



**UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

TESE DE DOUTORADO

**FOTODEGRADAÇÃO DE PESTICIDAS DE DIFERENTES
CLASSES QUÍMICAS: INFLUÊNCIA DE PARÂMETROS
FÍSICO-QUÍMICOS**

GRAZIELE DE ARAÚJO CARVALHO

Salvador –BA

2023

GRAZIELE DE ARAÚJO CARVALHO

**FOTODEGRADAÇÃO DE PESTICIDAS DE DIFERENTES
CLASSES QUÍMICAS: INFLUÊNCIA DE PARÂMETROS
FÍSICO-QUÍMICOS**

Tese de doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal da Bahia como requisito final para obtenção do grau de Doutor em Química Analítica.

Área de concentração: Química Analítica

Orientador: Profº Dr. Pedro Afonso de Paula Pereira

Co-orientador: Profº. Dr. Wilson Araújo Lopes

Salvador – BA

2023



TERMO DE APROVAÇÃO

GRAZIELE DE ARAUJO CARVALHO

" FOTODEGRADAÇÃO DE PESTICIDAS DE DIFERENTES CLASSES QUÍMICAS: INFLUÊNCIA DE PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS "

Tese aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor(a) em Química,
Universidade Federal da Bahia, pela seguinte banca examinadora:

Prof. Dr. Pedro Afonso de Paula Pereira
Doutorado em Química, Universidade Federal da Bahia (UFBA)
Universidade Federal da Bahia

Documento assinado digitalmente
gouvbr PEDRO AFINOSO DE PAULA PEREIRA
Data: 05/07/2023 11:41:49 -0300
Verifique em <https://valida20.gov.br>

Prof. Dr. Wilson Araujo Lopes
Doutorado em Química, Universidade Federal da Bahia (UFBA)
Universidade Federal da Bahia

Documento assinado digitalmente
gouvbr WILSON ARAUJO LOPES
Data: 05/07/2023 20:28:31 -0300
Verifique em <https://valida20.gov.br>

Profa. Dra. Luciana Almeida da Silva
Doutorado em Química, Universidade Federal da Bahia (UFBA)
Universidade Federal da Bahia

Documento assinado digitalmente
gouvbr LUCIANA ALMEIDA DA SILVA
Data: 05/07/2023 20:32:21 -0300
Verifique em <https://valida20.gov.br>

Profa. Dra. Maria Elisabete Machado
Doutorado em Química, Universidade Federal da Bahia (UFBA)
Universidade Federal da Bahia

Documento assinado digitalmente
gouvbr MARIA ELISABETE MACHADO
Data: 05/07/2023 08:00:14 -0300
Verifique em <https://valida20.gov.br>

Prof. Dr. Frederico de Medeiros Rodrigues
Doutorado em Química, Universidade Federal da Bahia (UFBA)
Centro Tecnológico de Agropecuária da Bahia

Frederico de Medeiros Rodrigues
FRGS)

Documento assinado digitalmente
gouvbr FREDERICO DE MEDEIROS RODRIGUES
Data: 05/07/2023 10:04:31 -0300
Verifique em <https://valida20.gov.br>

Profa. Dra. Sabrina Teixeira Martinez
Doutorado em Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ)
SENAL-CIMATEC

Salvador, 28 de julho de 2023

C331 Carvalho, Grazielle de Araújo

Fotodegradação de pesticidas de diferentes classes químicas: influência de parâmetros físico-químicos/ Grazielle de Araújo Carvalho. – Salvador, 2023.

122 f.

Orientador: Prof. Dr. Pedro Afonso de Paula Pereira

Coorientador: Prof. Dr. Wilson Araújo Lopes

Tese (Doutorado) – Universidade Federal da Bahia.
Instituto de Química, 2023.

1. Pesticidas. 2. Cromatografia. 3. Espectrometria. I. Pereira, Pedro Afonso de Paula. II. Lopes, Wilson Araújo. Universidade Federal da Bahia III. Título

CDU 543.544

Aos meus pais e ao meu irmão

À minha avó Angelia

À minha filha Júlia

Ao meu marido Tiago

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus pela força e coragem. Pelo dom da vida, pelas possibilidades que Ele me presenteia e pelas pessoas que me acompanham nessa jornada da vida.

Ao professor Pedro Afonso pela oportunidade de aprender, pela orientação e paciência.

Aos professores e membros da banca examinadora por terem aceitado o convite e pelas sugestões e correções.

Ao professor Wilson Lopes.

Um agradecimento especial a professora Luciana Almeida da Silva por todo auxílio.

Aos amigos do LPQ (Laboratório de Pesquisa e Desenvolvimento em Química), Ana Carla, Nina, Eliane, Marcela, Tuany, Paulinha, Dalila, Klebson, Milena, Leila Maria, Cris, Thamires, Rafael e Sheila. Vocês são incríveis. Obrigada por todo apoio de sempre!

Ao meu amigo Madson pelo apoio e ajuda. Sobretudo pela paciência e disponibilidade quando eu mais precisei. Palavras são insuficientes para demonstrar toda a minha gratidão.

Aos colegas do CIENAM, Pedro, Caio, Melisse e Mikael por sempre estarem dispostos a me ajudar.

Ao programa de Pós-Graduação em química da UFBA pela oportunidade de realizar o trabalho.

Ao CNPq pela pelo suporte financeiro.

Aos meus pais, Vera e Valmir, pelo amor e pelos ensinamentos.

A minha vó Angelina por me ensinar tanto, por me mostrar o verdadeiro significado do amor.

Ao meu irmão Marcel pela torcida e pela parceria na vida.

Ao meu marido Tiago pelo amor, compreensão, pela parceria e disponibilidade para ajustar os horários para que eu pudesse concluir o trabalho.

Ao meu grande amor, minha filha Júlia. Agradeço a Deus todos os dias por ter você em minha vida. Uma menina doce, parceira, que me ensina tanto e que me fez descobrir que sou mais forte do que pensei um dia.

Aos amigos e familiares pela torcida e por todas as orações.

“Talvez não tenha conseguido fazer o melhor, mas lutei para que o melhor fosse feito. Não sou o que deveria ser, mas Graças a Deus, não sou o que era antes”

(Martin Luther King)

SUMÁRIO

RESUMO	vii
ABSTRACT	viii
1.0 INTRODUÇÃO	1
2.0 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	3
2.1 A qualidade da água e os contaminantes emergentes	3
2.2 Pesticidas	5
2.2.3 Dinâmica dos pesticidas no ambiente	13
2.3 Contaminação da água por pesticidas	15
2.4 Degradação de pesticidas em água	18
2.5 Fotodegradação	20
2.6 Análise de pesticidas em água	23
2.6.1 Métodos para preparo de amostras para análise de pesticidas em água	23
2.6.2 Métodos de análise de pesticidas em água.....	29
2.7 Técnicas de planejamento de experimentos	30
2.8 Parâmetros de validação de métodos para a análise de pesticidas ...	32
3.0 OBJETIVOS	36
3.1 Objetivo geral	36
4.0 MATERIAIS E MÉTODOS	36
4.1 Padrões	36
4.2 Reagentes e solventes	36
4.3 Soluções de referência	37
4.4 Equipamentos	37
4.5 Extração e análise dos pesticidas	39
4.5.1 Extração por DLLME	39
4.5.2. Determinação das condições cromatográficas.....	40
4.6 Validação do método	41
4.6.1 Seletividade.....	42
4.6.2 Linearidade e faixa de trabalho	42
4.6.3 Precisão	42
4.6.4 Exatidão	43
4.6.5 Limites de detecção (LOD) e limites de quantificação (LOQ).....	43
4.7 Estudo da degradação de pesticidas em água	43

4.7.1 Procedimento experimental para os testes propostos.....	44
4.7.2 Estudo do efeito da concentração	44
4.7.3 Estudo do efeito do pH.....	45
4.7.4 Estudo da potência da radiação	45
4.7.5 Estudo do efeito de metais	46
4.7.6 Estudo com amostra de água de rio.....	46
5.0 RESULTADOS E DISCUSSÃO	47
5.1 Otimização do método por DLLME	47
5.1.1 Planejamento fatorial fracionário	47
5.1.2 Planejamento matriz Doehlert	54
5.2 Validação do método	58
5.2.1 Seletividade.....	58
5.2.3 Precisão	59
5.2.4 Recuperação	61
5.2.5 Recuperação absoluta.....	62
5.2.6. Limites de detecção e limites de quantificação	63
5.3 Estudo da fotodegradação dos pesticidas em água.....	64
5.3.1 Estudo do efeito da concentração	65
5.3.2 Estudo do efeito do pH.....	67
5.3.3 Estudo do efeito da potência da irradiação	69
5.3.4 Estudo do efeito da adição de metais	73
5.3.5 Estudo de fotodegradação com amostra coletada em rio e contaminada com os pesticidas.	81
6.0 CONCLUSÕES	86
SUGESTÃO DE TRABALHOS FUTUROS.....	88
7.0 REFERÊNCIAS.....	89

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Fórmula estrutural do DDT.....	7
Figura 2- Fórmula estrutural do fention	8
Figura 3- Fórmula estrutural de piretrinas	9
Figura 4- Fórmula estrutural da bifentrina.	9
Figura 5- Fórmulas estruturais da metominostrobin, picoxistrobin e da azoxistrobin	10
Figura 6- Destino dos agrotóxicos no meio ambiente.	14
Figura 7- Etapa de sorção dos analitos na fase quimicamente ligada à fibra (SPME).	25
Figura 8- Extração por SPME com (a) imersão direta e (b) via <i>headspace</i>	25
Figura 9- Etapas envolvidas na microextração líquido-líquido dispersiva (DLLME).	27
Figura 10 - Fonte de luz de arco-xenônio da Newport	38
Figura 11 - Solar Simulator LCS-100.	38
Figura 12- Esquema geral da extração DLLME empregando o procedimento proposto.	39
Figura 13- Cromatogramas obtidos por CG-MS (SIM) com fortificação da matriz a 5 µg L ⁻¹	41
Figura 14- Fonte de luz de arco-xenônio da Newport.	44
Figura 15 - Solar Simulator LCS-100.	45
Figura 16 - Ponto de coleta da amostra TQ5.	47
Figura 17 - Diagrama de Pareto do planejamento fatorial fracionário	53
Figura 18 - Superfície de resposta para o planejamento Matriz Doehlert usando resposta global.	56
Figura 19 - Aplicação da metodologia de Derringer e Suich para planejamento Matriz Doehlert.	57
Figura 20 - Cromatograma de uma amostra de água isenta de pesticidas (A) e cromatograma obtido por DLLME-GC-MS de uma amostra de água fortificada em 5 µg L ⁻¹ (B).	58
Figura 21 - Efeito da concentração inicial na degradação dos pesticidas fention (A- 5,0 µg.L ⁻¹ ; B- 50 µg.L ⁻¹), bifentrina (C- 5,0 µg.L ⁻¹ ; D- 50 µg.L ⁻¹) e azoxistrobin (E- 5,0 µg.L ⁻¹ ; F- 50 µg.L ⁻¹).....	66

Figura 22 - Efeito do pH na degradação dos pesticidas fention, bifentrina e azoxistrobina.	69
Figura 23 - Efeito da potência da radiação na degradação dos pesticidas fention e da bifentrina.	71
Figura 24 - Degradação do fention com e sem a adição de metais em diferentes níveis de concentração.	75
Figura 25 - Degradação da bifentrina com e sem a adição de metais em diferentes níveis de concentração.	76
Figura 26 - Espectro de irradiância da lâmpada arco-xenônio NEWPORT (considerar a fonte P/N 6271).	80
Figura 27 - Espectro de irradiância da fonte do LCS-100 Solar Simulator.	80
Figura 28 - Curvas de calibração para fention e bifentrina, construídas a partir de extratos de água Milli Q e água de rio.	82
Figura 29 - Degradação do fention e da bifentrina em amostra coletada em rio (TQ-5), com e sem irradiação, comparado a amostra em água mili-q.	84

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Classificação dos pesticidas de acordo com os organismos-alvo que se deseja combater.	6
Tabela 2- Classificação toxicológica dos pesticidas.	11
Tabela 3- Propriedades físico químicas dos composto selecionados para estudo.	13
Tabela 4-Valores máximos permitidos para alguns pesticidas em água potável.	18
Tabela 6- Íons selecionados para identificação e quantificação dos compostos estudados e os tempos de retenção de cada composto.	41
Tabela 7- Fatores e níveis estabelecidos para o planejamento fatorial fracionário.....	49
Tabela 8- Matriz do planejamento fatorial fracionário e a resposta múltipla (RM) para cada experimento.....	50
Tabela 9- Fatores e níveis estabelecidos para o planejamento matriz Doehlert.	51
Tabela 10- Análise de variância dos efeitos calculados para os dados.	52
Tabela 11- Matriz do planejamento matriz Doehlert para otimização dos parâmetros.	55
Tabela 12- Equações das curvas analíticas, coeficientes de determinação (R^2) e faixas de trabalho para cada pesticida, para o método de determinação empregado.	59
Tabela 13- Coeficientes de variação (%) obtidos no estudo de precisão intradia dos pesticidas.....	60
Tabela 14- Coeficientes de variação (%) obtidos no estudo de precisão interdía dos pesticidas.....	60
Tabela 15- Recuperações relativas e CV (%) para os pesticidas determinados em três diferentes níveis de fortificação.	62
Tabela 16- Recuperações absolutas para os pesticidas determinados em três diferentes níveis de fortificação.	63
Tabela 17- Limites de detecção (LOD) e limites de quantificação (LOQ).....	64

LISTA DE SIGLAS

³ MOD*	Estado tripleto da matéria orgânica dissolvida
ANA	Agência Nacional de Águas
ANOVA	Análise da Variância
ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
CETESB	Companhia Ambiental do Estado de São Paulo
CG-MS	Cromatografia Gasosa Acoplada a Espectrometria de Massas
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
CV	Coeficientes de Variação
DB1-MS	Dimetilpolisiloxano
DDT	Dicloro-difenil-tricloroetano
DI-SPME	Direct immersion-Solid Phase Microextraction (Microextração em Fase Sólida por Imersão Direta)
DLLME	Dispersive Liquid-Liquid Microextraction (Microextração Líquido-Líquido Dispersiva)
EFSA	European Food Safety Authority
FAO	Food and Agriculture Organization
FE	Fator de Enriquecimento
FIOCRUZ	Fundação Oswaldo Cruz
g/L	graus de liberdade
HPLC	<i>High Performance Liquid Chromatography</i> (Cromatografia Líquida de Alta Eficiência)
HS	Headspace
HS-SPME	Headspace Solid Phase Microextraction (Microextração em Fase Sólida no Modo <i>Headspace</i>)
IBAMA	Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
ICMBio	Instituto Chico Mendes de Conservação da Biodiversidade
ICP-MS	Inductively coupled plasma mass spectrometry (Espectrometria de Massa por Plasma Acoplado Indutivamente)

ICP-OES	Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectroscopy (Espectrometria de Emissão Ótica com Plasma Indutivamente Acoplado)
INMETRO	Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry (União Internacional de Química Pura e Aplicada)
K_{ow}	Coeficiente de partição n-octanol/água
LOD	Limite de Detecção
LOQ	Limite de Quantificação
MMA	Ministério do Meio Ambiente
MQ	Média quadrática
nm	Nanômetro
p	Nível de probabilidade
P_0	Pressão de vapor
pH	Potencial hidrogeniônico
pKa	Potencial de dissociação ácida
pKb	Potencial de dissociação ácida
R.M.	Resposta Múltipla
R^2	Coeficiente de determinação
rpm	Rotação por minuto
RSD	Desvio Padrão Relativo
SIM	Single Ion Monitoring (Monitoramento do íon Selecionado)
Singreh	Sistema Nacional de Gerenciamento de Recursos Hídricos
SO	Efeito Santing Out
SPE	Solid Phase Extraction (Extração em Fase Sólida)
SPME	Solid Phase Microextraction (Microextração em Fase Sólida)
SQ	Soma quadrática
T.C.	Tempo de Centrifugação
UFLC-DAD	Ultra-Fast Liquid Chromatography Coupled to Diode Array Detector (Cromatografia Líquida de Alta Eficiência com Detector de Arranjo de Diodos)
UV	Ultra Violet (Ultravioleta)
UV-Vis	Ultra Violet – visible (Ultravioleta-visível)

VSD	Volume do Solvente Dispersor
VSE	Volume do Solvente Extrator
Vsed	Volume de fase sedimentada
W	Watt
$W.m^{-2} .nm^{-1}$	Watts por metro quadrado por nanômetro

RESUMO

Os pesticidas, provenientes de atividades agrícolas, atingem as águas superficiais e subterrâneas, comprometendo a sua qualidade e causando efeitos adversos à saúde da população. No meio aquático, os pesticidas podem sofrer uma série de interações e a sua persistência vai depender da cinética de transformação, a qual, por sua vez, depende das características físico químicas e de fatores ambientais. Este trabalho teve como objetivo estudar o processo de fotodegradação, em meio aquoso, de três pesticidas, pertencentes a diferentes classes químicas: fention, bifentrina e azoxistrobina. Foi avaliada a influência da concentração inicial dos pesticidas e dos parâmetros físico-químicos pH, potência da radiação e adição de metais. Para isso, foi desenvolvido, validado e aplicado um método de Microextração Líquido-Líquido Dispersiva (DLLME) e análise por Cromatografia a Gás acoplada à Espectrometria de Massas (CG-MS). A otimização da extração foi realizada pelo planejamento Fatorial Fracionário, envolvendo os fatores tipo e volume do solvente extrator, tipo e volume do solvente dispersor, pH, efeito *salting out* e tempo de centrifugação. A avaliação das variáveis que influenciaram significativamente no processo de extração foi feita pelo planejamento Matriz Doehlert e os valores ajustados foram: clorofórmio como solvente extrator (400 μL); metanol como dispersor (240 μL); pH = 7,0; adição de 0,8 g de sal e centrifugação por 2 minutos a 3000 rpm. O método otimizado apresentou um bom desempenho nos parâmetros seletividade, limites de detecção (0,5 $\mu\text{g L}^{-1}$) e quantificação (0,0014 e 0,0018 $\mu\text{g.L}^{-1}$), linearidade (R^2 superiores a 0,99), precisão intradia (1,5 - 5,6%) e inter-dias (3,4 - 7,8%) e exatidão por recuperação relativa (83,7 - 99,3%) e recuperação absoluta (70 - 78,1%). O estudo da fotodegradação demonstrou que, dentre os pesticidas estudados, o fention foi o que apresentou degradação mais efetiva nos experimentos realizados. A degradação foi diretamente afetada pela concentração dos pesticidas; pela potência da radiação incidente; pela adição de metais (Cu^{2+} , Mn^{2+} e Fe^{3+}), sobretudo em maiores níveis de concentração, e pela presença da matéria orgânica dissolvida. O pH do meio (5, 7 e 9) não influenciou significativamente nas taxas de degradação dos pesticidas. A toxicidade dos pesticidas e a sua dinâmica no ambiente, tornam necessário o monitoramento da presença desses compostos em água para o controle da sua potabilidade e da sua qualidade para consumo.

Palavras chave: corpos d'água, pesticidas, piretróides, organofosforados, estrobilurinas, DLLME, CG-MS.

ABSTRACT

Pesticides, from agricultural activities, reach the surface and groundwaters, compromising their quality and causing adverse health effects on populations. In the aquatic environment, pesticides can undergo a series of interactions and their persistence will depend on the kinetics of their transformations, which, in turn, depend on their physicochemical properties and environmental factors. This work aimed to study the photodegradation process, in aqueous medium, of three pesticides, belonging to different chemical classes, namely: fention, bifenthrin and azoxystrobin. The influence of the initial concentration of each pesticide and the physicochemical parameters pH, radiation power and the catalytic effect of metals was evaluated. A method, based on Dispersive Liquid-Liquid Microextraction (DLLME) and analysis by Gas Chromatography coupled to Mass Spectrometry (GC-MS) was developed, validated and applied. The DLLME method was optimized by a Fractional Factorial design, according to the factors type and volume of the extracting solvent, type and volume of the dispersing solvent, pH, salting out effect and centrifugation time. The evaluation of the variables which had a significant influence in the extraction process was made by the Doehlert Matrix design and the adjusted values were: chloroform as extracting solvent (400 μL); methanol as dispersant (240 μL); pH = 7.0; 0.8 g of salt and centrifugation for 2 minutes at 3000 rpm. The optimized method has shown a good performance for the evaluated parameters selectivity, detection limits ($0.5 \mu\text{g L}^{-1}$), quantification limits (0.0014 to $0.0018 \mu\text{g. L}^{-1}$), linearity ($R^2 > 0.99$), intraday precision (1.5 - 5.6%), inter-day precision (3.4 - 7.8%) and accuracy, both by relative recovery (83.7 - 99.3%) and absolute recovery (70 - 78.1%). The study of the photodegradation has shown that, among the pesticides evaluated, fention has presented the most effective degradation in the experiments which were carried out. Also, the degradation process was directly affected by the concentration of pesticides; the radiation power; the presence of metals (Cu^{2+} , Mn^{2+} and Fe^{3+}), especially at the highest concentration level; and by the presence of dissolved organic matter. The pH of the solution (5, 7 and 9) did not show a significant influence on the degradation rates of the pesticides. The toxicity of pesticides and their dynamics in the environment make it necessary to monitor their presence in water, to control its potability and quality for consumption

1.0 INTRODUÇÃO

A água é um recurso natural essencial para a sobrevivência de todas as espécies que vivem na terra, já que todas as formas de vida dependem dela. Dessa forma, é essencial garantir a sua qualidade no meio ambiente.

De acordo com a Agência Nacional de águas, 97,5% da água existente no mundo é salgada e não é adequada ao consumo humano nem à irrigação da plantação. Dos 2,5% de água doce, a maior parte (69%) é de difícil acesso, pois está concentrada nas geleiras, 30% são águas subterrâneas (armazenadas em aquíferos) e 1% encontra-se como águas superficiais, tipo rios e lagos.

Inúmeros contaminantes gerados por atividades antrópicas atingem as águas superficiais e subterrâneas, o que compromete a sua qualidade e causa efeitos adversos à saúde da população, uma vez que enfraquece ou destrói os ecossistemas naturais, afetando a saúde humana, a produção de alimentos e a biodiversidade. A maioria dos contaminantes químicos presentes nos sistemas hídricos está relacionada a fontes agrícolas e industriais, como descarga da indústria química e de águas residuais e resíduos de pesticidas (Oliveira *et al.*, 2023).

O Brasil possui um dos maiores setores agrícolas do mundo. Em 2022, a produção de cereais, leguminosas e oleaginosas foi estimada em 261,4 milhões de toneladas, representando um aumento de 7,4% em relação a 2021 (IBGE, 2022). Como consequência, o consumo de pesticidas no país cresceu muito nos últimos anos.

Os pesticidas são poluentes ambientais perigosos. Eles apresentam, em geral, persistência devido à sua estabilidade alta no meio ambiente e grande mobilidade, podendo atingir os diversos compartimentos ambientais através de mecanismos físicos e biológicos. Entretanto, para certos tipos de classes de pesticidas, como a dos organofosforados, pode ocorrer a degradação pela ação da luz solar, microorganismos, via reações bioquímicas, ou por reações químicas em água (Demir *et al.*, 2019).

Presentes nos corpos d'água, os pesticidas podem ser degradados por processos que incluem hidrólise, fotólise, oxidação e redução por fatores bióticos e abióticos. A fotodegradação é um processo importante na degradação de muitos pesticidas. Nesse processo estão incluídas as fotólises direta e a indireta. A fotólise direta depende da absorção da radiação pelos pesticidas, e na fotólise indireta os compostos fotoativados, como a matéria orgânica dissolvida, são responsáveis pela degradação dos poluentes.

No Brasil, a Portaria nº 518/04 do Ministério da Saúde, e a Resolução nº 357/05 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) estabelecem limites máximos de contaminantes para águas superficiais. Em 2008 foi publicada a Resolução nº 396/08 do CONAMA para as águas subterrâneas. No entanto, estas legislações não contemplam a maioria dos pesticidas em uso atualmente, como, por exemplo, inseticidas piretróides e a maioria dos herbicidas.

O desenvolvimento de métodos analíticos exatos, precisos e de baixo custo que permitam a determinação simultânea do maior número possível de compostos, é de suma importância para a obtenção de resultados confiáveis. Dessa forma, há a necessidade de desenvolvimento e validação de métodos para a determinação de resíduos de pesticidas em água, que sejam precisos, exatos e adequados aos limites máximos estabelecidos pelo CONAMA, Ministério da Saúde e também aos estabelecidos por critérios de organismos internacionais.

A etapa do preparo da amostra é a que mais influencia no processo analítico, pois envolve o estudo de variáveis que alteram de forma significativa o procedimento experimental e que contribuem para a avaliação de riscos ambientais e fundamentais para o estabelecimento de estratégias que visem a redução destes riscos. A literatura referencia muitos métodos que utilizam as técnicas cromatográficas para a determinação de resíduos de pesticidas em água, visando assegurar que a mesma esteja enquadrada nas determinações legais.

A técnica de extração utilizada para o desenvolvimento do trabalho foi a Microextração líquido-líquido dispersiva, que é uma técnica de extração e pré concentração de amostras que possui, dentre outras características, eficiência de extração e rapidez (Martins *et al.*, 2012).

2.0 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 A qualidade da água e os contaminantes emergentes

A quantidade de água existente no Planeta Terra é considerada constante desde 500 milhões de anos, porém a maior parte dela, que corresponde a 97,5%, está contida nos mares e oceanos e, portanto, é salgada. Excluindo a água congelada dos polos, a água doce representa apenas 0,6% do total. Destes, 98% estão contidas nos aquíferos e apenas 2% nos rios e lagos.

O Brasil está entre as nações mais ricas em água do mundo, com uma área total de 8.225 km³/hab (Reis e Brandão, 2013). Trata-se assim de um enorme potencial hídrico, capaz de prover um volume de água por pessoa 19 vezes superior ao mínimo estabelecido pela Organização das Nações Unidas (ONU) – de 1.700 m³/s por habitante por ano (Ministério do Meio Ambiente).

As propriedades da água são únicas e essenciais à vida. Elas determinam o seu comportamento químico e ambiental. Muitas das suas propriedades são devidas à sua estrutura molecular e sua capacidade de formar ligações. No organismo humano a água atua, entre outras funções, como meio para reações químicas em diferentes processos e para a manutenção da temperatura, representando cerca de 70% de sua massa corporal.

A segurança sanitária e a propriedade para o consumo requerem que a água esteja livre de quaisquer contaminantes prejudiciais à saúde. Por isso, é necessário que haja uma proteção legal desde o ponto de captação até o momento de distribuição aos consumidores. A Organização Mundial da Saúde

(OMS) publica periodicamente os guias de qualidade da água para consumo com o objetivo de proteger a saúde da população. Esses guias são uma orientação fundamental para o desenvolvimento das normativas internas de cada país (Gutiérrez *et al.*, 2016).

A preocupação do homem com a qualidade da água é antiga, pois ela é definida pelo conjunto de características físicas, biológicas, químicas e radiológicas. Essas características são adquiridas ao longo dos ciclos hidrológicos e bioquímicos na natureza (Reali *et al.*, 2013). No início, o critério para a escolha e avaliação da qualidade da água era através da via sensorial, avaliando-se a cor, turbidez, sabor e odor. Entretanto, as normas para o controle da qualidade da água passaram por mudanças que evoluem continuamente e acompanham os avanços nas áreas de análise química e microbiológica, dos procedimentos de identificação, quantificação e avaliação de infecciosidade ou viabilidade de organismos patogênicos.

As características da água são alteradas significativamente pela poluição, podendo inviabilizar o seu uso para diversas finalidades, provocar prejuízos aos ecossistemas aquáticos e transmitir doenças às populações (Reis e Brandão, 2013).

Inúmeros contaminantes gerados pelas atividades antrópicas atingem as águas superficiais e subterrâneas, o que tem comprometido a sua qualidade e tem causado efeitos adversos à saúde da população.

De acordo com a Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB), as principais fontes de contaminação de águas subterrâneas são: atividades inadequadas de armazenamento, manuseio e descarte de matérias primas, produtos, efluentes, e resíduos de atividades industriais, como indústrias químicas, petroquímicas, metalúrgicas, alimentícia e resíduos agrícolas.

Os principais contaminantes da água originados da atividade agrícola são os pesticidas e fertilizantes, pois ao serem aplicados nas plantações, as

águas superficiais e subterrâneas são os principais destinos para os seus resíduos.

A crescente demanda por alimentos resultou no uso intenso de pesticidas para o controle de pragas que podem prejudicar a produtividade agrícola. Entretanto, quando o pesticida é aplicado, uma parte pode se dispersar na atmosfera, atingir corpos d'água superficiais via deposição seca ou úmida, ou por escoamento, ou infiltrar nos solos e alcançar depósitos de água subterrâneo contaminando a água para uso humano com diversos resíduos (Oliveira *et al.*, 2023).

Trabalhos recentes vêm reportando a presença de herbicidas, fungicidas e inseticidas em águas superficiais e subterrâneas em todo mundo. Sendo assim, existe uma grande preocupação em relação à contaminação da água por pesticidas (El-Nahhal, I; El-Nahhal, Y, 2021).

2.2 Pesticidas

Pesticidas são substâncias químicas manufaturadas para a utilização na agricultura e incluem uma ampla categoria de produtos químicos que tem como objetivo prevenir ou reduzir efeitos causados por pragas consideradas nocivas para as plantações (Aloizou *et al.*, 2020). Entretanto, o uso indiscriminado dessas substâncias pode causar efeitos adversos à saúde humana e ao meio ambiente.

Em 2020, o comércio total de pesticidas atingiu, aproximadamente, 7,2 milhões de toneladas de produto formulado (FAO, 2022). No Brasil, até 2021, eram 499 ingredientes ativos cadastrados e em 2020 foram registrados 493 produtos formulados com 10 novos ingredientes ativos. O país está entre os maiores consumidores de pesticidas no mundo, ocupando o primeiro lugar desde 2008 (Oliveira *et al.*, 2023).

2.2.1 Classificação

Os pesticidas abrangem um grande número de substâncias químicas que diferem bastante em suas propriedades químicas e físicas, com diferentes modos de ação e grau de toxicidade, sendo divididos em classes, como mostrado na Tabela 1:

Tabela 1- Classificação dos pesticidas de acordo com os organismos-alvo que se deseja combater.

