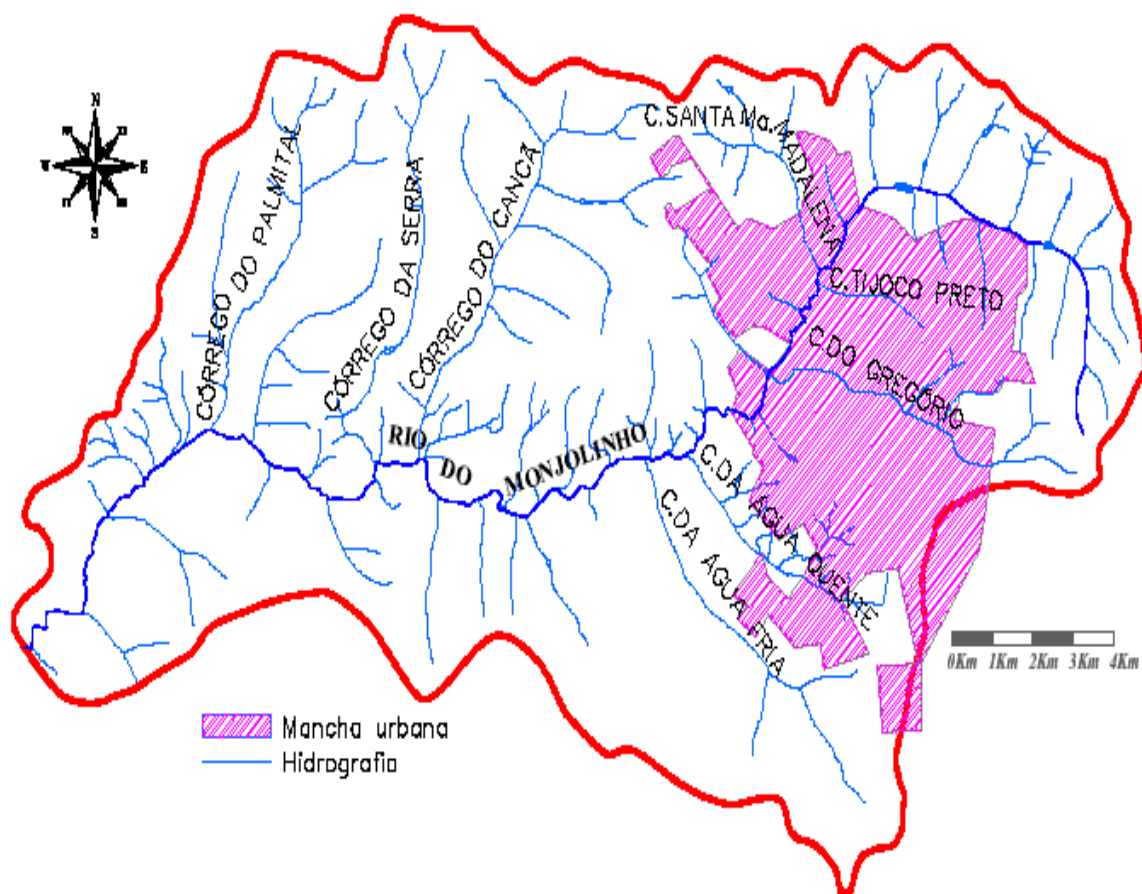


Figura - Bacia do Rio do Monjolinho com seus afluentes e Mancha urbana de São Carlos.

FIGURA 15 – Córregos da Bacia do Rio Monjolinho

Fonte: CDCC – NIBH – SHS/EESC/USP e extraído da dissertação de DORNELLES, C.T.A. Percepção Ambiental: uma análise na bacia hidrográfica do Rio do Monjolinho.

6. Validação Analítica

Para assegurar que um novo método analítico gere informações confiáveis e interpretáveis sobre a amostra, o mesmo deve passar por várias fases de testes a qual é denominada validação . A validação de um método é um processo contínuo que começa no planejamento da estratégia analítica e continua ao longo de todo o seu desenvolvimento e transferência. Para registro de novos produtos, todos os órgãos reguladores do Brasil e de outros países exigem a validação de metodologia analítica e, para isso, a maioria deles tem estabelecido documentos oficiais que são diretrizes a serem adotadas no processo de validação (RIBANI *et al*, 2004, LEITE, 2008).

Existem dois tipos de validação:

- 1- **Validação de laboratório:** consiste das etapas de validação dentro de um único laboratório. É utilizado nas etapas preliminares do desenvolvimento de uma metodologia, e também para a publicação de artigos para revistas científicas, nas quais são avaliadas as características de desempenho de validação da metodologia, sem, entretanto, verificar a reprodutibilidade.

- 2- **Validação completa:** envolve todas as características de desempenho e um estudo interlaboratorial, com o intuito de avaliar como a metodologia se comporta com uma determinada matriz em diferentes laboratórios, estabelecendo assim a reprodutibilidade e a incerteza expandida.

Neste trabalho, o tipo de validação utilizado foi a validação de laboratório, pois além de ser realizada em um único laboratório , a mesma serviu de base para o desenvolvimento de uma nova metodologia.

6.1 Processo de validação

Para que os processos de validação sejam representativos e conduzidos de maneira que a variação da faixa de concentração e os tipos de amostra sejam adequados, são necessários alguns parâmetros. Os parâmetros analíticos normalmente utilizados nos processos de validação de métodos de separação são:

Seletividade: tem por finalidade avaliar, de forma inequívoca, as substâncias em exame na presença de componentes que podem interferir com a sua determinação em uma amostra complexa. Avalia o grau de interferência de espécies como outro ingrediente ativo, excipientes, impurezas e produtos de degradação, bem como outros compostos de propriedades similares que possam estar, porventura, presentes. Sem a segurança que a seletividade é correta, a linearidade, a exatidão e a precisão, tem sua eficiência comprometidas (RIBANI et al., 2004).

Linearidade: corresponde a capacidade do método em fornecer resultados diretamente proporcionais à concentração da substância em exame, dentro de uma determinada faixa de aplicação. Na maior parte dos casos, a relação matemática entre sinal e a concentração ou massa da espécie de interesse deve ser determinado empiricamente, a partir de sinais medidos para massas ou concentrações conhecidas dessa espécie. Essa relação de matemática pode ser expressa com uma equação de reta, chamada de **curva analítica** (RIBANI et al., 2004; SILVA,2009).

Matematicamente, a estimativa dos coeficientes de uma curva analítica a partir de um conjunto de medições experimentais pode ser efetuada usando o método matemático conhecido como regressão linear. Além dos coeficientes de regressão **a** e **b**, pode-se calcular também o coeficiente de correlação **r**, o qual permite uma estimativa da qualidade da curva obtida, quanto mais próximo de 1 menor a dispersão do conjunto de pontos experimentais e menor a incerteza dos coeficientes de regressão.

A relação linear simples é descrita pela equação (1)

$$\text{Equação 1} \quad Y = a_x + b$$

Precisão

Representa a dispersão dos resultados entre ensaios independentes, repetidos de uma mesma amostra, amostras semelhantes ou padrões sob condições definidas. Normalmente, a precisão é avaliada em termos de desvio-padrão (DP) e desvio padrão relativo (DPR), conhecida como coeficiente de variação (CV), é expressa pela equação (2) (SILVA, 2009) colocar nas referências

Equação 2 :

$$cv\% = \left(\frac{s}{\bar{x}} \right) 100$$

Onde

\bar{x} = média aritmética das medições

s= desvio das medições

A taxa de aceitação do DPR nos processos de validação de métodos analíticos é de até 20%, dependendo da complexidade da amostra. Assim, a precisão em validação de métodos analíticos é considerada em três níveis diferentes: repetitividade, precisão intermediária e reprodutibilidade (RIBANI et al., 2004 citado por SILVA, op cit).

Repetitividade: representa a concordância entre os resultados de medições sucessivas de um mesmo método, efetuadas sob as mesmas condições de medição, mesmo procedimento, mesmo analista, mesmo instrumento usado sob as mesmas condições, mesmo local. (SILVA, op cit)

Precisão Intermediária: é reconhecida como a mais representativa da variabilidade dos resultados em um único laboratório, tem como objetivo verificar que no mesmo laboratório, o método fornecerá os mesmos resultados (RIBANI et al., 2004).

Reprodutibilidade: grau de concordância entre os resultados das medições de uma mesma amostra, efetuadas sob condições variadas, mudança de operador, de local, de equipamentos, entre outros (INMETRO, 2000 citado por SILVA, 2009).

Exatidão

Consiste no grau de aproximação entre o resultado de um experimento e o valor de referência aceito como verdadeiro (INMETRO, 2003) **colocar nas referencias.** Processos como, comparação de métodos, ensaios de recuperação e adição padrão, são os mais utilizados para se avaliar a exatidão de um método (SILVA, 2009).

Limites de detecção e quantificação

É definido como a menor quantidade de um analito que pode ser detectado, porém não necessariamente quantificada como um valor exato. Pode ser expresso como:

$$LD = \frac{3,3 \cdot s}{S}$$

Onde:

s = desvio padrão da resposta

S = inclinação da curva analítica

Limite de quantificação (LQ) é considerado como a menor concentração da substância em exame que pode ser medida, utilizando um determinado procedimento experimental. Segue o mesmo princípio do limite de detecção, porém com a relação sinal/ruído de 10:1, ou seja:

$$LQ = \frac{10 \cdot s}{S}$$

Na maioria das vezes, o limite de detecção é considerado o ponto de menor concentração da curva analítica, excluindo-se o branco (SILVA, 2009).

Robustez

Mede a sensibilidade que este método apresenta face a pequenas variações. Em métodos cromatográficos, avalia-se a robustez através da variação de parâmetros, tais

como, programação da temperatura, natureza do gás de arraste, tempo de extração, agitação, entre outros (RIBANI et al., 2004).

7. Materiais e Métodos

7.1 Amostragem

O estudo foi realizado em cursos d'água corrente na Bacia do Rio do Monjolinho, na região na cidade de São Carlos. As coletas de água ocorreram no Rio do Monjolinho (P1), nos córregos Água Fria (P2), Água Quente (P3), Tijuco Preto (P4) e Santa Maria do Leme (P5).



