

UNESP – Universidade Estadual Paulista

Instituto de Química

Poluentes Orgânicos Persistentes em ar interior: desenvolvimento de método de
extração em adsorvente para amostragem ativa

OVÍDIO JOSÉ TEIXEIRA JÚNIOR

Trabalho de Conclusão de Curso
2012

OVÍDIO JOSÉ TEXEIRA JÚNIOR

Poluentes Orgânicos Persistentes em ar interior: desenvolvimento de método de
extração em adsorvente para amostragem ativa

Trabalho de conclusão de curso apresentado
ao Instituto de Química, Universidade
Estadual Paulista, como parte dos requisitos
para obtenção do título de Bacharel em
Química

Orientador: Profa. Dra. Mary Rosa Rodrigues de Marchi

Araraquara
2012

Dedico este trabalho aos meus pais, Ovídio e Beatriz, ao meu irmão, Leonardo, por todo o apoio, carinho e atenção, mesmo distante, e à Raffaella Karen Cividini pelo companheirismo nestes quatro anos da minha vida.

AGRADECIMENTOS

Em especial à minha co – orientadora, Carolina Lourencetti, pela amizade, por tudo que me ensinou de química e pela disposição.

À minha orientadora por todo o apoio científico e cultural.

Ao professor José Salvador Lepera por nos emprestar os amostradores de ar.

Aos colegas de trabalho do Grupo GRESCO pela convivência e colaboração, em especial ao amigo Pedro Toledo Netto.

À FACTE pela bolsa concedida.

Aos meus amigos, em especial ao André Bortolucci Saggioro, companheiro de todos os seminários e ao Marcus Massahiro Sinzato, um irmão.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 -	Ilustração do sistema de amostragem passiva para coleta de POP no ar.	19
Figura 2 -	Ilustração do Tubo OVS-2, utilizado para análise de pesticidas no ar (Metodo NIOSH 5602).	20
Figura 3 -	Fórmulas estruturais dos analitos de interesse.	21
Figura 4 -	Esquema simplificado do método de extração dos pesticidas adsorvidos na resina XAD-2.	26
Figura 5 -	Esquema simplificado do método de extração dos pesticidas adsorvidos na resina XAD-2 com etapa de concentração.	27
Figura 6 -	Avaliação de Breakthrough.	28
Figura 7 -	Perfil cromatográfico da mistura dos POP estudados na concentração de 16 ng mL^{-1} .	32
Figura 8 -	Resultado dos ensaios de recuperação do método sem a etapa de concentração do extrato para dois níveis de fortificação (15 ng (baixo nível) e 30ng (alto nível) (n=4), com e sem passagem de ar pelo cartucho.	37
Figura 9 -	Resultado dos ensaios de recuperação do método com a etapa de concentração do extrato para o maior nível de fortificação 30ng (n=4), com e sem passagem de ar pelo cartucho.	38
Figura 10 -	Cromatogramas CG-ECD: amostra controle (Branco), amostra fortificada e de uma solução mista dos padrões dos analitos estudados (16 ng mL^{-1}).	40

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 -	Descrição de estudos que determinam pesticidas em ar atmosférico.	12
Tabela 2 -	Intervalo de trabalho, linearidade e precisão instrumental para p CG-ECD.	34
Tabela 3 -	Limites de detecção do método (GC/ECD, Varian 450) dos analitos estudados.	35
Tabela 4 -	Comparação entre os sistemas de solventes avaliados para a extração dos analitos estudados.	36
Tabela 5 -	Limites de detecção do método proposto.	40

RESUMO

Os Poluentes Orgânicos Persistentes (POP) são substâncias químicas extraordinariamente tóxicas e persistentes no ambiente. Devido a essas propriedades, os POP são alvos da Convenção de Estocolmo que visa proporcionar meios para eliminar a produção e o uso, incentivando a redução e, quando possível, a eliminação da liberação desses contaminantes para o ambiente. Um dos artigos da Convenção visa a avaliação dos níveis basais dessas substâncias no ambiente para acompanhar tanto a redução da liberação das mesmas no ambiente, quanto para avaliar a exposição humana a esses compostos, empregando análises de leite materno e ar, por exemplo. Apesar dos esforços para controlar a produção e a liberação desses poluentes para o meio ambiente, os dados sobre os níveis no Brasil ainda são escassos, principalmente na atmosfera e ambiente interno. Considerando a permanência das pessoas dentro de suas residências e ambientes de trabalho, este estudo apresenta um método para extração de alguns POP do adsorvente XAD-2, empregado na amostragem de ar interior, com identificação e quantificação por cromatografia gasosa e detector de captura de elétrons (GC-ECD). O intervalo de trabalho e a linearidade do GC-ECD para os analitos estudados, congêneres das bifenilas policloradas (PCBs) (28, 52, 101, 118, 138, 153 e 180), DDTs e os seus metabólitos (DDD, DDE) e endossulfam (isômeros α - e β - e o metabólito endossulfam sulfato), variou entre 0,5 e 16,0 ng mL⁻¹ com $r^2 \geq 0,967$, respectivamente. O desenvolvimento do método contemplou a escolha de sistema de extração dos analitos da resina XAD-2, agitação (90 r.p.m, 1 hora) com n-hexano (2mL) ou n-hexano: acetona (1:1) (2mL), concentração do extrato com fluxo brando de N₂ e avaliação do breakthrough, com passagem de ar pelos cartuchos fortificados antes da extração empregando bombas de sucção de ar de baixo volume (Bomba universal modelo 224-PCXR8; 5–5000 mL min⁻¹, SKC Inc., Eighty Four, PA, USA), Calibrador Dry-Cal DC-Lite (BIOS, Butler, NJ, USA). Dois níveis de fortificação foram empregados, 15 e 30 ng. Depois de selecionado o solvente n-hexano, com exatidão e precisão variando entre 56% e 121% e entre 84% e 153% (CV < 30%), para o menor e maior nível de fortificação, respectivamente (n=3), as etapas de passagem de ar pelo cartucho (XAD-2 80/40mg) fortificado e a concentração dos extratos foram avaliadas (n = 4). O fluxo da bomba foi mantido a 2L min⁻¹ durante 12 horas. A concentração do extrato resultou na perda de alguns analitos e quando precedida pela etapa de passagem de ar pelo cartucho resultou em menores valores de recuperação, 4-115 % (CV \leq 72). O método efetuado sem a etapa de concentração do extrato apresentou resultados satisfatórios (porcentagem de recuperação \geq 40% e CV \leq 20%) para os analitos PCB 28, PCB 52, PCB 101, PCB 153, PCB 180, 2,4'-DDD, 4,4'-DDD e β -endossulfam. Os resultados demonstram que o método proposto, sem a etapa de concentração do extrato, é considerado eficiente para a análise de oito analitos, PCB 28, PCB 52, PCB 101, PCB 153, PCB 180, 2,4'- DDD, 4,4'-DDD e β -endossulfam, podendo ser empregado para a determinação desses compostos em amostras de ar interior no intervalo de 10,2 a 27,0 ng m⁻³.