Tipo de Agroquímico	Organismo-Alvo
Acaricidas	Ácaros
Algicidas	Algas, plantas marinhas.
Bactericidas	Bactérias
Larvicida	Larvas
Fumigantes	Nematóides, fungos, insetos, etc.
Fungicidas	Fungos
Herbicidas	Plantas
Inseticidas	Insetos
Moluscicidas	lesmas e caracóis
Raticida	Roedores

Fonte: Peres *et al.* (2003)

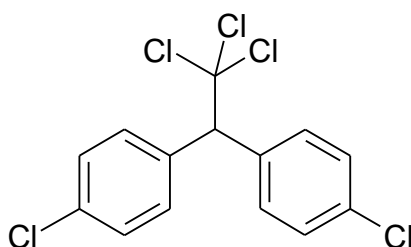
Quanto à classe química, os agrotóxicos podem ser classificados em grupos. Dentre eles, estão: organoclorados, organofosforados, carbamatos, piretrinas, derivados de uréia e nitrocompostos. A natureza, ação e atividade de cada agrotóxico são determinadas por sua estrutura molecular. Esses compostos compreendem uma larga variedade de substâncias químicas com diferentes grupos funcionais e, conseqüentemente, com diferentes modos de ação, biotransformação e eliminação (Filho, 2010).

- Pesticidas clorados

Os pesticidas organoclorados são extremamente tóxicos para o meio ambiente e para os indivíduos e apresentam elevado tempo de degradação

devido à sua estabilidade química. Tendem a se acumular ao longo da cadeia alimentar e são insolúveis em água. São considerados agentes cancerígenos para humanos (Silva e Garrido, 2021). No grupo dos organoclorados, está incluído o DDT (dicloro-difenil-tricloroetano), que, a partir dos anos de 1940 foi muito usado em programas de saúde pública, no combate aos vetores transmissores da malária, tifo, febre amarela e outras doenças. O seu uso foi banido em diversos países devido a sua persistência no ambiente e biomagnificação na cadeia alimentar.

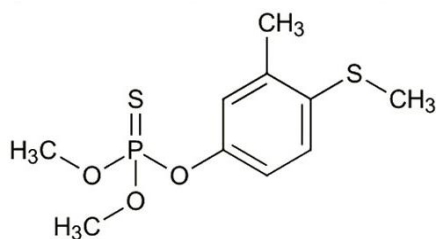
Figura 1- Fórmula estrutural do DDT.



- Pesticidas fosforados

Os pesticidas organofosforados são amplamente usados na agricultura, como inseticidas, em várias culturas, tais como na produção de frutas e vegetais, pois sofrem rápida degradação, além de apresentarem amplo espectro de ação (Silva e Garrido, 2021). Eles possuem em sua estrutura um átomo central de fósforo que é polarizável e de baixa a média eletronegatividade, usualmente ligando-se a três átomos por ligações simples. Na Figura 2 é mostrado um exemplo de um pesticida pertencente à classe dos organofosforados. As diferentes atividades dos pesticidas organofosforados estão relacionadas com as suas características estruturais, tais como o tipo de heteroátomo ou grupo funcional ligado ao átomo de fósforo e o seu estado de oxidação.

Figura 2- Fórmula estrutural do fention



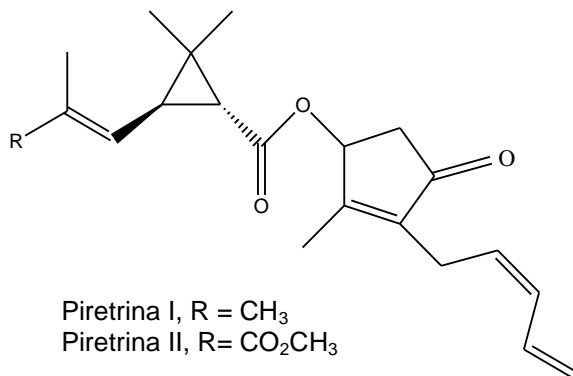
Fonte: IUPAC

Eles são utilizados em grande escala, pois possuem amplo espectro de ação e sofrem rápida degradação. Entretanto, a exposição prolongada a estes compostos leva a várias complicações agudas e crônicas, como prejuízo cognitivo, distúrbios neuropsiquiátricos em populações rurais e lesão aguda do miocárdio, pois são tóxicos a saúde humana (Silva e Garrido, 2021). Além disso, os compostos organofosforados podem causar polineuropatia retardada induzida, tendo como principais sintomas o formigamento das mãos e pés, perda sensorial, fraqueza muscular seguida por flacidez dos músculos esqueléticos distais e ataxia (Nand *et al.*, 2007).

- Piretróides

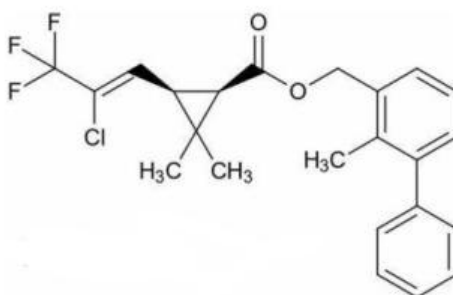
Os piretróides são inseticidas de origem vegetal e são derivados químicos das piretrinas (Figura 3). O piretro é obtido da trituração de flores de algumas plantas pertencentes ao gênero *Chrysanthemum*, família Compositae e espécie *Cinerariaefolium*. A atividade inseticida do piretro foi observada no século XIX. No ano de 1924 descobriu-se que os componentes ativos do piretro, as piretrinas, são ésteres formados pela combinação de dois ácidos e três alcoóis. Com a descoberta dos constituintes ativos dos piretróides naturais, foram desenvolvidos piretróides sintéticos semelhantes mais simples, mais potentes e com baixa toxicidade aos mamíferos. Os piretróides têm sido considerados como uma das classes de inseticidas com maior potencial na agricultura devido à alta atividade para controlar os insetos.

Figura 3- Fórmula estrutural de piretrinas



Entre os piretróides, está a bifentrina, mostrada na Figura 4:

Figura 4- Fórmula estrutural da bifentrina.

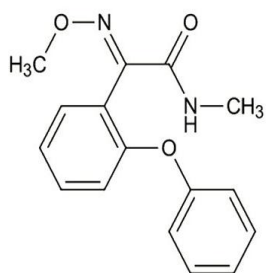


Fonte: IUPAC

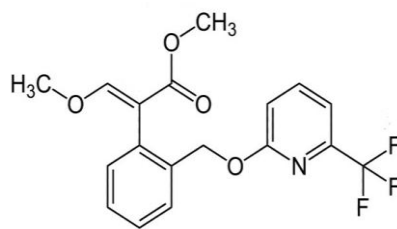
- Estrobilurinas

As estrobilurinas, por sua vez, correspondem a uma nova classe de fungicidas e apresentam um novo modo de ação, mais seguro do ponto de vista ambiental. A eficácia das estrobilurinas está associada à inibição da respiração mitocondrial dos fungos. Portanto, trata-se de uma classe de agrotóxicos seletiva. A estrobilurina A é a base desta classe de compostos e é um produto natural produzido pelo fungo *Strobilurus tenacellus*. O grupo inclui compostos sintéticos como metominostrobin, picoxistrobin e azoxistrobin, cujas estruturas são mostradas na Figura 5.

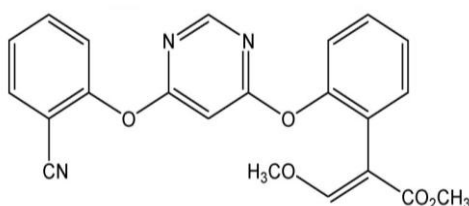
Figura 5- Fórmulas estruturais da metominostroquina, picoxistroquina e da azoxistroquina



Metominostroquina



Picoxistroquina



Azoxistroquina

Fonte: IUPAC

- Carbamatos

São pesticidas orgânicos derivados do ácido carbâmico. Os primeiros carbamatos foram produzidos e comercializados por volta de 1950. Três classes de carbamatos são conhecidas: carbamatos inseticidas (e nematocidas), carbamatos herbicidas e carbamatos fungicidas. São compostos que possuem alto ponto de fusão e baixa pressão de vapor, sendo identificados como potenciais lixiviadores e são normalmente distribuídos nos ambientes aquáticos devido a sua alta solubilidade em água (Caldas, 2009).

Os pesticidas também são classificados de acordo com a sua atividade toxicológica. Atualmente houve uma modificação em relação a classificação. Em 2019 a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) aprovou um novo marco legal para a avaliação dos riscos à saúde e classificação dos pesticidas, o qual pode ser visto na Tabela 2:

Tabela 2- Classificação toxicológica dos pesticidas.

Classificação	Classe Toxicológica	Cor da Embalagem
Extremamente Tóxico	I	Faixa Vermelha
Altamente Tóxico	II	Faixa Vermelha
Moderadamente Tóxico	III	Faixa Amarela
Pouco Tóxico	IV	Faixa Azul
Improvável de Causar Dano Agudo	V	Faixa Azul
Não Classificado	--	Faixa Verde

Fonte: Anvisa, 2019.

Dependendo da classe de pesticidas, determinadas substâncias podem ter um conjunto específico de efeitos adversos em humanos, especialmente em casos de intoxicação aguda.

2.2.2 Propriedades físicas e químicas dos pesticidas

As propriedades gerais de um pesticida governam a sua atividade biológica, além de influenciar tanto no seu transporte e destino no ambiente quanto no seu comportamento durante as etapas de identificação e quantificação em diferentes matrizes (Dos Anjos, 2012). A natureza, ação e atividade de cada pesticida são determinadas por sua estrutura molecular, solubilidade em água, pressão de vapor (P_0), constante de ionização (pKa; pKb) e coeficiente de partição n-octanol/água (K_{OW}).

A estrutura molecular da substância determina, parcialmente, o seu grau de interação com o meio ambiente. A presença de grupos funcionais contendo oxigênio (O), nitrogênio (N) e enxofre (S), modifica as propriedades físicas, químicas e biológicas do agrotóxico. Esses grupos geralmente tendem a tornar as substâncias orgânicas mais reativas e biologicamente mais ativas

A pressão de vapor de um composto é uma propriedade específica da substância e é definida como a pressão à determinada temperatura em que a fase vapor está em equilíbrio com a fase líquida. Esta propriedade é uma função do tamanho e dos grupos funcionais presentes na molécula, que estão associadas com as forças de interações intermoleculares. É a principal propriedade utilizada para prever a sua entrada na atmosfera em concentrações significativas, por meio da volatilização (Oliveira e Brighenti, 2011).

A constante de ionização (pK_a ; pK_b), também conhecida como constante de partição iônica, está relacionada com o equilíbrio, em água, entre as concentrações da espécie neutra e ionizada. Ela interfere diretamente na proporcionalidade e na velocidade de degradação da substância em meio líquido, devendo ser levada em conta para os cálculos referentes à transformação e degradação química da substância e as reações advindas destes processos (Gebler *et al.*, 2006).

A solubilidade de um pesticida em água é um parâmetro importante porque indica a tendência que ele apresenta em ser transportado superficialmente no solo por águas de chuva ou de irrigação e atingir as águas superficiais ou subterrâneas. Esse parâmetro é de fundamental importância nos processos ambientais, uma vez que afeta o comportamento, transporte e destino dos pesticidas, especialmente a dispersão/distribuição entre os diversos compartimentos (águas, atmosfera, biota e solo). (Silva e Fay, 2004; Martins *et al.*, 2013).

Tabela 3- Propriedades físico químicas dos composto selecionados para estudo.

Grupo Químico	Composto	Fórmula	Massa Molecular	pK _a	LogK _{ow} (20 °C)	Solubilidade em água (mg L ⁻¹)	Pressão de vapor (mP _a)
Piretróide	Bifentrina	C ₂₃ H ₂₂ ClF ₃ O ₂	422,88	-	6,6	0,001	0,0178
Organofosforado	Fenthion	C ₁₀ H ₁₅ O ₃ PS ₂	278,33	-	4,84	4,2	0,37
Estrobilurina	Azoxistribina	C ₂₂ H ₁₇ N ₃ O ₅	403,4	-	2,5	6,7	1,1 x10 ⁻⁷

Fonte: IUPAC, 2023

O coeficiente de partição n-octanol/água (K_{OW}) gera estimativa direta da hidrofobicidade ou da tendência da partição de uma determinada substância química de um meio aquoso para um meio orgânico. É dado pela razão de partição do número de moléculas de uma substância entre dois meios não miscíveis (n-octanol e água), e é utilizado para avaliar o grau de transporte do produto entre estes meios (Gebler *et al.*, 2006).

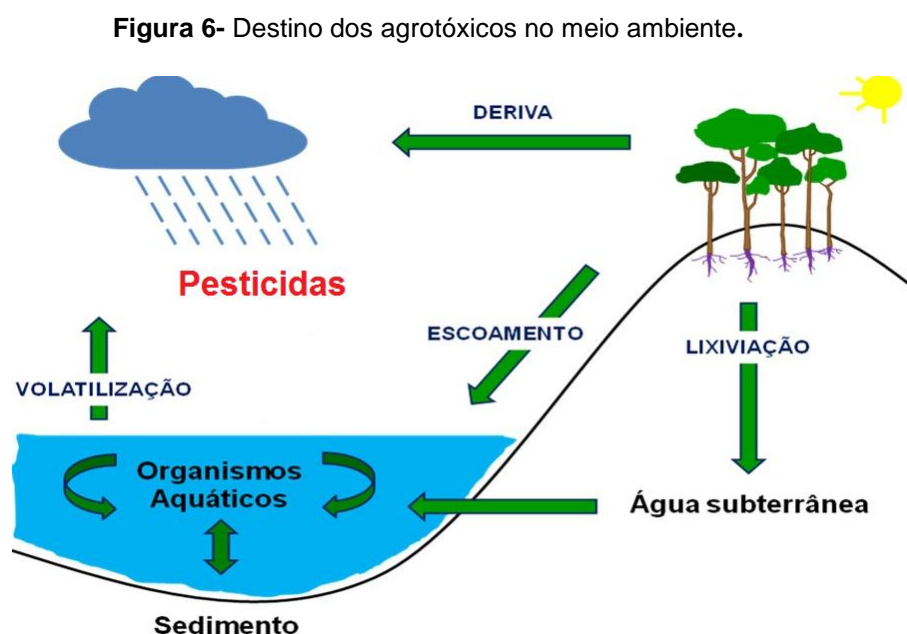
2.2.3 Dinâmica dos pesticidas no ambiente

Apesar da possibilidade de aumento da produtividade agrícola pelo uso dos pesticidas, o seu uso desordenado e excessivo vem provocando diversos impactos ao meio ambiente e à saúde humana. Eles podem interferir no ecossistema, causando mudanças ao meio ambiente. Além disso, a exposição aguda ou crônica a essas substâncias representa um risco potencial para a população, em especial ao traalhador em contato direto com o produto, podendo causar sérias consequências à saúde, tais como: intoxicações agudas, doenças crônicas, alterações do sistema nervoso central, irritações na pele e nos olhos, problemas respiratórios, câncer, má formação de fetos, e mesmo morte.

Os pesticidas se caracterizam por apresentar uma grande mobilidade, podendo ocupar diferentes compartimentos ambientais, como o solo, água e ar,

além de serem em muitos casos persistentes. Acumulam-se no solo e na biota ou ainda, podem alcançar as águas superficiais, por escoamento, e subterrâneas por lixiviação (IBGE, 2011).

O conhecimento do destino de um poluente é essencial para avaliar seus impactos potenciais. Ao ser lançado no ambiente, o destino de um pesticida é governado por um conjunto de processos que estão inter-relacionados entre si: retenção (adsorção e absorção), transformação (degradação química e biológica) e transporte (deriva, deposição, volatilização, lixiviação e carreamento superficial) (Figura 6) (Silva e Fay, 2004; Tomita & Beyruth, 2002; Spadotto, 2006).



Fonte: Adaptado de Tomita & Beyruth, 2002

Uma vez no ambiente, os pesticidas estão susceptíveis a processos de transformação biótica e abiótica, que podem levar à formação de diferentes metabólitos e produtos de degradação. Esses, em alguns casos, têm propriedades físico-químicas e toxicológicas desconhecidas (Morán *et al*, 2017).

Presentes na água, os pesticidas podem sofrer uma série de interações e a sua persistência em meio aquático depende da sua cinética de transformação. Além disso, a sua trajetória pode ser alterada pelas propriedades físicas e químicas da molécula, pela presença de outras substâncias na água, pelo pH, temperatura e interação com o sedimento (Dores e Freire, 1999)

Apesar de serem moléculas sintetizadas para afetar determinadas reações bioquímicas em microrganismos, que se deseja controlar ou eliminar, determinados processos bioquímicos são comuns a diferentes seres vivos, fazendo com que elas possam atingir tanto os organismos alvo quanto outros seres presentes no ambiente. Dessa forma, quando eles são aplicados, uma parte atingirá o seu objetivo enquanto a outra poderá alcançar organismos não alvos, como por exemplo, organismos aquáticos. Em consequência dessa ação, pode haver redução no número de espécies, alteração na reprodução e/ou no comportamento e magnificação biológica (Americo *et al.*, 2015).

2.3 Contaminação da água por pesticidas

A contaminação dos ambientes aquáticos por pesticidas ocorre por diversos mecanismos, como precipitação atmosférica, erosão ou lixiviação do solo, despejo de efluentes industriais ou de esgoto sanitário, vazamentos durante o processamento, armazenamento e transporte, além das contaminações por pulverização e limpeza de equipamentos (Azevedo *et al.*, 2016).

Algumas práticas agrícolas são capazes de causar contaminação difusa por nutrientes e pesticidas, especialmente em áreas com solos pouco espessos e com boa drenagem. O cultivo e manejo do solo exercem grande influência na qualidade das águas subterrâneas e nas taxas de recarga de alguns aquíferos, visto que solo e água atuam interativamente e qualquer ação que cause efeito adverso em um destes compartimentos afetará o outro (Ribeiro *et al.*, 2007).

O acesso a água potável, de forma segura e confiável, é vital para a saúde da população. A contaminação das águas superficiais por pesticidas pode comprometer a qualidade da água. Carolina *et al* (2023), avaliaram a extensão da contaminação da água potável, por pesticidas, potencialmente cancerígenos. O estudo foi realizado em 127 municípios, produtores de grãos, do estado do Paraná. Os resultados mostraram contaminação extensa da água potável pelos pesticidas: aldrin - diedrin (0,047 ppb); DDT-DDD-DDE (0,07); Clordano (0,181) e lindano - HCH (2,17). A maioria dos municípios apresentou níveis de pesticidas na água acima dos limites máximos permitidos.

A toxicidade dos pesticidas e a sua dinâmica no ambiente, torna necessário o monitoramento da presença desses compostos em água para o controle da sua potabilidade e da sua qualidade para consumo humano (FIOCRUZ, 2020).

No Brasil, o ambiente institucional da política ambiental é regulamentado em três esferas de poder: federal, estadual e municipal (incluindo o Distrito Federal). São quatro órgãos reguladores no âmbito federal: o Ministério do Meio Ambiente (MMA), o Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), o Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis (IBAMA) e o Instituto Chico Mendes de Conservação da Biodiversidade (ICMBio). Nos âmbitos estadual e municipal, o controle e a fiscalização de atividades que têm impactos negativos sobre o meio ambiente é de responsabilidade dos órgãos ou entidades estaduais e municipais.

Em 1997 entrou em vigor a Lei n. 9.433/97, também conhecida como Lei das Águas, que instituiu a Política Nacional de Recursos Hídricos e criou o Sistema Nacional de Gerenciamento de Recursos Hídricos (Singreh) e o Conselho Nacional de Recursos Hídricos. Segundo a Lei, a água é considerada "um bem de domínio público e um recurso natural limitado, dotado de valor econômico". O instrumento legal prevê, ainda, que a gestão dos recursos hídricos deve proporcionar os usos múltiplos das águas, de forma descentralizada e participativa, contando com a participação do Poder Público, dos usuários e das comunidades (Schuler *et al*, 2018)

Em 2000, foi criada a Agência Nacional de Águas – ANA (Lei n. 9.984), responsável pela implementação da Política Nacional de Recursos Hídricos e pela coordenação do sistema nacional de gerenciamento de recursos hídricos.

A Lei n.10.881 de 2004 dispõe sobre os contratos de gestão entre a ANA e entidades delegatárias das funções de agências de águas, relativas à gestão de recursos hídricos de domínio da união.

A Portaria do Ministério da Saúde nº 518, de 25 de Março de 2004, estabelece procedimentos e responsabilidades relativos ao controle e vigilância da qualidade das águas superficiais para consumo humano e seu padrão de potabilidade. Além disso, inclui as concentrações máximas permitidas para alguns agrotóxicos em águas para abastecimento humano.

A Resolução nº 357 do CONAMA (Conselho Nacional do Meio Ambiente) de 17 de Março de 2005, dispõe sobre a classificação dos corpos d'água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece condições e padrões de lançamentos dos efluentes.

Vale destacar que estas legislações não contemplam grande parte dos pesticidas utilizados atualmente. Por causa disso, a FIOCRUZ recomenda a adoção de um conjunto de medidas com a finalidade de aumentar a segurança da população. Dentre essas ações, está a inclusão de pesticidas, como bifentrina e azoxistrobina, na lista para a avaliação de potabilidade e a redefinição do número de ingredientes ativos e das suas concentrações máximas permitidas (FIOCRUZ, 2020).

Na Tabela 4 constam os valores máximos permitidos de alguns pesticidas que podem estar presentes em água potável para consumo humano, de acordo com a Portaria GM/MS Nº 888 de 04/05/2021, a qual altera o Anexo XX da Portaria de Consolidação GM/MS nº 5, de 28 de setembro de 2017, para dispor sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade.

Tabela 4-Valores máximos permitidos para alguns pesticidas em água potável.

Pesticidas	Concentração ($\mu\text{g.L}^{-1}$)
Alacloro	20
Aldicarb + ald. sulfona + ald. sulfóxido	10
Aldrin e Dieldrin	0,03
Atrazina	2,0
Carbofuran	7,0
Clordano (Isômeros)	0,2
Clorotalonil	45
Clorpirifós	30
2,4 D (ácido 2,4 - diclorofenoxiacético)	30
DDT (Isômeros)	1
Glifosato	500
Hexaclorobenzeno	1
Lindano (γ -BHC)	2
Malation	60
Metalocloro	10
Metoxicloro	20
Molinato	6
Picloram	60
Permetrina	20

Fonte: PORTARIA GM/MS Nº 888, DE 4 DE MAIO DE 2021, Ministério da Saúde.

2.4 Degradação de pesticidas em água

A degradação de pesticidas está relacionada a mudanças na natureza química da molécula e depende das suas características físico químicas, da sua concentração inicial e das condições do aquífero, tais como: temperatura,

pH, condições redox, atividade microbiológica e diversidade (Kruisdijk *et al.*, 2022). Pode ocorrer por processos físicos (por exemplo, fotodecomposição), químicos ou biológicos.

A degradação química ou reações de transformação abiótica ocorre por diferentes processos, incluindo reações de oxidação-redução, hidrólise e ionização, que geralmente ocorre na presença de ácidos ou bases. Tipicamente um composto é alterado em uma reação hidrolítica, pela substituição de alguns grupos químicos pelo grupo hidroxila. As reações de hidrólise são comumente catalisadas pela presença dos íons H^+ ou OH^- e, portanto, as conversões são fortemente dependentes do pH do sistema. As reações hidrolíticas podem alterar a estrutura e as propriedades do composto (Gavrilescu, 2005).

As reações de oxidação-redução envolvem a transferência de elétrons da espécie oxidada para a espécie reduzida. O potencial de redução é um importante indicador, pois permite que os estados de oxidação dos metais presentes na solução sejam controlados e o estado de oxidação e a estrutura dos compostos orgânicos sejam alterados (Gavrilescu, 2005).

Processos baseadas na formação de espécies hidroxila altamente reativos e capazes de oxidar uma ampla variedade de compostos orgânicos a CO_2 , H_2O e íons inorgânicos, são denominados de Processos Oxidativos Avançados (POA). Eles são capazes de oxidar uma ampla variedade de compostos orgânicos a CO_2 , H_2O e íons inorgânicos (Nogueira *et al.*, 2007). Dentre os principais POA'S destacam-se: UV/ H_2O_2 , Fenthon, Foto-Fenthon, UV/ O_3 , UV/ TiO_2 . As principais espécies consideradas agentes oxidantes nesses processos são O_3 e H_2O_2 e a reação dessas espécies com compostos orgânicos, na presença da radiação UV, implica na geração e reação de radicais hidroxila ($\bullet OH$) (Telemaco, 2008).

A degradação de pesticidas também pode ocorrer por fotodecomposição, ou fotólise, combinada ou não a catalisadores e agentes oxidantes. Essa é uma das mais importantes vias de degradação abiótica de micropoluentes orgânicos no ambiente (Dimou *et al.*, 2005). A degradação de

um composto pela radiação solar é um dos fatores que pode afetar o comportamento ambiental e a persistência de poluentes orgânicos, como por exemplo os pesticidas.

Lian *et al* (2021), identificaram produtos da fotodegradação de pesticidas organofosforados e explicaram o mecanismo de transformação. O estudo focou no processo de fotólise do clorpirifós e do dimetoato e os experimentos de fotodegradação foram realizados sob luz solar simulada. A cinética da fotólise foi investigada através de parâmetros como: influência do pH, concentração inicial dos pesticidas e a fonte de radiação. Os produtos de fotodegradação foram identificados por CG-MS. Os resultados obtidos demonstraram que o pH e a fonte de radiação afetaram significativamente a cinética de fotodegradação dos pesticidas. Além disso, foram identificados 6 produtos de degradação do dimetoato e 4 do clorpirifós.

Microrganismos, por outro lado, desempenham um papel fundamental e indispensável na degradação de poluentes ambientais, incluindo os pesticidas. A degradação microbiológica ou biodegradação é resultado do metabolismo microbiano dos pesticidas e ocorre quando fungos, bactérias e outros microorganismos presentes no solo usam os pesticidas como fonte de carbono e energia ou os consomem juntamente com outras fontes de carbono e energia (Gavrilescu, 2005).

2.5 Fotodegradação

A degradação mediada por radiação desempenha um papel importante no destino de compostos emergentes em águas naturais, ocorrendo somente na presença de luz, sendo específica para cada pesticida (Silva, 2015). A absorção da luz por um pesticida em água superficiais, quando em um comprimento de onda adequado, resulta na excitação da molécula, tendo como consequência o rompimento de determinadas ligações químicas (Oliveira e Brighenthi, 2011).

O processo fotoquímico representa um caminho importante na transformação dos pesticidas e inclui etapas significativas para a modificação

de componentes pouco biodegradáveis em água natural. O conhecimento da cinética e dos mecanismos de fotólise são essenciais para prever o comportamento desses poluentes em águas naturais. Eles incluem a fotólise direta, na qual os poluentes podem ser degradados a partir da absorção da radiação UV-Visível, e a fotólise indireta, em que a matéria orgânica dissolvida e os compostos fotoativados pela absorção da radiação UV/visível, são responsáveis pela degradação dos contaminantes (Vione *et al*, 2006).

Durante a fotólise direta, a absorção do fóton pelo composto alvo resulta na clivagem ou rearranjo da ligação para formar um novo produto estável. Na fotodegradação indireta, um fotossensibilizador absorve luz e produz uma série de espécies reativas que podem degradar o composto alvo (Remucal, 2014). Em uma reação fotoquímica, ocorre a clivagem homolítica da ligação com a formação de radicais que podem ser gerados fotoquimicamente em águas naturais. Dentre estes estão os radicais $\cdot\text{OH}$ e $\text{CO}_3^{\cdot-}$, oxigênio singleto ($^1\text{O}_2$) e o estado tripleto da matéria orgânica dissolvida ($^3\text{MOD}^*$). Todos estão envolvidos em reações de transformação que podem variar dependendo da composição química das águas superficiais e da reatividade das moléculas que estão sendo estudadas (Vione, 2015).

A velocidade das reações de fotólise depende da energia necessária para quebrar as ligações químicas, da intensidade da radiação disponível e da presença de compostos intermediários, capazes de promover a fotólise indireta. Dentre os fatores que afetam a fotodegradação dos pesticidas estão: a intensidade da luz, o tempo de exposição do composto, as propriedades do meio e as propriedades dos pesticidas (Gavrilescu, 2005).

Entre as espécies reativas, o radical hidroxila desempenha um papel importante por ser o oxidante mais poderoso em águas superficiais. Além disso, possui elevadas constantes de velocidade de reação, em relação a uma grande variedade de espécies orgânicas e inorgânicas (Vione *et al.*, 2006). Em meio aquoso, ele é produzido principalmente pela fotólise de nitrato e nitrito, de acordo com estudos feitos por Mack e Bolton (1999), como mostram as equações 1 a 7 a seguir:

Fotólise do nitrito:



Em pH < 12 :



Fotólise do nitrato:



Outra via de formação dos radicais $\bullet OH$ é pela irradiação da matéria orgânica dissolvida. Entretanto, a etapa exata de fotoprodução dos radicais hidroxila pela matéria orgânica dissolvida é pouco conhecida (Vione *et al.*, 2010).

Carena *et al.* (2019), avaliaram o papel da fotólise direta na degradação do pesticida bentazona em águas superficiais. Para a realização do estudo, foram utilizadas células cilíndricas de vidro pyrex com uma lâmpada Philips TL K05 (400 W) que emite radiação UVA. As soluções, em pH 7, foram irradiadas em diferentes tempos, durante 24, 48 e 72 horas. O método de extração utilizado foi SPME e as análises foram realizadas por CG-MS. Os resultados mostraram que a presença da matéria orgânica dissolvida nas amostras não alterou a cinética de fototransformação da bentazona, a qual permaneceu inalterada quando comparada a irradiação em amostras de água ultrapura.

Em 2021, Ferhi *et al*, estudaram a eficiência da degradação, via fotólise direta, dos pesticidas atrazina, malation e glifosato em um sistema de fluxo contínuo usando radiação UV-C para tratamento de águas subterrâneas utilizadas para irrigar batatas. O método de extração utilizado foi o SPE. As análises cromatográficas mostraram que a atrazina foi completamente eliminada após 15 minutos de radiação na água subterrânea. 80% da concentração inicial do malation foram removidos após 25 minutos através da oxidação fotolítica e a concentração inicial do glifosato foi reduzida em 75% após 10 minutos de irradiação.