Figura 16: Rio do Monjolinho (P1)



Figura 17: Água Fria (P2)



Figura 18: Água Quente (P3)



Figura 19: Tijuco Preto (P4)

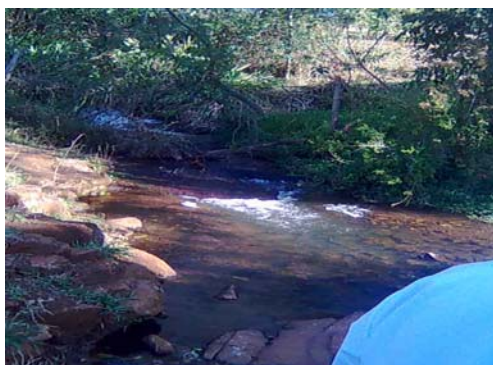


Figura 20: Santa Maria do Leme (P5)

Os frascos plásticos com capacidade de 500 ml utilizados no processo de coleta de água foram previamente lavados com solução detergente Extran alcalino (MERCK, Alemanha) e enxaguados com água corrente e posteriormente, com água destilada. A secagem foi efetuada em estufa a 65 °C. Os frascos utilizados foram enxaguados com água do ponto amostrado, antes da coleta propriamente em cada ponto.

7.2 Equipamentos e reagentes

Reagentes

Acetato de Etila: Tedia

Hexano: Tedia

Metanol: J.T. Baker

Padrões de organoclorados – IsoSol

Equipamentos

Bomba a vácuo: Edwards

Cartucho C18 – silicycle Silia Preptm C18

Equipamento de DBO – Bod Track - HACK

Estufa - Quimis

pHmetro – pHMeter Tez 2 – Tecnal

Suporte extrator: Supelco Visipreptm

Sistema de filtração a vácuo

TOC –V_{CPH} Modelo SSM-5000^a, Shimadzu

7.3 Caracterização química das amostras de água

Além da determinação dos compostos organoclorados, determinaram-se as características químicas das amostras de água coletadas, tais como, pH, alcalinidade, sólidos totais, carbono orgânico total, demanda bioquímica de oxigênio, e razão C/N.

Cromatografia Gasosa com Detector de captura de elétrons (GC/ECD)

As determinações dos organoclorados foram realizadas via cromatógrafo a gás Shimadzu GC/ECD, modelo 2010, radioisótopo níquel 63, com uso de coluna Restek, fase RTX 5MS, 0,25mm de diâmetro interno e 0,25 um de espessura. Esse equipamento apresenta alta seletividade e reprodutibilidade para os referidos compostos.

Carbono Orgânico Total (TOC)

As determinações de carbono orgânico total em amostras de água foram feitas via analisador de carbono TOC –V_{CPH} Modelo SSM-5000A, Shimadzu.

Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO)

Para a realização da análise Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO), utilizaram-se 90 mL das amostras de cada ponto, as quais foram encubadas na câmara de germinação durante 5 dias fazendo uso do equipamento BodTrak- Hack. Após os cinco dias de germinação, procedeu-se à leitura do resultado em mg/L⁻¹.

Sólidos Totais

Para a determinação dos sólidos totais, pesaram-se os béqueres sem água, anotou-se o valor, colocou-se água e pesou-se novamente cada béquer, anotando os valores obtidos. Após a pesagem, os béqueres com as amostras da água coletada foram colocados na estufa, à temperatura de 100 °C durante um período de 12 horas. Após o período, pesaram-se os béqueres novamente anotando-se os valores obtidos. A diferença entre os valores obtidos antes e depois de permanecerem na estufa, é referente à quantidade de sólidos totais presentes na amostra.

pH e alcalinidade

Para a determinação do pH e alcalinidade, introduziu-se o eletrodo em cada amostra de água coletada, e mediu-se o pH. Utilizou-se do mesmo processo para a realização da análise de alcalinidade.

7.4 Caracterização das amostras de sedimento

pH e alcalinidade

As amostras secas em estufa a aproximadamente 50 ° C por 24 h foram, trituradas e peneiradas em malha de 250 µm de diâmetro para remover as impurezas. Para determinação do pH, 10 g das amostras foram suspensas em uma solução de CaCl_2 0,01 mol L⁻¹, com agitação ocasional por 30 minutos, tendo, então o pH determinado (COTTA, 2008) colocar nas referencias

Teor de matéria orgânica

Das amostras foram retiradas uma alíquota “*in natura*”, que foram trituradas em almofariz e pistilo, e peneiradas em malha de 250 µm para homogeneização das partículas, secas a 50 °C até a massa constante, e mantidas dentro de um dessecador até sua análise. O teor de matéria orgânica foi determinado por calcinação em mufla a

550 °C, por 4 horas. Pesaram-se 10 g da amostra, que foi submetida à 550 °C por 4 horas em mufla e resfriada em ambiente livre de umidade (dessecador). Queima-se o material orgânico, restando o inorgânico e por diferença determina-se o teor de matéria orgânica nas amostras (COTTA, op cit). A determinação obedece à

Equação 3:

$$\%MO = (Ps - Pm / Ps) * 100$$

Onde:

%MO = matéria orgânica em porcentagem

Pm = massa (em gramas) após ser submetida à combustão

Ps = massa (em gramas) total ou inicial

Determinação de umidade do sedimento a 100 -110°C

Para determinar a umidade, 10 gramas da amostra “*in natura*” foram levados à estufa por 24 horas a 100-110°C. Após esse tempo, deixou-se esfriar até a massa constante, em dessecador, determinando-se a umidade pela equação:

Equação 7:

$$\%U_{(100-110^{\circ}C)} = 100(p - p_1) / p$$

Onde:

p = massa (em gramas) de amostra ao natural

p₁ = massa (em gramas) da amostra seca a 100-110°C

Determinação da capacidade de troca catiônica (CTC)

Entende-se por CTC efetiva ou potencial a capacidade de troca de cátions ou a capacidade em reter cátions próximos ao valor de seu pH natural. A acidez (H + Al) liberada pela reação com solução não tamponada de KCl pode ser designada como acidez real e é utilizada como a somatória dos cátions metálicos totais trocáveis (bases + (H + Al)).

As amostras secas em estufa a aproximadamente 50°C por 24 horas foram trituradas e passadas em peneira de malha de 250 µm de diâmetros para remover as impurezas (COTTA, 2008).

Fósforo (P) e Nitrogênio (N)

A uma amostra de 0,50 g, seca e macerada, adicionaram-se 15 mL de H₂SO₄ a mistura foi levada ao bloco digestor, onde a temperatura foi, então, elevada a 300 °C, seguindo uma gradiente de temperatura de 50 em 50 °C, após 15-20 minutos adicionaram-se gradativamente, 2 mL de H₂O₂ ou mais, até que se obtivesse uma solução incolor.

Esperou-se a solução esfriar à temperatura ambiente e diluiu-se a mesma para um volume de 100 mL. A determinação do nitrogênio e do fósforo foi realizada via espectrômetro Hach pelo método 399 nitrogênio total Kjeldahl (NKT). Para determinação da quantidade de N presente na amostra utilizou-se a seguinte fórmula:

$$\text{Ppm de TKN} = \frac{75 \times A}{(B \times C)}$$

Onde:

A = mg L⁻¹ (leitura do aparelho).

B = amostra para digestão (g).

C = Volume da amostra digerida (mL).

Na determinação do fósforo foi utilizado o método 480, e a fórmula utilizada para o cálculo foi:

$$\frac{mgP}{L} = \frac{mgP \text{ (em 25 ml do } V_{final}) \cdot 100}{(ml \text{ amostra})}$$

Razão C/N

É a razão atômica obtida pela divisão dos resultados em porcentagem mássica obtidos para o carbono orgânico total e o nitrogênio Kjeldahl total.

Descarte dos resíduos

Os resíduos gerados durante os experimentos foram acondicionados em frascos de vidro âmbar devidamente rotulados e enviados para o Laboratório de Resíduos Químicos (LRQ) no campus USP de São Carlos para posterior tratamento. (ALBERGUINI, SILVA, REZENDE, 2005)

8. Resultados e Discussão

8.1 Referentes às análises cromatográficas

Seis compostos organoclorados foram utilizados como matrizes. São eles: aldrin, heptacloro, heptacloro B, dieldrin, endrin, 4,4 DDT.

Todos os compostos foram eluidos em solvente hexano 95%. Soluções de diferentes concentrações foram preparadas com o intuito de verificar os limites de detecção, tempo de retenção e áreas dos picos encontrados.

A seguir são apresentados os tempos de retenção (Figuras 21, 23, 25, 27, 29, 31) e curvas analíticas (Figuras 22, 24, 26, 28, 30, 32) dos compostos organoclorados estudados (Tabela X), bem como as equações de reta e seus respectivos coeficientes de determinação. Todos os padrões utilizados para a obtenção dos cromatogramas que apontam os tempos de retenção, encontravam-se na concentração de $1 \mu\text{g L}^{-1}$, enquanto que as curvas analíticas foram obtidas utilizando as concentrações de 1, 5, 10, 25, 50, 100, 250, 500 e $1000 \mu\text{g L}^{-1}$.

Tabela 1:

Composto	Tempo Retenção (min.)	Coefficientes de reta	Coefficiente de Determinação
Aldrin	5,15	A: 1097, 64209 B: 36, 24966	R²: 0, 99711
Dieldrin	8,55	A: 2627, 82352	R²: 0, 99554

			B: 114,366
Endrin	6,76	A: 4362,25075	R²: 0,97054
		B: 168,95092	
Heptacloro	4,39	A: 11,35075	R²: 0,99887
		B: 674,72892	
Heptacloro Epóxido	6,20	A: -200,51777	R²:0,99987
		B: 38,68364	
4,4 DDT	12,19	A: 183,80025	R²:0,99915
		B: 23,22997	