Palavras-chave: Poluentes Orgânicos Persistentes. Ambiente interno. Validação de método. Exposição humana.

ABSTRACT

Persistent Organic Pollutants (POPs) are chemical substances extraordinarily toxic and persistent in the environment. Due to these properties, POPs are targets of the Stockholm Convention which aims to provide means to eliminate production and use by encouraging the reduction and, where possible, eliminating the release of these contaminants to the environment. One of the articles of this Convention aims to assess the basal levels of such substances in the environment to monitor both the reduction of release to the environment, and to assess human exposure, using analyzes of milk and air for example. Although efforts to control POPs production and release to the environment have been made, data about their levels in Brazil are still scarce, mainly in the atmosphere or indoor environment. Considering the permanence of people inside its house, this study presents a method for POP extraction from XAD-2 sorbent employed in indoor air sampling, with identification and quantification by GC-ECD. GC-ECD linear range of the studied analytes, congeners of polychlorinated biphenyls (PCB) (28, 52, 101, 118, 138, 153 and 180), DDTs and their metabolites (DDD, DDE) and endosulfan (isomers α - and β - and metabolite endosulfan sulfate) ranged between 0.5 and 16.0 ng mL⁻¹ with $r^2 > 0.967$. The method developing consist of selecting the extraction solvent system by agitation (90 rpm, 1 hour) with n-hexane (2 mL) or n-hexane:acetone (1:1, v/v) (2 mL), concentration the extract with a gentle N₂ stream, and evaluation of breakthrough with passage of air through the fortified XAD-2 cartridge before extraction, employing a low volume air suction pump (Pump Model 224 universal-PCXR8; 5-5000 mL min⁻¹, SKC Inc., Eighty Four, PA, USA), Calibrator Dry-Cal DC-Lite (BIOS, Butler, NJ, USA)). Two fortification levels were employed, 15 and 30 ng. After selecting n-hexane as extraction solvent, with accuracy and precision ranging between 56% and 121% and between 84% and 153% (CV < 30%) for the low and high fortification level, respectively (n = 3), the steps of passage of air through the fortified cartridge (XAD-2 80/40mg) and the concentration of the extracts were evaluated (n = 4). The pump flow was maintained at 2 L min⁻¹ for 12 hours. Concentrating the extract resulted in losses of some analytes and when preceded by the step of passing air through the cartridge, lower recovery results were obtained, 4-115% (CV ≤ 72). The method performed without the extract concentration step presented satisfactory results (recovery ≥ 40% and CV ≤ 20%) for the analytes PCB 28, PCB 52, PCB 101, PCB 153, PCB 180, 2,4'-DDD, 4,4'-DDD and β -endosulfan. The results demonstrate that the proposed method, without the concentration step extract, is considered efficient for the analysis of eight analytes, PCB 28, PCB 52, PCB 101, PCB 153, PCB 180, 2,4'-DDD, 4,4'-DDD and β -endosulfan, and can be applied to determine those compounds in indoor air samples in the range from 10.2 to 27.0 ng m⁻³.

Keywords: Persistent Organic Pollutants. Indoor air. Method validation. Human exposure.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA	9
2	OBJETIVOS	18
3	MATERIAL E MÉTODOS	18
3.1	Descrição do estudo	18
3.2	Reagentes e Solventes	22
3.3	Vidrarias	22
3.4	Equipamentos	23
3.5	Preparo das soluções dos padrões	23
3.5.1	Instrumento e condições cromatográficas otimizadas	24
3.6	Linearidade e sensibilidade do equipamento	24
3.7	Determinação do limite de quantificação e detecção do equipamento	25
3.8	Desenvolvimento do método analítico	25
3.9	Avaliação de perdas dos pesticidas adsorvidos à resina XAD-2 durante a amostragem (<i>Breakthrough</i>)	27
3.10	Validação do método analítico	29
3.10.1	Avaliação da precisão e exatidão do método	29
3.10.2	Determinação do limite de detecção e quantificação do método	30
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	31
4.1	Análise cromatográfica	32
4.1.1	Avaliação da linearidade e limites de detecção e quantificação do equipamento	33
4.2	Desenvolvimento do método	35
4.3	Determinação do limite de detecção e quantificação do método	40
5	CONSIDERAÇÕES FINAIS	41
6	PERSPECTIVAS FUTURAS	41
	REFERÊNCIAS	42

1 INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA

Apesar dos benefícios no controle e/ou combate às pragas que evitam a queda de produção de alimentos (BARNARD et al., 1997; ECOBICHON, 2001), os pesticidas são apontados como poluentes do ambiente. Estimativas indicam que menos de 0,1% dos pesticidas efetivamente aplicados alcançam a praga alvo, ou seja, 99,9% têm potencial para se translocar para outros compartimentos ambientais (SABIK et al., 2000), podendo resultar em efeitos adversos à saúde humana e ao ambiente.

Dentre esses compostos, os pesticidas organoclorados (OC) estão entre os mais nocivos devido a sua toxicidade, bioacumulação e persistência no meio ambiente, podendo causar vários danos à saúde humana e ao meio ambiente (ATLAS; GIAM, 1986). Devido ao fato de alguns pesticidas organoclorados e outros compostos orgânicos com as mesmas características descritas serem ubíquos e nocivos, tais compostos foram classificados como poluentes prioritários pela EPA (JONES; VOOGT, 1999) e como poluentes orgânicos persistentes (POP) pela Convenção de Estocolmo (CONVENTION..., 2012)

Os poluentes orgânicos persistentes são compostos de origem natural ou antropogênica, resistentes à degradação química, fotolítica e biológica, que devido à sua baixa solubilidade em água e elevada solubilidade em meio lipídico bioacumulam nos tecidos gordurosos dos organismos vivos. São compostos semivoláteis, possuindo a capacidade de percorrer longas distâncias. Estas características, associada à sua persistência no ambiente potencializam sua periculosidade ao longo da cadeia alimentar e, conseqüentemente, os riscos de exposição dos consumidores do topo da cadeia, como é o caso do homem (JONES; VOOGT, 1999).

Com o intuito de controlar, reduzir ou até mesmo eliminar a emissão dos POPs no meio ambiente e proteger a saúde humana, foi estabelecida a Convenção de Estocolmo (CONVENTION..., 2012), adotada em 2001 e com entrada em vigor em 2004 após a ratificação de cinquenta países membros. No Brasil, o texto da Convenção de Estocolmo sobre Poluentes Orgânicos Persistentes foi promulgado pelo Decreto nº. 5472, de 20 de junho de 2005 (BRASIL, 2005).

Dado o alcance e os efeitos sobre os organismos vivos destes compostos, este tratado foi implantado para monitorar as ações dos países signatários a este respeito. Inicialmente a Convenção de Estocolmo reconheceu 12 substâncias ou seus grupos

como causadores de efeitos adversos em seres humanos e do ecossistema, divididos em três categorias: pesticidas (aldrim, clordano, DDT, dieldrin, endrim, heptacloro, hexaclorobenzeno, mirex e toxafeno), produtos químicos industriais (hexaclorobenzeno e bifenilas policloradas (PCBs)), subprodutos (hexaclorobenzeno, dibenzo-p-dioxinas e dibenzofuranos policlorados (PCDD/PCDF), e bifenilas policloradas (PCB) (de fonte de combustão)).