2.6 Análise de pesticidas em água

2.6.1 Métodos para preparo de amostras para análise de pesticidas em água

A escolha adequada de uma técnica de preparo de amostra é um fator chave na obtenção de resultados confiáveis e exatos (Jardim, 2010). De acordo com Rousis *et al.* (2017), avaliar a presença de pesticidas em águas é uma tarefa desafiadora, devido ao grande número de substâncias poluentes lançadas no meio ambiente e dos seus produtos de degradação. Além disso, os pesticidas são normalmente encontrados na água em baixas concentrações, de níveis traço até $\mu\text{g L}^{-1}$. A complexidade das amostras, combinada com os baixos níveis de concentração, requerer métodos eficientes de preparo de amostras antes da análise.

Considerando o elevado número de pesticidas encontrados nos diversos compartimentos ambientais, sobretudo na água, pesquisas envolvendo o desenvolvimento, a otimização e validação de métodos analíticos para a determinação simultânea de vários compostos de diferentes classes em uma única análise tem crescido ao longo do tempo. É de fundamental importância a escolha de um método que gere resultados confiáveis, que seja capaz de determinar simultaneamente o maior número possível de compostos e que contribua para a avaliação de riscos ambientais.

Dentre as técnicas empregadas na extração dos pesticidas e seus produtos de degradação em água, estão a extração em fase sólida (SPE),

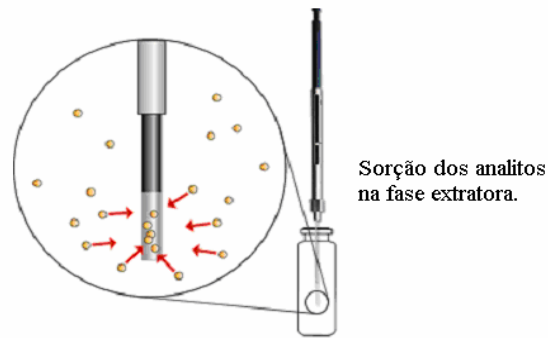
microextração em fase sólida no modo *headspace* (HS-SPME) ou por imersão direta (DI-SPME) e a microextração Líquido-Líquido Dispersiva (DLLME). Essas técnicas são comumente usadas por terem um tempo reduzido de manipulação, pelo seu alto fator de enriquecimento, baixo custo e utilização de uma pequena quantidade de solvente.

A extração em fase sólida (SPE) é uma técnica de extração líquido-sólido extensamente usada para extrair analitos semivoláteis e não voláteis de amostras líquidas, e que envolve diferentes mecanismos de retenção, como adsorção, partição e troca iônica. Os principais objetivos da SPE são a remoção de interferentes da matriz, a pré-concentração e o isolamento dos analitos de interesse (Jardim, 2010).

A extração em fase sólida vem sendo utilizada para extrair e pré-concentrar diferentes tipos de compostos, em diversos tipos de matriz, como por exemplo, a emissão de compostos carbonílicos por óleos vegetais aquecidos na presença de ar, em processos contínuos e intermitentes (Silva e Pereira, 2008; Bastos e Pereira, 2010), a emissão de compostos carbonílicos durante o processo de produção de carvão vegetal a partir de eucalipto (Anunciação *et al.* (2012), e a extração do pesticida fention, em solução aquosa, para avaliar a atividade fotocatalítica de materiais livres de metais tóxicos (Santos *et al.*, 2021).

A microextração em fase sólida (SPME) é considerada como uma microtécnica de extração e de pré-concentração de analitos. A SPME é uma técnica relativamente simples e a sua execução envolve uma etapa de extração, seguida da dessorção dos analitos e posterior análise por cromatografia a gás ou líquida (Menezes Filho, 2010). A etapa de extração baseia-se na sorção dos analitos por uma fibra de sílica modificada quimicamente. Isso ocorre quando a fibra é exposta aos analitos, devido à migração dos mesmos da amostra para a fase de recobrimento na fibra, até que se alcance a situação de equilíbrio (Figura 7). O processo de extração pode ocorrer por adsorção ou por absorção, em função do tipo de recobrimento de fibra utilizado.

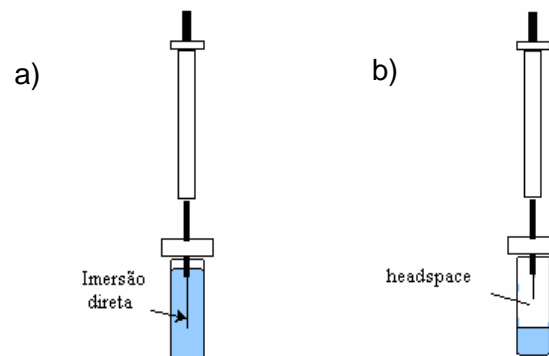
Figura 7- Etapa de sorção dos analitos na fase quimicamente ligada à fibra (SPME).



Fonte: Menezes Filho, 2010.

A microextração em fase sólida pode ser realizada tanto no modo direto como em *headspace* (HS) (Figura 8). A escolha deve ser feita em função, principalmente, do estado físico da matriz, da afinidade dos analitos pela matriz e de sua volatilidade.

Figura 8- Extração por SPME com (a) imersão direta e (b) via *headspace*.



Fonte: Menezes Filho, 2010.

Rodrigues *et al.* (2011), desenvolveram um método para análise simultânea de 10 pesticidas organofosforados em amostras de leite de vaca, utilizando HS-SPME como método de extração, seguido pela análise por CG-MS. Para esse estudo, os animais eram previamente expostos aos pesticidas

avaliados e o leite era coletado 24 horas depois. O método desenvolvido se mostrou capaz de detectar a presença de todos os pesticidas nas amostras.

Filho *et al.* (2010), desenvolveram um método para análise simultânea de 14 pesticidas em amostras de manga, dentre eles fention, bifentrina e azoxistrobina, utilizando microextração em fase sólida por imersão direta (DI-SPME) como método de extração, seguido pela análise por CG-MS. Os resultados obtidos na análise de 16 amostras adquiridas em mercados de Salvador, revelaram a presença de resíduos de bifentrina ($18.3-57.4 \mu\text{g.kg}^{-1}$) e azoxistrobina ($12.7-55.8 \mu\text{g.kg}^{-1}$) em todas elas, tendo ainda mostrado que o método é sensível, podendo ser aplicado em outros tipos de frutas e alimentos.

Um método simples e rápido, baseado na microextração em fase sólida por imersão direta (DI-SPME) foi desenvolvido por Filho *et al.* (2010) para a determinação de 16 pesticidas, pertencentes a sete grupos químicos diferentes, em 26 amostras de água, sendo 6 organofosforados, 3 piretróides, dois imidazóis, duas estrobirulinas, um carbamato, uma tetrazina e um triazol identificados por CG-MS. Os resultados obtidos indicaram a presença de metilparathion ($0,17 \text{ ng.L}^{-1}$) em cinco amostras, enquanto bifentrina ($2,28 \text{ ng.L}^{-1}$), piraclostrobina ($3,12 \text{ ng.L}^{-1}$) e azoxistrobina ($0,15 \text{ ng.L}^{-1}$) foram encontrados em três amostras.

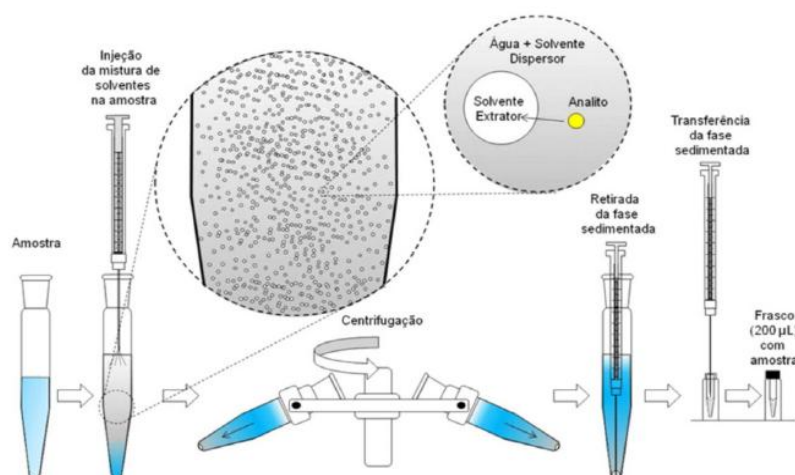
Dentre essas técnicas, a Microextração Líquido-Líquido Dispersiva (DLLME, do inglês *Dispersive Liquid-Liquid Microextraction*), apresenta-se como uma interessante alternativa para o preparo de amostras. Foi proposta em 2006 por REZAEI *et al.* como uma técnica de microextração baseada em um sistema ternário de solventes, utilizando um solvente extrator e um solvente dispersor. A partição dos analitos ocorre entre duas fases líquidas imiscíveis, sendo uma delas a fase aquosa (a amostra) e a outra uma fase orgânica (solvente orgânico) empregando-se pequenos volumes de uma mistura de solventes (Martins *et al.*, 2012).

A técnica DLLME consiste na injeção de uma mistura adequada dos solventes extrator e dispersor na amostra aquosa contendo os analitos de interesse, acondicionada em tubo tipo "Falcon". Após a injeção da mistura, é

produzida uma turbulência e o solvente extrator é disperso na fase aquosa em forma de gotas pequenas, extraindo assim os analitos. Essa dispersão é favorecida pelo solvente dispersor, que deve ser solúvel tanto na fase aquosa quanto na fase orgânica. Uma mistura turva se forma e o equilíbrio é atingido rapidamente, já que a área superficial entre o solvente extrator e o meio aquoso é grande (Martins *et al.*, 2012).

A segunda etapa consiste na centrifugação da mistura, o que levará à formação de uma gota sedimentada no fundo cônico do tubo, seguido do seu recolhimento, utilizando uma seringa apropriada, e a transferência para um frasco de amostras (vial de 2 mL), que será levado para posterior determinação cromatográfica (Figura 9).

Figura 9- Etapas envolvidas na microextração líquido-líquido dispersiva (DLLME).



Fonte: Martins *et al.*, 2012.

É uma técnica aplicada não só na análise de pesticidas em amostras de alimentos, como frutas e vegetais (Amouei, J. *et al.*, 2023) sucos e chás (Guo, X. *et al.*, 2023), grãos (Ma, L. *et al.*, 2020) e iogurte (Szarka, A. *et al.*, 2020), mas também a outros tipos de contaminantes e matrizes.

As principais vantagens da DLLME são: miniaturização, baixo custo, rapidez, altas taxas de recuperação e alto fator de enriquecimento e compatibilidade com técnicas analíticas como a cromatografia a gás e a cromatografia líquida de alta eficiência. Além disso, possui alta eficiência de extração e pré-concentração, fatores que são afetados pelo tipo e volume de solventes extrator e dispersor (Yan & Wanga, 2013; Martins *et al.*, 2012).

A escolha do solvente extrator apropriado é o parâmetro mais importante em DLLME e deve ser baseada nas seguintes características: apresentar maior densidade que a água, possuir elevada afinidade com os analitos, ser imiscível com a água e apresentar bom comportamento cromatográfico (Martins *et al.*, 2012; Caldas *et al.*, 2011). Por outro lado, a característica fundamental para a seleção do solvente dispersor é a solubilidade tanto na fase orgânica quanto na fase aquosa (Martins *et al.*, 2012).

A literatura referencia muitos métodos onde a DLLME tem sido aplicada com sucesso nas etapas de extração e pré-concentração de uma grande variedade de compostos orgânicos em diferentes matrizes, uma vez que é uma técnica versátil.

Em um trabalho realizado por Cunha *et al.* (2016), foi feita a determinação de estimulantes livres (não conjugados) do tipo anfetamina em amostras de urina por DLLME e análise por GC-MS. O método apresentou bom desempenho analítico com faixa linear dinâmica de 1 a 1000 ng.mL⁻¹ e limites de detecção de 0,05 e 0,1 ng.mL⁻¹, além de taxas de recuperação variando de 91,7 a 96,6%.

Santana *et al.* (2018) desenvolveram método baseado em microextração líquido-líquido dispersiva e análise por UFLC-DAD, para a determinação de resíduos de dez antibióticos de duas diferentes classes em amostras de mel, estudando também a cinética de degradação desses compostos. Dentre os fármacos analisados, foram encontrados resíduos de sulfadimetoxina e tetraciclina em 4 das 33 amostras analisadas. O método forneceu boa precisão, ampla faixa linear e altos fatores de enriquecimento, bem como limites de detecção e de quantificação de acordo com a legislação brasileira.

Em 2023, Guo *et al.* determinaram paration metílico em água, chá, suco e vinagre utilizando soluções aquosas de ciclodextrina baseada em microextração líquido-líquido dispersiva combinada com colorimetria de imagem digital para smartphone. O método apresentou limites de detecção e de quantificação iguais a 0,0006 e 0,0020 mg.L⁻¹, respectivamente. Além disso, foram obtidos valores de recuperação variando de 80,4 a 105,7%.

2.6.2 Métodos de análise de pesticidas em água

Diversas metodologias têm sido continuamente desenvolvidas para monitorar resíduos de pesticidas em água. As determinações geralmente são feitas por métodos cromatográficos, devido à sua versatilidade, eficiência e sensibilidade.

A cromatografia em fase gasosa acoplada a diferentes tipos de detector, é uma das principais técnicas para a separação, identificação e quantificação de substâncias orgânicas em amostras complexas. A modernização dos instrumentos permitiu um considerável aumento da seletividade e eficiência desta técnica de análise química.

O acoplamento da cromatografia com a espectrometria de massas combina duas técnicas microanalíticas que são a cromatografia a gás, para a separação dos compostos de interesse, e a espectrometria de massas que identifica e quantifica os analitos. A sensibilidade do espectrômetro de massas permite a obtenção de espectros de massa de compostos em nível traço (amostras com concentrações em ng.L⁻¹) (Vékey, 2001). A cromatografia gasosa acoplada a espectrômetro de massas tem sido bastante utilizada em análises ambientais, nas indústrias químicas e farmacêuticas e para análise de alimentos (Santos *et al.*, 2016).

Por outro lado, a cromatografia líquida de alta eficiência é uma técnica analítica de separação que se fundamenta na distribuição dos analitos entre as fases estacionária (acondicionada dentro da coluna) e móvel também denominada de eluente (a qual flui continuamente pela fase estacionária) e tem

sido intensamente aplicada na separação de misturas e de compostos termicamente instáveis ou não voláteis (Dean, 2009).

Na cromatografia líquida de alta eficiência, as colunas mais comumente utilizadas são as de fase reversa, por apresentarem uma série de vantagens, tais como: estabilidade da fase frente a solventes; eluição em gradiente facilitada; sítios de sorção mais homogêneos; reprodutibilidade dos tempos de retenção e amplo campo de aplicação (Da Silva, 2007).

A detecção deve ser realizada por detectores que apresentem ampla faixa de aplicação e sua sensibilidade é determinada a partir da relação entre o sinal produzido e a quantidade de amostra que gera este sinal. De acordo com Bastos (2008), os detectores mais utilizados na HPLC são os de absorção de radiação no UV-Vis, de fluorescência, de índice de refração, de condutividade elétrica e os espectrômetros de massas.

2.7 Técnicas de planejamento de experimentos

O planejamento experimental representa um conjunto de ensaios estabelecido com critérios científicos e estatísticos, cujo objetivo é determinar a influência de diversas variáveis nos resultados de um dado processo (Button, 2012). A otimização de experimentos é um recurso amplamente utilizado e que tem como vantagens as interações entre os fatores estudados que são considerados na etapa de otimização, além da possibilidade de identificação dos fatores significativos na resposta analítica e capacidade de otimizar múltiplas respostas simultaneamente (Ferreira, 2015). Além disso, por meio destas técnicas são geradas funções matemáticas capazes de descrever o sistema estudado utilizado com o objetivo de alcançar melhores resultados.

Para a realização do planejamento experimental, as variáveis a serem estudadas (que interferem no sistema) são selecionadas por meio de uma triagem e em seguida escolhe-se o tipo de planejamento a ser utilizado. Em um planejamento fatorial são investigadas as influências de todas as variáveis experimentais de interesse e os efeitos de interação na resposta ou respostas. As interações entre as variáveis, que são denominadas interações principais, e

as interações de segunda ordem são obtidas pelos planejamentos completos ou fracionários (Teófilo; Ferreira, 2006).

O planejamento fatorial completo de dois níveis é bastante utilizado para a otimização de processos. A quantidade de experimentos necessários para realizar um planejamento fatorial de dois níveis é determinada pela expressão $n=2^k$, onde n refere-se ao número de experimentos e k é o número de fatores. A expressão viabiliza todas as possíveis combinações envolvendo todos os fatores em dois níveis, os quais, em termos codificados são (-1, nível inferior) e (+1, nível superior) (Ferreira, 2015). Quando o número de fatores a serem avaliados é muito grande pode-se optar por um planejamento fatorial fracionário.

O número de experimentos realizados em um planejamento fatorial completo de dois níveis aumenta geometricamente com o número de fatores investigados. A forma mais segura para reduzir a quantidade de experimentos é a realização do planejamento fatorial fracionário, no qual o número de experimentos necessários é definido pela expressão $n=2^{k-x}$, onde n é o número de experimentos, k é o número de fatores investigados e x refere-se à redução de experimentos. Nesse planejamento, os efeitos principais (de primeira ordem) são confundidos com os efeitos de interação de outros fatores, ocasionando a diminuição da quantidade de experimentos necessários (Ferreira, 2015).

Após a realização dos experimentos de triagem, os fatores significativos são selecionados e uma metodologia de análise de superfícies de respostas pode ser executada para otimização do experimento. A metodologia de superfície de resposta envolve um conjunto de planejamentos experimentais e técnicas de regressão múltipla para analisar quais fatores influenciam na resposta para a otimização dos processos (Ferreira, 2015). A construção de modelos matemáticos empíricos, que geralmente empregam funções polinomiais lineares ou quadráticas, é utilizada para descrever o sistema estudado dando condições de modelar e deslocar o sistema até sua otimização (Teófilo; Ferreira, 2006).

As principais metodologias de superfície de resposta são: planejamento composto central, planejamento Box Behnken, planejamento fatorial de três níveis

e a matriz de Doehlert. Esses planejamentos são estabelecidos mediante figuras geométricas, tendo níveis e valores codificados em função dessas figuras. Os modelos quadráticos são avaliados considerando as respostas experimentais e os valores preditos que são obtidos pelo modelo (Ferreira, 2015).

2.8 Parâmetros de validação de métodos para a análise de pesticidas

O desenvolvimento de um método analítico constitui em uma etapa extremamente relevante na análise de resíduos de agrotóxicos (Brito *et al.*, 2002). Para garantir que um método forneça informações confiáveis e interpretáveis, ele deve ser validado. 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. A necessidade de certificar a qualidade das análises químicas, através de sua comparabilidade, rastreabilidade e confiabilidade, está sendo cada vez mais reconhecida e exigida (Ribani *et al.*, 2004). O processo de validação consiste na avaliação de parâmetros de mérito estabelecidas pela IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry), pelo INMETRO e pela ANVISA, tais como: seletividade, linearidade, faixa linear de trabalho, curva analítica, sensibilidade, limite de detecção, limite de quantificação, exatidão, precisão e robustez (Brito *et al.*, 2002, Ribani *et al.*, 2004; INMETRO, 2010; Thompson, *et al.*, 2002).

A **seletividade** é a capacidade que o método tem de medir, de forma inequívoca, uma substância química em presença de outros componentes que podem interferir na sua determinação. A seletividade pode ser avaliada comparando a matriz isenta da substância de interesse com a matriz adicionada do padrão. (Ribani *et al.*, 2004).

A **linearidade** corresponde à capacidade do método em fornecer resultados diretamente proporcionais à concentração da substância em exame, dentro de uma determinada faixa de aplicação. A quantificação requer que se conheça a dependência entre a resposta medida e a concentração do analito. 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 (Ribani *et al.*, 2004). A equação de reta que descreve uma curva analítica pode ser expressa pela Equação 1.

$$y = ax + b \quad (\text{Equação 1})$$

onde:

y= resposta medida (altura ou área do pico)

x = concentração do analito

a= coeficiente angular (inclinação da curva)

b= coeficiente linear (intersecção da curva com o eixo y)

A resolução RE Nº 899, de 29 de maio de 2003 da ANVISA recomenda que sejam analisadas no mínimo seis concentrações diferentes na construção da curva analítica e que, para a determinação da mesma, deve-se analisar amostras extraídas da matriz apropriada. De acordo com o INMETRO, são necessários, no mínimo cinco níveis de concentração uniformemente distribuídos na faixa de trabalho pretendida para construir a curva analítica.

A **faixa linear de trabalho** é a faixa de concentrações do analito ou valores da propriedade no qual o método pode ser aplicado. A faixa de trabalho deve cobrir a faixa de aplicação para a qual o ensaio vai ser usado e a concentração mais esperada da amostra deve, sempre que possível, se situar no centro da faixa de trabalho (INMETRO, 2010).

O **limite de detecção (LOD)** corresponde à menor concentração do analito que pode ser detectada, porém, não necessariamente quantificada, sob as condições experimentais estabelecidas. O LOD pode ser obtido pelo método visual, pelo método relação sinal:ruído ou pelo método baseado em parâmetros da curva analítica (Ribani *et al.*,2004; INMETRO, 2010).

O **limite de quantificação (LOQ)** corresponde à menor concentração de um analito que pode ser quantificada com exatidão aceitável utilizando um determinado procedimento experimental. Os mesmos critérios de LOD podem ser adotados para o LOQ, utilizando a relação 10:1, ou seja, o LOQ também

pode ser calculado utilizando o método visual, o método da relação sinal:ruído ou método baseado em parâmetros da curva analítica (Ribani *et al.*, 2004; INMETRO, 2010).

A **exatidão** de um método analítico representa o grau de concordância entre os resultados individuais encontrados em um determinado ensaio e um valor de referência aceito como verdadeiro. Os processos mais utilizados para avaliar a exatidão de um método são: uso de materiais de referência, comparação de métodos, ensaios de recuperação e adição padrão. O número de ensaios pode variar segundo a legislação ou diretrizes adotadas e também com as características da pesquisa. A ANVISA e o INMETRO estabelecem que a exatidão deve ser medida a partir de um mínimo de nove determinações envolvendo um mínimo de três diferentes níveis de concentração (ANVISA, 2003; Ribani *et al.*, 2004; INMETRO, 2010).

A **precisão** é a avaliação da proximidade dos resultados obtidos em uma série de medidas de uma amostragem múltipla de uma mesma amostra. A precisão em validação de métodos é considerada em três níveis diferentes: repetitividade, precisão intermediária e reprodutibilidade.

A repetitividade representa a concordância entre os resultados de medições sucessivas de um mesmo método, efetuadas sob as mesmas condições de medição, ou seja, o mesmo procedimento, mesmo analista, mesmo instrumento (utilizado sob as mesmas condições, mesmo local, com repetições em curto intervalo de tempo). O resultado pode ser expresso através do coeficiente de variação (CV, usualmente expresso em %), também conhecido como desvio padrão relativo (RSD).

Para o estudo da repetitividade o INMETRO recomenda sete ou mais repetições para o cálculo da estimativa do desvio padrão, a ANVISA sugerem que a repetitividade seja verificada a partir de um mínimo de nove determinações, cobrindo o limite especificado do procedimento ou a partir de um mínimo de seis determinações a uma concentração similar ao valor esperado (ANVISA, 2003; Ribani *et al.*, 2004; INMETRO, 2010).

A **precisão intermediária** indica o efeito das variações dentro do mesmo laboratório devido a eventos específicos como diferentes dias, diferentes analistas, diferentes equipamentos ou uma combinação desses fatores. O principal objetivo da precisão intermediária é verificar se, de fato, no mesmo laboratório, o método fornecerá os mesmos resultados. O número de procedimentos para avaliar a precisão intermediária segue a mesma recomendação da ANVISA e ICH para avaliação da repetitividade (ANVISA, 2003; Ribani *et al.*, 2004; INMETRO, 2010).

A **reprodutibilidade** corresponde ao grau de concordância entre os resultados de medições de uma mesma amostra, obtidas em laboratórios diferentes, sendo também, denominada de precisão inter-laboratorial (ANVISA, 2003; Ribani *et al.*, 2004; INMETRO, 2010).

3.0 OBJETIVOS

3.1 Objetivo geral

- Estudar o processo de fotodegradação, em meio aquoso, de três pesticidas pertencentes a diferentes classes químicas.
- Otimizar o método de extração baseado em microextração líquido-líquido dispersiva (DLLME) e validação do mesmo.

3.2 Objetivos específicos

- Desenvolver e otimizar método, baseado em microextração líquido-líquido dispersiva (DLLME) e análise por GC-MS, para isolamento, pré concentração e determinação, em água, dos pesticidas selecionados;
- Estudar a fotodecomposição, em meio aquoso, dos pesticidas selecionados, avaliando a influência da concentração dos mesmos e dos parâmetros físico-químicos: pH, potência da radiação e adição de metais;
- Avaliar a fotodecomposição dos pesticidas selecionados, quando os mesmos são adicionados a amostras reais de água de rio.

4.0 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Padrões

- Fention (98,6%), Sigma-Aldrich (St. Louis, Missouri, EUA).
- Bifentrina, AccuStandard (New Haven, USA)
- Azoxistrobina (99,5%) Chem Service (West Chester, Pensilvânia, EUA)

4.2 Reagentes e solventes

- Acetato de sódio, (Carlo Erba)
- Acetonitrila, grau HPLC (J. T. Baker)
- Ácido acético, 100%, (JT Baker)

- Água Ultrapura, MilliQ - MilliPore Merck (Darmstadt, Alemanha)
- Cloreto de amônio, 100%, (Synth).
- Cloreto de cobre (Carlo Erba)
- Cloreto de ferro (III) (VETEC).
- Cloreto de sódio PA, ACS, 99.0% (JT Baker).
- Cloreto de manganês (CRQ).
- Clorofórmio, PA (Synth).
- Diclorometano, grau HPLC, (VETEC).
- Fosfato monopotássico (JT Baker)
- Hidróxido de amônio, P.A. (Synth)
- Hidróxido de sódio, 98%, (Sigma Aldrich)
- Metanol, grau HPLC, Merck.

4.3 Soluções de referência

As soluções padrão de estoque foram preparadas com concentrações de 1669 mg L⁻¹ (azoxistrobina), 1870 mg L⁻¹ (bifentrina) e 1342 mg L⁻¹ (fention), todas elas em acetonitrila, sendo a seguir armazenadas em freezer. A partir destas, foram preparadas soluções padrão de trabalho em acetonitrila com concentrações de 10 mg.mL⁻¹ para cada composto.

4.4 Equipamentos

- Cromatógrafo a gás acoplado a espectrômetro de massas (GC-MS) Shimadzu QP2010 Ultra (Kyoto, Japão) equipado com autoamostrador modelo AOC-20i + s (Shimadzu) e com injetor automático split/splitless modelo Nexis GC-2030 (Shimadzu), operando no modo splitless e temperatura igual a 300°C.
- Balança analítica SARTORIUS (Goettingen, Alemanha) modelo TE214S;
- Centrifuga – DAIKI, modelo DT 4000 - PRF;
- Fonte de luz de arco-xenônio da Newport (simulador de luz solar) com potência variável (350 - 1000 w). Para seleção da faixa espectral, foram utilizados filtros de corte de radiação infravermelha (filtro de água

Newport) com refrigeração por meio de um banho termostático (Quimis) (Figura 10).

- Solar Simulator LCS-100 94011A (Oriel Instruments, MT, USA) com potência fixa em 100 W e faixa de comprimento de onda de 280 a 1680 nm (Figura 11).
- Agitador magnético NOVA NI 1102.

Figura 10 - Fonte de luz de arco-xenônio da Newport

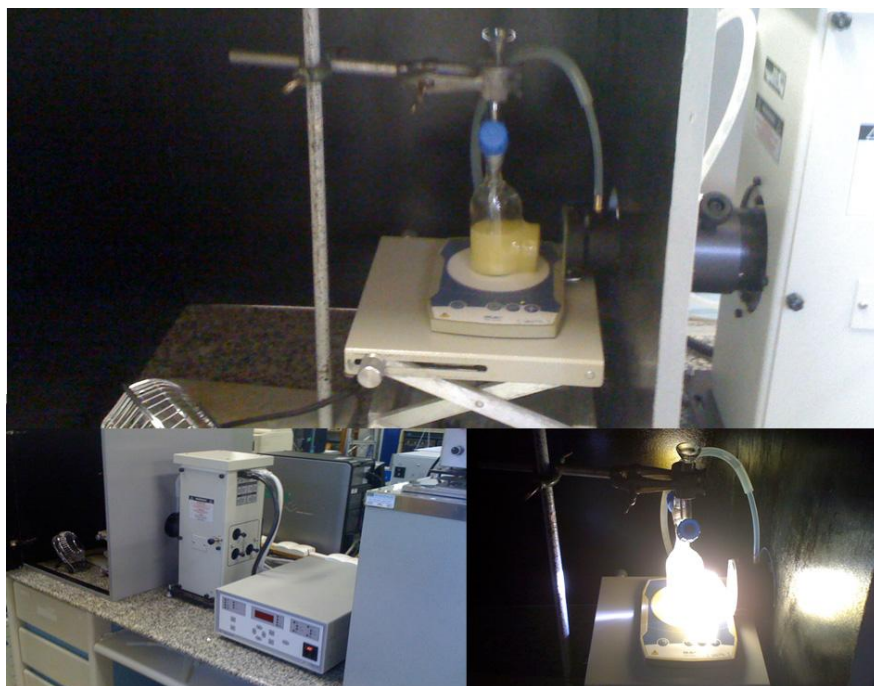
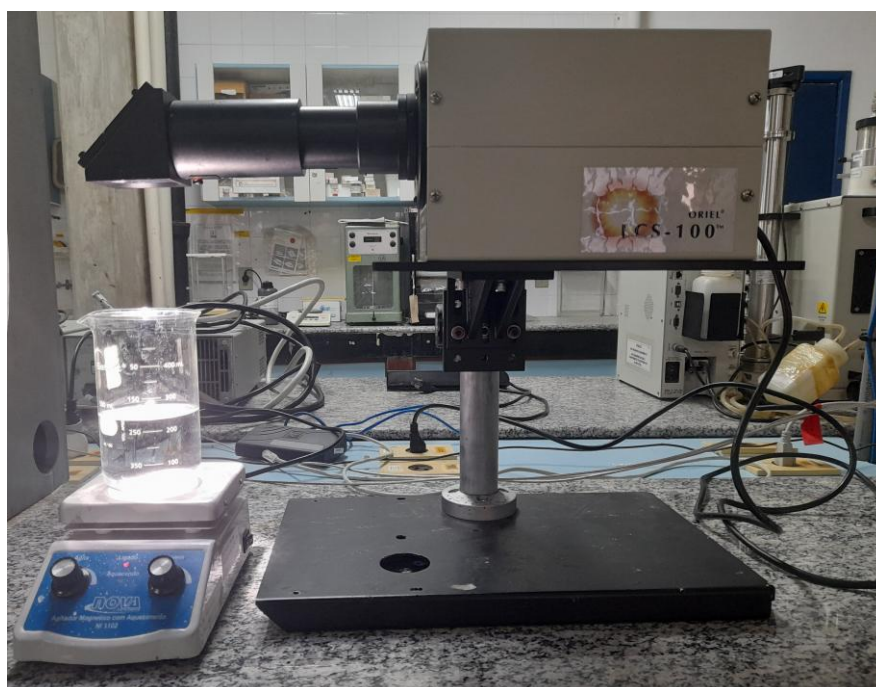


Figura 11 - Solar Simulator LCS-100.