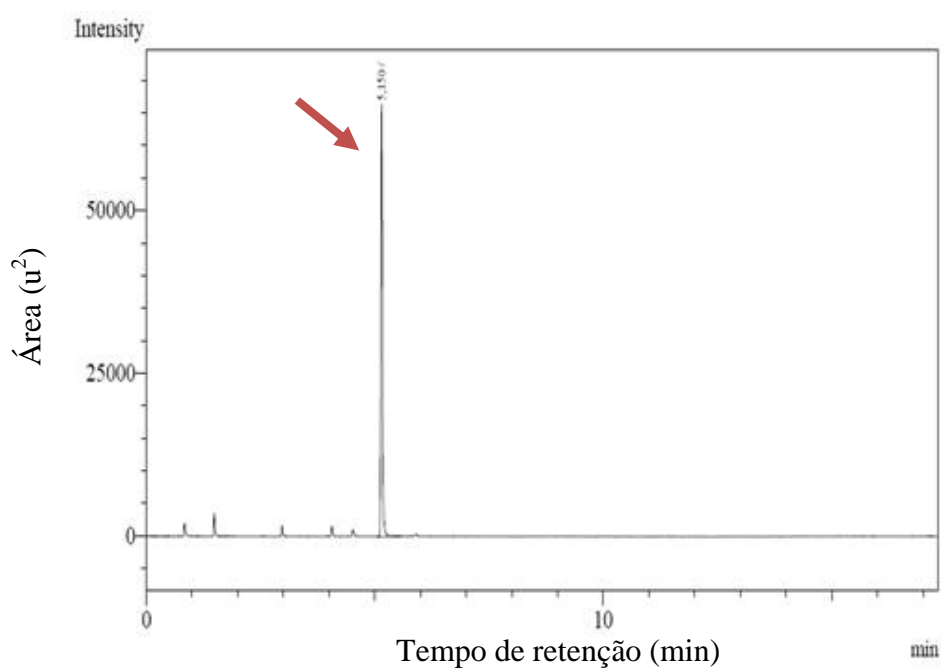


Figura 21 -Cromatograma típico do padrão do composto Aldrin

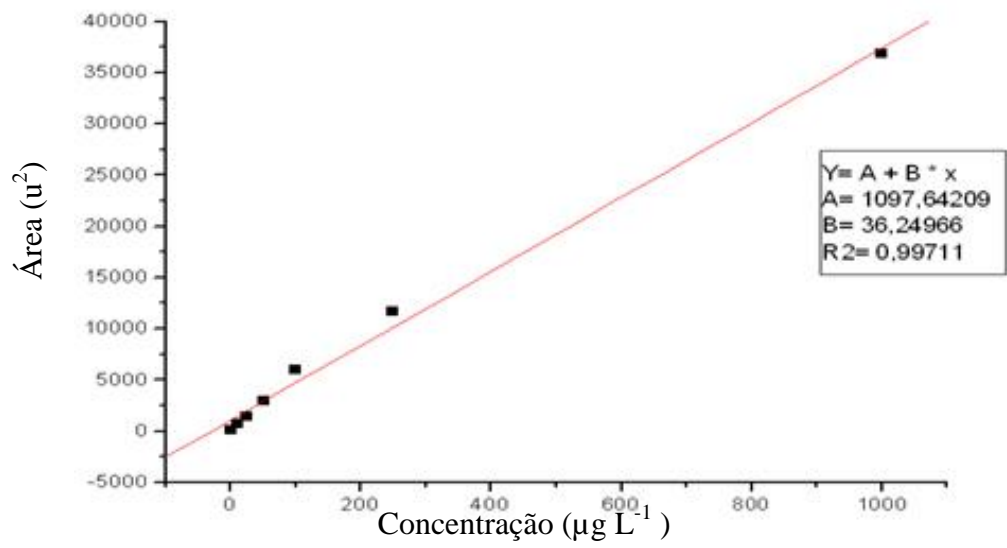


Figura 22-Curva analítica para aldrin, sendo LD = 0,22 µg L⁻¹ e LQ = 0,66 µg L⁻¹

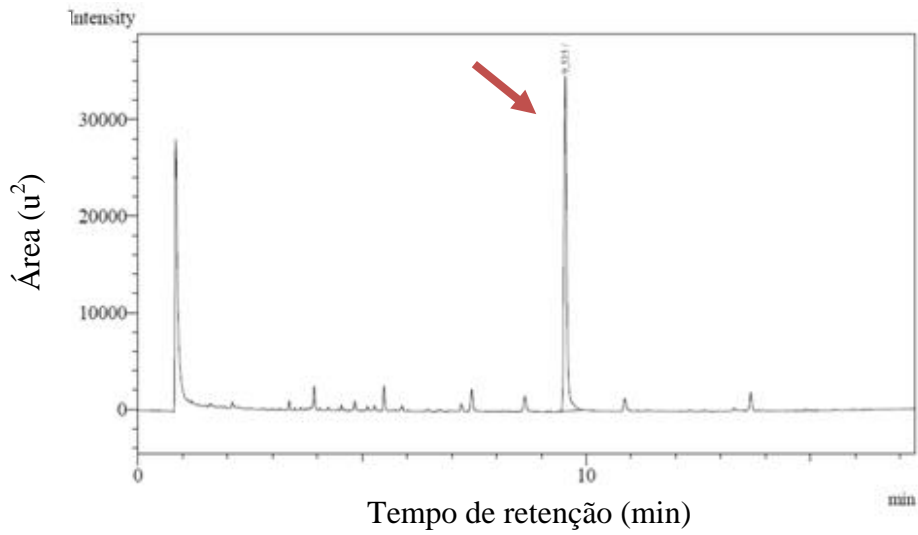


Figura 23 - Cromatograma típico do padrão do composto Endrin

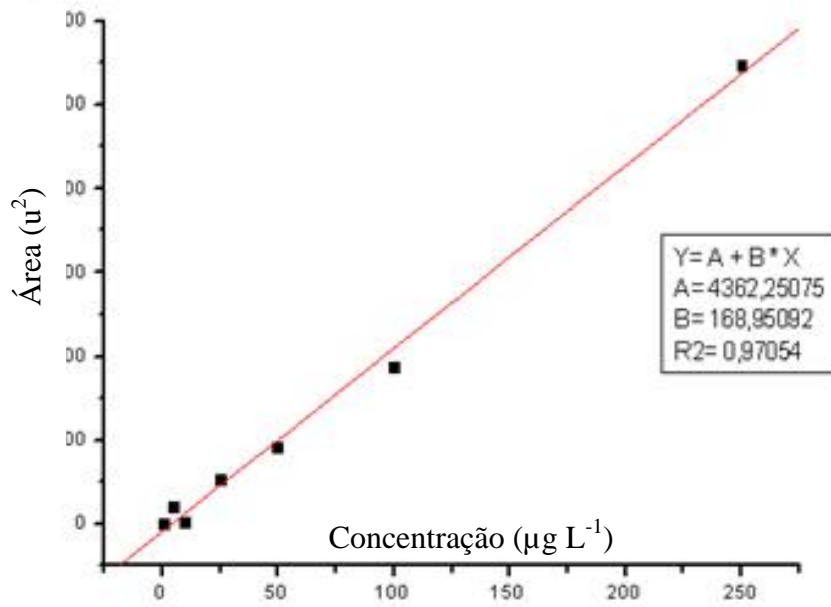


Figura 24 - Curva analítica para Endrin, sendo LD = 0,02 µg L⁻¹ e LQ = 0,07 µg L⁻¹

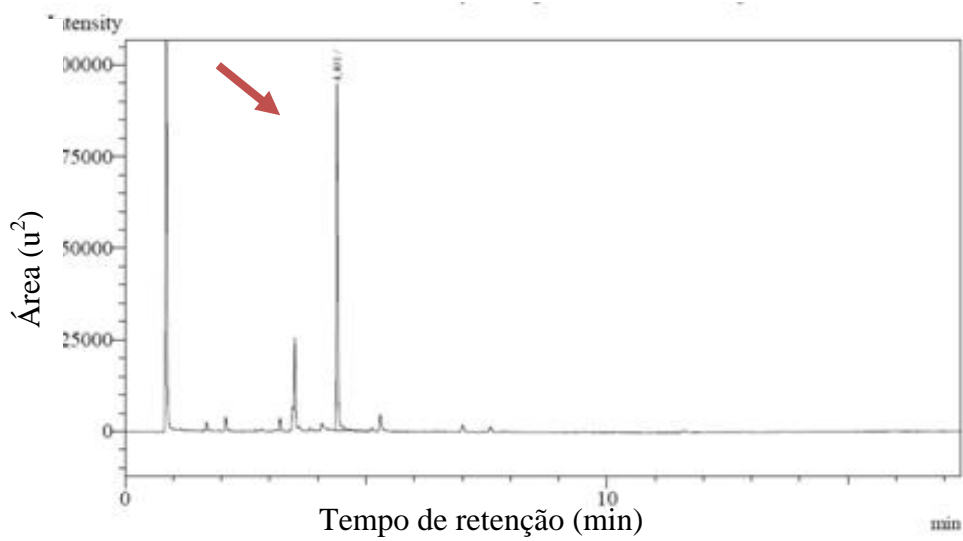


Figura 25- Cromatograma típico do padrão do composto Heptacloro

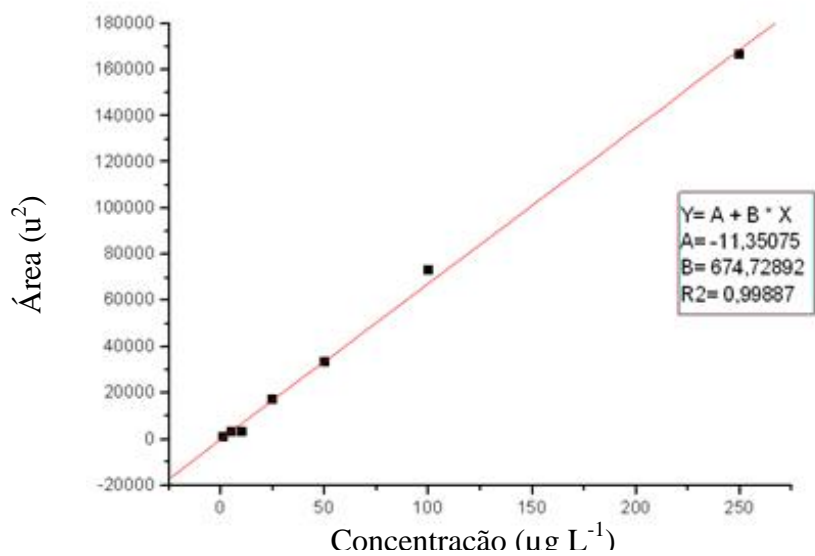


Figura 26- Curva analítica para Heptacloro, sendo $LD = 3,95 \times 10^{-3} \mu\text{g L}^{-1}$ e $LQ = 0,012 \mu\text{g L}^{-1}$