Após a 4ª Conferência das Partes (COP 4), realizada em 2009, nove novos produtos químicos foram estabelecidos como POP pela Convenção: pentaclorobenzeno, clordecone, lindano, hexabromodifenil (HBB), pentabromodifenil éter (Penta-PBDE), octabromodifenil éter (Octa-PBDE), alfa e beta-hexaclorociclohexano e Perfluorooctano sulfonato (PFOS).

Recentemente, representantes de 127 países se reuniram em Genebra em abril de 2011, (COP 5), e decidiram por incluir à lista de POP o endossulfam.

O principal uso dos pesticidas indicados está associado às atividades agrícolas, sendo que o uso de muitos está proibido no Brasil desde os anos 1980. Entretanto, estes produtos também foram empregados em residências e jardins públicos, no controle de plantas daninhas nas áreas industriais, rodovias e ferrovias, no tratamento de madeira e no combate a vetores transmissores de doenças, em campanhas de saúde pública (BARCELÓ; HENNION, 1997). O endossulfam é intensamente utilizado no Brasil em várias culturas. Entretanto, sua comercialização e uso serão proibidos a partir de 2013 (BRASIL, 2010).

Outra classe de compostos contemplados pelo Convênio, os PCB, são compostos organoclorados resultante da reação do grupo bifenila com o cloro anidro na presença de catalisador. As diferentes moléculas dos PCBs, denominadas congêneres, podem apresentar diversas substituições possíveis dependendo da quantidade de átomos de cloro, Embora possam ser formados 209 congêneres diferentes, somente cerca de 130 foram utilizados em produtos comerciais (PENTEADO, 2001).

Os PCB foram sintetizados inicialmente por volta de 1800 na Alemanha, porém sua produção em escala industrial foi iniciada a partir de 1922. Seu pico de produção ocorreu em 1970 com 50.000 toneladas. A grande disseminação de produtos contendo PCBs deve-se principalmente a suas propriedades físicas e químicas. Dentre elas destacam-se alta constante dielétrica e elevada estabilidade térmica. Estas propriedades

possibilitaram o emprego de misturas técnicas contendo PCBs em diversos setores industriais como transformadores elétricos, bombas de vácuo, resinas plastificantes, adesivos, plastificantes para borracha, aditivos antichama, lubrificantes, papel carbono, entre outros usos (PENTEADO, 2001).

Entre os artigos do Convênio de Estocolmo um refere-se à investigação, desenvolvimento e vigilância dos POPs, incluindo os seguintes aspectos:

- fontes e liberação no ambiente;
- presença, nível e tendências nas pessoas e no ambiente;
- transporte, destino final e transformação no ambiente;
- efeitos na saúde humana e no ambiente;
- efeitos sócio-econômicos e culturais;
- redução e ou eliminação de sua liberação e
- metodologias para monitoramento das fontes geradoras.

Para isso, foi proposto um plano de monitoramento global de poluentes orgânicos persistentes para determinar o nível basal das concentrações desses compostos no ambiente dando suporte a avaliação das metas da Convenção. Juntamente com este plano, foi elaborado um guia que fornece suporte técnico para a implementação do mesmo. As matrizes ar e leite humano ou sangue materno foram recomendadas em uma primeira avaliação por considerar a exposição humana.

A determinação dos POP nessas matrizes pode contribuir para o melhor entendimento do risco causado por essas substâncias à saúde humana.

Como apresentado na Tabela 1, alguns trabalhos alertam para os índices de pesticidas encontrados no ar. Os pesticidas presentes nas fases gasosas e particuladas do ar podem oferecer risco à saúde humana e ao ambiente. Considerando as formas de deposição dos pesticidas da atmosfera, seca e úmida, o homem está exposto àqueles presentes no ar por absorção dérmica, inalação e ingestão (GONÇALVES et al. 2009).

Tabela 1- Descrição de estudos que determinam pesticidas em ar atmosférico.

Analitos	Nível (ng/m³)	Adsorvente	Solvente de extração	Sistema de Amostragem	Técnica Analítica	País/Região	Local	Referência
9 POP	0,00001-0,00168	PUF e QFF	Acetona	Ativo	GC-ECD	China	Rural, litoral e urbano	Lammel et al. (2007)
POP	0,0008-0,631	QFF	Ciclohexano/Acetona (1:1 v/v)	Ativo	GC-ECD e GC-MS	China	Urbano	Xu et al. (2005)
POP	0,0003-0,453	FFV e PUF	Diclorometano	Ativo	GC-MS	Reino Unido	Urbano	Harrad et al. (2004)
17 POP	0,001-81,3	FFG e PUF	n-Hexano/Cloreto de Metileno (50:50)	Ativo	GC-ECD	França	Urbano	Scheyer et al. (2005)
24 POP	0,0008-3,85	FFG e PUF	Éter de Petróleo	Ativo	GC-MS	México	Rural	Alegria et al. (2006)
44 POP	0,000003-0,280	PUF	Diclorometano	Passivo	GC-MS	Reino Unido	Rural, remoto e urbano	Jaward et al. (2004)
14 POP	0,002-0,136	FFQ e XAD-2	Acetona/Hexano (1:1 v/v)	Ativo	GC-ECD	Estados Unidos	Rural	Buehler et al. (2001)
19 POP	0,01-1,20	PUF	Éter de Petróleo	Ativo e Passivo	GC-MS	Estados Unidos	Rural	Gouin et al. (2005)
POP	0,0025-0,0990	PUF	Acetona e Éter de Petróleo	Passivo	GC-MS	Chile	Remoto e urbano	Pozo et al. (2004)
POP	0,00045-5,4	PUF	Diclorometano	Passivo	GC-MS	Índia	Remoto e urbano	Zhang et al. (2008)
POP	0,02-0,176	XAD-2	Tolueno e Acetona/Hexano (1:1 v/v)	Passivo	GC-MS	Regiões polares e do Pacífico Sul	Remoto	Baek et al. (2011)
POP	0,24-1,48	GFF e PUF	Água pura, Metanol, Acetona/Hexano (1:1 v/v) e Diclorometano	Ativo	GC- μ ECD	Turquia	Rural, litoral e urbano	Cindoruk (2011)
POP	0,04-0,41	PUF	Diclorometano	Passivo	GC-ECD	Índia	Rural, urbano e remoto	Devi et al. (2011)

POP: Poluentes Orgânicos Persistentes; PUF: Espuma de poliuretano; QFF: Filtro de fibra de quartzo; GFF: Filtro de fibra de vidro; XAD: resina polimérica Amberlita; GC: Cromatografia Gasosa; ECD: Detector de captura de elétrons; MS: Espectrômetro de Massas; MSD: Detector de massas seletivo; ACF: Filtro de carbono ativado; SPMD: Dispositivo de membrana semipermeável; μ ECD: Detector de captura de micro elétrons.¹

Tabela 1. Continuação.