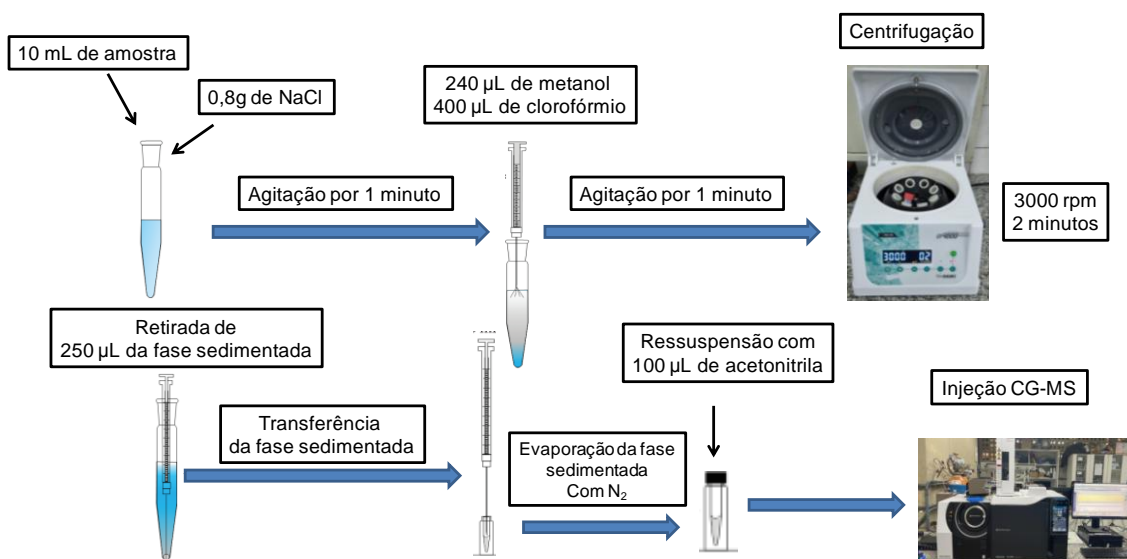


4.5 Extração e análise dos pesticidas

4.5.1 Extração por DLLME

Para o procedimento, foram colocados 10 mL de água mili-q e 0,8 g de NaCl em tubo tipo falcon em polipropileno com capacidade de 15 mL. Separadamente, foi preparada uma mistura contendo 240 μ L de metanol (solvent dispersor) e 400 μ L de clorofórmio (solvente extrator). Utilizando-se uma microseringa de 1000 μ L, a mistura formada pelos solventes dispersor e extrator foi injetada rapidamente no tubo falcon contendo a amostra de água. Após formação das microgotas, foi feita uma leve agitação manual por 60s e centrifugação a 3000 rpm por 2 min. A fase sedimentada foi mensurada em 250 μ L com auxílio de uma microseringa de 1000 μ L e transferida para um frasco de vidro de 1,5 mL contendo um *insert*. O solvente foi evaporado com fluxo de gás nitrogênio e a fase foi reconstituída com 100 μ L de acetonitrila. Para quantificação, o extrato foi submetido à análise por cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas. Na Figura 12 está ilustrado o procedimento de extração.

Figura 12- Esquema geral da extração DLLME empregando o procedimento proposto.



O procedimento de extração foi inicialmente otimizado, considerando os diferentes parâmetros que influenciam na recuperação dos analitos na

microextração líquido-líquido dispersiva. Dessa forma, os tipos e os volumes dos solventes dispersor e extrator, o pH, o efeito *salting out* e o tempo de centrifugação foram estudados. As condições de extração descritas no parágrafo anterior são as condições otimizadas.

4.5.2. Determinação das condições cromatográficas

Durante o desenvolvimento da metodologia analítica para determinação de pesticidas em água, foram testadas diferentes condições cromatográficas de separação para análise por cromatografia gasosa.

As análises por cromatografia gasosa foram realizadas em um sistema Shimadzu GC-MS modelo QP2020. As condições cromatográficas foram otimizadas. Para a separação dos agrotóxicos foi empregada uma coluna capilar em sílica fundida, com fase estacionária ligada do tipo 100% dimetilpolisiloxano (DB-1MS), 30 m x 0,25 mm x 0,25µm, ref. N° AG122-0132, ©Agilent Technologies, utilizando hélio como gás de arraste com uma vazão constante de 1,0 mL min⁻¹. A temperatura da coluna seguiu a seguinte programação: 60°C com rampa de aquecimento, 25°C/min até 200°C, 10°C/min até 280° e 5°C/min até 300°C/1,4min, com tempo total de análise de 20 minutos. As condições de análise utilizadas no espectrômetro de massas foram: fonte de ionização por impacto de elétrons (IE) em modo positivo com energia de 70 eV; analisador do tipo quadrupolo; processador de dados (software) Lab Solutions (GCMS Solution); banco de dados NIST 08 e GCMS PESTICIDES 3.01.

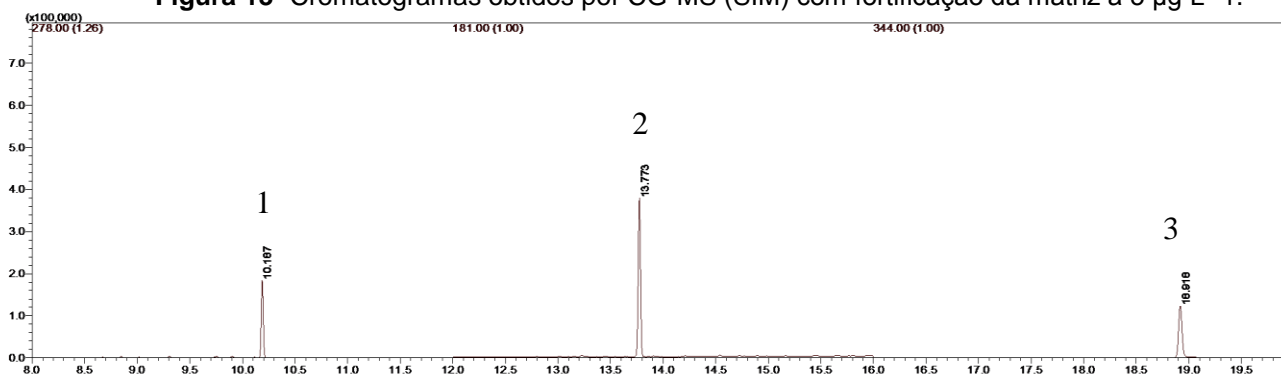
Para a identificação dos tempos de retenção de cada analito, foram realizadas injeções individuais dos padrões, a fim de se obter as melhores condições de sensibilidade para a determinação de cada um deles, bem como realizar a identificação inequívoca dos mesmos. Na Tabela 6 constam as informações dos íons específicos, que foram monitorados no modo SIM e os tempos de retenção de cada composto.

Tabela 5- Íons selecionados para identificação e quantificação dos compostos estudados e os tempos de retenção de cada composto.

Analito	Íons monitorados	Tempo de retenção
Fention (1)	278 , 109, 125	10,2
Bifentrina (2)	181 , 165, 164	13,8
Azoxistrobina (3)	344 , 388, 329	18,9

A Figura 13 mostra a separação dos pesticidas, obtida no sistema CG-MS, após extração por DLLME em uma amostra de água mili-q fortificada com os padrões de pesticidas estudados com concentração igual a 5 µg L⁻¹.

Figura 13- Cromatogramas obtidos por CG-MS (SIM) com fortificação da matriz a 5 µg L⁻¹.



[1] Fention (10,2); [2] Bifentrina (13,8); [4] Azoxistrobina (18,960°C com rampa de aquecimento, 25°C/min até 200°C, 10°C/min até 280° e 5°C/min até 300°C/1.4min.

4.6 Validação do método

O procedimento analítico foi validado de acordo com as figuras de mérito envolvendo o modo de validação “no laboratório” IUPAC (Thompson *et al.*, 2002), as quais foram: faixa linear, linearidade, limite de detecção (LD), limite de quantificação (LQ), precisão instrumental (precisão intradia e inter-dia) e exatidão (recuperações relativas).

4.6.1 Seletividade

Para avaliar se a matriz apresentava algum interferente nos tempos de retenção dos compostos de interesse, uma amostra de água mili-q, isenta dos analitos, e uma amostra mili-q fortificada com pesticidas a $5 \mu\text{g L}^{-1}$ foram submetidas ao procedimento de extração descrito no item 4.5.1.

A seletividade foi avaliada comparando-se o cromatograma de um extrato da matriz isenta das substâncias de interesse e um de extrato da matriz fortificada.

4.6.2 Linearidade e faixa de trabalho

Uma amostra de água isenta dos analitos foi fortificada com concentrações de 0,5; 1,5; 5,0; 15; 30; 50, 75 $\mu\text{g.L}^{-1}$. As soluções foram submetidas à extração, conforme item 4.5.1. Todos os pontos da curva de analítica foram injetados em triplicata ($n = 3$).

A partir dos sinais medidos (área) para as respectivas concentrações dos pesticidas, a linearidade do método foi determinada empiricamente com a construção das curvas analíticas.

4.6.3 Precisão

Para avaliação da precisão do método, amostras em triplicata de água isenta dos analitos foram fortificadas em três níveis de concentração 0,5, 5,0 e $50 \mu\text{g L}^{-1}$; estas foram submetidas ao procedimento de extração no mesmo dia (precisão intradia) e durante três dias consecutivos (precisão interdias). Os coeficientes de variação (CV) foram estimados para cada nível de concentração utilizando-se a equação matemática:

$$CV = s/r \times 100$$

onde, s = estimativa do desvio padrão; r = média do sinal analítico (área).

4.6.4 Exatidão

A exatidão do método foi avaliada realizando-se o estudo das recuperações relativas. Amostras em triplicata de água isenta dos analitos foram fortificadas nos níveis 0,5, 5,0 e 50 $\mu\text{g L}^{-1}$. Posteriormente, foram submetidas ao procedimento de extração descrito no item 4.5.1. Os valores de recuperação relativa foram obtidos considerando as curvas analíticas para pesticidas feitas na matriz, utilizando o procedimento de DLLME.

4.6.5 Limites de detecção (LOD) e limites de quantificação (LOQ)

Os limites de detecção e quantificação foram determinados pelo método visual através de análises cromatográficas de extratos de amostra de água mili-q contaminadas com concentrações conhecidas e decrescentes, 0,5 a 0,0025 $\mu\text{g L}^{-1}$, até o menor nível detectado. Para os cálculos foram utilizadas as equações a seguir, onde s é estimativa do desvio padrão para nove réplicas e α é o coeficiente angular da curva analítica.

$$LOD = 3,3 \times s/\alpha \quad (\text{Equação 2})$$

$$LOQ = 10 \times s/\alpha \quad (\text{Equação 3})$$

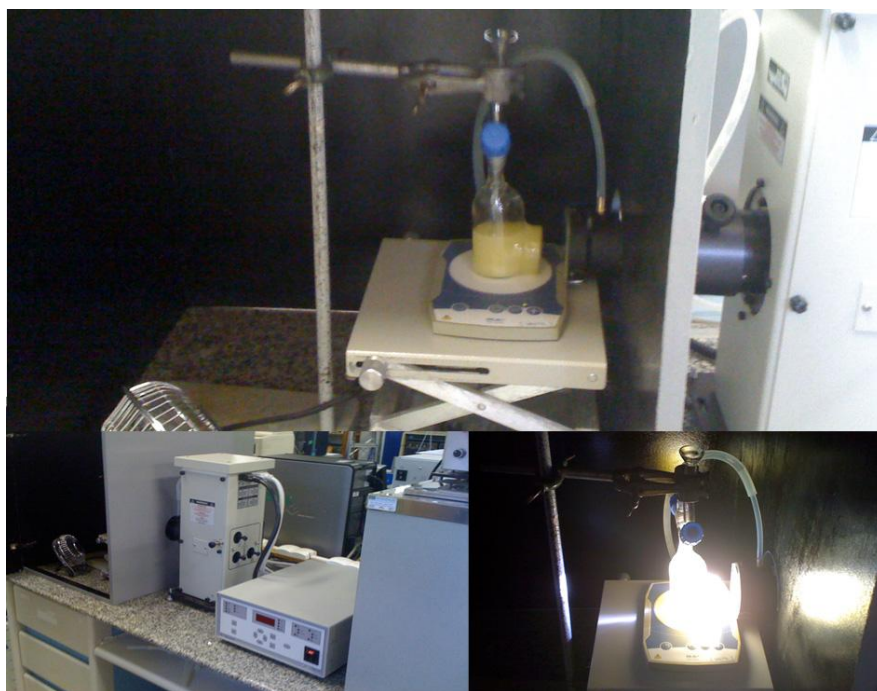
4.7 Estudo da degradação de pesticidas em água

Para o estudo proposto, foram realizados experimentos visando avaliar a persistência dos pesticidas em sistema aquoso, através de experimentos de degradação sob ação da luz, à temperatura ambiente, em solução aquosa, variando a concentração dos pesticidas, o pH do meio reacional, a potência da irradiação e a adição de metais (cobre, manganês e ferro) em diferentes concentrações. Finalmente, foi feita análise de uma amostra real de água de rio, contaminada com os pesticidas estudados. A realização dos testes descritos na sequência.

4.7.1 Procedimento experimental para os testes propostos

Ao longo dos experimentos, as amostras, com volume inicial igual a 250 mL, foram mantidas a sob agitação a 200 rpm, enquanto o feixe luminoso atingia uma área de aproximadamente 19 cm² da solução (Figura 14), exceto para os experimentos na ausência de radiação, quando a amostra foi deixada sob agitação na bancada. Alíquotas de 10 mL eram retiradas a cada hora, ao longo de 5 horas, submetidas ao processo de extração descrito em 4.5.1 e analisadas de acordo com 4.5.2.

Figura 14- Fonte de luz de arco-xenônio da Newport.



4.7.2 Estudo do efeito da concentração

Foi avaliada a degradação dos pesticidas nas concentrações iniciais de 0,5, 5,0 e 50 µg.L⁻¹. O pH das soluções foi ajustado para 7,0 e a potência da radiação fixada em 500 W.

4.7.3 Estudo do efeito do pH

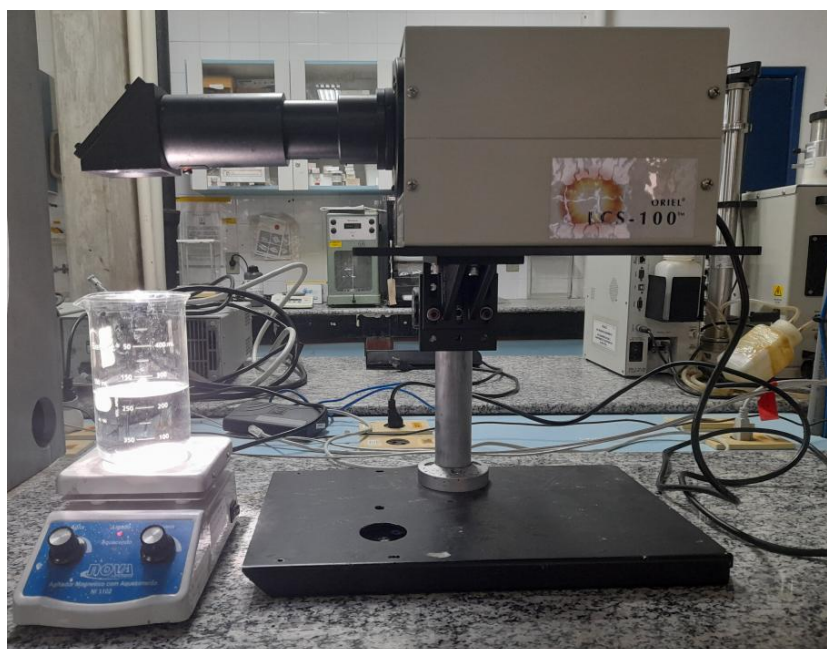
Foi avaliada a degradação dos pesticidas em meio ácido (5,0), neutro (7,0) e básico (9,0). Os pH's foram ajustados preparando-se soluções tampão com concentração igual a $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$. O tampão ácido foi preparado com acetato de sódio/ácido acético; a solução tampão neutra foi composta de fosfato monopotássico/ hidróxido de sódio e o tampão básico foi preparado utilizando hidróxido de amônio/cloreto de amônio. A concentração inicial dos pesticidas foi de $50 \text{ } \mu\text{g.L}^{-1}$ e a potência da radiação foi fixada em 500 W.

4.7.4 Estudo da potência da radiação

Foi avaliada a degradação dos pesticidas na ausência de radiação e nas potências de 350 e 500 W utilizando a fonte de luz arco-xenônio (Figura 15). Com a potência fixada em 500 W, um segundo experimento foi realizado com o uso de um filtro de corte, destinado à remoção da radiação abaixo de 420 nm para avaliar a degradação dos pesticidas na ausência da radiação ultra violeta. A concentração inicial dos pesticidas era de $50 \text{ } \mu\text{g.L}^{-1}$ e o pH foi ajustado para 7.

Para as etapas a seguir, uma vez que ocorreram problemas que impediram a continuidade do uso da fonte NEWPORT, uma nova fonte foi então empregada (ORIEL LCS-100- Figura 15). Nesse caso, a potência era fixa (100 W) e as seguintes etapas foram executadas:

Figura 15 - Solar Simulator LCS-100.



Para os testes a seguir, 250 mL das amostras foram mantidas sob agitação a 200 rpm, dispostas a uma altura de 178 mm em relação à fonte, enquanto o feixe luminoso atingia uma área de, aproximadamente, 14,4 cm² da solução (Figura 15). Alíquotas de 10 mL eram retiradas a cada hora, ao longo de 5 horas, e submetidas ao processo de extração

4.7.5 Estudo do efeito de metais

Foi avaliada a degradação dos pesticidas na ausência e na presença, separadamente, dos íons Cu²⁺, Mn²⁺ e Fe³⁺, nas concentrações de 10, 50 e 100 µg.L⁻¹. As soluções metálicas foram adicionadas à amostra de água mili-q fortificada com os pesticidas de interesse antes de serem submetidas à radiação. Os metais descritos foram selecionados porque haviam sido detectados e quantificados em amostras de água de rio previamente coletadas. A concentração inicial dos pesticidas era de 50 µg.L⁻¹ e o pH foi ajustado para 5,0.

Alguns metais, como manganês, ferro e cobre, podem estar presentes na água, e podem desempenhar o papel de catalisadores para a fotodegradação de vários poluentes, dentre eles os pesticidas, em sistemas irradiados. Dentre eles, os mais comuns encontrados em águas subterrâneas são ferro e manganês, nas suas formas solúveis e/ou iônicas, devido às características geoquímicas da bacia (Almeida *et al.*, 2019).

4.7.6 Estudo com amostra de água de rio

Foi avaliada a degradação dos pesticidas adicionados a amostra coletada em rio, localizado na região do Recôncavo Baiano (São Sebastião do Passé). O objetivo do estudo foi avaliar a possível influência da matéria orgânica dissolvida e íons metálicos, na degradação dos pesticidas. A amostra de água encontrava-se filtrada e conservada em refrigerador, a pH 5. Uma imagem do ponto de coleta é mostrada na Figura 16.

Figura 16 - Ponto de coleta da amostra TQ5.



Ao longo desses experimentos, as amostras (250 mL) foram mantidas sob agitação (200 rpm), dispostas a uma altura de 178 mm em relação à fonte, enquanto o feixe luminoso atinge uma área de, aproximadamente, $14,4 \text{ cm}^2$ da solução, exceto para os experimentos na ausência da radiação, quando a amostra era deixada na bancada sob agitação. Alíquotas de 10 mL eram retiradas a cada hora, ao longo de 5 horas, submetidas à extração de acordo com 4.5.1 e analisadas de acordo com 4.5.2.

5.0 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Otimização do método por DLLME

5.1.1 Planejamento fatorial fracionário

A otimização do método foi estabelecida em duas etapas. Primeiramente um planejamento fatorial fracionário foi desenvolvido para avaliação preliminar dos fatores citados no item 4.5.1. Posteriormente, um planejamento Matriz Doehlert foi realizado, tendo como fatores o volume do solvente extrator e o volume do solvente dispersor.

O planejamento fatorial completo é o planejamento simultâneo mais comum que pode ser aplicado. O número de experimentos executados durante o desenvolvimento de um planejamento fatorial completo de dois níveis aumenta geometricamente com o número de fatores investigados. Entretanto, o número de experimentos pode ser reduzido sem que haja perda de informação por meio da utilização do planejamento fatorial fracionário (Ferreira, 2015).

Para otimização do método por DLLME, uma avaliação preliminar dos fatores volume do solvente extrator, volume do solvente dispersor, pH, efeito *salting out* e tempo de centrifugação foi realizada a partir da aplicação do planejamento fatorial fracionário para determinar a influência dos fatores e de suas interações na resposta analítica.

Os tipos de solvente extrator e dispersor foram escolhidos com base em experimentos anteriores, nos quais foram testados clorofórmio e diclorometano como solventes extratores e acetonitrila e metanol como solventes dispersores. Durante a realização do procedimento experimental, foi possível observar que com a mistura de solventes envolvendo diclorometano (solvente extrator) e metanol (solvente dispersor), não era possível obter-se a fase sedimentada. A misturas dos solventes formou um sistema miscível. Sendo assim, a natureza do solvente extrator e a natureza do solvente dispersor foram determinadas em condições previamente avaliadas. Dessa forma, fixou-se:

- Tipo de solvente extrator: Clorofórmio;
- Tipo de solvente dispersor: Metanol.

Os fatores e níveis experimentais estabelecidos para o planejamento fatorial fracionário estão apresentados na Tabela 7.

Tabela 6- Fatores e níveis estabelecidos para o planejamento fatorial fracionário.

Fatores	(-1)	Ponto Central	(+1)
Volume do Solvente Extrator- VSE	130 µL	155 µL	180 µL
Volume do Solvente Dispersor- VSD	700 µL	850 µL	1000 µL
pH	4,5	5,75	7
Efeito <i>Salting Out</i>	0,3 g	0,55 g	0,8 g
Tempo de Centrifugação	2 min	4 min	6 min

O número de experimentos foi definido pela expressão $n = 2^{k-x}$, onde (n) é o número de experimentos, (k) o número de fatores investigados e (x) refere-se à redução de experimentos. Para a otimização do método foi estabelecido o valor de $x = 1$, obtendo-se um número de experimentos equivalente à metade do planejamento fatorial completo. O planejamento fatorial fracionário do tipo 2^{5-1} , com três réplicas no ponto central, resultou em 19 experimentos que estão descritos na Tabela 8.

Tabela 7- Matriz do planejamento fatorial fracionário e a resposta múltipla (RM) para cada experimento.

ENSAIO	VSE (µL)	VSD (µL)	pH	S.O. (g)	T.C. (min)	R.M.
1	-1, (130)	-1 (700)	-1 (4,5)	-1 (0,3)	1 (6)	5,24
2	1 (180)	-1 (700)	-1 (4,5)	-1 (0,3)	-1 (2)	7,25
3	-1 (130)	1 (1000)	-1 (4,5)	-1 (0,3)	-1 (2)	4,14
4	1, (180)	1 (1000)	-1 (4,5)	-1 (0,3)	1 (6)	5,94
5	-1 (130)	-1 (700)	1 (7,0)	-1 (0,3)	-1 (2)	6,11
6	1 (180)	-1 (700)	1 (7,0)	-1 (0,3)	1 (6)	6,35
7	-1 (130)	1 (1000)	1 (7,0)	-1 (0,3)	1 (6)	3,25
8	1 (180)	1 (1000)	1 (7,0)	-1 (0,3)	-1 (2)	5,70
9	-1 (130)	-1 (700)	-1 (4,5)	1 (0,8)	-1 (2)	5,24
10	1 (180)	-1 (700)	-1 (4,5)	1 (0,8)	1 (6)	6,13
11	-1 (130)	1 (1000)	-1 (4,5)	1 (0,8)	1 (6)	5,68
12	1 (180)	1 (1000)	-1 (4,5)	1 (0,8)	-1 (2)	6,36
13	-1 (130)	-1 (700)	1 (7,0)	1 (0,8)	1 (6)	4,97
14	1 (180)	-1 (700)	1 (7,0)	1 (0,8)	-1 (2)	7,38
15	-1 (130)	1 (1000)	1 (7,0)	1 (0,8)	-1 (2)	4,61
16	1 (180)	1 (1000)	1 (7,0)	1 (0,8)	1 (6)	5,70
17 (C)	0 (155)	0 (850)	0 (5,75)	0 (0,55)	0 (4)	5,79
18 (C)	0 (155)	0 (850)	0 (5,75)	0 (0,55)	0 (4)	6,35
19 (C)	0 (155)	0 (850)	0 (5,75)	0 (0,55)	0 (4)	6,07

VSE, Volume do solvente extrator; VSD, Volume do solvente dispersor; T.C., tempo de centrifugação; R.M., Resposta múltipla; S.O, efeito salting out.

Os resultados do planejamento fatorial fracionário podem ser vistos na Tabela 8, através dos valores de R.M. para cada experimento que foram calculados a partir dos efeitos principais e pela interação de cada fator. O valor destacado em vermelho na Tabela 8 refere-se às condições experimentais que apresentaram melhor resposta no planejamento experimental.

Após a obtenção dos resultados do planejamento fatorial fracionário foi feita a avaliação de quais variáveis influenciam significativamente no processo de extração por DLLME. Os fatores e níveis experimentais estabelecidos para o planejamento Matriz Doehlert estão apresentados na Tabela 9:

Tabela 8- Fatores e níveis estabelecidos para o planejamento matriz Doehlert.

Fatores	(-1)	Ponto Central	(+1)
Volume do Solvente Extrator-VSE	200 μ L	300 μ L	400 μ L
Volume do Solvente Dispersor-VSD	150 μ L	250 μ L	350 μ L

A partir dos experimentos realizados e da análise estatística das respostas descritas na tabela 8, utilizando os recursos do programa *statistica* (statsoft), obteve-se a análise de variância (ANOVA), Tabela 10, e o diagrama de pareto apresentado na Figura 17.

A validação dos modelos quadráticos é uma etapa extremamente necessária, que consolida o trabalho de otimização desenvolvido, considerando que esses propiciam a obtenção de pontos que definem as condições experimentais que serão empregadas no processo estudado (Ferreira, 2015). o exame dos resíduos é fundamental para que se possa avaliar a qualidade do ajuste de qualquer modelo. o método mais usado e mais confiável para avaliar numericamente a qualidade de um modelo é a análise da variância (ANOVA) (Barros Neto; Bruns; Scarminio, 2010). a Tabela 10 apresenta os dados referentes à ANOVA, para o modelo quadrático proposto.

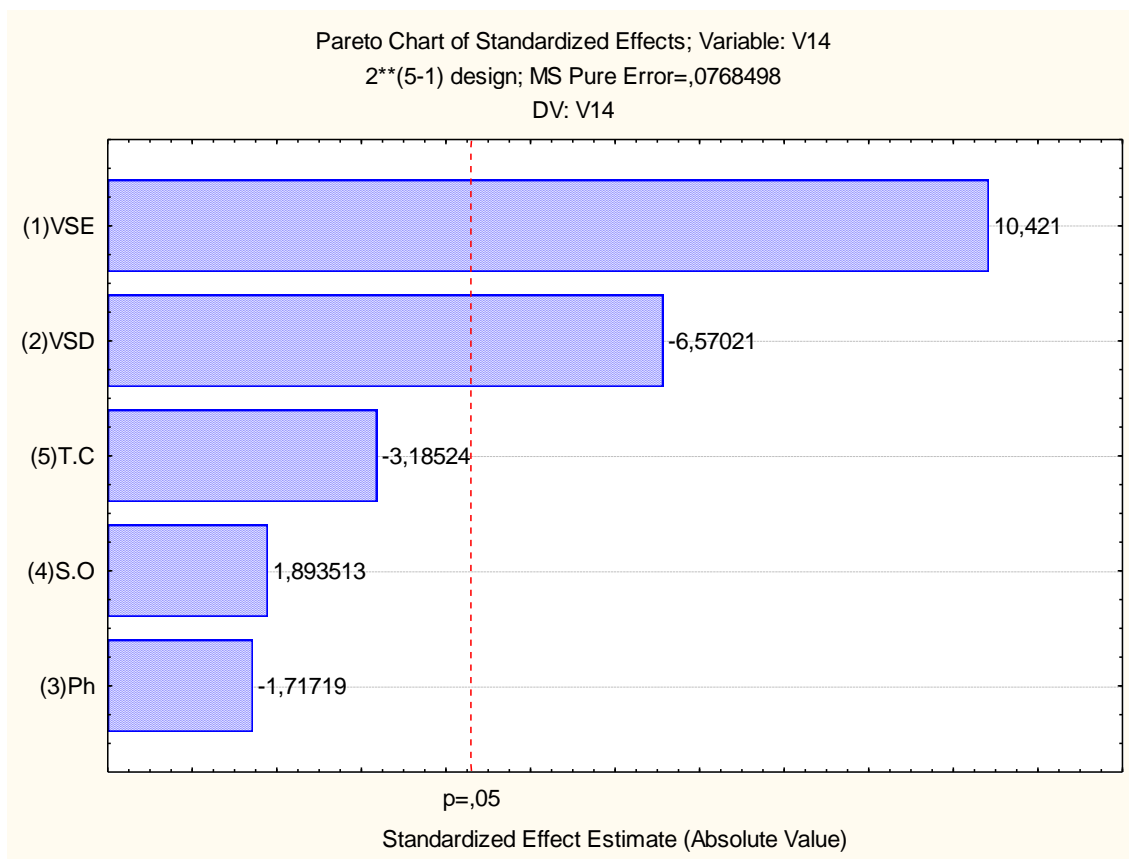
Tabela 9- Análise de variância dos efeitos calculados para os dados.