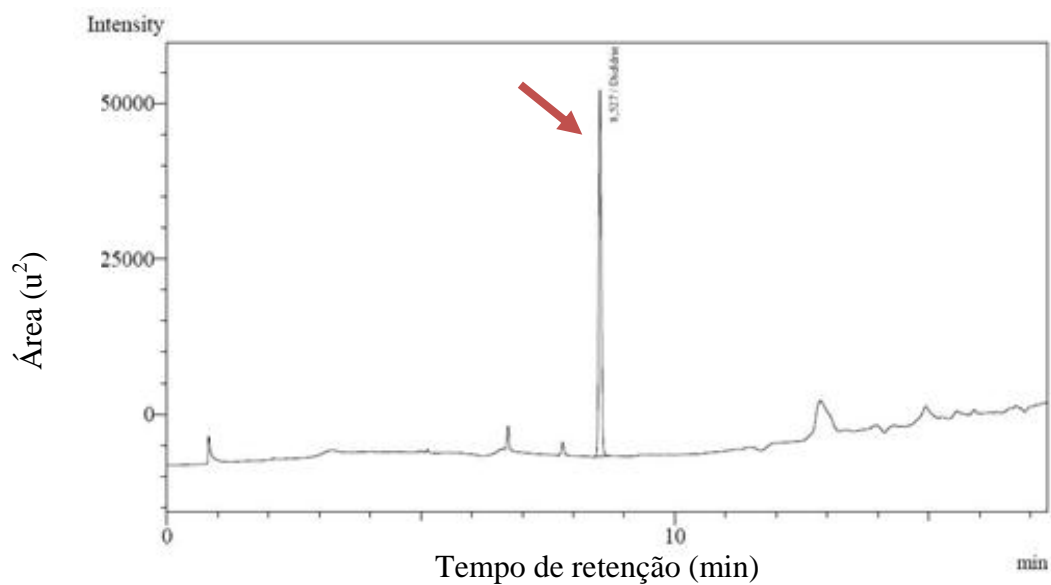


Figura 27 - Cromatograma típico do padrão do composto Dieldrin

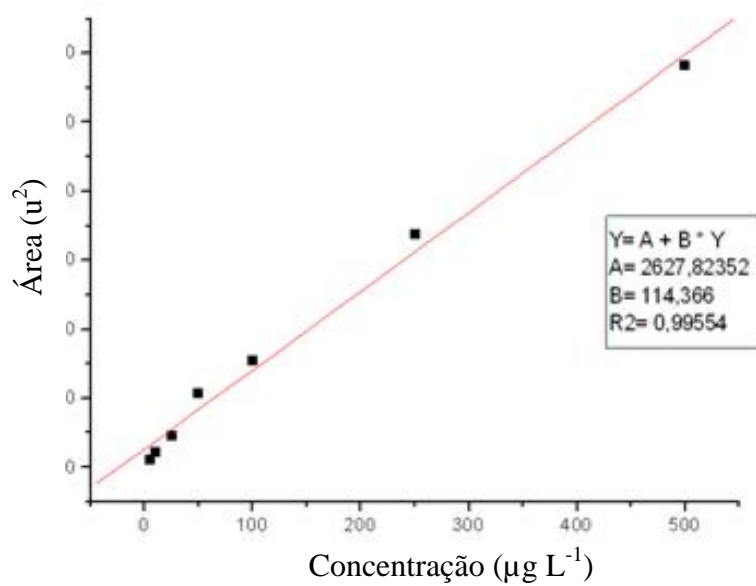


Figura 28 - Curva analítica para Dieldrin, sendo LD = $0,043 \mu\text{g L}^{-1}$ e LQ = $0,13 \mu\text{g L}^{-1}$

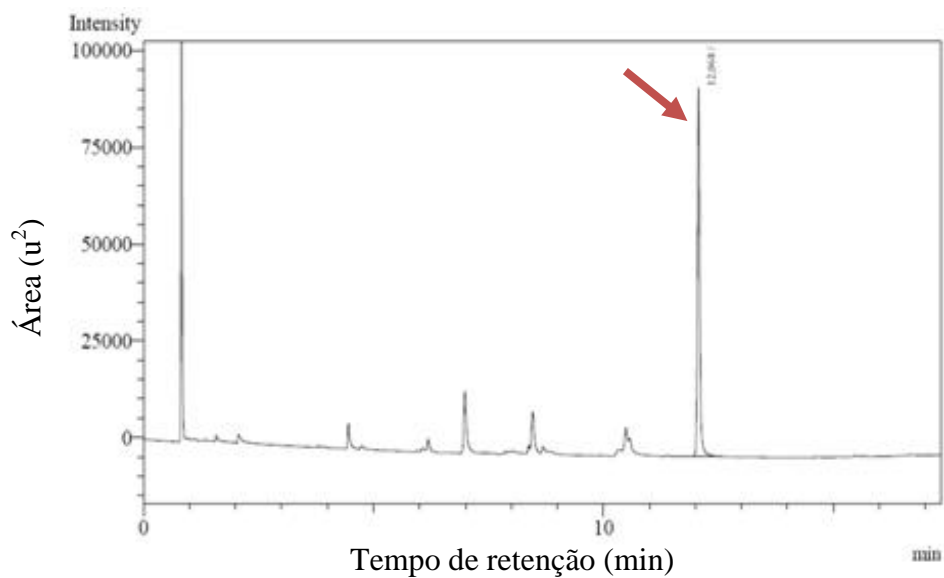


Figura 29 - Cromatograma típico do padrão do composto 4,4 DDT

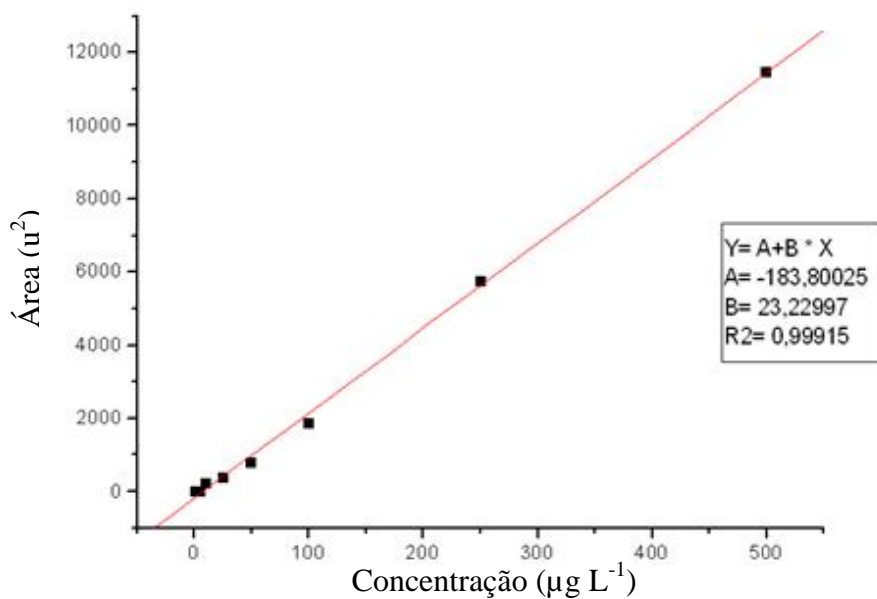


Figura 30 - Curva analítica para 4,4 DDT, sendo LD = 0,86 $\mu\text{g L}^{-1}$ e LQ = 2,59 $\mu\text{g L}^{-1}$

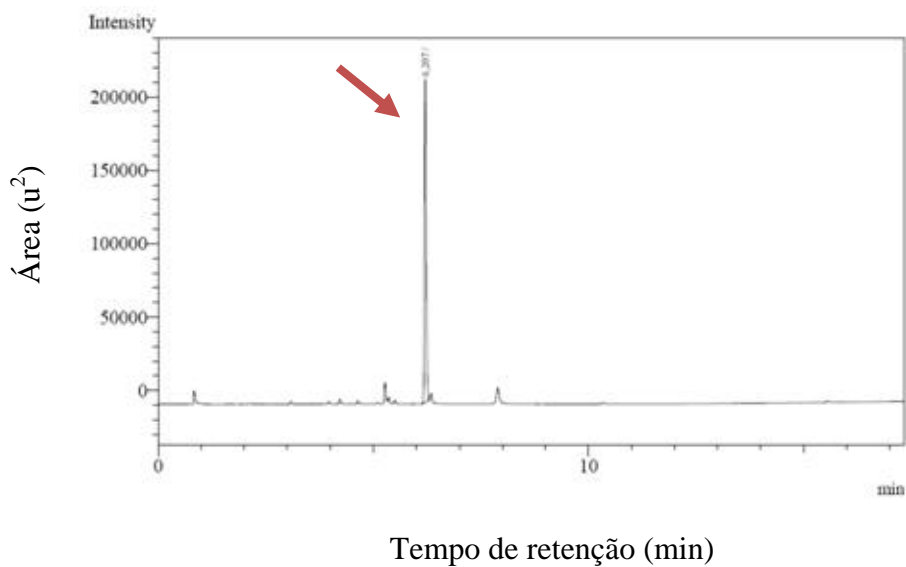


Figura 31 - Cromatograma típico do padrão do composto Heptacloro Epóxido

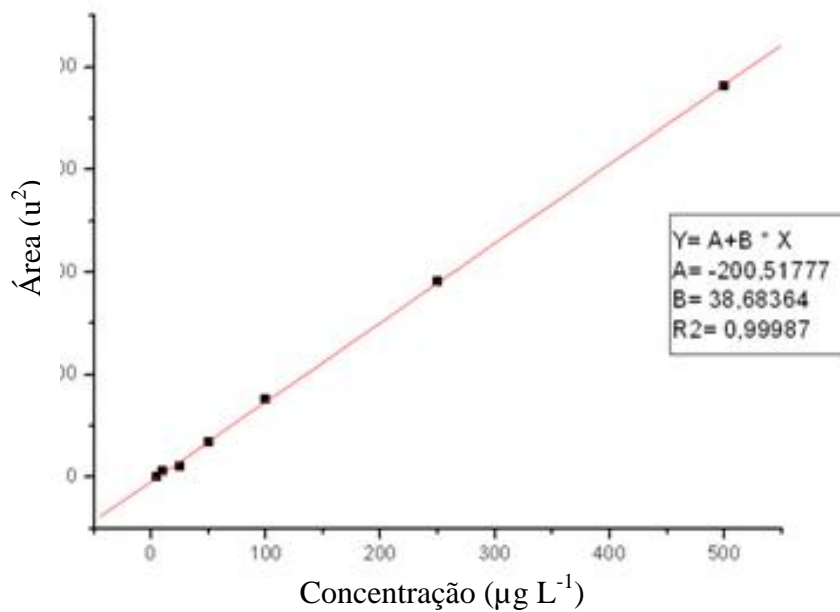


Figura 32 - Curva analítica para Heptacloro Epóxido, sendo LD = $0,099 \mu\text{g L}^{-1}$ e LQ = $0,302 \mu\text{g L}^{-1}$

Para os ensaios de recuperação do método proposto, foi utilizado um “mix” contendo os seis compostos organoclorados em concentrações de $200 \mu\text{g L}^{-1}$ e $50 \mu\text{g L}^{-1}$.