Pesticidas	Nível (ng/m ³)	Adsorvente	Solvente de extração	Sistema de Amostragem	Técnica Analítica	País/Região	Local	Referência
POP	0,004-0,344	QFF, PUF e ACF	Acetona e Tolueno	Ativo	GC-MS	Coréia	37 regiões	Park et al. (2011)
POP	0,247-0,972	PUF	Éter de Petróleo	Passivo	GC-MS	Índia	Rural, urbano e remoto	Pozo et al. (2011)
POP	0,218-2,324	PUF	Diclorometano/Hexano (1:1 v/v)	Passivo	GC-MS	Filipinas	Rural e urbano	Santiago et al. (2011)
POP	0,008-124	PUF	Diclorometano	Passivo	GC-ECD	República da Macedônia	Rural e urbano	Stafilov et al. (2011)
POP	0,0005-0,123	PUF	Diclorometano	Passivo	GC-MSD	China	Remoto	Wang et al. (2011)
POP	0,014-2,00	PUF e QFF	Cloreto de metileno/Hexano (1:1 v/v)	Ativo	GC-MS	China	Urbano	Zhang et al. (2011)
POP	0,0003-0,35	SPMD	Ciclohexano	Ativo e Passivo	GC-MS	Alemanha	Urbano	Zhu et al. (2011)
POP	0,0001-0,217	SPMD	Ciclohexano	Ativo	GC-MS	Suíça e Áustria	Remoto	Zhu et al. (2011)
POP	0,006-0,352	QFF e PUF	Diclorometano/Metanol (2:1 v/v) e Acetona/Hexano (3:1 v/v)	Ativo	GC-ECD e GC-MS	Espanha e Reino Unido	Rural	Cabrerizo et al. (2011)
POP	0,006-0,270	QFF e PUF	Diclorometano	Ativo	GC-ECD e GC-MSD	China	Remoto	Xu et al. (2011)
POP	0,004-3,20	QFF e PUF	Diclorometano	Ativo	GC-ECD	China	Rural e urbano	Ling et al. (2011)
POP	0,001-0,02	QFF	Hexano/Acetona (1:1 v/v)	Ativo	GC- μ ECD	China	Urbano	Xu et al. (2011)
POP	0,006-0,68	PUF	Acetona e Éter de Petróleo	Passivo	GC- μ ECD	China	Urbano	Li et al. (2011)
POP	0-20000	GFF	n-Hexano/Acetona (4:1)	Ativo	GC-ECD	Dinamarca	Ambiente interno	Bräuner et al. (2011)

POPs: Poluentes Orgânicos Persistentes; PUF: Espuma de poliuretano; QFF: Filtro de fibra de quartzo; GFF: Filtro de fibra de vidro; XAD: resina polimérica Amberlita; GC: Cromatografia Gasosa; ECD: Detector de captura de elétrons; MS: Espectrômetro de Massas; MSD: Detector de massas seletivo; ACF: Filtro de carbono ativado; SPMD: Dispositivo de membrana semipermeável; μ ECD: Detector de captura de micro elétrons.

Tabela 1. Continuação.

Pesticidas	Nível (ng/m ³)	Adsorvente	Solvente de extração	Sistema de Amostragem	Técnica Analítica	País/Região	Local	Referência
POPs	1520-12370	PMDS e QFF	Dessorção térmica	Ativo	GC-MS	África do Sul	Ambiente interno	Naudé et al. (2012)
HPAs e PCBs	0,04-0,35	XAD-2	Diclorometano	Passivo	GC-MS	Canadá	Rural	Barthel et al. (2012)
POPs	BDL-4700	PUF	Éter de Petróleo	Passivo	GC-MS	Itália	Rural, remoto e urbano	Estellano et al. (2012)
POPs	26,74-45,08	XAD	Cloreto de Metileno: Hexano (1:1)	Passivo	GC-HRMS	Antártica	Remoto	Li et al. (2012)
POPs	0,0001-0,129	PUF - XAD-4 - GFF	Diclorometano	Ativo e Passivo	GC-MS	Reino Unido e Noruega	Rural	Schuster et al. (2012)

POPs: Poluentes Orgânicos Persistentes; BDL: abaixo do limite de detecção; PUF: Espuma de poliuretano; QFF: Filtro de fibra de quartzo; GFF: Filtro de fibra de vidro; XAD: resina polimérica Amberlita; GC: Cromatografia Gasosa; ECD: Detector de captura de elétrons; MS: Espectrômetro de Massas; PMDS: polidimetilsiloxano; HRMS: espectrômetro de massas de alta resolução.

Muita atenção tem sido dada à pesquisa, monitoramento e regulação da poluição do ar interior e ar ambiente. Como resultado, existe um equívoco geral de que a poluição do ar por contaminantes químicos é um fenômeno que ocorre somente ao ar livre (MAERTENS et al., 2004). Concentrações de substâncias químicas são muitas vezes maiores em ambientes internos, uma vez que grande parte das fontes está presente nesses ambientes (UNITED STATES..., 1999). O risco apresentado por estas exposições é potencialmente ainda maior pela proporção estimada de tempo gasto nesses ambientes (ENVIRONMENT AUSTRALIA , 2001).

Um estudo realizado na cidade de Gotemburgo, Suécia, revelou altas concentrações de hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (HPAs), bifenilas policloradas (PCBs), pesticidas organoclorados (OCPs) e éteres difenílicos polibromados (PBDEs) em ambientes internos (BOHLIN et al., 2008). Como este país localiza-se em uma região de clima frio e, conseqüentemente, sua população passa grande parte do tempo em ambientes fechados, os resultados obtidos alertam para a necessidade de pesquisas sistemáticas nesses locais.

Sabendo que estes poluentes causam supressão do sistema imune, carcinogênese, entre outros efeitos (PEREIRA et al., 2010), determinar suas concentrações e conhecer seus efeitos torna-se uma questão de saúde pública. Assim sendo, o estudo em ambientes internos contribuirá para esclarecer algumas lacunas ainda existentes em se tratando de POP no ar.

Como para os pesticidas de uma forma geral (YUSÀ et al., 2009), os níveis de POP no ar são geralmente baixos e por isso, técnicas de amostragem, pré-concentração e extração apropriadas são necessárias para atingir a sensibilidade dos instrumentos analíticos. Para pesticidas, a amostragem em ar consiste na pré-concentração dos analitos em filtro e/ou adsorventes sólidos com o auxílio de equipamentos de coleta de ar de alto e baixo volume (amostradores ativos) ou amostradores passivos (GIL; SINFORT 2005), posterior extração dos analitos adsorvidos com técnicas de extração como Soxhlet e sonificação; identificação e quantificação por cromatografia gasosa, acoplada a detectores clássicos e espectrômetro de massas e, mais recentemente, devido à maior polaridade e baixa estabilidade térmica da nova geração de pesticidas, cromatografia líquida acoplada à espectrometria de massas (ALEGRIA et al., 2006; AULAGNIER et al., 2008; BATTERMAN et al., 2008; YUSÀ et al., 2009).