FATOR	SQ	gL	MQ	F (calculado)	Valor p
(1)VSE	8,34568	1	8,345681	108,5973	0,009083
(2)VSD	3,31743	1	3,317425	43,1676	0,022390
(3)pH	0,22661	1	0,226610	2,9487	0,228083
(4)S.O	0,27554	1	0,275537	3,5854	0,198799
(5)T.C	0,77970	1	0,779698	10,1457	0,086034
Falta de ajuste	4,53022	11	0,411838	5,3590	0,167653
Erro puro	0,15370	2	0,076850		
Total SQ	17,62887	18			

SQ: soma quadrática; gL: graus de liberdade; MQ: média quadrática; F: razão entre MQ e Erro Puro; p: nível de probabilidade

Analisando a Tabela 10 verifica-se que o VSE e VSD foram sinalizados através da cor vermelha. Esta observação indica que estes fatores exercem um efeito significativo no método por DLLME.

Figura 17 - Diagrama de Pareto do planejamento fatorial fracionário



VSE, Volume do solvente extrator; VSD, Volume do solvente dispensor; T.C., tempo de centrifugação.; S.O, efeito salting out.

A magnitude dos efeitos é representada pelas colunas e a linha transversal às colunas mostra a magnitude dos efeitos com significado estatístico para $p=0,05$, o que quer dizer que os fatores são estatisticamente significativos ao nível de 95% de confiança.

Através da análise da Figura 17, observa-se que os fatores volume de solvente extrator e volume de solvente dispensor influenciaram significativamente no processo de extração e precisam ser otimizados.

O volume de solvente extrator apropriado é o parâmetro mais importante desta técnica de extração. O valor positivo, mostrado na Figura 15, para o volume de solvente extrator indica que o aumento do volume acarretaria um aumento na resposta e, em conseqüência, melhores resultados. Entretanto, aumentando muito o volume do solvente extrator, o volume da fase

sedimentada obtido com a centrifugação aumenta, e, embora a recuperação permaneça quase constante, o fator de enriquecimento poderá diminuir, levando a perdas na detectabilidade dos analitos (Moreira, *et al.*, 2014). Logo, o volume ótimo de solvente extrator deve garantir tanto um alto fator de pré-concentração quanto permitir a obtenção de um volume de fase sedimentada suficiente para as análises necessárias.

Ao contrário do que ocorreu com o volume do solvente extrator, uma diminuição no volume do solvente dispersor levaria a um aumento na resposta analítica. O solvente dispersor tem como principal característica ser solúvel tanto na fase aquosa quanto na fase orgânica. O volume de solvente dispersor afeta diretamente a transferência dos analitos da matriz aquosa para as microgotas do solvente dispersor e, conseqüentemente, a eficiência da extração e variações no seu volume leva a alterações no volume de fase sedimentada (Martins, *et al.*, 2012).

Para manter constante o volume da fase sedimentada, é necessário modificar simultaneamente o volume do solvente extrator e o volume do solvente dispersor. Com o intuito de utilizar volumes de solvente extrator e dispersor de maneira a melhorar os resultados obtidos, um novo planejamento experimental foi realizado. Os demais fatores (pH, tempo de centrifugação e efeito *salting out*) foram mantidos de acordo com os dados da Tabela 10 com melhor valor de resposta múltipla (Experimento 14).

5.1.2 Planejamento matriz Doehlert

Os resultados do planejamento fatorial demonstraram que os fatores volume de solvente extrator e volume de solvente dispersor precisavam ser otimizados. Sendo assim, um planejamento Doehlert para estes dois fatores foi realizado. Como o volume de solvente extrator foi o fator mais significativo, resolveu-se trabalhar com este fator em maior número de níveis (5 níveis) e o volume de solvente dispersor com 3 níveis. A tabela 11 mostra a matriz do planejamento Matriz Doehlert.

Tabela 10- Matriz do planejamento matriz Doehlert para otimização dos parâmetros.

ENSAIO	VSE	VSD	R.M
1	0,00 (300)	0,00 (250)	6,380395
2	1,00 (400)	0,00 (250)	7,814037
3	0,50 (350)	0,866 (350)	6,183002
4	-1,00 (200)	0,00 (250)	6,115806
5	-0,50 (250)	-0,866 (150)	3,78667
6	0,50 (350)	-0,866 (150)	5,378422
7	-0,50 (250)	0,866 (350)	4,774477
8	0,00 (300)	0,00 (250)	5,192967
9	0,00 (300)	0,00 (250)	5,566985
10	0,00 (300)	0,00 (250)	6,224686
11	0,00 (300)	0,00 (250)	7,008831

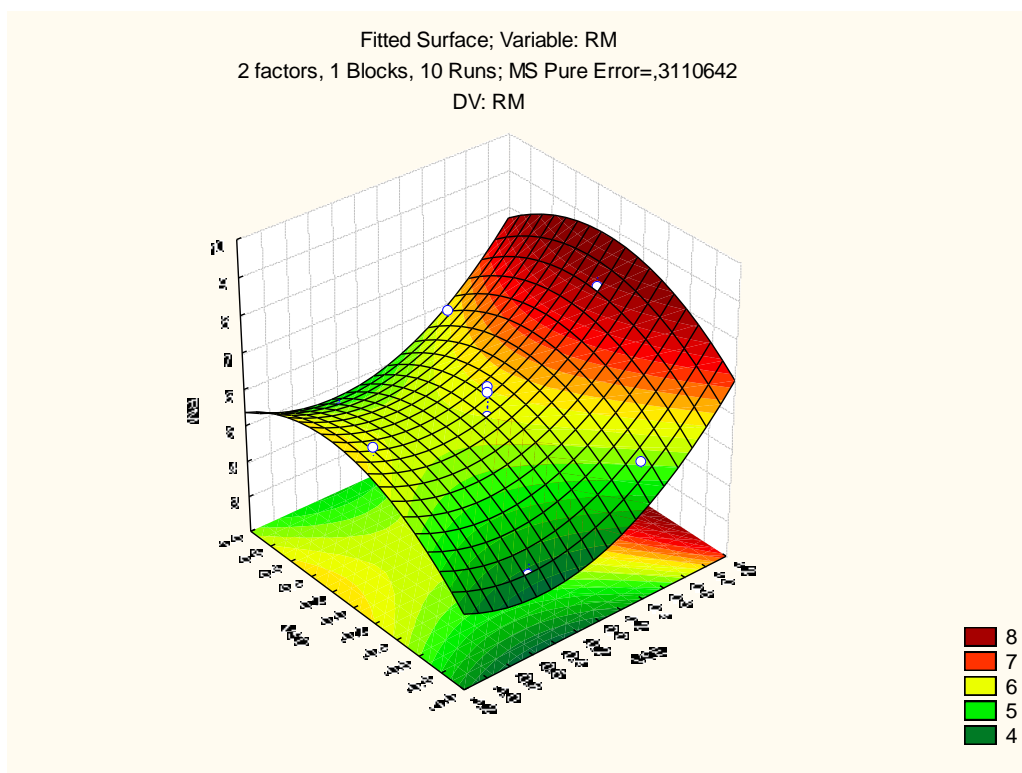
VSE, Volume do solvente extrator; VSD, Volume do solvente dispersor; R.M., Resposta múltipla.

Uma vez que o diagrama de pareto mostrou que a eficiência do processo de extração aumenta com o acréscimo do volume de solvente extrator (valores positivos dos efeitos) e redução do volume do solvente dispersor (valores negativos dos efeitos), os níveis mínimo e máximo dos domínios experimentais para o planejamento para solvente extrator foram aumentados e para o solvente dispersor foram reduzidos (Tabela 11 fatores e níveis estabelecidos para o planejamento matriz Doehlert).

O programa STATISTICA 6.0 foi aplicado aos dados do planejamento Matriz Doehlert. A Figura 18 apresenta a superfície de resposta, gerada a partir dos dados da matriz do planejamento Matriz Doehlert. Através da análise da superfície de resposta é possível observar que há um ponto de sela ao invés de um ponto máximo, inviabilizando o encontro dos pontos centrais pela derivação do modelo matemático. Sendo assim, a estratégia empregada para

otimizar a resposta foi observar as condições de máximo pela função desejabilidade (D).

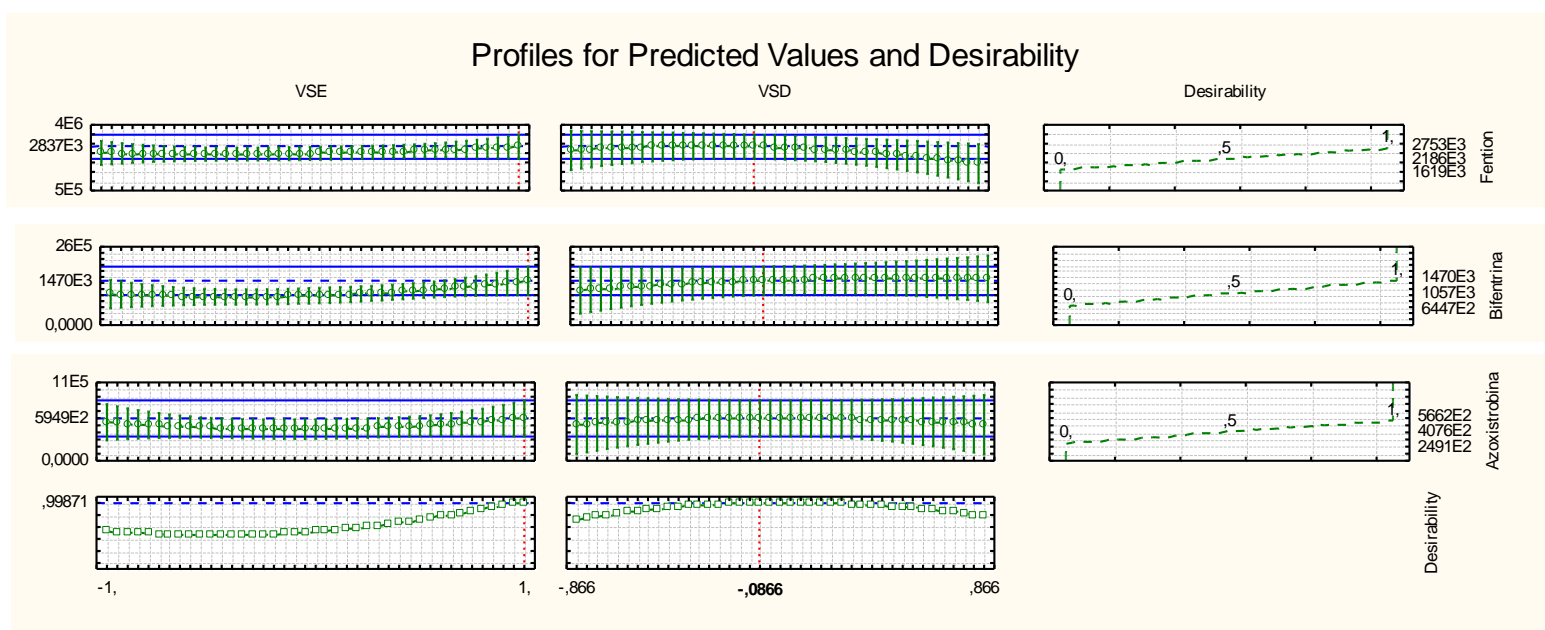
Figura 18 - Superfície de resposta para o planejamento Matriz Doehlert usando resposta global.



O método de Derringer e Suich se baseia na **função de desejabilidade** para cada resposta, com valores restritos ao intervalo [0,1]. Zero significa um valor inaceitável, e 1 o valor mais desejável. A otimização simultânea das várias respostas se reduz à maximização de um único valor, a desejabilidade global (Barros Neto; Bruns; Scarminio, 2010).

Com a aplicação do planejamento Matriz Doehlert, obteve-se um modelo matemático que relaciona os fatores envolvidos na otimização (volume do solvente extrator e volume do solvente dispersor) com a resposta em termos de área. A derivação desse modelo matemático resultou, para cada fator, em um sistema de equações cuja resolução gerou uma condição de máximo de área. A Figura 19 apresenta os efeitos dos fatores em respostas individuais (desejabilidade) e em resposta global (desejabilidade global) geradas a partir dos dados da matriz do planejamento Matriz Doehlert..

Figura 19 - Aplicação da metodologia de Derringer e Suich para planejamento Matriz Doehlert.



De acordo com a Figura 19, verifica-se que a desejabilidade global em função do volume de solvente extrator varia em uma faixa que direciona a máxima desejabilidade para o nível +1, ou seja, para a utilização de 400 μL de solvente extrator.

Já em relação ao volume de solvente dispersor, a desejabilidade máxima foi indicada mais próxima do nível mínimo, em -0,0866, o que representa um volume de 240 μL . Sendo assim, o método por DLLME foi otimizado com os seguintes fatores:

- Solvente extrator: Clorofórmio;
- Solvente dispersor: Metanol;
- Volume do solvente extrator: 400 μL ;
- Volume do solvente dispersor: 240 μL ;
- pH: 7,0;
- adição de NaCl: 0,8 g,
- Volume de fase sedimentada: 250 μL

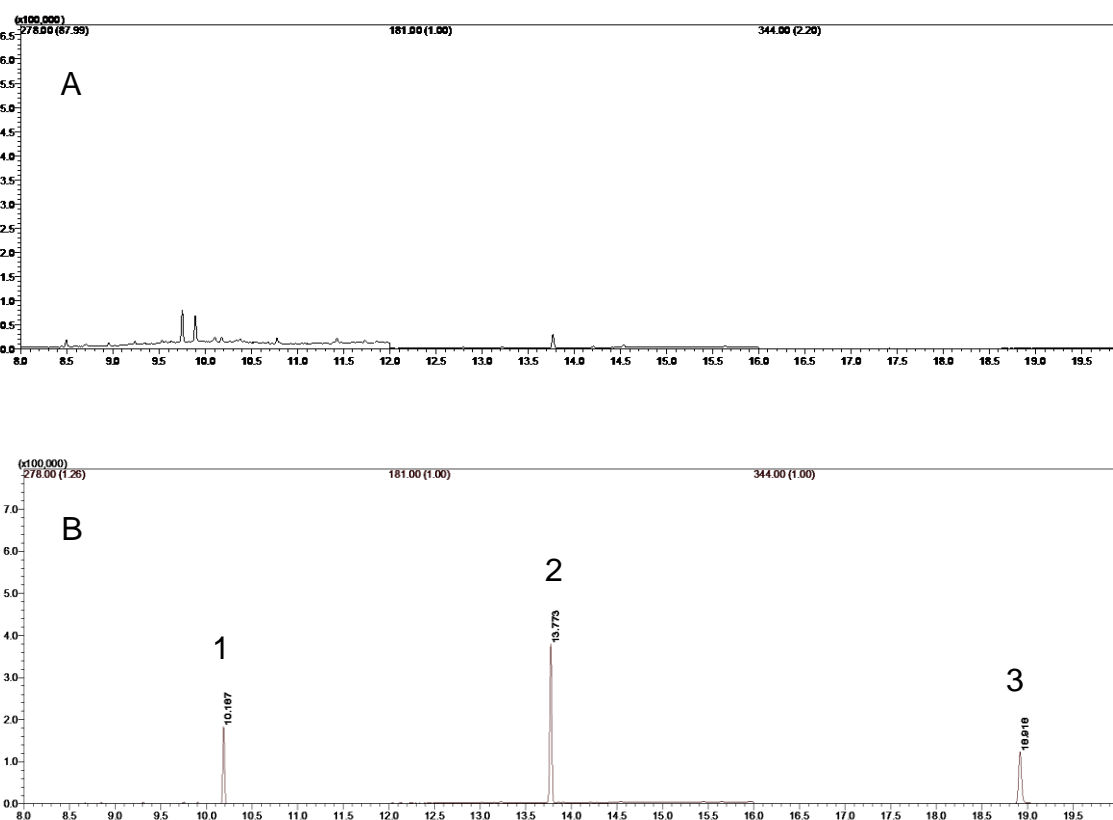
5.2 Validação do método

5.2.1 Seletividade

A seletividade de um método analítico é um importante parâmetro a ser avaliado, para garantir que a quantificação das espécies de interesse não seja afetada pela presença de interferentes. A seletividade foi avaliada comparando-se um extrato de água mili-q isenta das substâncias de interesse e um extrato da matriz fortificada, as quais foram submetidas ao processo de extração descrito no item 4.5.1.

Na Figura 20 é mostrado o cromatograma do extrato da amostra de água mili-q sem fortificação e o cromatograma do extrato da amostra de água mili-q fortificada ao nível de $5 \mu\text{g L}^{-1}$. Observa-se pelos cromatogramas que nenhum interferente elui no tempo de retenção dos analitos.

Figura 20 - Cromatograma de uma amostra de água isenta de pesticidas (A) e cromatograma obtido por DLLME-GC-MS de uma amostra de água fortificada em $5 \mu\text{g L}^{-1}$ (B).



5.2.2 Curvas analíticas (linearidade) e faixas de trabalho

A linearidade corresponde à capacidade do método em fornecer resultados diretamente proporcionais à concentração da substância em exame, dentro de uma determinada faixa de aplicação (Ribani *et al.*, 2004; Neto *et al.*, 2002).

Para calcular os coeficientes de regressão (a e b) e também o coeficiente de determinação (R^2) foi utilizado o método matemático de regressão linear. Os resultados obtidos para cada curva analítica estão apresentados na Tabela 12..

Tabela 11- Equações das curvas analíticas, coeficientes de determinação (R^2) e faixas de trabalho para cada pesticida, para o método de determinação empregado.

ANALITO	EQUAÇÃO DE REGRESSÃO LINEAR	R^2	FAIXA DE TRABALHO $\mu\text{g. L}^{-1}$
FENTHION	$y = 21640x + 9614,6$	0,9994	0,5 - 75
BIFENTRINA	$y = 35831x + 201684$	0,9987	0,5 - 75
AZOXISTROBINA	$y = 25309x + 33282$	0,9986	0,5 - 75

Todos os coeficientes de determinação obtidos foram superiores a 0,99, confirmando a linearidade do método de acordo com as normas da ANVISA e do INMETRO. O método da padronização externa foi aplicado para a quantificação dos pesticidas. A curva analítica foi construída com sete pontos correspondendo aos níveis concentração de 0,5; 1,5; 5; 15; 30; 50 e 75 $\mu\text{g L}^{-1}$, sendo cada ponto obtido em triplicata.

5.2.3 Precisão

A precisão expressa o grau de concordância entre uma série de medidas realizadas em condições determinadas. Representa a dispersão de resultados entre ensaios independentes, repetidos de uma mesma amostra, amostras semelhantes ou padrões sob condições definidas (Brasil, 2003).

A precisão do método foi determinada sob as condições de repetitividade (análise intradia), realizando-se nove extrações no mesmo dia, (triplicatas em três níveis de concentração) e sob condições de precisão intermediária (análise interdias), efetuando-se 27 extrações (triplicatas em três níveis de concentração), em três dias, sendo nove em cada dia. Os resultados obtidos para o estudo da precisão intradia e interdias, estão apresentados nas Tabelas 13 e 14:

Tabela 12- Coeficientes de variação (%) obtidos no estudo de precisão intradia dos pesticidas.

Pesticida	Nível de Fortificação (n=9)		
	0,5 µg.L ⁻¹	5 µg.L ⁻¹	50 µg.L ⁻¹
Fenthion	2,9	3,1	1,8
Bifentrina	1,5	2,0	1,8
Azoxistrobina	2,3	5,6	4,4

Tabela 13- Coeficientes de variação (%) obtidos no estudo de precisão interdia dos pesticidas.

Pesticida	Nível de Fortificação (n=9)		
	0,5 µg.L ⁻¹	5 µg.L ⁻¹	50 µg.L ⁻¹
Fenthion	7,7	7,8	3,4
Bifentrina	4,0	5,6	4,9
Azoxistrobina	4,2	6,2	4,8

O estudo da precisão intradia apresentou coeficientes de variação com valor máximo de 5,6%, e na precisão interdias o valor máximo foi de 7,8%. De acordo com os resultados apresentados, o método foi avaliado como preciso, pois para métodos de análises de traços ou impurezas são aceitos coeficiente de variação de até 20% dependendo da complexidade da amostra (Ribani *et al.*, 2004).

5.2.4 Recuperação

O estudo das recuperações relativas foi realizado para avaliar a exatidão do método. Um volume de 10 mL de amostras em triplicata de água mili-q, isenta dos analitos, foram fortificadas nos níveis de 0,5, 5 e 50 $\mu\text{g L}^{-1}$. Posteriormente, foram submetidas ao procedimento de extração, conforme descrito no item 4.5.1. Os valores de recuperação relativa foram obtidos considerando as curvas analíticas no extrato da água mili-q, utilizando o procedimento de DLLME.

A exatidão do método desenvolvido foi avaliada realizando-se o estudo de recuperações relativas. As recuperações relativas foram avaliadas em três níveis de fortificação: 0,5, 5 e 50 $\mu\text{g L}^{-1}$. Na Tabela 15 são apresentados os resultados das recuperações, obtidas nos diferentes níveis de concentração.

No menor nível de fortificação, as recuperações variaram entre 83,7% (Fenthion) e 97,2% (Azoxistrobina), com desvio padrão relativo variando ente 2,9 a 3,4%; no nível intermediário de fortificação, as recuperações variaram de 84,2% (Bifentrina) a 95,2% (Azoxistrobina), com desvio padrão relativo variando de 1,4% a 2,3%, e no maior nível de fortificação, as recuperações variaram entre 87,8% (Fenthion) a 99,3% (Bifentrina), com desvio padrão relativo variando ente 1,3 a 3,3%. Assim, as recuperações para todos os pesticidas analisados, nos diferentes níveis de fortificação, estão dentro do intervalo de valores aceitáveis, de 70 a 120% (Ribani *et al.*, 2004).

Tabela 14- Recuperações relativas e CV (%) para os pesticidas determinados em três diferentes níveis de fortificação.

Pesticida	Nível de fortificação ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	Recuperação (%) n=3	CV (%)
Fenthion	0,5	83,7	3,4
	5,0	87,1	1,6
	50,0	87,8	3,3
Bifentrina	0,5	91,1	3,0
	5,0	84,2	1,4
	50,0	99,3	1,3
Azoxistrobina	0,5	97,2	2,9
	5,0	95,2	2,3
	50,0	95,4	1,9

5.2.5 Recuperação absoluta

Para avaliar a exatidão do método através da recuperação absoluta, 10 mL de amostra em triplicata de água, isenta dos analitos, foram submetidas ao procedimento de extração por DLLME, conforme descrito no item 4.5.1. Após a etapa de secagem dos extratos, foi feita a adição dos padrões de pesticidas nas concentrações estabelecidas de 0,5, 5 e 50 $\mu\text{g.L}^{-1}$. Além disso, foram realizadas extrações por DLLME de 10 mL de amostra de água, em triplicata, nas quais foram adicionados, inicialmente, padrões de pesticidas nas concentrações estabelecidas de 0,5, 5 e 50 $\mu\text{g.L}^{-1}$. Após a adição dos padrões, seguiu-se o procedimento de extração conforme descrito no item 4.5.1. Para a

obtenção dos valores de recuperação absoluta, foram comparados os resultados obtidos em cada uma das análises, os quais são mostrados na Tabela 16.

Tabela 15- Recuperações absolutas para os pesticidas determinados em três diferentes níveis de fortificação.

Pesticida	Nível de fortificação ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	Recuperação (%) n=3
Fention	0,5	77,6
	5	71,2
	50	76,9
Bifentrina	0,5	78,1
	5	74,8
	50	70,0
Azoxistrobina	0,5	77,4
	5	73,6
	50	73,6

As recuperações apresentaram variação entre 70 e 78,1 % confirmando a eficiência do método. Os valores obtidos diferem das recuperações relativas, pois se refere a recuperações absolutas.

5.2.6. Limites de detecção e limites de quantificação

O limite de detecção (LOD) representa a menor concentração da substância em exame que pode ser detectada, mas não necessariamente quantificada, utilizando um determinado procedimento experimental. Por outro lado, o limite de quantificação (LOQ) representa a menor concentração da

substância em exame que pode ser medida, utilizando um determinado procedimento experimental (Ribani *et al.*, 2004; Brasil, 2003).

Para o método proposto, os limites de detecção e quantificação foram determinados pelo método visual, ou seja, através de análises cromatográficas de extratos de amostras, contaminadas com concentração de $0,5 \mu\text{g.L}^{-1}$ e decrescentes até o menor nível detectado. Posteriormente, foram realizadas 7 réplicas do menor nível de concentração detectado. Os limites de detecção e quantificação foram calculados conforme as equações descritas no item 4.6.5.

Entretanto, na prática, os LOQ foram assumidos como sendo o menor nível de concentração na curva analítica, devido à proximidade e concordância com os valores calculados. Os limites de detecção e quantificação estão apresentados na Tabela 17.

Tabela 16- Limites de detecção (LOD) e limites de quantificação (LOQ).

Pesticida	LD ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	LQ ($\mu\text{g.L}^{-1}$)
Fenthion	0,0014	0,5
Bifentrina	0,0016	0,5
Azoxistrobina	0,0018	0,5

Os limites de detecção e de quantificação para o método proposto estão adequados para a quantificação dos pesticidas. Os resultados obtidos estão abaixo dos valores máximos permitidos na legislação brasileira para alguns compostos, uma vez que nem todos os pesticidas utilizados no país possuem quantidade máxima permitida.

5.3 Estudo da fotodegradação dos pesticidas em água

Os pesticidas são micropoluentes que podem estar presentes nas águas superficiais e subterrâneas provenientes de atividades agrícolas, para o controle de pragas que possam causar prejuízos para as plantações. Entretanto, a presença desses compostos causa preocupação ambiental,

devido aos seus efeitos tóxicos nos ecossistemas aquáticos e para a saúde da população (Starling *et al.*, 2019).

No ambiente aquático, os pesticidas podem passar por diferentes processos de degradação, incluindo hidrólise, fotólise, oxidação, redução, sob a ação de fatores bióticos e abióticos (Chen *et al.*, 2019). Os pesticidas podem sofrer degradação fotoquímica mediada pela incidência da luz solar, a qual desempenha um papel importante na destinação desses poluentes.

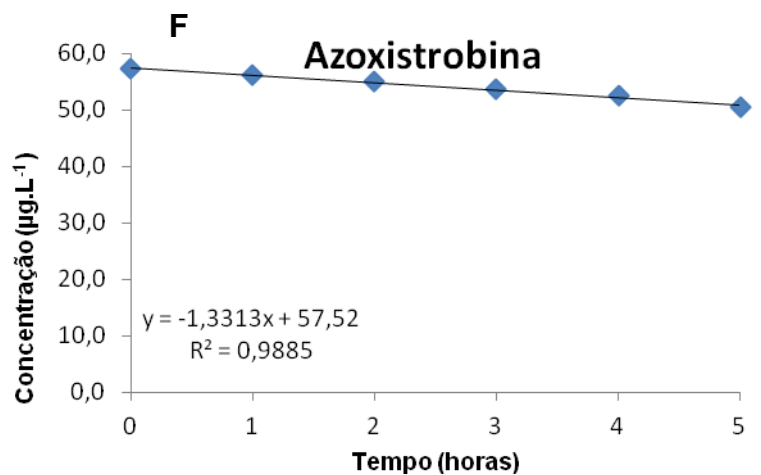
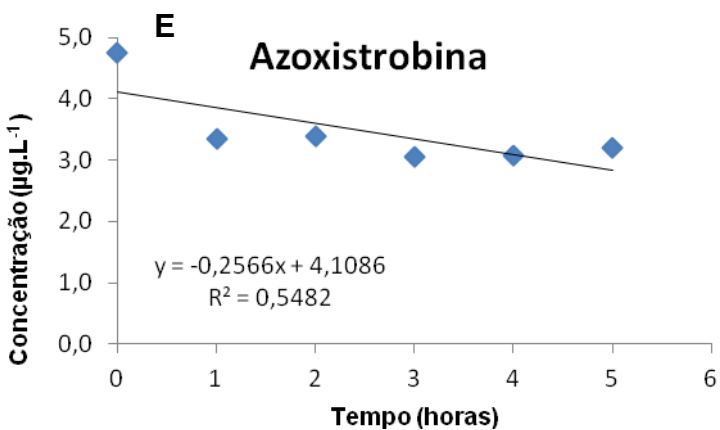
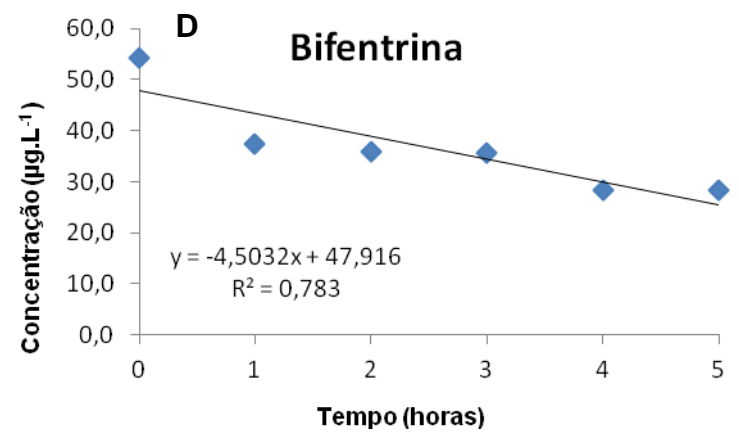
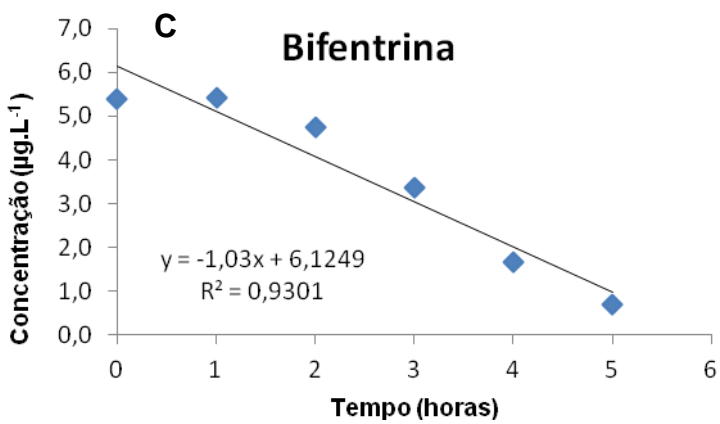
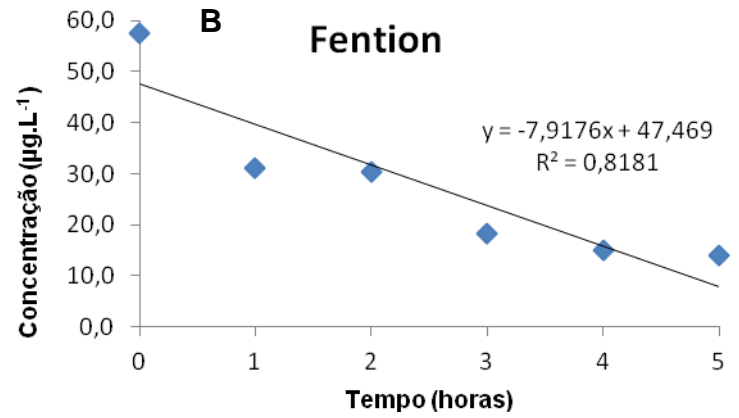
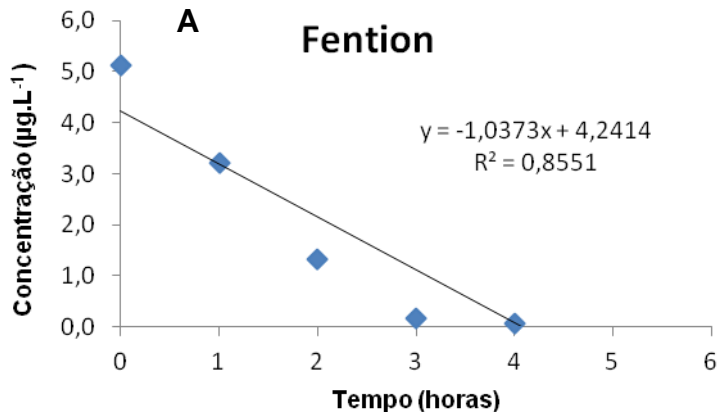
A degradação dos pesticidas em água está relacionada com as suas características físico químicas, como a concentração inicial e das condições do meio (Kruisdijk *et al.*, 2022). No caso da fotodegradação, esta depende do tempo de exposição, da intensidade e do comprimento de onda da radiação, além do estado físico do pesticida e do pH da solução, podendo ainda ser catalisada pela presença de íon metálicos.