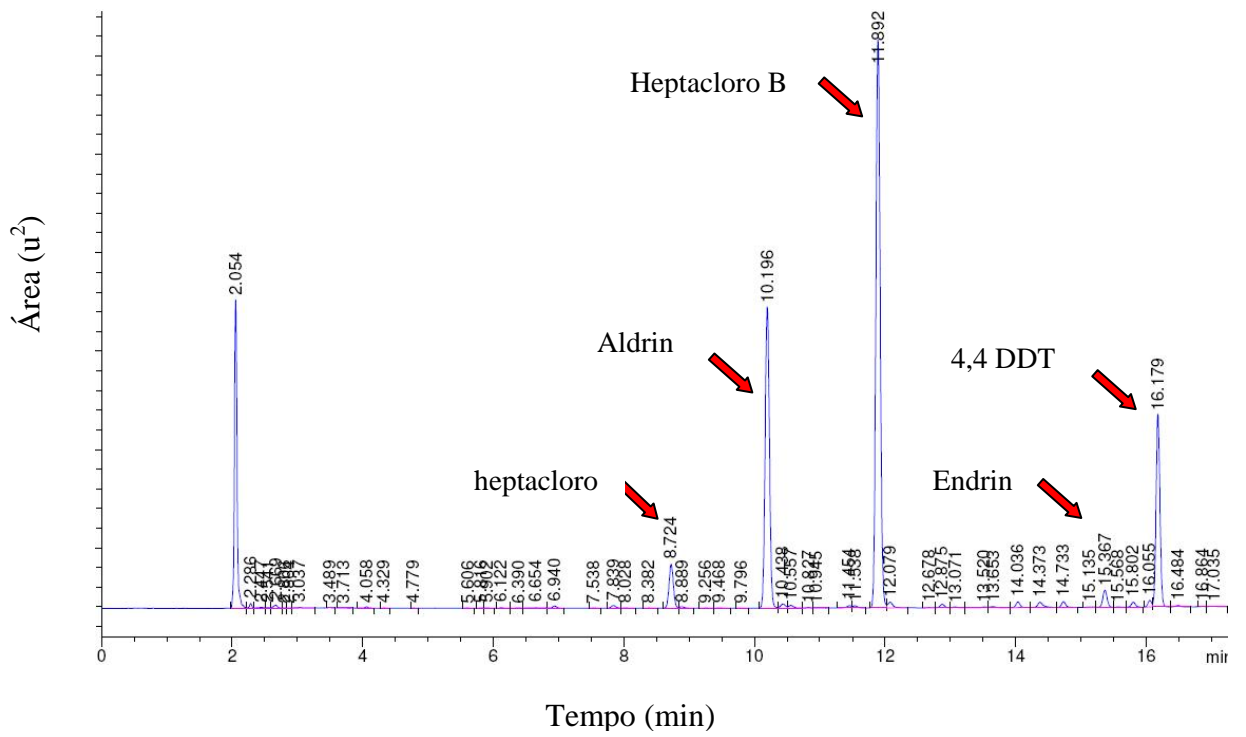


Figura 33 : Cromatograma típico do “mix” dos compostos organoclorados estudados, na concentração de 200 $\mu\text{g L}^{-1}$

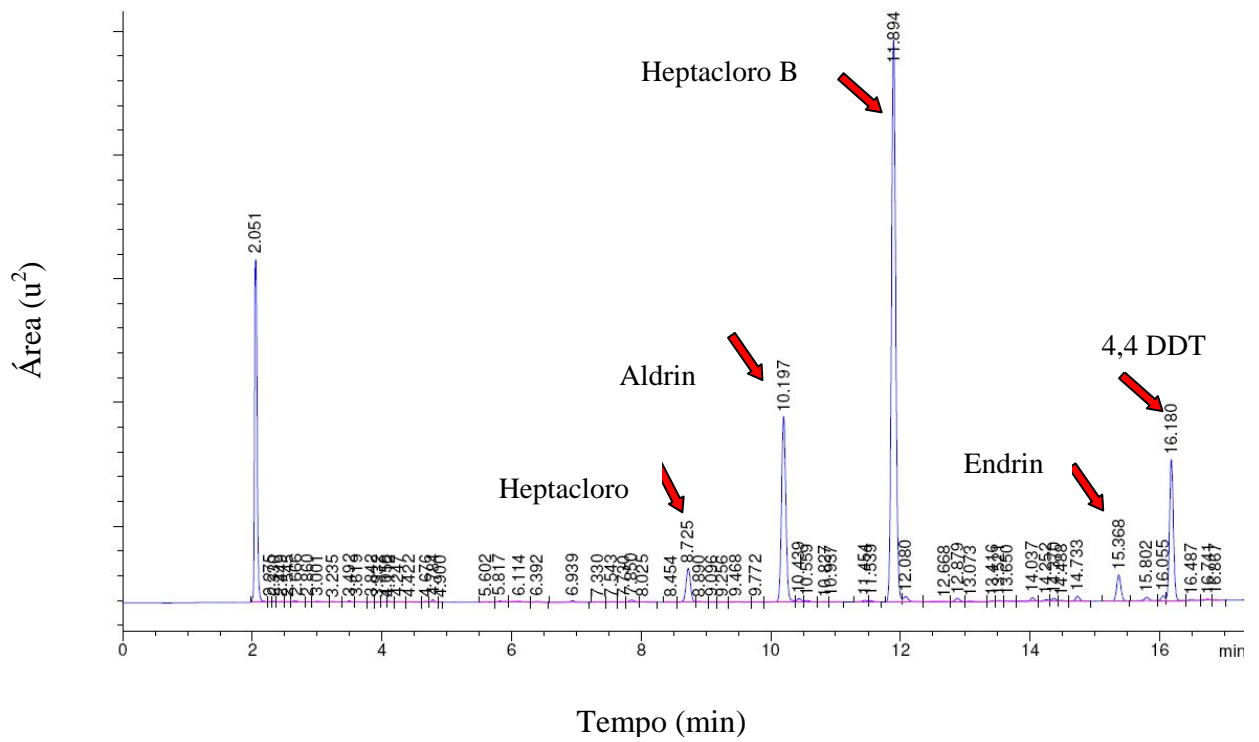


Figura 34 : Cromatograma típico da recuperação do “mix” dos compostos organoclorados estudados, na concentração de 200 µg L⁻¹

A eficiência de recuperação do método foi obtida em uma taxa de 60 à 100%. Tal fato pode ser explicado devido às análises não terem sido realizadas logo após a extração.

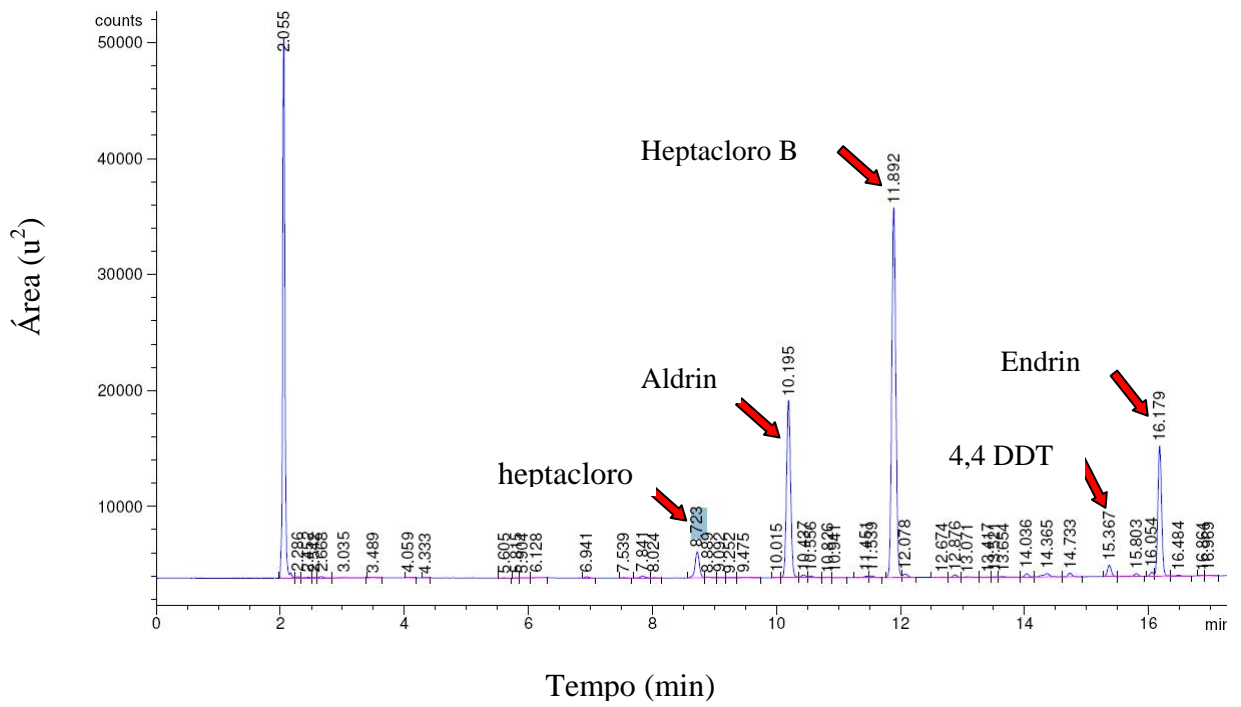


Figura 35 : Cromatograma típico do “mix” dos compostos organoclorados estudados, na concentração de 50 µg L⁻¹

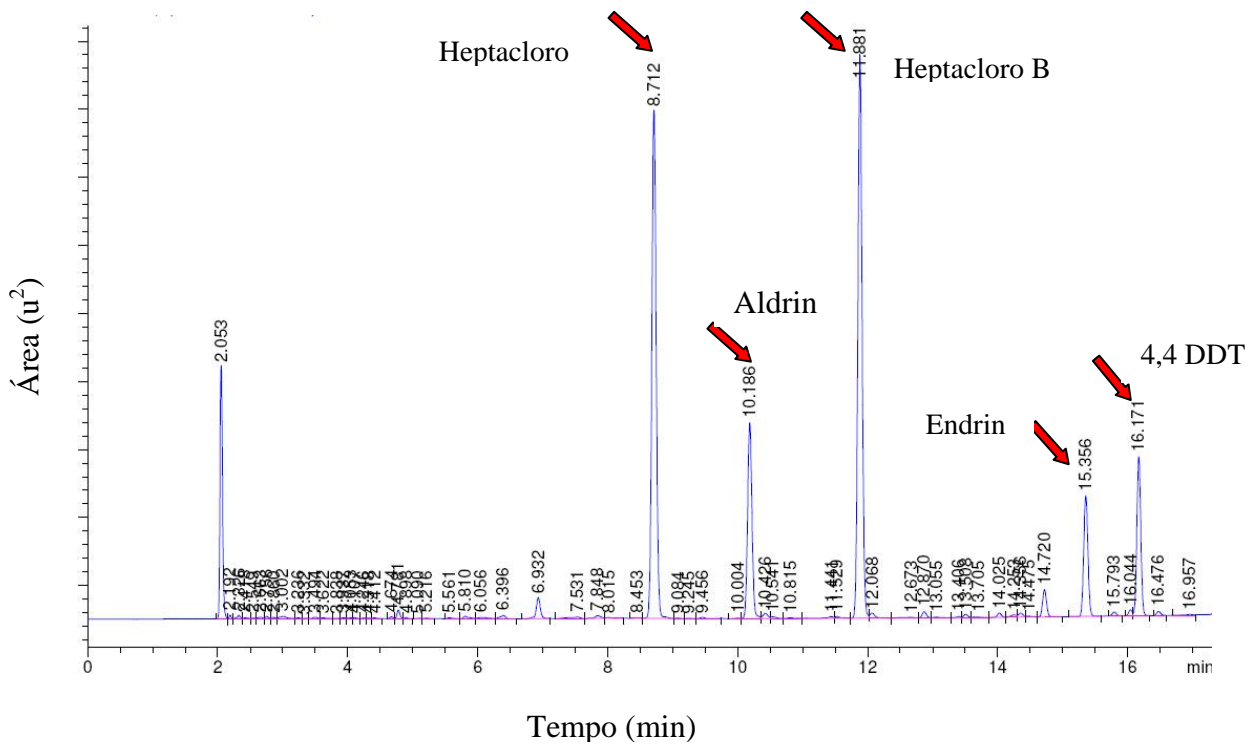


Figura 36: Cromatograma típico da recuperação do “mix” dos compostos organoclorados estudados, na concentração de $50 \mu\text{g L}^{-1}$

Abaixo são apresentados os cromatogramas (Figuras 37, 38, 39, 40 e 41) obtidos das análises das amostras coletadas na Bacia do Rio do Monjolinho, em cinco pontos diferentes.