Nos amostradores ativos, as substâncias químicas, presentes na fase gasosa e particulada do ar, são coletadas e pré-concentradas pela passagem forçada de ar por filtros e/ou adsorventes com auxílio de uma bomba de sucção. Os pesticidas presentes na fase particulada são retidos no filtro, e os presentes na fase gasosa, pelo adsorvente. Os amostradores ativos podem ser de alto e baixo volume, dependendo da bomba de sucção utilizada. É importante mencionar que o tipo de amostrador, assim como as condições de operação, como o fluxo de ar, o adsorvente utilizado e o tempo de amostragem, estão estritamente relacionados com os propósitos do estudo.

Os amostradores de alto volume são utilizados e recomendados para pré-concentração de pesticidas em ambientes abertos, onde a concentração dos mesmos é baixa devido ao efeito de diluição e transporte dos mesmos pelo vento. Os amostradores de baixo volume também são utilizados para ambientes abertos, mas em razão do baixo volume de ar amostrado, os mesmos vêm sendo utilizados, principalmente, em avaliações de exposição ocupacional e estudos controlados em laboratório (YUSÀ et al., 2009).

Os amostradores passivos são instrumentos que coletam os pesticidas da atmosfera sem o auxílio de uma bomba de sucção. Consiste de um material com alta capacidade de retenção dos analitos de interesse. Esse tipo de sistema permite a amostragem de ar em áreas onde a logística de uso de amostradores ativos por longos períodos não seria possível, como em locais remotos com ausência de suprimento de energia. Os amostradores passivos são capazes de coletar somente substâncias na fase gasosa do ar e a duração das amostragens varia entre semanas e meses, período mais longo do que o requerido quando são utilizados os amostradores ativos. Um dos grandes desafios do uso de amostradores passivos é estimar a concentração dos analitos em ar a partir das concentrações encontradas no material coletor contido no amostrador.

A comparação do uso de amostradores ativo e passivo para a determinação dos níveis de pesticidas organoclorados, bifenilas policloradas e éteres de difenilas polibromada em ar tem demonstrado boa concordância com os valores obtidos, sugerindo que os dois procedimentos de amostragem produzem resultados comparáveis (GOUIN et al., 2005).

Na Tabela 1 estão sumarizados artigos da literatura que abordam a determinação de POP no ar, em diversos cenários. Nota-se que o adsorvente mais utilizado é a espuma

de poliuretano (PUF) e os sistemas de amostragem empregados geralmente são os dinâmicos.

Similarmente aos estudos que identificam e quantificam POP em matrizes ambientais como solo, água e sedimento, a determinação desses compostos em ar também requer métodos analíticos simples, precisos e exatos. Esses parâmetros são considerados importantes em estudos mais complexos, como os de monitoramento ambiental, devido ao elevado número de análises requeridas (SPADOTTO et al., 2004). A confiabilidade dos resultados obtidos nesses estudos é também importante, uma vez que podem ser utilizados para estabelecer limites de qualidade do ar e em estudos de avaliação de risco humano (BAKER et al., 1996) e ambiental (DUYZER, 2003).

2 OBJETIVOS

Avaliar a eficiência de um método de extração e determinação de alguns POP (DDTs, PCBs e endossulfam) em adsorventes utilizados em sistema de amostragem ativa.

3 MATERIAL E MÉTODOS

Neste trabalho avaliou-se a eficiência de um método de extração e determinação de alguns POP em adsorvente utilizado em um sistema de amostragem dinâmico, além de ser instalado um sistema de amostragem passiva.

3.1 Descrição do estudo

O sistema de amostragem passiva instalado é o que está sendo utilizado em uma rede latino americana para avaliação de POP no ar (Figura 1). Essa rede é coordenada pelo Prof. Dr. Gilberto Fillman da Universidade Federal do Rio Grande (FURG), com o qual este grupo de pesquisa colabora. Nesta rede avaliam-se os POPs em ar atmosférico, *outdoor*. O sistema de amostragem, basicamente, compreende um suporte para um tubo

preenchido de XAD-2 que foi instalado em um ponto do Instituto de Química – UNESP, Araraquara, cerca de 2 m do solo e o tempo de amostragem previsto será de 12 meses.

Figura 1- Ilustração do sistema de amostragem passiva para coleta de POP no ar.

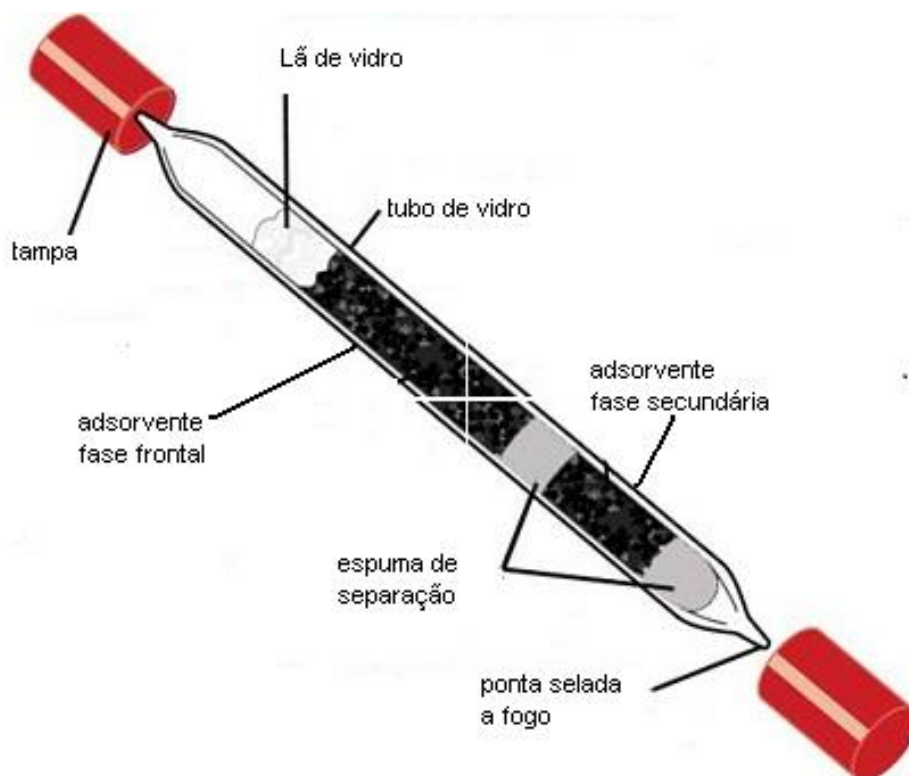


Fonte: elaborada pelo autor.