Para avaliar o impacto ambiental dos pesticidas, a sua degradação sob efeito de luz pode ser realizada em laboratório utilizando lâmpadas que possuam espectro de radiação tanto UV quanto na faixa que se aproxima da luz solar (Zhu *et al.*, 2019). Além disso, os parâmetros experimentais precisam estar pré definidos de acordo com as características dos compostos estudados.

5.3.1 Estudo do efeito da concentração

Os pesticidas podem causar impactos ao ambiente aquático, mesmo estando em baixos níveis de concentração. A primeira etapa do trabalho envolveu o estudo da degradação dos pesticidas nos níveis de concentração 0,5, 5 e 50 $\mu\text{g.L}^{-1}$ em pH 7 e potência da lampada fixada em 500 W, de acordo com a seção 4.7.1. Os resultados são mostrados na Figura 21. É possível observar um decréscimo nas concentrações ao logo do tempo, sobretudo do fention. No nível de concentração de 0,5 $\mu\text{g.L}^{-1}$ não foi possível comparar o decaimento, provavelmente devido à degradação ter produzido concentrações finais abaixo dos limites de quantificação do método. Desse modo, na figura 19 constam apenas os resultados nas concentrações de 5 e 50 $\mu\text{g.L}^{-1}$.

Figura 21 - Efeito da concentração inicial na degradação dos pesticidas fention (A- 5,0 $\mu\text{g.L}^{-1}$; B- 50 $\mu\text{g.L}^{-1}$), bifentrina (C- 5,0 $\mu\text{g.L}^{-1}$; D- 50 $\mu\text{g.L}^{-1}$) e azoxistrobina (E- 5,0 $\mu\text{g.L}^{-1}$; F- 50 $\mu\text{g.L}^{-1}$)



Na primeira hora de irradiação, o fention apresentou uma redução de 30% no nível mais baixo de concentração ($5 \mu\text{g.L}^{-1}$), enquanto após 5 horas alcançou praticamente 100% de redução. Para a concentração de $50 \mu\text{g.L}^{-1}$, a redução foi de 46% na primeira hora de irradiação e de 75% em 5 horas.

Para a bifentrina, a degradação ao final de cinco horas foi de, aproximadamente, 48%, e para a azoxistrobina foi de 12% na concentração inicial de $50 \mu\text{g.L}^{-1}$. Na menor concentração ($5 \mu\text{g.L}^{-1}$), a taxa de degradação foi de 87% para a bifentrina e de 33% para a azoxistrobina, demonstrando a maior resistência desses compostos a reações de fotólise.

Pesticidas da classe dos piretróides, como a bifentrina, são derivados das piétrinas que foram sintetizados para aumentar a fotoestabilidade do composto pela modificação na estrutura da molécula. Isso faz com que o tempo de meia vida de fotólise em água seja maior (Zhu *et al*, 2020). De acordo com Schleier e Peterson (2011), o tempo de meia vida da bifentrina, em meio aquoso, é igual a 408 dias.

Em um estudo realizado em uma lagoa ao ar livre pela European Food Safety Authority (EFSA) em 2010, mostrou que o tempo necessário para a concentração da azoxistrobina ser reduzida à metade foi de 13 dias. Boudina de um software que determina o número de fótons absorvidos pelo pesticida *et al.* (2007), avaliaram a transformação fotoquímica da azoxistrobina em solução aquosa. Eles calcularam a eficiência quântica policromática através e mede a cinética da reação de fotodegradação. A faixa estreita de valores encontrados, indica estabilidade da azoxistrobina em relação a reações de fotodegradação.

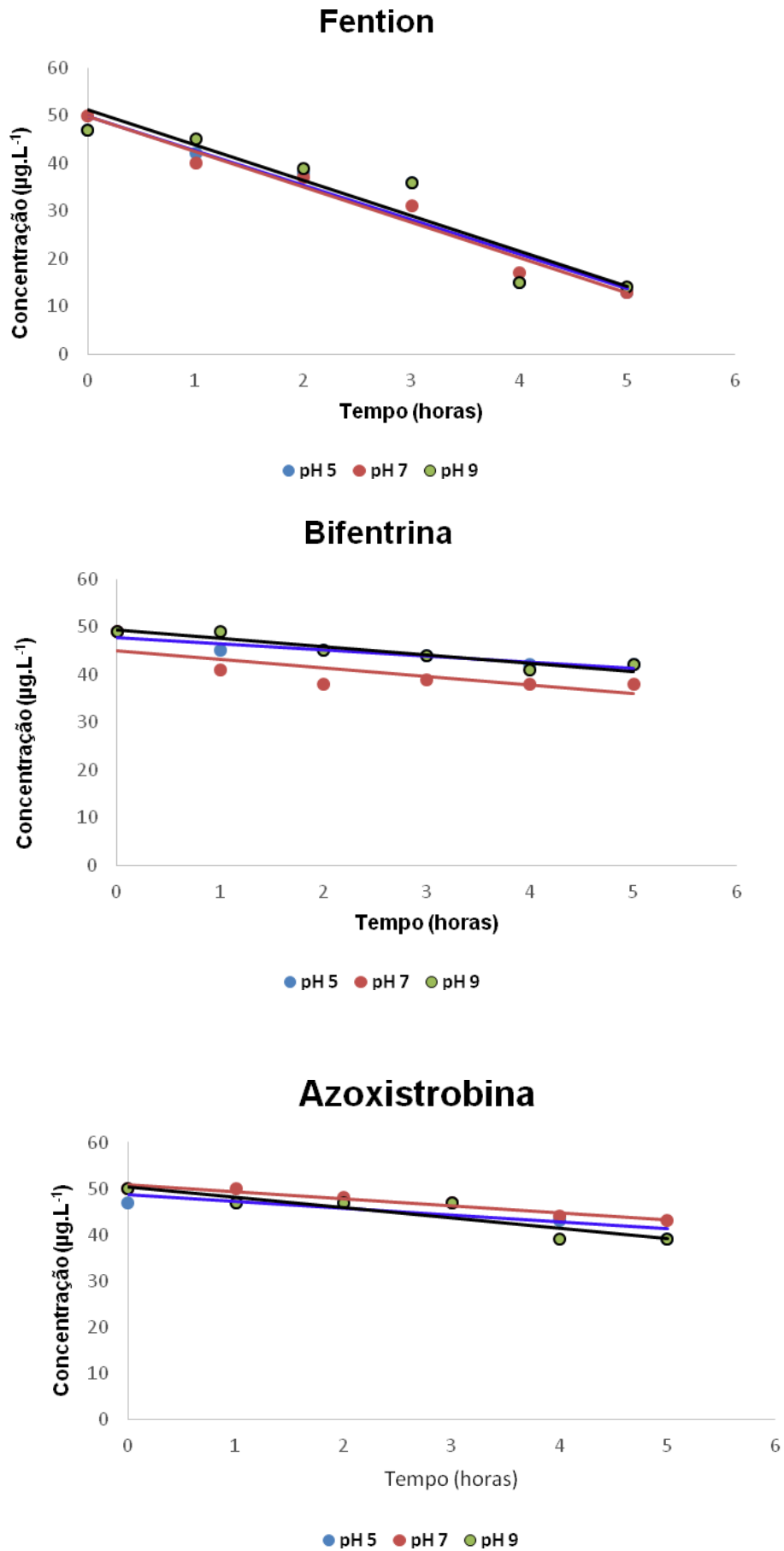
5.3.2 Estudo do efeito do pH

A hidrólise é uma etapa importante na degradação dos pesticidas, mediada ou não pelo efeito da irradiação. Na segunda parte do estudo, foi avaliado o efeito do pH do meio reacional na degradação dos pesticidas. Os valores de pH estudados foram 5, 7 e 9, com a potência da lampada em 500W, enquanto a concentração dos pesticidas foi fixada no maior valor, $50 \mu\text{g.L}^{-1}$, de acordo com a seção 4.7.2.

Os resultados do efeito do pH no processo de fotodegradação dos pesticidas são apresentados na Figura 22. Uma primeira observação dos gráficos sugere que, para os valores de pH empregados nos testes, os quais caracterizavam meios ácido, neutro e básico, houve pouca influência ao se comparar as velocidades de decaimento e as reduções de concentração ao final de cinco horas, especialmente no caso do fention, onde foram, respectivamente, 72%, 74% e 70%. Huang e Mabury (2000) estudaram a cinética de hidrólise do fention e dos seus metabólitos em soluções aquosas tamponadas. Eles concluíram que, para o fention, o pH não influencia significativamente na hidrólise, visto que houve uma pequena variação nas taxas de degradação do pesticida.

Para a bifentrina, um ligeiro aumento na redução foi observado em pH 7 (de 14% para 22%). Os piretróides são degradados mais lentamente em meio ácido, ao passo que um aumento no pH aumenta a taxa de degradação (Schleier e Peterson, 2011).

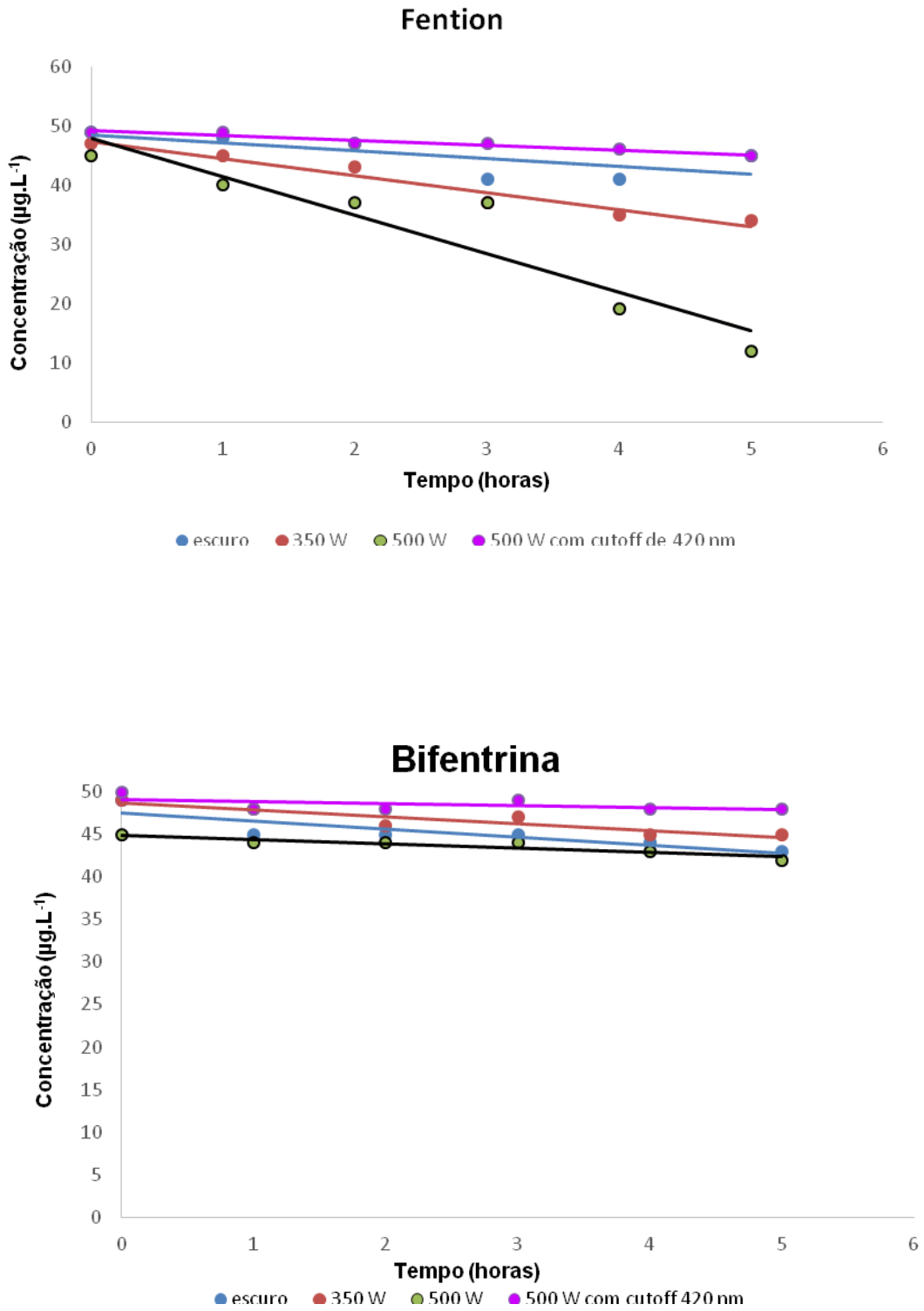
Figura 22 - Efeito do pH na degradação dos pesticidas fention, bifentrina e azoxistrobina.



5.3.3 Estudo do efeito da potência da irradiação

Após as análises dos resultados obtidos, avaliando-se a influência da concentração dos pesticidas e do pH do meio reacional no processo de degradação, a terceira etapa envolveu a análise da influência da potência da irradiação. As condições de análise fixadas foram pH igual a 7 e concentração dos pesticidas igual a $50 \mu\text{g.L}^{-1}$, de acordo com a seção 4.7.3. Foram realizados experimentos com potências de irradiação fixadas em 350 W e 500 W. Além desses, amostras foram submetidas a um experimento com irradiação fixada na potência de 500 W, utilizando, porém filtro de corte de 420 nm, e um outro sem a incidência de irradiação. O objetivo de utilizar o filtro de corte foi o de avaliar a degradação dos pesticidas na ausência de radiação UV, de maior energia. Os resultados obtidos podem ser vistos na Figura 23.

Figura 23 - Efeito da potência da radiação na degradação dos pesticidas fention e da bifentrina.



Vale ressaltar que durante a realização dessa etapa do trabalho, tivemos problema com o pesticida azoxistrobina, o qual, em algumas amostras, não foi mais detectado através das análises cromatográficas, enquanto em outras apresentou picos com valores de área muito pequenos.

Na tentativa de solucionar o problema, foi feita a limpeza de todo o sistema cromatográfico, como: a limpeza da fonte de íons, a troca dos filamentos e o condicionamento da coluna cromatográfica. Depois de todo procedimento, foi injetado, no cromatógrafo, o padrão da azoxistrobina e foi possível detectar o composto novamente. Entretanto, após análises sucessivas, aproximadamente 10 análises, já não era mais possível identificá-lo. Percebeu-se, então, que seria necessário fazer limpezas sucessivas no equipamento e não tínhamos tempo hábil para tal procedimento. Desse modo, com dados desconexos, foram plotados os dados somente do fention e da bifentrina.

Dos três pesticidas estudados, a azoxistrobina é o que possui um menor valor de coeficiente de partição octanol/água (como pode ser visto na Tabela 3), sendo o pesticida com maior polaridade. Pesticidas com características polares são mais susceptíveis ao efeito de matriz, o qual depende fortemente da natureza química do analito (Poole, 2007).

Pela análise dos resultados que constam na figura 19, a fotodegradação do fention foi maior quando utilizada a potência da lâmpada em 500W, apresentando um percentual de redução de cerca de 73% após 5 horas de irradiação, ao passo que na potência de 350 W, a diminuição na concentração foi de aproximadamente 30%. Os experimentos conduzidos sem a incidência de radiação e com a utilização do filtro de corte de 420 nm mostraram-se semelhantes, tendo havido uma pequena degradação do pesticida, observando-se uma redução da concentração inicial de 8,2% em ambos os casos.

O aumento na decomposição ocasionado pela ação da luz, como esperado, é tanto maior quanto maior for a potência da fonte utilizada, uma vez que isso acarreta em maior fluxo de energia. Porém, esse efeito depende

também da faixa do espectro que é utilizada. No caso em que foi removida a região de maior energia (abaixo de 420 nm), os resultados se aproximaram da condição em que não se aplicou radiação.

Para a bifentrina, contudo, o efeito da potência e da faixa de energia da irradiação não afetou significativamente a velocidade de degradação e o resultado final.

5.3.4 Estudo do efeito da adição de metais

A presença dos metais em água é atribuída a processos naturais, como intemperismo das rochas e carreamento de sólidos, e a processos artificiais que estão relacionados às atividades antropogênicas. Essas, por sua vez, tem aumentado progressivamente o estoque de metais nos ecossistemas aquáticos. Os metais, uma vez na água, podem se distribuir pelo material em suspensão, no sedimento e na água superficial.

A quinta etapa do trabalho envolveu o estudo na presença dos três metais, no processo de degradação dos pesticidas. Os experimentos foram realizados em meio ácido, com solução tampão em pH 5, concentração dos pesticidas $50 \mu\text{g.L}^{-1}$, potência da irradiação igual a 100 W e adição dos metais em três diferentes concentrações: 10, 50 e $100 \mu\text{g.L}^{-1}$, de acordo com a seção 4.7.4. Um quarto experimento foi conduzido sem adição dos metais.

A escolha desses metais baseou-se no fato de que os mesmos foram encontrados em concentrações variando na faixa de $80 \mu\text{g.L}^{-1}$ (Mn^{2+}), $10 \mu\text{g.L}^{-1}$ (Cu^{2+}) e 2mg.L^{-1} (Fe^{3+}) em amostra de água de rio localizado na região do Recôncavo Baiano, a ser analisada no decorrer desse trabalho.

Uma vez mais, o fention apresentou as maiores reduções, quando comparado à bifentrina. Embora ao final de cinco horas a degradação tenha sido praticamente total em todos os casos, a velocidade com que a mesma se deu sugere ser maior quando as concentrações dos metais eram máximas, especialmente para o caso do Mn^{2+} , em que a curva de decaimento é mais acentuada a partir de seu início.

Uma importante diferença foi também observada em relação à cinética da reação de decaimento. Enquanto nos demais experimentos um modelo de primeira ordem não parecia claro, aqui ele ficou evidente. Hlrahara *et al.* (2001), fizeram um estudo comparativo da fotodegradação do fention e do dissulfoton sob irradiação com diferentes fontes de luz. O modelo cinético de degradação foi de primeira ordem.

Por outro lado, a degradação da bifentrina com a adição dos metais ao meio reacional foi menos pronunciado, tendo apenas um discreto aumento quando as concentrações dos metais foi fixada em $100 \mu\text{g.L}^{-1}$, caso em que as taxas de degradação apresentaram-se maiores.

Figura 24 - Degradação do fention com e sem a adição de metais em diferentes níveis de concentração.

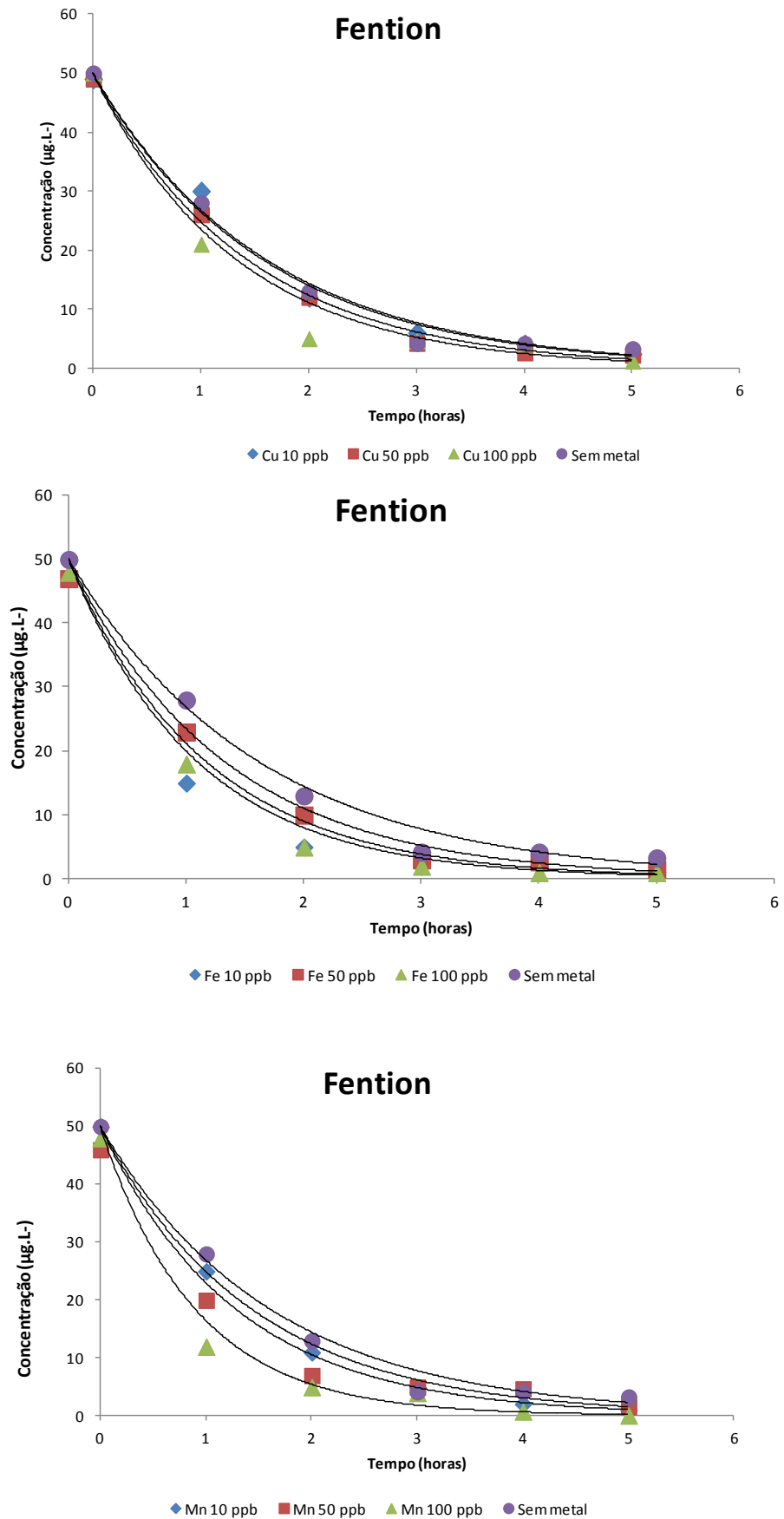
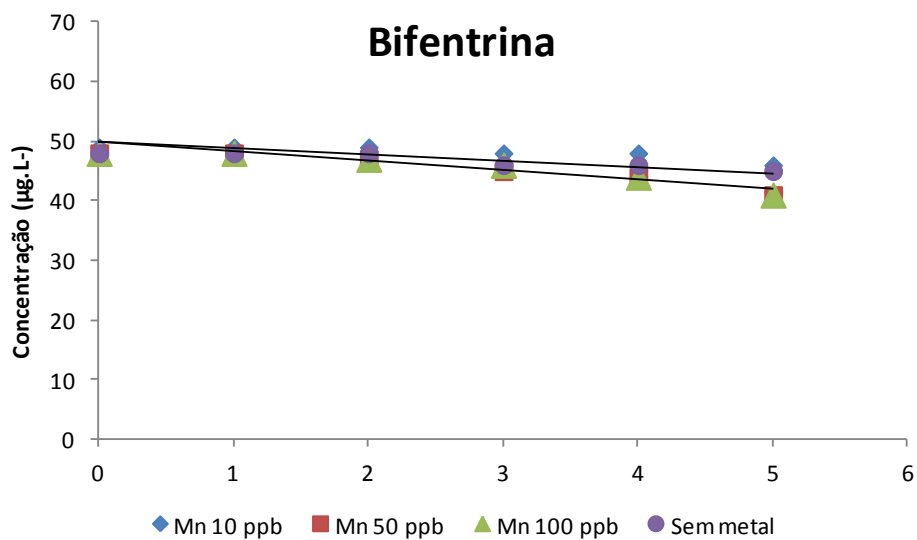
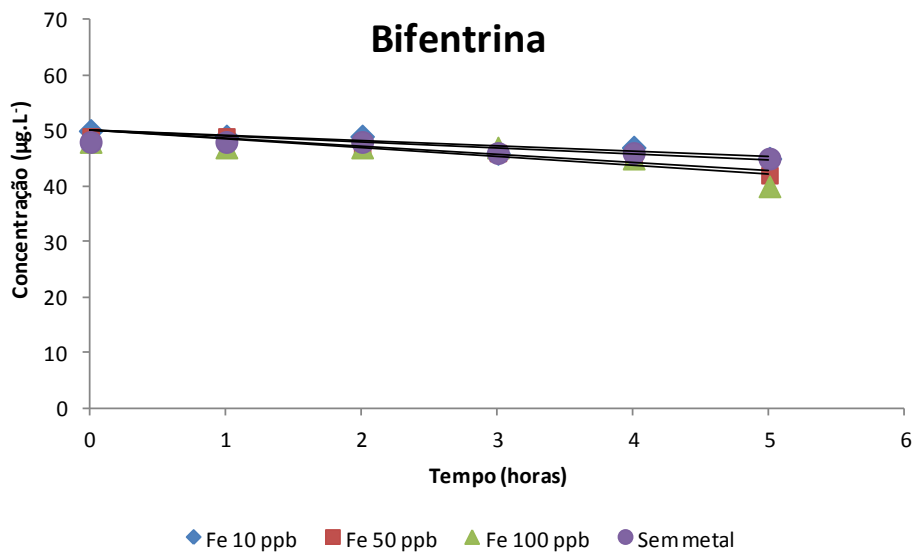
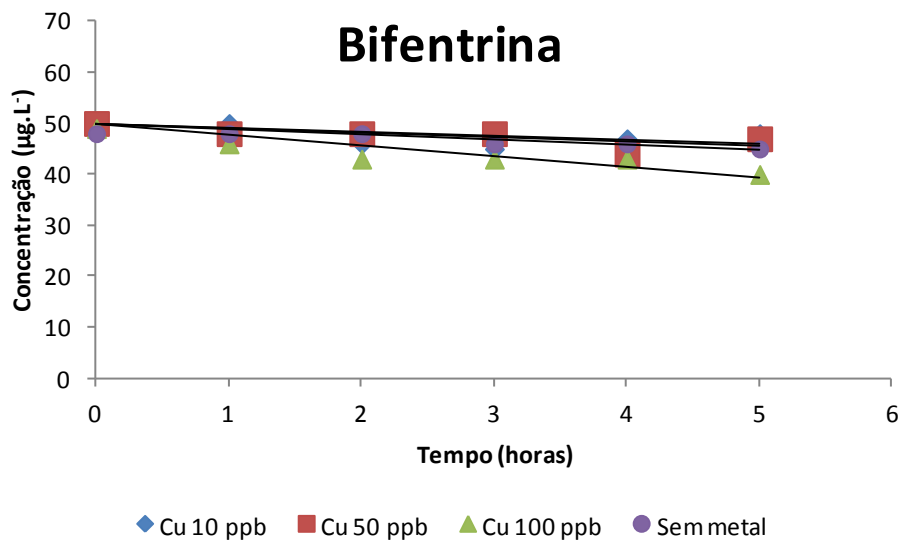


Figura 25 - Degradação da bifentrina com e sem a adição de metais em diferentes níveis de concentração.



Nos estudos realizados, o fention foi o pesticida mais facilmente degradado, enquanto bifentrina e azoxistrobina foram mais estáveis ao longo do período em que foram submetidas ao processo de fotodegradação por cinco horas.

O fention é um pesticida da classe dos organofosforados, cuja estrutura molecular permite a ocorrência do processo de fotodegradação, devido à presença de um átomo de enxofre ligado ao anel aromático (Santos *et al.*, 2021). Entretanto, para que a reação ocorra, é necessário que seja fornecida energia em intensidade e faixa espectral adequada. Isso está de acordo com os resultados obtidos, ao se utilizar o filtro de corte de 420 nm, em que foi possível observar que a fotodegradação do fention não ocorreu na ausência de radiação UV.