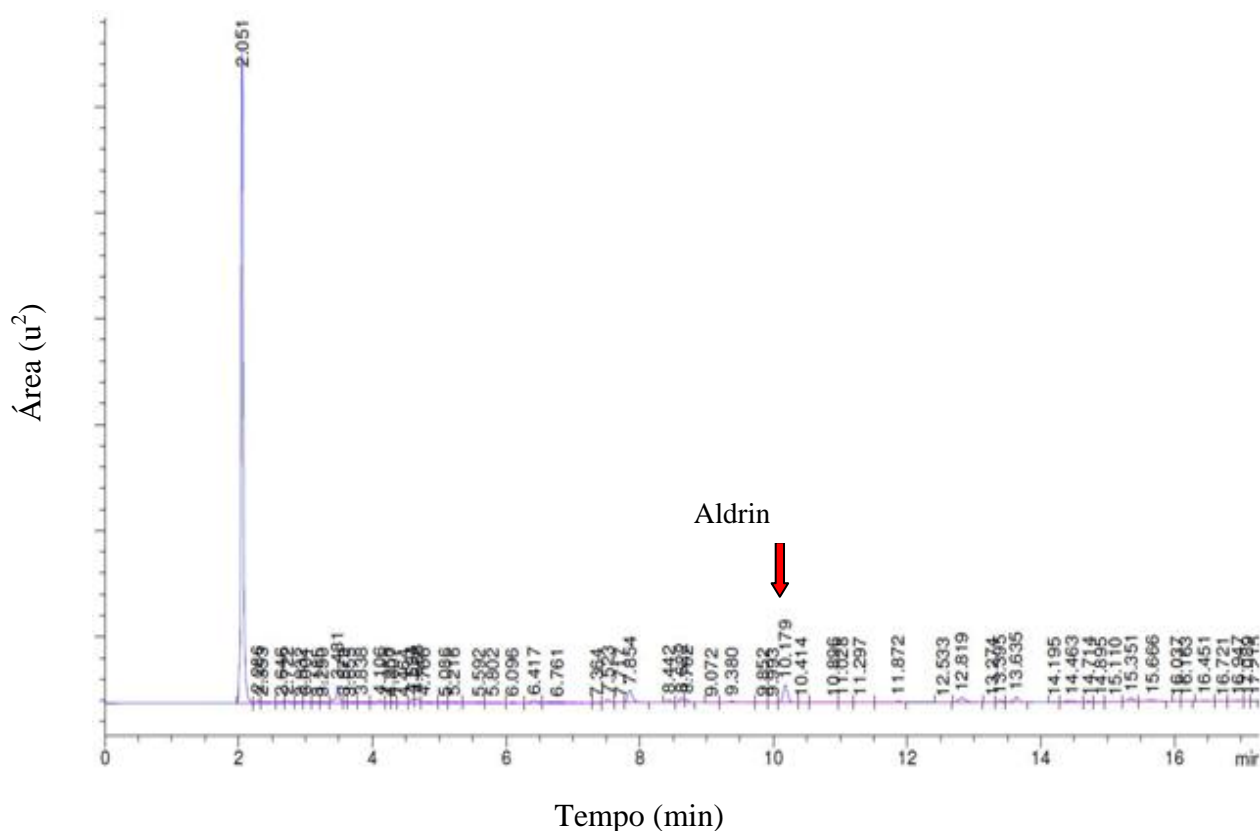


Figura 37 : Cromatograma típico de amostra real de água. Ponto 1.

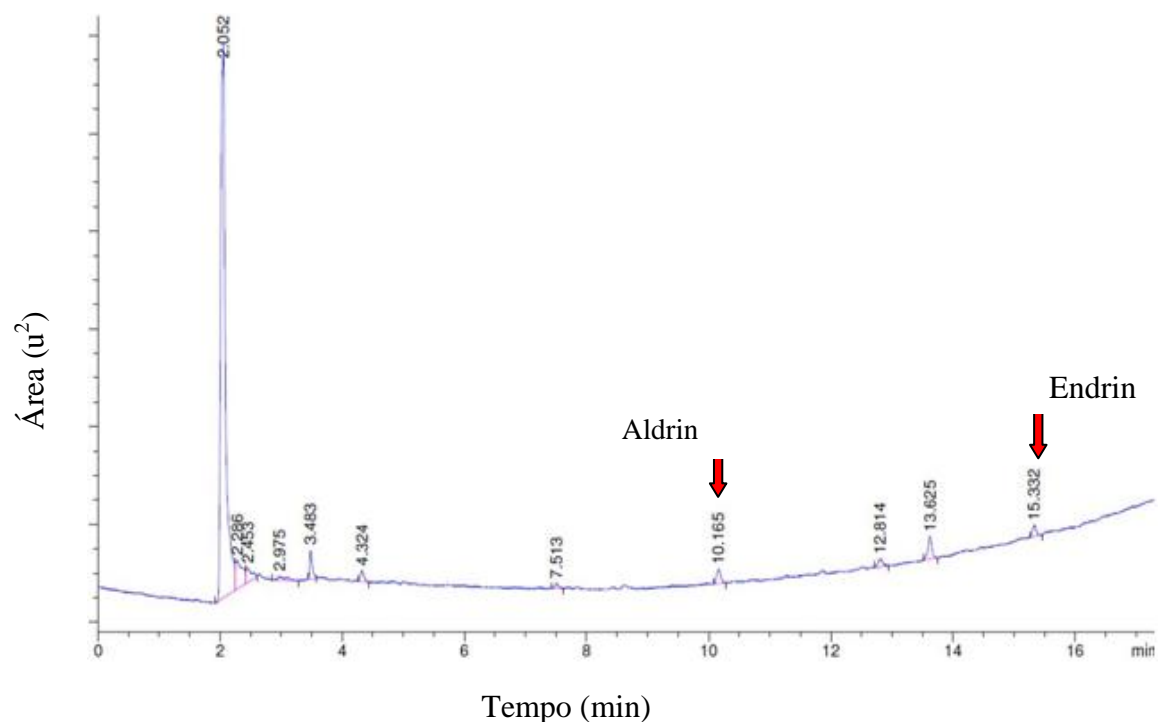


Figura 38 : Cromatograma típico de amostra real de água. Ponto 2.

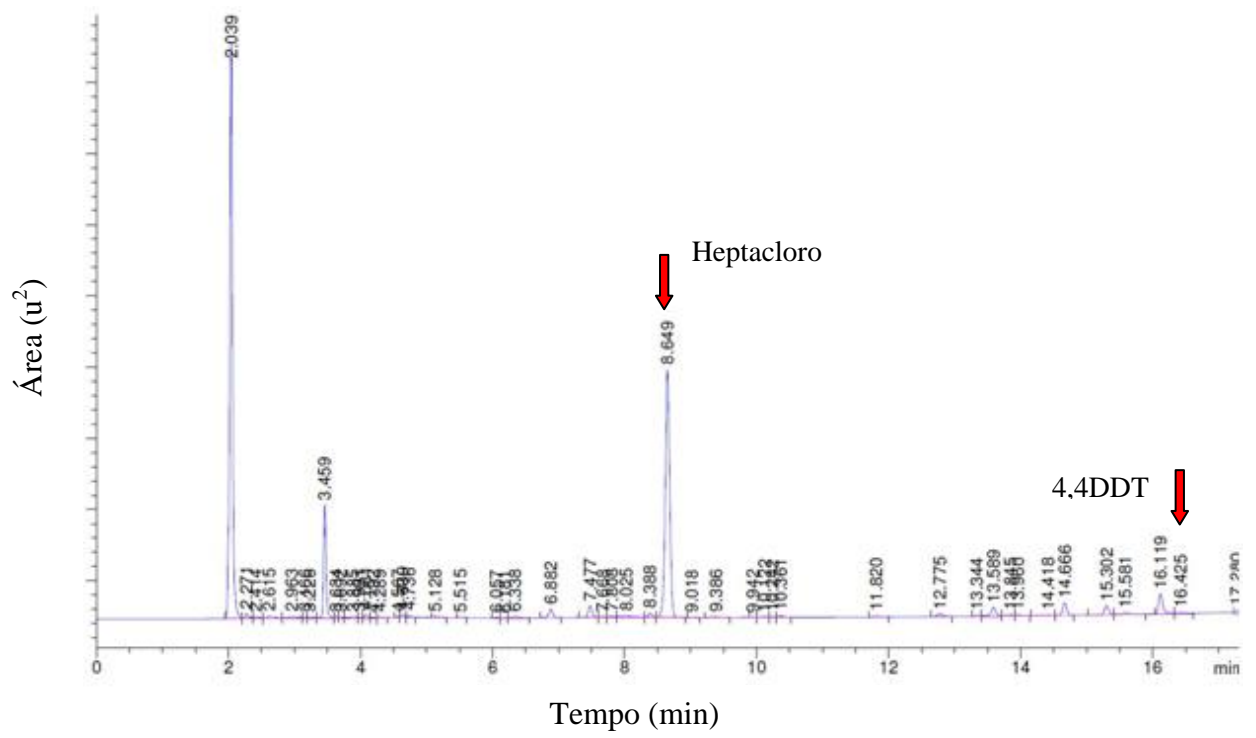


Figura 39 : Cromatograma típico de amostra real de água. Ponto 3.