O método de extração foi baseado em recomendações do Instituto Nacional de Segurança e Saúde Ocupacional dos Estados Unidos (U.S. National Institute of Occupational Safety and Health) para análise de pesticidas organofosforados em ambiente de trabalho (NIOSH, 1998). Em síntese, o método recomendado sistema dinâmico com a utilização de bombas de amostragem pessoal (vazão entre 0,2 e 1 L min⁻¹) acoplada a tubos de amostragem contendo XAD-2 como adsorvente. Um exemplo de cartucho de amostragem é ilustrado na Figura 2.

Figura 2- Ilustração do cartucho, utilizado para análise de pesticidas no ar

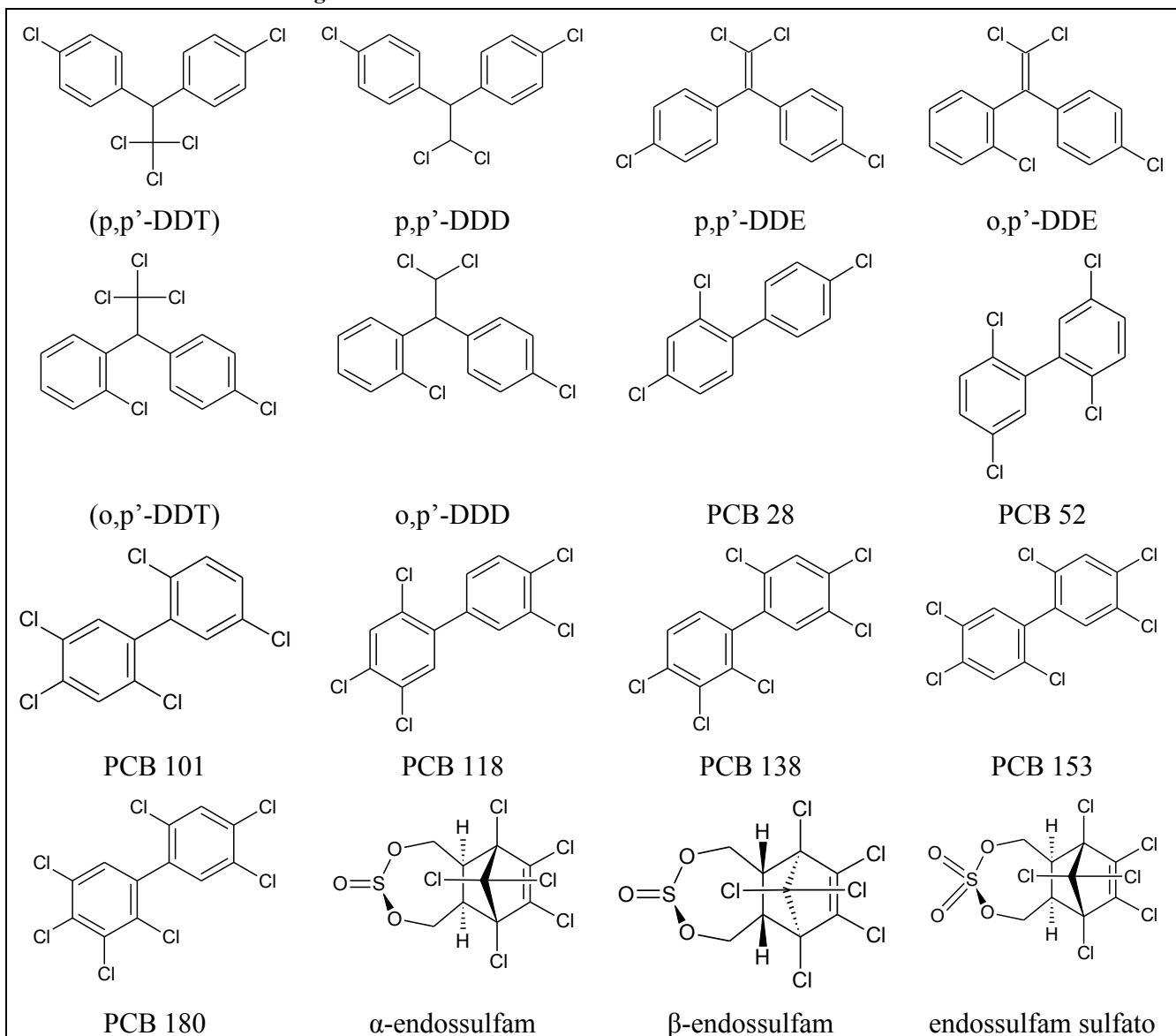
(Metodo NIOSH 5602).



Fonte: (SOCIÉTÉ..., 2010).

O desenvolvimento experimental foi iniciado pela otimização das condições de separação cromatográfica (GC-ECD) dos analitos DDTs (p,p'-DDT, o,p'-DDT, p,p'-DDD, o,p'-DDD, p,p'-DDE, o,p'-DDE), PCB (28, 52, 101, 118, 138, 153, 180) e endossulfam (α -, β -endossulfam e seu produto de degradação endossulfam sulfato) (Figura 3). A escolha dessas substâncias deve-se a presença dos mesmos na lista dos POP priorizados pela Convenção de Estocolmo. Os congêneres dos PCB indicados são os comumente encontrados em matrizes ambientais e recomendados para estudo com amostras ambientais pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (U. S. Environmental Protect Agency).

Figura 3- Fórmulas estruturais dos analitos de interesse.



Fonte: Elaborada pelo autor

Primeiramente, foram testados os parâmetros de desempenho do sistema cromatográfico. Foram realizados 24 testes modificando a programação de temperatura, tipo de injeção (split, splitless, split/splitless (Injeção de Grob)) e vazão do gás.

A seguir foram efetuados estudos da eficiência da extração dos analitos do meio amostral. Para isso foi estudado o desempenho de dois solventes: hexano e n-hexano: acetona (1:1 v/v). Foram seguidas as recomendações do método NIOSH 5602 (NATIONAL..., 1998) para análise de resíduos de pesticidas organofosforados em ar.

.Os seguintes parâmetros de validação foram determinados: exatidão (porcentagem de recuperação), precisão (desvio padrão), linearidade, seletividade, intervalo de trabalho, limite de detecção e limite de quantificação.

Para o sistema ativo, a avaliação da existência de *breakthrough* (saturação do adsorvente contido no cartucho) foi feita analisando as duas porções dos adsorventes contidos no cartucho, após a passagem de ar pelo mesmo.

3.2 Reagentes e Solventes

Nas análises foram utilizados: acetona PA, n-hexano e isoctano, todos grau HPLC e da marca Mallinckrodt Chemicals.

Os padrões de alta pureza (> 97%) dos congêneres dos PCBs (28, 52, 101, 118, 138, 153, 180 e 209) e dos pesticidas organoclorados (o,p'-DDT, p,p'-DDT, o,p'-DDE, p,p'-DDE, o,p'-DDD, p,p'-DDD e endossulfam (α -, β - e sulfato)) foram adquiridos da Dr. Ehrenstorfer (Wesel, Germany), e o TBB (escrever nome por extenso) da Sigma Aldrich.

Utilizou-se nitrogênio para secagem.