A molécula do fention pode ser facilmente fotoativada, pois possui uma ligação fosfotiolester que é suscetível à oxidação, caso as condições sejam favoráveis para que a reação fotooxidativa ocorra (Santos *et al.*, 2021). A radiação ultravioleta por ter maior frequência do que a da luz visível é, portanto, mais energética, sendo capaz de quebrar a ligação éster das moléculas e promover reações fotooxidativas.

A bifentrina pode ser caracterizada como um pesticida recalcitrante, ou seja, é resistente ao processo de degradação, conforme pode ser observado nos experimentos. Isso propicia a sua acumulação no meio ambiente e pode provocar efeitos tóxicos a longo prazo. A bifentrina é estável à hidrólise aquosa, que é uma importante via na etapa de degradação. Os inseticidas da classe dos piretroides, como a bifentrina, apresentam fotodegradação mais lenta, necessitando de temperaturas elevadas.

Devido ao problema ocorrido com a molécula da azoxistrobina, descrito no item 5.4.3, não foi possível obter resultados para este pesticida nessa etapa do estudo.

Alguns fatores estão envolvidos no efeito do mascaramento induzidos pela matriz, como por exemplo, as propriedades dos analitos. Compostos mais polares são mais suscetíveis a sofrerem a supressão do sinal analítico devido a presença de componentes indesejados que coeluem na separação

cromatográfica e alteram o processo de ionização. A supressão de íons afeta tanto a identificação quanto a determinação dos analitos, podendo impossibilitar a sua detecção (Gosetti, *et al.*, 2010).

Fonte de luz de arco-xenônio da Newport, utilizado inicialmente nos experimentos, tinha como vantagens a possibilidade de variação na potência da fonte e a opção de acoplar filtro para a remoção da radiação UV. No entanto, como já explicado na seção 4.7.3, esse equipamento precisou ser substituído pelo equipamento *Solar Simulator LCS-100*, a partir dos experimentos que avaliaram a influência de metais sobre a fotodegradação.

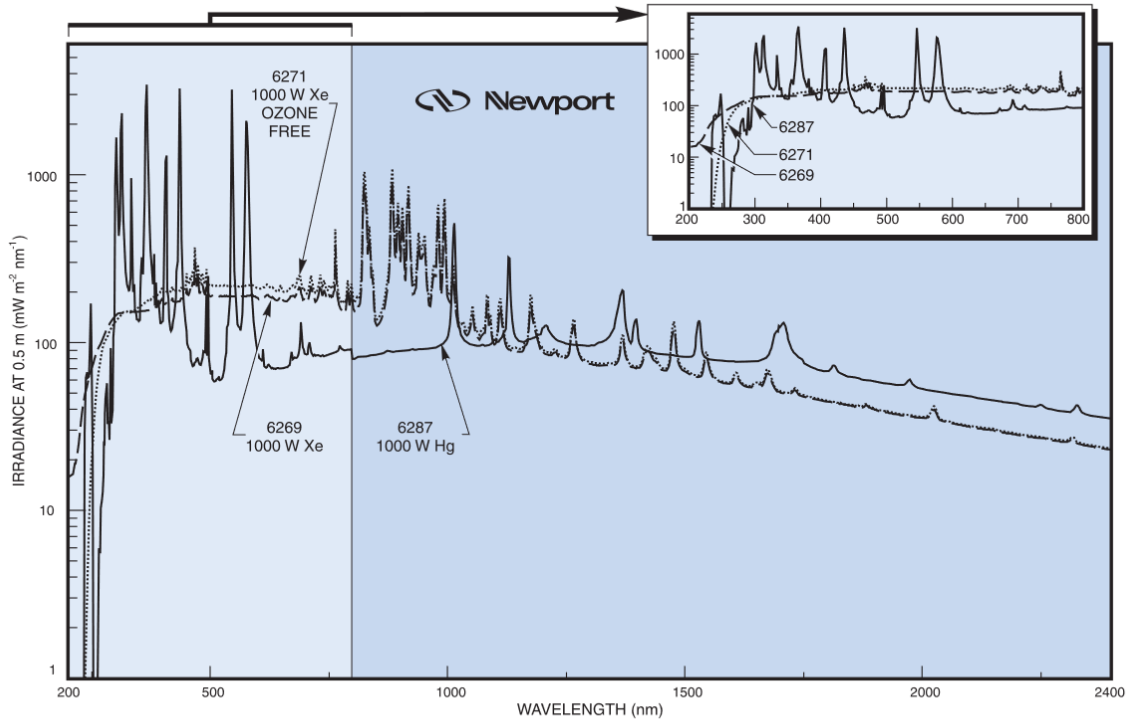
Apesar de operar em uma única potência de fonte, mais baixa (100 W) do que a do fotoreator NEWPORT, ele mostrou-se mais eficaz na fotodegradação do fention, no caso o pesticida mais sensível à ação da luz entre os testados. Dois fatores possivelmente explicariam essa diferença. No primeiro deles, havia uma diferença no modo de incidência da radiação sobre a solução; enquanto no LCS-100 a fonte era posicionada acima e a luz incidia diretamente sobre a superfície da solução, no NEWPORT a fonte era posicionada lateralmente, fazendo com que ocorressem perdas por reflexão, e, possivelmente, por absorção da radiação nas paredes do recipiente em que a amostra estava contida.

O segundo fator pode estar relacionado à irradiância espectral das duas fontes na faixa de espectro do UV-visível, conforme mostrado nas Figuras 26 e 27. No caso da fonte 6271 da NEWPORT, usada nos primeiros experimentos (Figura 26), a irradiância aumenta rapidamente a partir de aproximadamente 230 nm e atinge um patamar em aproximadamente 300 nm, a partir do qual permanece em média em uma faixa um pouco acima de $200 \text{ mW} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{nm}^{-1}$.

Considerando agora a fonte do LCS-100 (Figura 27), a irradiância foi até uma ordem de grandeza superior, chegando a $2,5 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{nm}^{-1}$ em cerca de 480 nm, possuindo também um pico de $3,5 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{nm}^{-1}$ a cerca de 800 nm. Assim, mesmo operando com uma potência de fonte mais baixa o LCS-100 é capaz de fornecer, na faixa espectral do UV-visível, maiores irradiâncias. De acordo com informação do fabricante, operando a uma distância de 178 mm (7") do alvo,

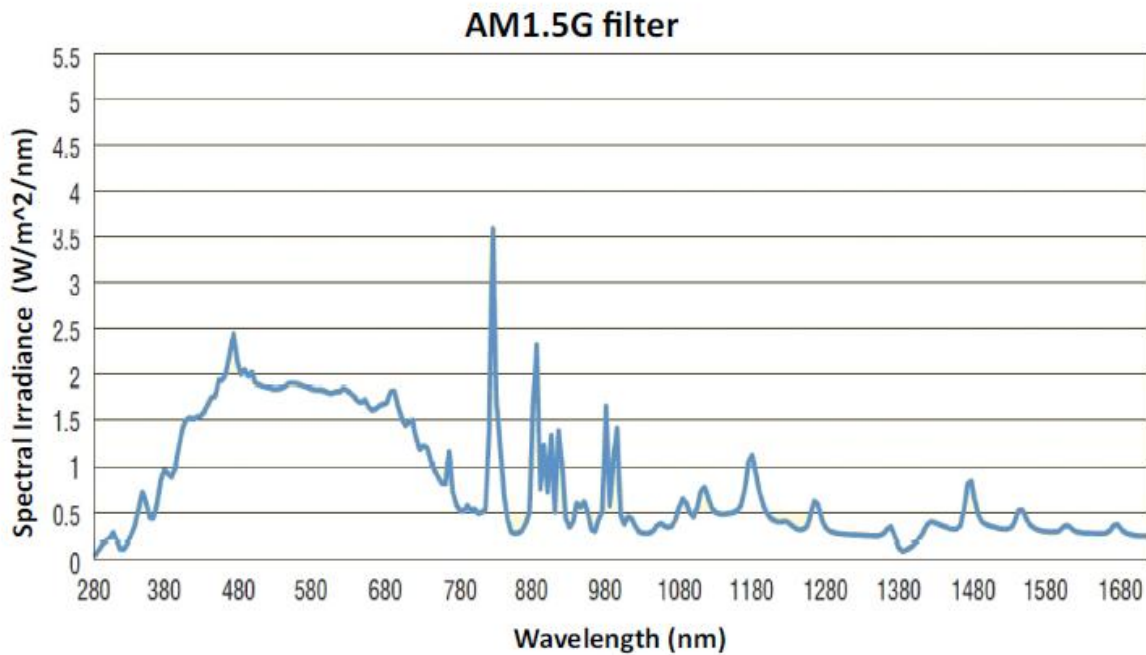
como no caso desse trabalho, a fonte fornece um fluxo de energia que é equivalente ao da luz solar (LCS-100 Series Small Area. Disponível em: https://www.newport.com/medias/sys_master/software/software/h18/h2a/9762949103646/LCS-100-DS-021821.pdf. Acesso em junho de 2023). Cabe ressaltar que esse efeito de aumento na degradação não foi observado para a bifentrina.

Figura 26 - Espectro de irradiância da lâmpada arco-xenônio NEWPORT (considerar a fonte P/N 6271).



Fonte: <https://www.newport.com/f/high-power-xenon-research-light-sources>. Acesso em junho de 2023.

Figura 27 - Espectro de irradiância da fonte do LCS-100 Solar Simulator.



Fonte: User's Manual Oriel® LCS-100TM Small Area Sol1A

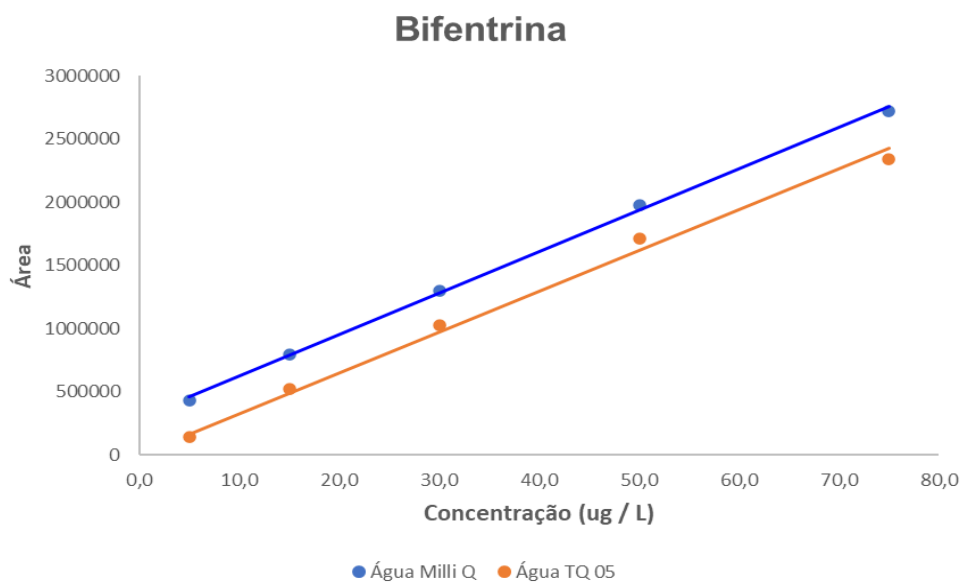
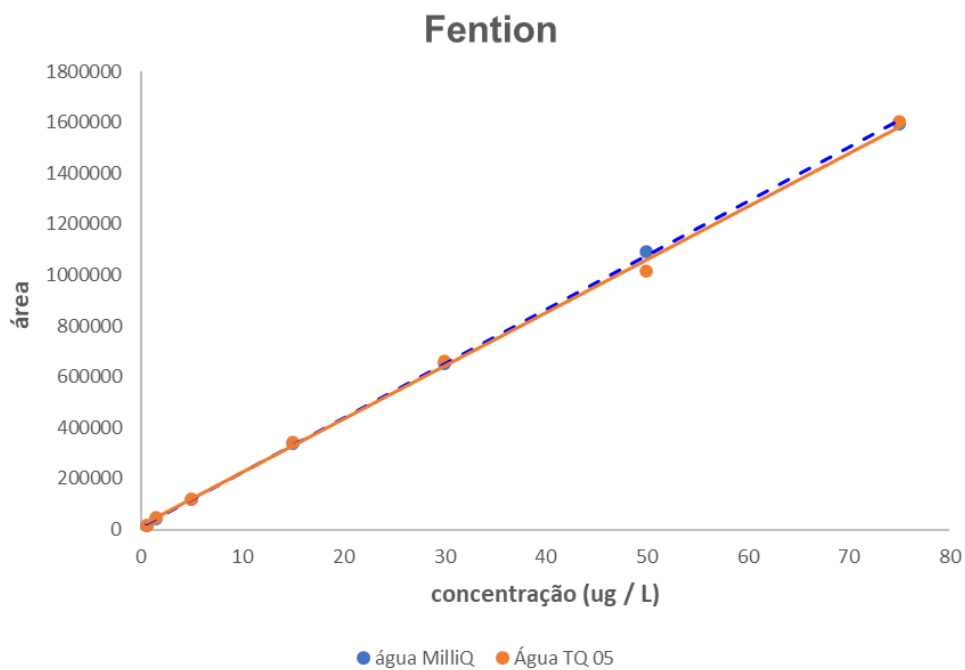
5.3.5 Estudo de fotodegradação com amostra coletada em rio e contaminada com os pesticidas.

Nessa etapa, foi analisada uma amostra de água de rio (rio Uberaba), coletada no município de São Sebastião do Passé, região do Recôncavo Baiano. A amostra, identificada como TQ 5, foi contaminada com os pesticidas fention e bifentrina, na concentração de $50 \mu\text{g.L}^{-1}$ de forma a avaliar a fotodegradação dos mesmos.

Análises preliminares da amostra, por ICP- OES e ICP- MS, constataram a presença de metais, dentre eles manganês ($50 \mu\text{g.L}^{-1}$), cobre ($10 \mu\text{g.L}^{-1}$) e ferro (2mg.L^{-1}), dentre outros. Além da água de rio, foi analisada solução preparada em água Milli Q, com os pesticidas na mesma concentração inicial. As amostras foram submetidas a testes de degradação com e sem a incidência de radiação por um período de 5 horas.

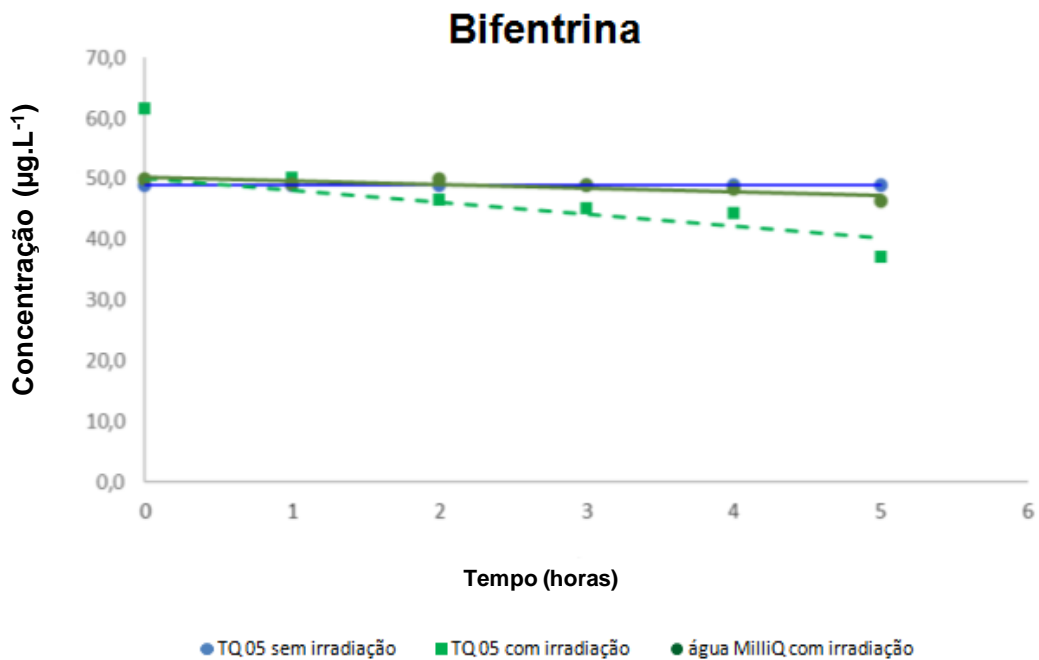
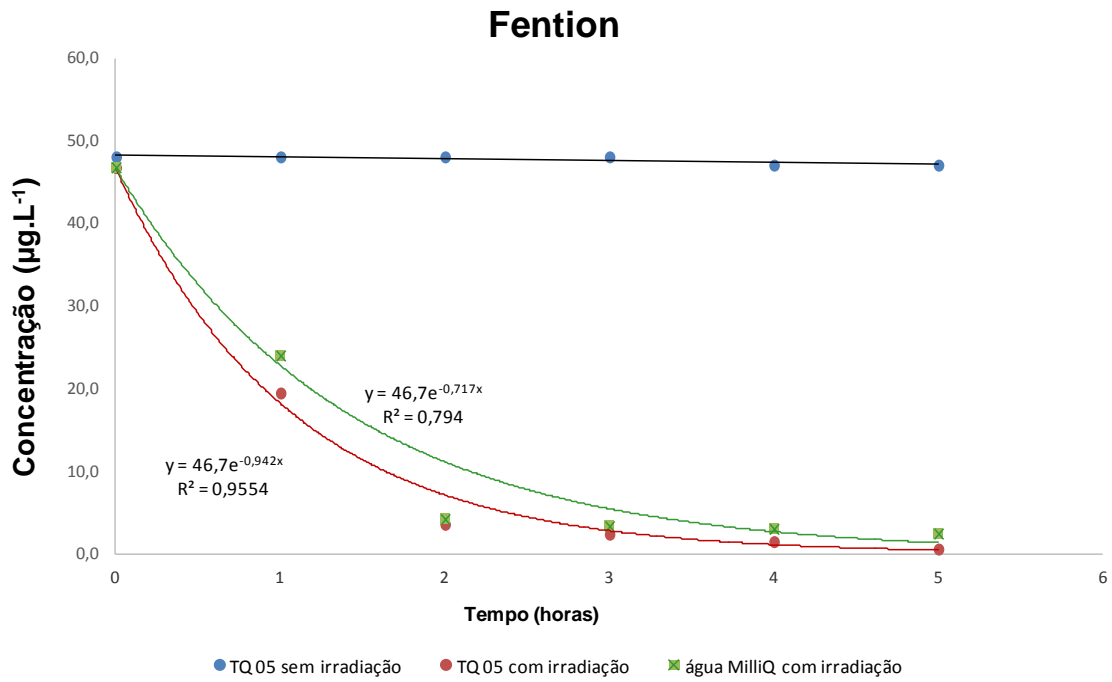
É preciso considerar, contudo, que as curvas de calibração foram, até aqui, construídas a partir de extratos obtidos de água Milli Q, enquanto a amostra TQ 5 foi obtida a partir de extrato de água de rio. Isso poderia ocasionar um efeito de matriz, produzindo aumento ou supressão de sinal do detector em relação aos analitos. Dessa forma, foi realizado um teste comparando curvas de calibração construídas a partir da adição e extração dos padrões em água MilliQ e, de maneira análoga, na água de rio. Os resultados são apresentados na Figura 28.

Figura 28 - Curvas de calibração para fention e bifentrina, construídas a partir de extratos de água Milli Q e água de rio.



Vê-se que não foi observado efeito de matriz para o fention, ao passo que para a bifentrina ocorreu uma queda no sinal. Desse modo, o decaimento da bifentrina para as amostras de TQ 5 foi calculado através da curva de calibração construída a partir de extrato da água de rio, e os resultados são mostrados na Figura 29.

Figura 29 - Degradação do fention e da bifentrina em amostra coletada em rio (TQ-5), com e sem irradiação, comparado a amostra em água mili-q.



Esses resultados corroboram a influência da composição da matriz no processo de fotodecomposição de pesticidas, envolvendo a presença de, por exemplo, íons metálicos e matéria orgânica. A matéria orgânica pode fornecer espécies fotossensibilizadoras que, ao absorverem a luz, produzem uma série de espécies reativas que irão degradar o composto alvo, podendo ainda sofrer o efeito catalítico dos metais presentes (Remucal, 2014). Vale ressaltar que os experimentos aqui descritos foram realizados em água de rio já filtrada através de membrana de 0,45 µm. Uma melhor avaliação dessa influência poderia ser alcançada a partir de experimentos com um maior número de amostras e, também, em presença de matéria em suspensão.

As reações de oxidação ativadas fotoquimicamente ocorrem normalmente como resultado das reações entre moléculas de pesticida fotoativadas e o oxigênio. No caso do fention, este é susceptível a oxidação por oxigênio para formar o sulfóxido correspondente (Remucal, 2013). A reação fotooxidativa em pesticidas organofosforados envolve a conversão da ligação P=S para a ligação P=O.

A bifentrina é um pesticida que possui uma persistência ambiental maior. A fotodegradação dos pesticidas da classe dos piretróides é dividida em doze vias. As cinco principais categorias são: isomerização, hidrólise, clivagem das ligações C-O e C-C, descarboxilação e desalogenação redutora (Zhu *et al.*, 2020). Como esses compostos sofrem reações fotooxidativas mais complexas, o tempo necessário para a sua degradação completa no meio ambiente é maior (Fay *et al.*, 2008). Dessa maneira, sugere-se que a bifentrina é suscetível à fotólise indireta.

6.0 CONCLUSÕES

O método desenvolvido para o estudo da fotodegradação dos pesticidas em água, baseado na DLLME e análise por CG-MS, mostrou-se eficiente, seletivo e sensível.

A otimização do método, a partir da aplicação do planejamento fatorial fracionário, permitiu avaliar as variáveis, a partir de um número reduzido de ensaios experimentais, envolvendo os fatores tipo e volume do solvente extrator, tipo e volume do solvente dispersor, pH, efeito *salting out* e tempo de centrifugação. A avaliação das variáveis que influenciaram significativamente no processo de extração foi feita pelo planejamento Matriz Doehlert. Os fatores e as melhores condições foram: clorofórmio como extrator (400 μL); metanol como dispersor (240 μL); pH = 7,0; adição de 0,8 g de sal e centrifugação por 2 minutos a 3000 rpm

A validação do método apresentou linearidade foi avaliada no intervalo de 0,5 a 75 $\mu\text{g L}^{-1}$, com coeficientes de determinação (R^2) superiores a 0,99.

O método se mostrou preciso, apresentando coeficientes de variação satisfatórios, com valor máximo de 5,6% (azoxistrobina) para a precisão intradia e 7,8% (fenthion) para a precisão interdias.

A exatidão foi avaliada através da recuperação. No menor nível de fortificação, as recuperações variaram entre 83,7% (fenthion) e 97,2,0% (azoxistrobina); no nível intermediário de fortificação, as recuperações variaram de 84,2% (bifentrina) a 95,2% (azoxistrobina) e no maior nível de fortificação, as recuperações variaram entre 87,8% (fenthion) a 99,3% (bifentrina).

Os limites de detecção (LOD) variaram entre 0,0014 e 0,0018 e os limites quantificação (LOQ) foram assumidos como sendo o menor nível de concentração na curva analítica, devido à proximidade e concordância com os valores calculados, evidenciando que estes estão adequados para a quantificação dos pesticidas em água.

O estudo da degradação demonstrou que, dentre os pesticidas estudados, o fention foi o pesticida que apresentou degradação efetiva nos experimentos realizados.

A degradação foi diretamente afetada pela concentração dos pesticidas, apresentando velocidades de decaimento expressivamente maiores na maior concentração, para os três pesticidas avaliados.

O pH do meio não influenciou significativamente nas taxas de degradação, o que foi observado ao se comparar as velocidades de decaimento e as reduções de concentração ao final de cinco horas.

A fotodegradação do fention foi maior quando utilizada a potência da lâmpada em 500W. Os experimentos conduzidos sem a incidência de radiação e com a utilização do filtro de corte de 420 nm mostraram-se semelhantes, tendo havido uma pequena degradação do pesticida. Para a bifentrina, contudo, o efeito da potência e da faixa de energia da irradiação não afetou significativamente a velocidade de degradação.

No estudo de degradação com a adição de metais (Cu^{2+} , Fe^{3+} e Mn^{2+}), o fention apresentou as maiores reduções de concentração, quando comparado à bifentrina. Ao final de cinco horas, a degradação foi praticamente total na presença dos três metais selecionados. Entretanto, a velocidade com que a degradação ocorreu, sugere ser maior quando as concentrações dos metais eram máximas, especialmente para o caso do Mn^{2+} , em que a curva de decaimento é mais acentuada a partir de seu início.

A análise de uma amostra de água de rio (rio Uberaba), coletada no município de São Sebastião do Passé, região do Recôncavo Baiano mostrou que houve um pequeno aumento na velocidade de degradação em presença da água de rio, tanto para fention quanto para bifentrina. Os resultados mostraram a influência da composição da matriz no processo de fotodecomposição de pesticidas, envolvendo a presença de, por exemplo, íons metálicos e matéria orgânica.

Os pesticidas apresentam, em geral, persistência devido à sua alta estabilidade no meio ambiente e grande mobilidade, podendo atingir os diversos compartimentos ambientais através de mecanismos físicos e biológicos. Presentes na água, os pesticidas podem sofrer uma série de interações e a sua persistência em meio aquático depende da sua cinética de transformação.

O estudo da fotodegradação dos pesticidas desempenha um papel importante no destino de compostos emergentes em águas naturais devido a toxicidade dos pesticidas e a sua dinâmica no ambiente. O monitoramento da presença desses compostos em água para o controle da sua potabilidade e da sua qualidade para consumo é importante, uma vez que os pesticidas são poluentes ambientais perigosos e que causam efeitos adversos à saúde da população e, também, podem causar danos ambientais.

SUGESTÃO DE TRABALHOS FUTUROS

1. Estudar a cinética de degradação de outras classes de pesticidas utilizando o Solar Simulator LCS-100;
2. Estudar a fotodegradação de pesticidas em amostras reais, na presença e na ausência de radiação UV;
3. Uma vez que a azoxistrobina já foi encontrada em amostras previamente analisadas pelo grupo, buscar soluções para poder testá-la em todas as condições quanto à sua fotodegradação;
4. Identificar e quantificar os possíveis produtos de degradação dos pesticidas avaliados, propondo mecanismos de formação dos mesmos;
5. Estudar a cinética de degradação de pesticidas por um tempo maior.

7.0 REFERÊNCIAS

AFZAL, A., KANG, J., CHOI, B. M.; LIM, H. J. Degradation and fate of N-nitrosamines in water by UV photolysis. **International Journal of Greenhouse Gas Control**, v. 52, p. 44–51, 2016.

Agencia Nacional das Águas (ANA). Disponível em: <https://www.gov.br/ana/pt-br/aceso-a-informacao/acoes-e-programas/cooperacao-internacional/agua-no-mundo>.

Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA). Disponível em: <https://bvsms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/anvisa/2003/res0899_29_05_2003.html>.

AMOUEI, J.; BAZMANDEGAN-SHAMILI, A.; RANJBAR-KARIMI, R.; MOGHADAM, M. R. Ultrasound-assisted dispersive liquid–liquid microextraction combined with ion mobility spectrometry for the simultaneous preconcentration and determination of dimethoate and chlorpyrifos in fruit, vegetable, and water samples. **Analytical Letters**, v. 56, p 2023.

ANUNCIAÇÃO, D. S.; SOUSA, E. T.; DE CARVALHO, A. B.; PEREIRA, P. A. DE P. Emission Profiles of Carbonyl Compounds at a Brazilian Charcoal Plant. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 23, n. 9, p. 1606-1613, 2012.

ATITSOGBEY, P.; KYEREH, E.; OFORI, H.; JOHNSON, P. N. T.; STEINER-ASIEDU, M. Heavy metal, microbial and pesticides residue contaminations are limiting the potential consumption of green leafy vegetables in Ghana: An overview. **Heliyon**, v. 9, p. 1-13, 2023.

AZEVEDO, J. C. R., DE MOURA; E. R. R.; DOS SANTOS, M. M. Determinação de pesticidas na água e sedimento do Rio Piquiri. **Revista em Agronegócio e Meio Ambiente**, v. 9, n. 3, p. 651–671, 2016.

BARANDA, A. B.; FUNDAZURI, Olatz; MARTÍNEZ DE MARAÑÓN, Iñigo. Photodegradation of several triazidic and organophosphorus pesticides in water

by pulsed light technology. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 286, p. 29–39, 2014.

BARROS NETO, B. DE; SCARMINIO, I.S.; BRUNS, R. E.; Como fazer experimentos: pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria. 4ª ed. Porto Alegre, **Bookman**, 2010.

BARTLETT, D. W.; CLOUGH, J. M.; GODWIN, J. R.; HALL, A. A.; HAMER, M.; PARR-DOBRZANSKI, B. The strobilurin fungicides. **Pest Management Science**, v. 58, p. 649–662, 2002.

BASTOS, L. C. S.; PEREIRA, P. A. D. P. Influence of heating time and metal ions on the amount of free fatty acids and formation rates of selected carbonyl compounds during the thermal oxidation of canola oil. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 58, p. 12777–12783, 2010.

BRAIBANTE, E. M. F.; ZAPPE, J. A. A Química dos Agrotóxicos. **Química Nova Na Escola**, v.34, p.10–15, 2012.

CALDAS, S. S. Otimização e validação de métodos empregando DLLME, SPE, HPLC-DAD e LC-ESI-MS/MS para determinação de agrotóxicos em água subterrânea. 2009. 145p. **Dissertação (Mestrado em Química)** - Programa de Pós Graduação em Química Tecnológica em Ambiental. Universidade Federal do Rio Grande - FURG, 2009.

CALDAS, S. S.; GONÇALVES, F. F.; PRIMEL, E. G.; PRESTES, O. D.; MARTINS, LM. L.; ZANELLA, R. Principais técnicas de preparo de amostra para a determinação de resíduos de agrotóxicos em água por cromatografia líquida com detecção por arranjo de diodos e por espectrometria de massas. **Química Nova**, v.l 34, n. 9, p. 1604-1617, 2011.

CALHEIROS, H. C.; SILVA, B. C. **Águas Superficiais**. 1. ed. Rio de Janeiro: Elsevier, 2014.

CAMPANALE, C.; MASSARELLI, C.; LOSACCO, D.; BISACCIA, D.; TRIOZZI, M.; URICCHIO, V. F. The monitoring of pesticides in water matrices and the

analytical criticalities: A review. **Trends in Analytical Chemistry**, v. 144, p. 1-16, 2021.