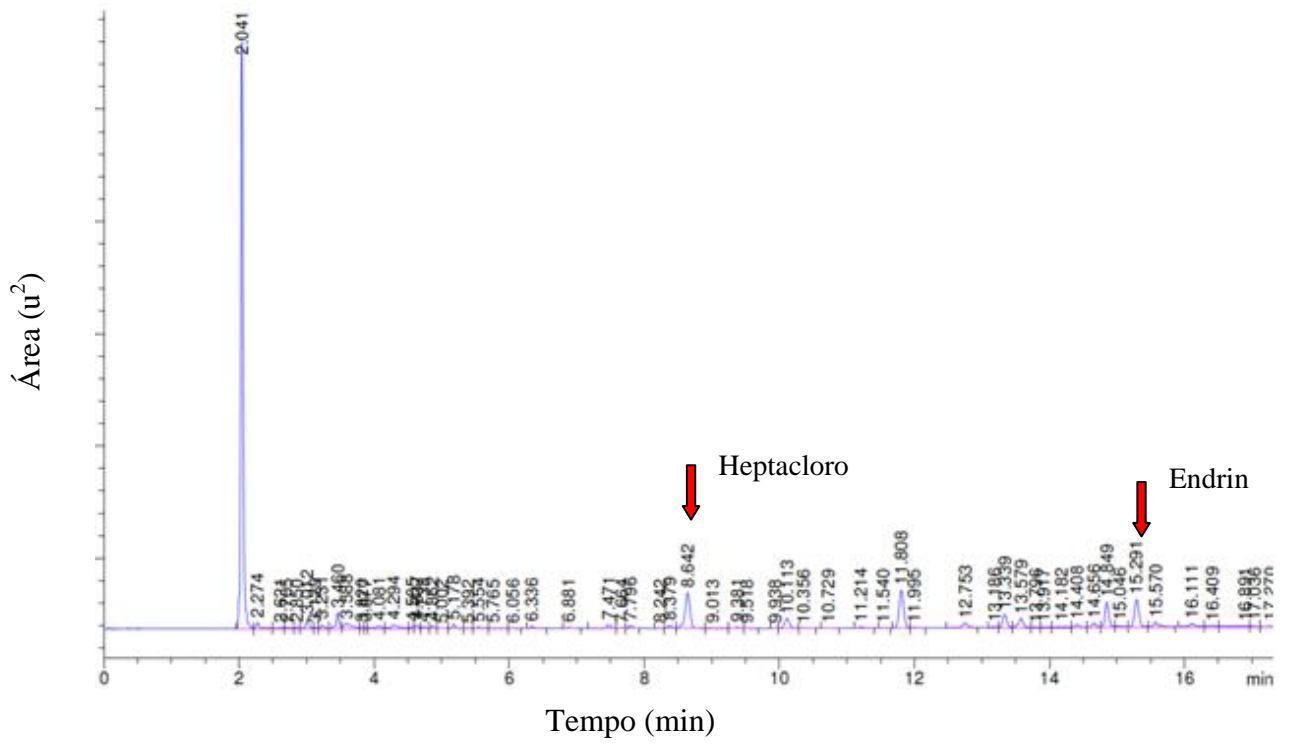


Figura 40 : Cromatograma típico de amostra real de água. Ponto 4.

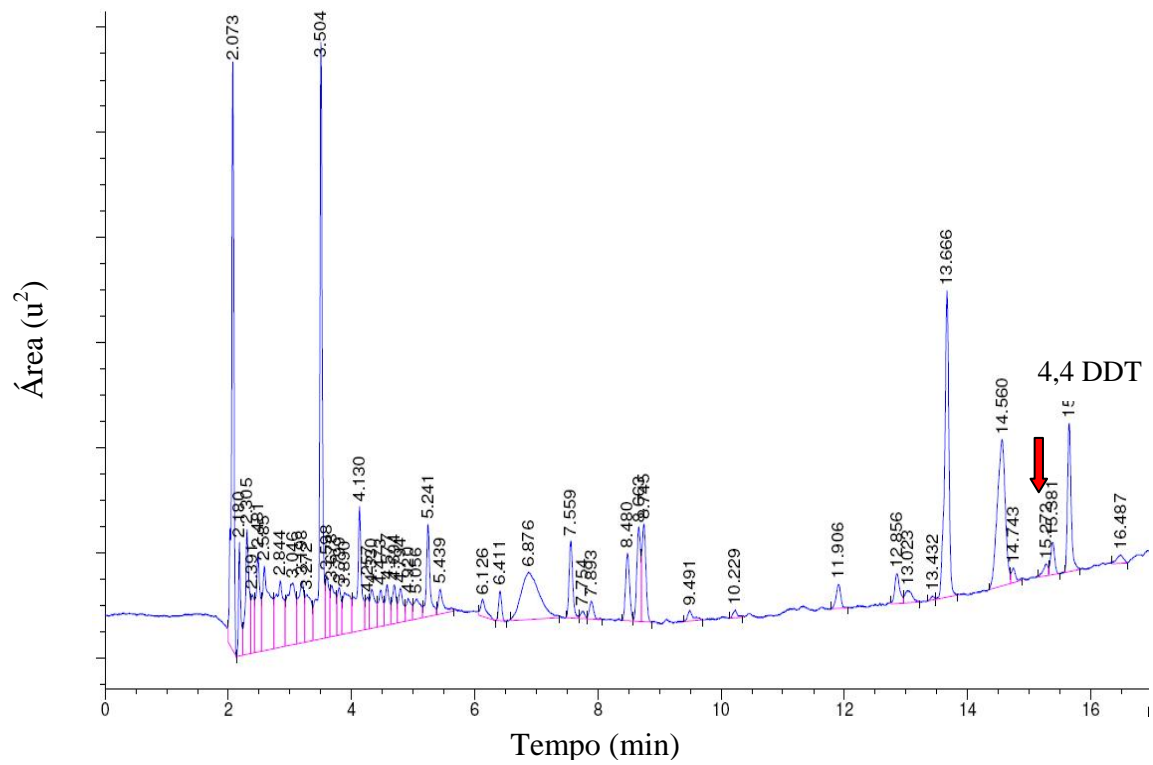


Figura 41 : Cromatograma típico de amostra de água. Ponto 5.

Com base nos cromatogramas apresentados, foi possível detectar a presença de compostos organoclorados nos diferentes pontos coletados, tais como, Heptacloro, Aldrin, Endrin e 4,4 DDT. A contaminação deste corpo d'água pode estar relacionado ao fato de ainda persistir o uso destes pesticidas nas áreas próximas a bacia.

Parâmetros físico-químicos avaliados nas amostras de água.

Abaixo são apresentados os resultados obtidos da caracterização química das águas coletadas na bacia do Rio do Monjolinho, quanto a pH, carbono orgânico total (TOC), condutividade elétrica, demanda bioquímica de oxigênio (DBO) e sólidos totais.

Tabela 2: Parâmetros de caracterização da água

	pH	TOC (mg L ⁻¹)	Condutividade (mS cm ⁻¹)	DBO (mg L ⁻¹)	ST(mg L ⁻¹)
Ponto 1	6,9	20,16	0,20	4,0	242,62
Ponto 2	6,2	6,33	0,11	5,0	196,88
Ponto 3	6,2	33,37	0,36	8,0	84,26
Ponto 4	7,4	31,23	0,41	7,0	200
Ponto 5	7,27	7,75	0,27	1	88,89

Pela caracterização química das águas coletadas em diferentes rios, observou-se que o primeiro ponto coletado (Rio do Monjolinho) apresentou uma maior quantidade de sólidos totais e, também, um alto valor de condutividade elétrica quando comparado aos outros quatro pontos coletados. Tal fato pode ser explicado devido à condutividade elétrica estar intimamente correlacionada aos íons dissolvidos que estão presentes na água, os quais podem estar adsorvidos com a matéria orgânica presente nos sólidos totais ou na superfície ativa dos demais sólidos dissolvidos em água, formando, assim, um equilíbrio de complexação e dissolução de íons.

A presença de um alto teor de sólidos totais possibilita a complexação dos contaminantes de interesse, sendo, portanto, de grande importância a realização da caracterização dos parâmetros químicos das amostras, auxiliando a elucidação da causa da contaminação em maior grau de um rio em detrimento dos demais, uma vez que os rios são muito próximos uns dos outros.

De maneira geral, a existência de um teor elevado de sólidos totais pode possibilitar, *a priori*, a presença de contaminantes no local de coleta. Outro fator indicativo da possível presença de maior quantidade de matéria orgânica é o alto valor de DBO, que se apresentou com maior intensidade no terceiro ponto, o qual indica a quantidade necessária de oxigênio que um microrganismo utiliza para consumir a matéria orgânica presente naquele corpo d'água.

Apesar dos compostos organoclorados estudados terem sido banidos e, portanto, não serem esperados suas detecções, observou-se o oposto. Todos os pontos avaliados apresentaram contaminação. É interessante observar-se que todos possuem um alto teor de sólidos totais e de carbono orgânico. Os compostos organoclorados possuem uma maior facilidade de se dissolverem na matéria orgânica, devido a sua lipofilicidade, e, assim, permanecerem mais tempo no ambiente.

8.2 Resultados referentes às análises de sedimento

Na tabela a seguir (Tabela 3), são apresentados os resultados obtidos da caracterização dos sedimentos coletados na bacia do Rio do Monjolinho quanto aos parâmetros pH, capacidade de troca catiônica (CTC) , porcentagem de matéria orgânica (%MO), fósforo (P), nitrogênio kjedahl (NKT) , carbono orgânico total (COT) , porcentagem de umidade (%U) , e razão C/N.

Tabela 3: Caracterização química dos sedimentos quanto aos parâmetros pH, CTC, %MO, P, NKT, COT, %U, e razão C/N.

	P1	P2	P3	P4	P5
pH	5,58	4,95	6,28	6,03	5,72
% U	21,24	18,06	17,72	26,26	21,54
% MO	1,8	0,58	0,47	1,78	5,86
P (mg kg ⁻¹)	77,71	629,17	592,4	1437,97	1511,5
NKT (mg kg ⁻¹)	450	75	75	1275	900
COT (mg kg ⁻¹)	4750	1007	1972	1003	1565
CTC cmol kg ⁻¹)	2,2	3,52	1,32	5,43	6,7
C/N	12,30	15,81	31,39	9,17	20,27

A caracterização dos sedimentos leva a supor o grande aporte de esgoto não tratado nesses corpos d'água. Isso devido ao conteúdo de fósforo (P), nitrogênio kjedahl (NTK) e carbono orgânico total (COT), principalmente. Sendo assim, graças à entrada de matéria orgânica (MO), os compostos organoclorados tem sua dissolução favorecida nesse meio e permanecem mais tempo no ambiente.

9. Conclusões

Comparando-se os valores determinados neste trabalho com a legislação (CETESB, 2005), percebe-se que os compostos endrin, heptacloro e heptacloro epóxido podem ser quantificados e atendem à legislação. Ressalta-se que nem o composto heptacloro nem tampouco o heptacloro epóxido são contemplados na referida legislação. Os compostos dieldrin e 4,4 DDT são detectados em valores próximos aos valores máximos permitidos (VMP), no entanto, o composto aldrin é detectado em valores superiores aos do VMP estabelecido.