3.3 Vidrarias

As vidrarias utilizadas nas análises foram lavadas inicialmente com detergente comum e água em abundância e, posteriormente, deixada submersas por aproximadamente 24 horas, em solução aquosa a 10% de detergente Extran Alcalino MA 02 (Merck), sendo que após esse período, enxaguou-se com água da torneira, água deionizada e pequenas porções de acetona PA, para garantir a limpeza. Em seguida, foram secas em estufa à temperatura de 50 °C, exceto as vidrarias de precisão, as quais foram secas à temperatura ambiente.

3.4 Equipamentos

Análise:

- Balança analítica, com resolução de 0,01 mg – METTLER TOLEDO – AG245
- Mesa Agitadora - MARCONI
- Filtros – CHROMATOFIL (PET 45/15 MS e RC 45/15 MS)
- Cromatógrafo a gás: VARIAN 450. Detector de captura de elétrons: VARIAN CP-8400 autosampler.

Sistema de coleta de ar:

- Bomba de amostragem de fluxo constante (Universal Pump Model 224-PCXR8; 5–5000 mL min⁻¹, SKC Inc., Eighty Four, PA, USA).
- Calibrador Dry-Cal DC-Lite (BIOS, Butler, NJ, USA)
- Cartuchos com resina XAD-2 e fibra de vidro, tamanho 13 a 8X75mm, duas seções, 270 x 140 mg, com GO end e tamanho 7X70mm, duas seções, 80 x 40 mg, com GS end (SKC).

3.5 Preparo das soluções dos padrões

As soluções estoque dos analitos foram preparadas, individualmente, a partir dos padrões primários sólidos dos analitos em isooctano (concentração final de aproximadamente 100 ng mL⁻¹). De uma solução mista contendo os congêneres dos PCBs de interesse (28, 52, 101, 118, 138, 153 e 180) de concentração 10µg/mL tomou-se uma alíquota de 1mL em um balão volumétrico de 10mL e completou-se o volume com isooctano (concentração final 1,0 µg mL⁻¹). Da solução estoque de OCPs e PCBs foram preparadas duas soluções intermediárias - contendo a mistura dos analitos - de concentração 12,5 ng mL⁻¹ e 125 ng mL⁻¹. De um padrão de PCB 209 de concentração 10 ng mL⁻¹ preparou-se uma solução de concentração 250 ng mL⁻¹ e, a partir desta, outra de

concentração 50 ng mL^{-1} , que originou uma de concentração 5 ng mL^{-1} , todas em isoctano. A solução do *surrogate*, TBB, também foi preparada a partir do padrão sólido em isoctano. As soluções estoque e as soluções intermediárias foram conservadas em freezer ($-4 \text{ }^{\circ}\text{C}$).

3.5.1 Instrumento e condições cromatográficas otimizadas

A identificação e quantificação dos analitos foram realizadas em um cromatógrafo a gás Varian 450 com detector de captura de elétrons (ECD) Varian CP-8400 autosampler. A coluna cromatográfica utilizada foi modelo ZB-5MS (5% fenilmetilsiloxano, $60 \text{ m} \times 0.25 \text{ mm I.D.}$). A programação de temperatura do forno otimizada foi: $160 \text{ }^{\circ}\text{C}$ (1min) $\rightarrow 3 \text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1} \rightarrow 214 \text{ }^{\circ}\text{C}$ (2 min) $\rightarrow 0,8 \text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1} \rightarrow 220 \text{ }^{\circ}\text{C}$ (1min) $\rightarrow 10 \text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1} \rightarrow 290 \text{ }^{\circ}\text{C}$ (10 min). Volume de injeção: $1 \text{ } \mu\text{L}$. Injetor no modo “split/splitless” (injeção de Grob). Temperatura do injetor: $240 \text{ }^{\circ}\text{C}$. Temperatura do detector: 300°C . Gás de arraste e *makeup*: N_2 (99,999%); vazão total = $33,0 \text{ mL min}^{-1}$.

3.6 Linearidade e sensibilidade do equipamento

A linearidade corresponde à capacidade do método em gerar resultados diretamente proporcionais à concentração da substância em análise (RIBANI et al., 2004). Esse parâmetro pode ser avaliado pelo coeficiente de determinação da curva analítica.

A sensibilidade de um método indica sua capacidade de diferenciar duas concentrações próximas, com determinado nível de confiança (LANÇAS, 2004). Constitui o coeficiente angular da curva analítica.

Curvas analíticas foram obtidas a partir de soluções mistas dos analitos, cujos valores de concentrações foram, aproximadamente, 0,5, 1,0, 2,0, 4,0, 6,0, 8,0, 12,0, 14,0 e $16,0 \text{ ng mL}^{-1}$. Como padrão interno foi utilizado o PCB 209 ($5,0 \text{ ng mL}^{-1}$) e como *surrogate* o TBB ($10,0 \text{ ng mL}^{-1}$). Curvas analíticas da razão resposta analito/resposta padrão interno em função da razão concentração do analito/concentração do padrão interno foram construídas. Posteriormente foi aplicado o teste de Huber para verificar esta linearidade (VALENTE, 2003).

3.7 Determinação do limite de quantificação e detecção do equipamento

A determinação do limite de detecção do equipamento foi feita pelo método visual. Para o método visual foram realizadas injeções de soluções dos padrões contendo baixas concentrações conhecidas e considerou-se o limite de detecção como sendo a menor concentração que forneceu resposta detectável, distinta do sinal analítico do ruído. O limite de quantificação foi considerado como a menor concentração que forneceu repetitividade da resposta cromatográfica, fazendo parte também da curva analítica. (RIBEIRO, 2008).

3.8 Desenvolvimento do método analítico

A eficiência do método foi avaliada por meio de experimentos de adição e recuperação, que consiste na adição de soluções com diferentes concentrações do analito na amostra e posterior determinação da concentração do analito adicionado através do método analítico aplicado (BRITO et al., 2003). Dois níveis de fortificação foram selecionados nesse estudo considerando o intervalo de trabalho do sistema GC-ECD.