CARENA, L.; FABBRI, D.; PASSANANTI, M.; MINELLA, M., PAZZI, M.; VIONE, D. The role of direct photolysis in the photodegradation of the herbicide bentazone in natural surface waters. **Chemosphere**, v. 246, p. 1-41, 2020.

CHEN, G.; LIU, F.; QIAO, Y.; TAO, B. Photodegradation of tefuryltrione in water under UV irradiation: Identification of transformation products and elucidation of photodegradation pathway. **Chemosphere**, v. 227, p. 133–141, 2019.

CHRISTIANSEN, A., PETERSON, A., ANDERSON, S. C., LASS, R., JOHNSON, M.; NIENOW, A. Analysis of the Photodegradation of the Imidazolinone Herbicides Imazamox, Imazapic, Imazaquin, and Imazamethabenz-methyl in Aqueous Solution. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 63, n. 50, p. 10768–10777, 2015.

Compainha Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB). Disponível em: <<https://cetesb.sp.gov.br/aguas-subterraneas/informacoes-basicas/poluicao-das-aguassubterraneas/#:~:text=As%20principais%20fontes%20potenciais%20de,atividades%20industriais%2C%20como%20ind%C3%BAstrias%20qu%C3%ADmicas%2C>>.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE- CONAMA. **Resoluções do Conama 309: das definições, condições e padrões de qualidade das águas**. Portal Alpnqa Gov., p. 308–318, 2008.

COUTINHO, C. F. B.; TANIMOTO, S. T.; GALLI, A.; GARBELLINI, G. S.; TAKAYAMA, M.; do AMARAL, R. B.; MAZO, L. H.; AVACA, L. A.; MACHADO, S. A. S. Pesticidas: Mecanismo de Ação, Degradação e Toxidez. **Revista de Ecotoxicologia e Meio Ambiente**, v. 15, p. 65 - 72, 2005.

CUNHA, R. L., LOPES, W. A.; PEREIRA, P. A. DE P. Determination of free (unconjugated) amphetamine-type stimulants in urine samples by dispersive liquid-liquid microextraction and gas chromatography coupled to mass

spectrometry (DLLME-GC-MS). **Microchemical Journal**, v. 125, p. 230–235, 2016.

CUNHA, R.L. Desenvolvimento de método analítico para determinação de estimulantes anfetamínicos inalterados de interesse forense em urina empregando DLLME e GC-MS. 2013. 100p. **Dissertação de Mestrado (Mestrado em Química Analítica)** - Programa de Pós Graduação em Química. Universidade Federal da Bahia - UFBA, 2013.

DA SILVA, T. O. Estudo da emissão de aldeídos e outros COV por óleos de dendê e soja em diferentes condições, sob aquecimento a temperatura de processos de fritura. 2007. 123p. **Dissertação de Mestrado (Mestrado em Química)** - Programa de Pós Graduação em Química. Universidade Federal da Bahia - UFBA.

DA SILVA, T. O.; PEREIRA, P. A. D. P. Influence of time, surface-to-volume ratio, and heating process (continuous or intermittent) on the emission rates of selected carbonyl compounds during thermal oxidation of palm and soybean oils. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 56, p.3129–3135, 2008.

DE ARAUJO, M. M. S., FILHO A. M.; NASCIMENTO, I. A.; PEREIRA, P. A. P. Lightsticks content toxicity: Effects of the water soluble fraction on the oyster embryonic development. **Chemosphere**, v. 139, p. 73–80, 2015.

DE OLIVEIRA, M. F.; BRIGHENTI, A. M. Comportamento dos Herbicidas no Ambiente. *Biologia e manejo de plantas daninhas*. Omnipax, cap.11, p. 263 - 304, 2011.

DEMIR, A. E. A.; DILEK, F. B.; YETIS, U. A new screening index for pesticides leachability to groundwater. **Journal of Environmental Management**. v. 231, p. 1193 - 1202, 2019.

DEN DUNGEN, M. W.; KOK, D. E.; POLDER, A.; HOOGENBOOM, R. L. A. P.; VAN LEEUWEN, S. P. J.; STEEGENGA, W. T.; KAMPMAN, E.; MURK, A. J. Accumulation of persistent organic pollutants in consumers of eel from polluted

rivers compared to marketable eel. **Environmental Pollution**, v. 219, p. 80–88, 2016.

DÍAZ, T. G.; CABANILLAS, A. G.; LÓPEZ, M. D. S.; ORTIZ, J. M. Determination of fenthion and fenthion-sulfoxide, in olive oil and in river water, by square-wave adsorptive-stripping voltammetry. **Talanta**, v. 76, n. 4, p. 809–814, 2008.

DIMOU, A. D.; SAKKAS, V. A.; ALBANIS, T. A. Metolachlor photodegradation study in aqueous media under natural and simulated solar irradiation. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 53, n. 3, p. 694–701, 2005.

DONATO, F. F., MARTINS, M. L., MUNARETTO, J. S., PRESTES, O. D., ADAIME, M. B., & ZANELLA, R. Development of a Multiresidue Method for Pesticide Analysis in Drinking Water by Solid Phase Extraction and Determination by Gas and Liquid Chromatography with Triple Quadrupole Tandem Mass Spectrometry. **Journal of the Brazilian Chemical Society**. v. 26, p. 2077–2087, 2015.

DORES, E. F. G. C; DE-LAMONICA-FREIRE, E. M. Contaminação do ambiente aquático por pesticidas. Estudo de caso: águas usadas para consumo humano em Primavera do Leste, Mato Grosso – análise preliminar. **Química Nova**, v. 24, n. 1, p. 27–36, 2001.

DOS ANJOS, J. P. A presença de pesticidas na atmosfera: uma visão geral. 2012. 47p. **Exame de Qualificação** - Programa de Pós Graduação em Química. Universidade Federal Da Bahia - UFBA.

EL-NAHHAL, I.; EL-NAHHAL, Y. Pesticide residues in drinking water, their potential risk to human health and removal options. **Journal of Environmental Management** , v. 299, p. 1 - 31, 2021.

EQANI, S. A. M. A. S.; MALIK, R. N.; CINCINELLI, A., ZHANG, G.; MOHAMMAD, A.; QADIR, A.; RASHID, A.; BOKHARI, H.; JONES, K. C.; KATSOYIANNIS, A. Uptake of organochlorine pesticides (OCPs) and polychlorinated biphenyls (PCBs) by river water fish: The case of River Chenab. **Science of the Total Environment**, v. 450–451, p. 83–91, 2013.

EVGENIDOU, E.; FYTIANOS, K. Photodegradation of triazine herbicides in aqueous solutions and natural waters. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 50, n. 22, p. 6423–6427, 2002.

FERHI, S.; VIEILLARD, J.; GARAU, C.; POULTIER, O.; DEMEY, L.; BEAULIEU, R.; PENALVA, P.; GOBERT, V.; PORTET-KOLTALO, F. Pilot-scale direct UV-C photodegradation of pesticides in groundwater and recycled wastewater for agricultural use. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 9, p. 1 - 11, 2021.

FERNANDES, N.; SARCINELLI, M. L.; Novaes, P. Agrotóxicos em água para consumo humano: uma abordagem de avaliação de risco e contribuição o processo de atualização da legislação brasileira. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 14, n. 1, p. 69–78, 2009.

FERREIRA, S. L. C. **Introdução às técnicas de planejamento de experimentos**. 1 ed. Salvador: Vento Leste, 2015.

FILHO, A.M.; DOS SANTOS, F. N.; PEREIRA, P. A. DE P. Development, validation and application of a methodology based on solid-phase micro extraction followed by gas chromatography coupled to mass spectrometry (SPME/GC-MS) for the determination of pesticide residues in mangoes. **Talanta**, v. 81, p. 346–354, 2010.

FILHO, A. M., DOS SANTOS, F. N.; PEREIRA, P. A. D. P. Development, validation and application of a method based on DI-SPME and GC-MS for determination of pesticides of different chemical groups in surface and groundwater samples. **Microchemical Journal**, v. 96, p. 139–145, 2010

Food and Agriculture Organization of the United Nations. **Pesticides use, pesticides trade and pesticides indicators, 2022**. Disponível em: <https://www.fao.org/3/cc0918en/cc0918en.pdf>>. Acesso em: 20/04/2023.

GARCIA, F. P.; ASCENCIO, S. Y. C.; OYARZUN, J. C. G.; HERNANDEZ, A. C.; ALAVARADO, P. V. Pesticides: classification, uses and toxicity. Measures of

exposure and genotoxic risks. **Journal of Research in Environmental Science and Toxicology**, v. 1, n. 11, p. 2315–5698, 2012.

GAVRILESCU, M. Fate of pesticides in the environment. **Journal of the Indian Chemical Society**, v. 88, p. 1525–1532, 2011.

GEBLER, L.; PELIZZA, T. R.; ALMEIDA, D. L. DE. Variáveis ambientais e toxicológicas de agroquímicos utilizados na Produção Integrada de Maçãs (PIM) visando modelagem matemática. **Revista de Ciências Agroveterinárias**, v. 5, n.2, p. 169-184, 2006.

GOSETTI, F.; MAZZUCCO, E.; ZAMPIERI, D.; GENNARO, M. C. Signal suppression/enhancement in high-performance liquid chromatography tandem mass spectrometry. **Journal of Chromatography A**. v.1217, p. 3929–3937, 2010.

GUO, X.; HUANG, X.; JIANG, H.; ZHANG, G. JIA, L.; JING, X.; WU, J. Determination of parathion-methyl in water, juice, tea, and vinegar using cyclodextrin-based dispersive liquid-liquid microextraction combined with smartphone digital image colorimetry. **International Journal of Environmental Analytical Chemistry**. V p. 1-13, 2023. Disponível em: <<https://doi.org/10.1080/03067319.2023.2201445>>.

HAN, D.; CURRELL, M. J. Persistent organic pollutants in China's surface water systems. **Science of the Total Environment**, v. 580, p. 602–625, 2017.

HIRAHARA, Y.; UENO, H.; NAKAMURO, K. Aqueous photodegradation of fenthion by ultraviolet B irradiation: Contribution of singlet oxygen in photodegradation and photochemical hydrolysis. **Water Research**, v. 37, n. 2, p. 468–476, 2003.

HUANG, J.; MABURY, S. A. The role of carbonate radical in limiting the persistence of sulfur-containing chemicals in sunlit natural waters. **Chemosphere**. v. 41, p. 1775 - 1782, 2000.

IBARZ, R.; GARVÍN, A.; AGUILAR, K.; IBARZ, A. Kinetic study and modelling of the UV photo-degradation of thiabendazole. **Food Research International**, v. 81, p. 133–140, 2016.

INMETRO. Orientação sobre validação de métodos analíticos. DOC - CGCRE - 008, 2010. Disponível em: < <https://www.ufjf.br/baccan/files/2011/05/Validacao-Inmetro.pdf>>.

Instituto Brasileiro de Geografia e estatística - IBGE. <https://agenciabrasil.ebc.com.br/economia/noticia/2022-07/ibge-estima-safra-de-2614-milhoes-de-toneladas-em-2022>. Acesso em: 20/04/2023.

Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística - IBGE. Indicadores de desenvolvimento sustentável. Rio de Janeiro, 2015. Disponível em: < <https://biblioteca.ibge.gov.br/visualizacao/livros/liv94254.pdf> >

JARDIM, I. C. S. F. Extração em Fase Sólida : Fundamentos Teóricos e Novas Estratégias para Preparação de Fases Sólidas. **Scientia Chromatographica**, v. 2, n. 1, p. 13–25, 2010.

JOHN R. D. **Extraction Techniques in Analytical Sciences**. Wiley, 2009.

KRUISDIJK, E.; STUYFZAND, P. J.; VAN BREUKELLEN, B. M. Degradation of seven pesticides and two metabolites before and during aquifer storage transfer and recovery operation. **Journal of Contaminant Hydrology**, v. 251, p. 1 - 12, 2022.

KYRIAKIDIS, N. V.; PAPPAS, C; ATHANASOPOULOS, P. Degradation of fenthion and fenthion sulfoxide on grapes on the vines and during refrigerated storage. **Food Chemistry**, v. 91, n. 2, p. 241–245, 2005

LI, Z.; JENNINGS, A. Worldwide regulations of standard values of pesticides for human health risk control: A review. **International Journal of Environmental Research and Public Health**, v. 14, p.1 - 41, 2017. Disponível em < [doi:10.3390/ijerph14070826](https://doi.org/10.3390/ijerph14070826) >

LIAN, L.; JIANG, B.; XING, Y.; ZHANG, N. Identification of photodegradation product of organophosphorus pesticides and elucidation of transformation mechanism under simulated sunlight irradiation. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 224, p. 1 - 9, 2021.

LIANG, Y. R.; GONG, Z. B.; LI, W. Q. Photochemical degradation of bifenthrin in water solution. **Asian Journal of Chemistry**, v. 25, n. 17, p. 9447–9451, 2013.

LIEM, A. K. D.; FURST P.; RAPPE C. Exposure of populations to dioxins and related compounds. **Food Additives and Contaminants**, v. 17, n. August 2012, p. 241–259, 2000.

LIN, K. Y.; CHU, W. Simulation and quantification of the natural decay of a typical endocrine disrupting chemical Atrazine in an aquatic system. **Journal of Hazardous Materials**, v. 192, n. 3, p. 1260–1266, 2011.

LIU, B.; MULLEN, L.; PAYNE, E. M.; LINDEN, K. G. Accelerated Ultraviolet Treatment of Carbamazepine and NDMA in Water under 222 nm Irradiation. **Environmental Science and Technology**, 2023. Disponível em: < <https://doi.org/10.1021/acs.est.3c00703> >.

LUSTOSA, M. C. J.; YOUNG, C. E. Política ambiental. Economia industrial: fundamentos teóricos e práticas no Brasil. **Elsevier**. Cap. 26, p. 341-351. Rio de Janeiro, 2002.

LUTNICKA, H.; BOGACKA, T.; WOLSKA, L. Degradation of pyrethroids in an aquatic ecosystem model. **Water Research**, v. 33, n. 16, p. 3441–3446, 1999.

Lv, T.; ZHANG, Y.; CASAS, M. E.; CARVALHO, P. N.; Arias, C. A.; BESTER, K.; Brix, H.. Phytoremediation of imazalil and tebuconazole by four emergent wetland plant species in hydroponic medium. **Chemosphere**, v. 148, p. 459–466, 2016.

MA, L.; WANG, Y.; LI, H.; PENG, F.; QIU, B.; YANG, Z. Development of QuEChERS-DLLME method for determination of neonicotinoid pesticide

residues in grains by liquid chromatography-tandem mass spectrometry. **Food Chemistry**, v. 331, p. 1 - 9, 2020.

MACK, J.; BOLTON, J. R. Photochemistry of nitrite and nitrate in aqueous solution: a review. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 12, p. 1–13, 1999.

MAKINEN, P. M.; THENO, T. J.; FERGUSON, J. F.; ONGERTH, J. E.; PUHAKKA, Chlorophenol Toxicity Removal and Monitoring in Aerobic Treatment: Recovery from Process Upsets. **Environmental Science & Technology**, v. 27, n. 7, p. 1434–1439, 1993.

MALLIAROS, C.; GUITONAS, A. Pre-treatment and elimination systems of toxicindustrial waste and sludges. The case study of the department of Attika. **WaterScience and Technology**, v. 36, n. 2–3, p. 91–100, 1997.

MARTINS, M. L., PRIMEL, E. G., CALDAS, S. S., PRESTES, O. D., ADAIME, M. B.; ZANELLA, R. Microextração Líquido-Líquido Dispersiva (DLLME) fundamentos e aplicações. **Scientia Chromatographica**, v. 4, n. 1, p. 35–51, 2012.

MEKONEN, S., ARGAW, R., SIMANESEW, A., HOUBRAKEN, M., SENA EVE, D., AMBELU, A.; SPANOGHE, P. Pesticide residues in drinking water and associated risk to consumers in Ethiopia. **Chemosphere**, v. 162, p. 252–260, 2016.

MINISTÉRIO DA SAÚDE. **Série E. Legislação de Saúde**. Portaria MS N° 518/2004. Brasília, 2005.

MPOFU, E.; ALIAS, A.; TOMITA, K.; SUZUKI-MINAKUCHI, C.; TOMITA, K., CHAKRABORTY, J.; MALON, M.; OGURA, Y.; TAKIKAWA, H.; OKADA, K.; KIMURA, T.; NOJIRI, H. Azoxystrobin amine: A novel azoxystrobin degradation product from *Bacillus licheniformis* strain TAB7. **Chemosphere**, v. 273, p. 1 - 9, 2021.

MUIR, D. C. G; DE WIT, C. A. Trends of legacy and new persistent organic pollutants in the circumpolar arctic: Overview, conclusions, and recommendations. **Science of the Total Environment**, v. 408, n. 15, p. 3044–3051, 2010.

NAND, N.; AGGARWAL, H. K.; BHARTI, K.; CHAKRABARTI, D. Organophosphate induced delayed neuropathy. **Journal of the Association of Physicians of India**, v. 55, p. 72-73, 2007.

NASCIMENTO, L; MELNYK, A. A química dos pesticidas no meio ambiente e na saúde. **Revista Mangaio Acadêmico**, v. 1, n.1, p.54–61, 2016.

NOGUEIRAL, R. F.P; TROVÓ, A. G.; DA SILVA, M. R. A.; VILLA, R. D.; DE OLIVEIRA, M. C. Fundamentos e aplicações ambientais dos processos fenton e foto-fenton. **Química Nova**, v. 30, n. 2, p. 400–408, 2007.

OBERLEITNER, D.; SCHULZ, W.; BERGMANN, A.; ACHTEN, C. Impact of seasonality, redox conditions, travel distances and initial concentrations on micropollutant removal during riverbank filtration at four sites. **Chemosphere**, v. 250, p. 1 - 10, 2020.

OLIVEIRA, D. M.; AGOSTINETTO, L.; SIEGLOCH, A. E. Comparison of the drinking water standard for pesticides of the Brazil with other countries. **Heliyon**, v. 9. p. 1 - 10, 2023.

OLIVEIRA, J. P. R. de. Estudo dos Poluentes Orgânicos Persistentes (POPs) em regiões industriais da grande São Paulo-via cromatografia a gás acoplada a espectrometria de massas (GC-MS) e captura de elétrons (GC-ECD). 2011. 209p. **Dissertação de Mestrado** (Mestrado em Ciências na área de Tecnologia Nuclear - Materiais - Autarquia Associada à Universidade de São Paulo - IPEN.

PANIS, C.; CANDIOTTO, L. Z. P.; GABOARDI, S. C.; GURZENDA, S.; CRUZ, J., CASTRO, M.; LEMOS, B. Widespread pesticide contamination of drinking water and impact on cancer risk in Brazil. **Environment International**, V. 165. 2022.

PEREIRA, C. Estudo de fotodegradação do pesticida clorpirifós. 2014. 79p. **Dissertação de Mestrado (Mestrado em Química)** - Programa de Pós Graduação em Química - Universidade Federal de Santa Catarina.

PERES, F.; MOREIRA, J. C.; DUBOIS, GS. **Agrotóxicos, saúde e ambiente: uma introdução ao tema**. Rio de Janeiro: FIOCRUZ, 2003.

POOLE, C. F. Matrix-induced response enhancement in pesticide residue analysis by gas chromatography. **Journal of Chromatography A**. v. 1158, p. 241–250, 2007.

POZDNYAKOV, I., SHERIN, P., GRIVIN, V.; PLYUSNIN, V. Degradation of herbicide 2,4-dichlorophenoxybutanoic acid in the photolysis of $[\text{FeOH}]_2^+$ and $[\text{Fe}(\text{Ox})_3]^{3-}$ complexes: A mechanistic study. **Chemosphere**, v. 146, p. 280–288, 2016.

RATHORE, H. S.; NOLLET, L. M. Pesticides - Evaluation of Environmental Pollution. 1ed., 2012.

REGITANO, J. B.; BONFLEUR, E. J. Pesticides residues in the environment: processes. **II Simpósio Internacional sobre Gerenciamento de Resíduos Agropecuários e Agroindustriais – II SIGERA**, v. 1, p. 77–82, 2011.

RIBANI, M.; BOTTOLI, C. B.G.; COLLINS, C. H.; JARDIM, I. C. S. F.; MELO, L. F. C. Validação em métodos cromatográficos e eletroforéticos. **Química Nova**, v. 27, n. 5, p. 771–780, 2004.

RIBEIRO, M. L., LOURENCETTI, C., PEREIRA, S. Y.; DE MARCHI, M. R. R. Contaminação de Águas Subterrâneas por Pesticidas: Avaliação Preliminar. **Química Nova**, v. 30, n. 3, p. 688–694, 2007.

RODRIGUES, F. DE M., MESQUITA, P. R. R., DE OLIVEIRA, L. S., DE OLIVEIRA, F. S., MENEZES FILHO, A.; DE P. PEREIRA, P. A.; DE ANDRADE, J. B. Development of a headspace solid-phase microextraction/gas chromatography-mass spectrometry method for determination of

organophosphorus pesticide residues in cow milk. **Microchemical Journal**, v. 98, n. 1, p. 56–61, 2011.

ROUSIS, N. I.; BADE, R.; BIJLSMA, L.; ZUCCATO, E.; SANCHO, J. V.; HERNANDEZ, F.; CASTIGLIONI, S. Monitoring a large number of pesticides and transformation products in water samples from Spain and Italy. **Environmental Research**, v. 156, p. 31–38, 2017.

SANTANA, A. C. B. A.; SANTANA, M. V. A.; PEREIRA, P. A. P. (2018). Development of a method based on DLLME and UFLC-DAD for the determination of antibiotics in honey samples and the study of their degradation kinetics. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 29, p. 1538–1550, 2018.

SANTOS, L. M. M.; NASCIMENTO, M. M.; BORGES, S. DOS S.; BOMFIM, E.; MACEDO, V. DE J.; SILVA, L. A. Green photocatalytic remediation of Fenthion using composites with natural red clay and non-toxic metal oxides with visible light irradiation. **Environmental Technology**, v. 44, p. 118–129, 2021.

SAVI, G. D.; PIACENTINI, K. C., BORTOLOTTI, T.; SCUSSEL, V. M. Degradation of bifenthrin and pirimiphos-methyl residues in stored wheat grains (*Triticum aestivum* L.) by ozonation. **Food Chemistry**, v. 203, p. 246–251, 2016.

SCHLEIER NI, J. J.; PETERSON, R. K. D. Pyrethrins and Pyrethroid Insecticides. **Green Trends in Insect Control**. Cap. 3, p. 94 - 131, 2011.

SEVILLA-MORÁN, B.; CALVO, L.; LÓPEZ-GOTI, C.; ALONSO-PRADOS, J. L.; SANDÍN-ESPAÑA, P. Photodegradation behaviour of sethoxydim and its commercial formulation Poast® under environmentally-relevant conditions in aqueous media. Study of photoproducts and their toxicity. **Chemosphere**, v. 168, p. 501–507, 2017.

SHANG, Y.; LIU, Y.; TIAN, J.; LIU, C.; ZHU, X.; WANG, J.; CHEN, D.; TAO, W. Heterogeneous kinetics of the OH-initiated degradation of fenthion and parathion. **Journal of Environmental Sciences**, v. 133, p. 1–10, 2022.

SHARMA, C. M.; ROSSELAND, B. O.; ALMVIK, M.; EKLO, O. M. Bioaccumulation of organochlorine pollutants in the fish community in Lake Årungen, Norway. **Environmental Pollution**, v. 157, n. 8–9, p. 2452–2458, 2009.

SHI, T.; FANG, L.; QIN, H.; WU, X.; LI, Q. X.; HUA, R. Minute-Speed Biodegradation of Organophosphorus Insecticides by *Cupriavidus nantongensis* X1T. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 67, p. 13558–13567, 2019.

SHOIFUL, A.; UEDA, Y., NUGROHO, R.; HONDA, K. Degradation of organochlorine pesticides (OCPs) in water by iron (Fe)-based materials. **Journal of Water Process Engineering**, v. 11, p. 110–117, 2016.

SHRIVASTAVA, P.; BERGER, S. Sustainability principles: a review and directions. **Organization Management Journal**, v. 7, 4 ed., p. 246–261, 2010.

SILVA, C. M. M. de S.; FRANCISCONI, E. F. **Agrotóxicos e ambiente**. 1 ed. Brasília-DF, 2004.

SILVA, L. L. M. DA.; GARRIDO, R. G. Organofosforados e organoclorados: toxicologia médica e reflexos ambientais. **Research, Society and Development**, v. 10, n. 10, p. 1- 11, 2021.

SILVA, M. P. Fotodegradação dos Herbicidas Atrazina e Amicarbazona Em Meio Aquoso: Destino Ambiental e Tratamento. 2016, 126p. **Tese de Doutorado (Doutorado em Ciências)**- Escola Politécnica- Universidade de São Paulo - USP.

SOUZA, V.; CARBO, L.2; DORES, E. F. G. C.; RIBEIRO, M. L.; VECCHIATO, A. B.; WEBER, O. L. S.; PINTO, A. A.; SPADOTTO, C. A.; CUNHA, M. L. F. Determinação de pesticidas em água de poços tubulares em áreas de cultura de algodão na microrregião de primavera do leste, mato grosso. **XIII Congresso Brasileiro de Águas Subterrâneas**, p 1-15, 2003.

SZARKA, A.; BÚČIKOVÁ, K.; KOSTIĆ, I.; HROUZKOVÁ, S. Development of a multiresidue QuEChERS–DLLME—Fast GC–MS method for determination of selected pesticides in yogurt samples. **Food Analytical Methods**, v. 13, p. 1829 - 1841, 2020.

TARIQ, S. R.; AHMED, D.; FAROOQ, A.; RASHEED, S.; MANSOOR, M. Photodegradation of bifenthrin and deltamethrin—effect of copper amendment and solvent system. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 189, p. 1 - 9, 2017.

TEIXEIRA, S. C. G.; CANELA, M. C. Degradação do pesticida padron® por processos fotoquímicos utilizando luz artificial e solar. *Química Nova*, V. 30, p. 1830- 1834, 2007.

TELEMACO, E. de P. Degradação Fotoquímica de Efluentes Industriais Contendo Polipropileno e Isoniazida. 2008. 203p. **Tese de Doutorado (Doutorado em Engenharia Química)** - Programa de Pós Graduação em Engenharia Química - Universidade Federal do Rio Grande do Norte - UFRN.

TEÓFILO, R. F.; FERREIRA, M. M. C. Quimiometria II: Planilhas eletrônicas para cálculos de planejamentos experimentais, um tutorial. **Química Nova**, v. 29, n. 2, p. 338–350, 2006.

TOMITA, R. Y.; BEYRUTH, Z. Toxicologia de agrotóxicos em ambiente aquático. **Biológico**, v. 64, n. 2, p. 135-142, 2002.

VEBROSKY, E. N.; SARANJAMPOUR, P.; CROSBY, D. G.; ARMBRUST, K. L. Photodegradation of Dicloran in Freshwater and Seawater. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 66, p. 2654–2659, 2018.

VIEIRA, D. C.; NOLDIN, J. A.; DESCHAMPS, F. C.; RESGALLA, C. Ecological risk analysis of pesticides used on irrigated rice crops in southern Brazil. **Chemosphere**, v. 162, p. 48–54, 2016.

VIONE, D., FALLETTI, G., MAURINO, V., MINERO, C., PELIZZETTI, E., MALANDRINO, M., AJASSA,. Sources and Sinks of Hydroxyl Radicals upon

Irradiation of Natural Water Samples. **Environmental Science & Technology**, v. 40, n. 12, p. 3775–3781, 2006.

VIONE, D.; CALZA, P.; GALLI, F.; FABBRI, D.; SANTORO, V.; MEDANA, C. The role of direct photolysis and indirect photochemistry in the environmental fate of ethylhexyl methoxy cinnamate (EHMC) in surface waters. **Science of the Total Environment**, v. 537, p. 58–68, 2015.

VIONE, D.; DAS, R.; RUBERTELLI, F.; MAURINO, V.; MINERO, C.; BARBATI, S.; CHIRON, S. Modelling the occurrence and reactivity of hydroxyl radicals in surface waters: implications for the fate of selected pesticides. **International Journal of Environmental Analytical Chemistry**, v. 90, p. 260–275, 2010.

YAN, H.; WANG, H. Recent development and applications of dispersive liquid–liquid Microextraction. **Journal of Chromatography A**, v. 1295, p. 1–15, 2013.

YU, C.; WU, Z.; LIU, R.; DIONYSIOU, D. D.; YANG, K.; WANG, C.; LIU, H.; Novel fluorinated Bi₂MoO₆ nanocrystals for efficient photocatalytic removal of water organic pollutants under different light source illumination. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 209, p. 1–11, 2017.

YUAN, Z.; YAO, J.; LIU, H.; HAN, J.; TREBŠE, P. Photodegradation of organophosphorus pesticides in honey medium. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 108, p. 84–88, 2014.

YUWONO, M.; INDRAYANTO, G. Validation of Chromatographic Methods of Analysis. Profiles of Drug Substances, **Excipients and Related Methodology**, v. 32, n. 5, p. 241–260, 2005.

ZANONI, M. V. B.; IRIKURA, K.; PERINI, J. A. L.; BESSEGATO, G. G.; SANDOVAL, M. A.; SALAZAR, R. Recent achievements in photoelectrocatalytic degradation of pesticides. **Current Opinion in Electrochemistry**, v. 35, p. 1–9, 2022.

ZENG, T.; ARNOLD, W. A. Pesticide photolysis in prairie potholes: Probing photosensitized processes. **Environmental Science and Technology**, v. 47, n. 13, p. 6735–6745, 2013.

ZHU, Q.; YANG, Y.; LAO, Z.; ZHONG, Y.; ZHANG, K.; ZHAO, S. Photodegradation kinetics, mechanism and aquatic toxicity of deltamethrin, permethrin and dihaloacetylated heterocyclic pyrethroids. **Science of the Total Environment**, v. 749, p. 1 - 12, 2020.

ZHU, Q.; YANG, Y.; ZHONG, Y.; LAO, Z.; O'NEILL, P.; HONG, D.; ZHANG, K.; ZHAO, S. Synthesis, insecticidal activity, resistance, photodegradation and toxicity of pyrethroids (A review). **Chemosphere**, v. 254, p. 1 - 17, 2020.