Tabela 4: Toxicidade dos compostos organoclorados, de acordo com CETESB, 2010.

CL ₅₀ * (mg/kg)	Endrin	Dieldrin	Aldrin	Heptacloro	DDT
Via oral	3	46	67	40	113
Via cutânea	12 a 18	10	200	119	1931

CL₅₀ – **Concentração Letal cinqüenta:** é a concentração de um agente num meio que causa mortalidade em cinqüenta por cento (50%) da população exposta, durante um determinado período de tempo.

Com base na Tabela 4, pode-se concluir também que dentre os organoclorados analisados, o composto Endrin, mesmo que em baixas concentrações, é altamente tóxico e letal para os organismos vivos, podendo assim, servir como base para auxiliar na análise da presença de compostos organoclorados em água.

No presente trabalho a detecção deste composto foi obtida de maneira satisfatória, estando os valores em atendimento à legislação vigente (CETESB, 2005). Desta maneira, este composto pode ser utilizado como um indicativo da presença de outros compostos organoclorados em água, auxiliando de maneira positiva na análise de água com possível contaminação por tais compostos.

Analisando com os cromatogramas apresentados verificou-se que mesmo sendo proibido em vários países e no Brasil, os pesticidas organoclorados ainda fazem parte dos produtos utilizados na agricultura de nosso país, sendo que a maioria desses produtos entram ilegalmente no país causando desta maneira a contaminação de

diversos corpos d'água e também, provocando danos à saúde daqueles que realizam a aplicação.

Considerando-se que os corpos d'água avaliados possuem alto teor de matéria orgânica e tem grande aporte de esgoto não tratado, o que facilita a dissolução e permanência dos compostos organoclorados nesse ambiente, não se pode concluir se a presença desses organoclorados é contínua ou se já ocorreu anteriormente.

Vale ressaltar que o tratamento de esgoto na cidade de São Carlos foi recém iniciado, não havendo contudo, o tratamento total desse esgoto.

Em concordância com as alegações acima citadas, pode-se considerar que a metodologia estabelecida neste trabalho é proveitosa e satisfatória para a determinação de multirresíduos de compostos organoclorados.

10 REFERÊNCIAS

- 1- ALVES, F.A.O.V. Pesquisa de pesticidas organoclorados em sedimentos e rizo-sedimentos do Estuário do Rio Douro. Dissertação para obtenção do título de mestre. Faculdade de Ciências Universidade do Porto, 2005.
- 2- ARAUJO, B.C.D; CARAM, R. Análise ambiental: estudo bioclimático urbano em centro histórico. *Ambient. soc.*, Campinas, v. 9, n. 1, 2006. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1414753X2006000100008&lng=pt&nrm=iso>. Acesso em: 05 de Março, 2010.
- 3- ANJOS, C.G. Qualidade da água freática e do solo em área desativada da fábrica de imunizantes para madeira, Ananindeua. Dissertação para obtenção do título de mestre. Universidade Federal do Pará, 2005.
- 4- Agency for toxic substances and disease registry - ATSDR. Toxicological profile for endrin. Atlanta, 1996.
- 5- Agency for toxic substances and disease registry- ATSDR. Toxicological profile for aldrin/dieldrin. Atlanta, 2002.
- 6- Baird C. Química Ambiental. 2.ed. Porto Alegre, Bookman, 2002. 622p.
- 7- CIOLA, R. Fundamentos de Cromatografia a gás. 2ed. São Paulo, Edgard Blucher LTDA, 1985. p.134-138
- 8- Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA. Resolução nº 357 de Março de 2005.
- 9- Cruzes, V.M. Determinação de Resíduos de Pesticidas Organoclorados em Matriz com alto teor de lipídios. Universidade de São Carlos- USP, 1993. Monografia de Conclusão de Curso apresentada para obtenção do título de Bacharel em Química. São Carlos, 1993.

- 10- DA SILVA, B.M. Desenvolvimento de metodologia simples, rápida e sem etapada de clean-up para determinação de glifosato em amostras ambientais de água e solo por HPLC/UV-VIS. Dissertação para obtenção do título de mestre em química ambiental. Universidade de São Paulo, São Carlos, 2009.
- 11- DORES, E. F. G. C.; DE-LAMÔNICA-FREIRE, E. M. Contaminação do Ambiente Aquático por agrotóxico: Vias de contaminação e dinâmica dos agrotóxicos no Ambiente Aquático. Revista de Ecotoxicologia e Meio Ambiente, v. 9, p. 1-18, 1999.
- 12- DOS SANTOS, A, P. Determinação de compostos organoclorados e hidrocarbonetos poliaromáticos no Lago de Carapicuíba. Dissertação para obtenção do título de mestre. Universidade de São Paulo-USP, São Carlos, 2007.
- 13- DOS SANTOS, V.M.R.; DONNICI, C.L.; DA COSTA, J.B.N.; CAIXEIRO, J.M.R. Compostos organoclorados pentavalentes: histórico, métodos sintéticos de preparação e aplicações como inseticidas e agentes antitumorais. Química Nova, vol 30, nº 1, São Paulo, 2007.
- 14- EPA - Environmental Protection Agency. Disponível em: <http://www.epa.gov/>. Acessado em: 20 de Janeiro de 2010
- 15- ESPINDOLA, E.L.G., SILVA, J.S.V., MARINELLI, C.E., ABDON, M.M. A Bacia Hidrográfica do Rio do Monjolinho – Uma Abordagem Ecológica e a Visão Interdisciplinar. São Carlos: Editora RIMA, 2000 188 p.
- 16- FLORES, V.A.; RIBEIRO, N.J.; NEVES, A.A.; DEQUEIROZ, R.L.E. Organoclorados: um problema de saúde pública. Ambiente & Sociedade, vol. VII, nº 2, 2004.

- 17- FOSTER, S.; VENTURA, M.; HIRATA, R. Poluição das águas subterrâneas: um documento executivo da situação da América Latina e Caribe com relação ao abastecimento de água potável. São Paulo: Instituto Geológico, 1993. 55 p.
- 18- JARDIM, I.C.S.F.; ANDRADE, J.A.; DE QUEIROZ, S.C.N. Resíduos de agrotóxicos em alimentos: uma preocupação ambiental global- Um enfoque às maçãs. *Química Nova*, vol 32, nº4, São Paulo, 2009.
- 19- JAVARONI, R.C.A; TALAMON, J; LANDGRAF, M.D. & REZENDE, M.O.O., Estudo da degradação de lindano em solução aquosa através da radiação gama. *Química Nova*, v.14, p.237-239, 1991.
- 20- LAMPARELLI, M.C. Grau de trofia em corpos d'água do Estado de São Paulo: avaliação dos métodos de monitoramento. Dissertação para obtenção do título de doutor. Universidade de São Paulo-USP. Instituto de Biociências, São Paulo, 2004.
- 21- LEITE, F. Validação em análise química. Editora Átomo. 5ª Edição, 357p.
- 22- LARA, W.H. & BATISTA, G.C., Pesticidas. *Química Nova*, v.15, p.161-166, 1992.
- 23- LIMA, J.E.W. Recursos Hídricos no Brasil e no Mundo, Planaltina-DF, 2001. Documento nº33/ Embrapa Cerrados. Disponível em: <http://bbeletronica.cpac.embrapa.br/2001/doc/doc33.pdf> Acesso em 23 de Fevereiro de 2010.
- 24- PELATTI, I. Impacto do desenvolvimento urbano da cidade de São Carlos (SP) sobre o Rio do Monjolinho e avaliação de sua condição desde as nascentes até a captação do espreiado de Janeiro de 1999 a Dezembro de 2003. Dissertação para obtenção do título de mestre em Engenharia Hidráulica e Saneamento. Universidade de São Paulo _USP, São Carlos, 2004.

- 25- Odum, E. P.; *Ecologia*, Ed. Guanabara: Rio de Janeiro, 1988
- 26- OTTAWAY, J.H. *Bioquímica da poluição*. São Paulo: Editora da USP, 1982.
- 27- RIBANI, M.; BOTTOLI, G.B.C.; COLLINS, H.C.; JARDIM, F.S.C.I.; MELO, C.F. L. Validação em métodos cromatográficos e eletroforéticos. *Química Nova*, vol 25, nº 5, p 771-780, 2004.
- 28- SANTOS, S. Determinação de PCB's em Ambiente Lacustre. 90 f. Dissertação para obtenção do título de mestre em química. Universidade de São Paulo, São Carlos, 2000.
- 29- SANTOS, S.; REZENDE, M.O.O.; LANDGRAF, M.D.; SILVA, S.M.; AMARAL, O.L.C. Determinação de pesticidas organoclorados em sedimentos coletados no complexo estuarino lagunar de Mundaú- Manguaba – CELMM. *Anais Associação Brasileira Química*, 50, p 50-58, 2001.
- 30- TARDIVO, M.; REZENDE, M.O.O. Determinação de compostos organoclorados em peixes da Bacia do Betari, Vale do Ribeira. *Revista Analytica*, nº16, 2005.
- 31- TORRES, J.P.M. Ocorrência de micropoluentes orgânicos (organoclorados e hidrocarbonetos policíclicos aromáticos) em sedimentos fluviais e solos tropicais. Tese de Doutorado, Rio de Janeiro: Universidade Federal do Rio de Janeiro, 1998.
- 32- TUCCI, C.E.M.; SILVEIRA, A. Gerenciamento da Drenagem Urbana, Porto Alegre, RS 2001. Departamento de Hidromecânica e Hidrologia – Instituto de Pesquisas Hidráulicas – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2006. Disponível em: <http://www.iph.ufrgs.br/grad/disciplina/dhh/iph01014/gerdre.pdf> Acesso em: 23 de Fevereiro de 2010.
- 33- SÉ, J.A.S. O rio do Monjolinho e sua Bacia Hidrográfica (São Carlos, Ibaté/SP) como integradores de sistemas ecológicos. Um conjunto de

informações para o início de um processo de pesquisas ecológicas, de educação, planejamento e gerenciamento ambientais a longo prazo. Dissertação para obtenção do título em mestre em Hidráulica e Saneamento. Universidade de São Paulo-USP. São Carlos, 1992.

34- YOGUI, G.T. Ocorrência de compostos organoclorados (pesticidas e PCB's) em mamíferos marinhos da costa de São Paulo (Brasil) e da Ilha Rei George (Antártica).Dissertação para obtenção do título de mestre.Universidade de São Paulo. 2002.

35- WHO. Endrin. Geneva, 1992. 241p. (Environmental Health Criteria, 130).

36- WHO. Endrin in drinking-water: background document for development of WHO guidelines for drinking-water quality. Geneva, 2004. 13p.