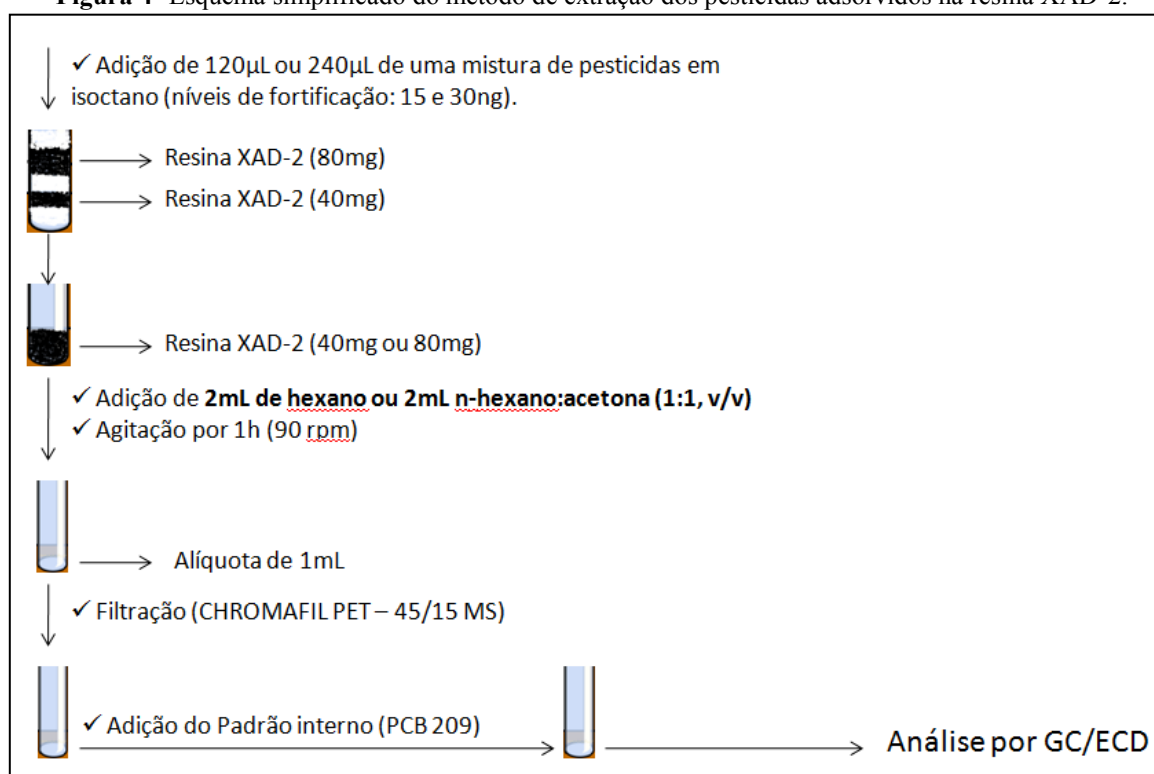
A fortificação foi feita com cartuchos da resina XAD-2 contendo 140/270 mg (para os testes de recuperação com os diferentes solventes) e 40/80 mg (para os demais testes). A cada cartucho foram adicionados 120 e 240 μL da solução mista em isoctano contendo os analitos, obtendo os níveis de fortificação de 15 (menor nível) e 30 ng (maior nível), respectivamente. A etapa da extração foi feita após a espera de 1 hora para completa evaporação do solvente.

Para avaliar a eficácia da extração dos analitos adicionados à resina XAD-2 foram testados dois sistemas de solventes: hexano e n-hexano:acetona na proporção de 1:1 (v/v) ($n = 3$).

A resina XAD-2, contendo os analitos adsorvidos, foi transferida para um frasco de vidro de 8 mL. As duas porções de adsorvente foram analisadas separadamente. Os filtros de vidro foram analisados juntos com a resina. Iniciou-se a extração adicionando 2 mL do sistema de solventes em cada frasco. Posteriormente os tubos foram agitados em

uma mesa agitadora automática durante 1 hora (90 r.p.m, 15 Hz). Feito isso, uma alíquota de 1mL foi filtrada para um vial (1,5 mL) utilizando filtros de poliéster (CHROMAFIL PET 45/15 MS). Por fim, adicionou-se 200 μL de uma solução de PCB 209 (250 ng mL^{-1}) e fez-se a análise por GC-ECD. A Figura 4 apresenta o esquema simplificado de extração dos pesticidas adsorvidos na resina XAD-2.

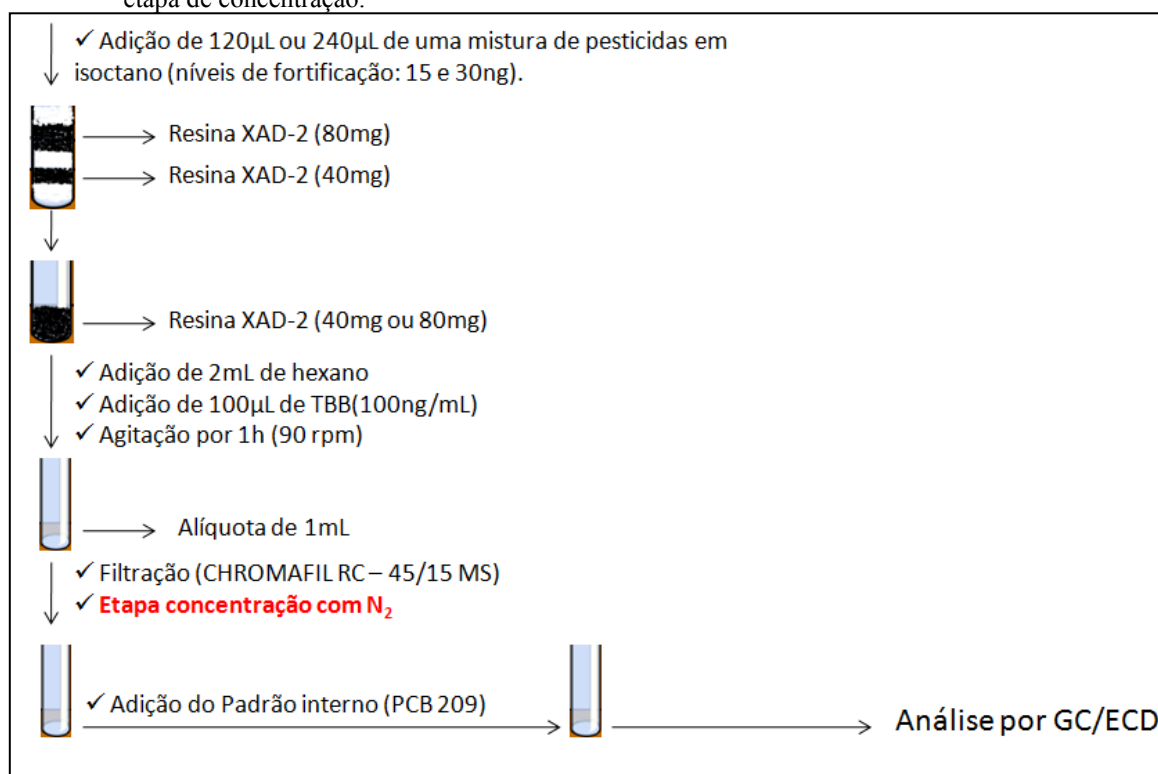
Figura 4- Esquema simplificado do método de extração dos pesticidas adsorvidos na resina XAD-2.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Após este estudo, uma etapa de concentração dos analitos com N_2 foi acrescentada visando à diminuição do limite de quantificação do método, uma vez que se esperam baixas concentrações dos analitos no ar. Essa etapa consiste em fazer a secagem de todo o volume do extrato (aproximadamente 2 mL) para posterior redissolução dos analitos em 100 μL de PCB 209 (5 ng mL^{-1}) ($n = 4$). O *surrogate* TBB foi adicionado no início da extração para verificação de perdas dos analitos durante o processo. A Figura 5 apresenta o esquema simplificado de extração dos pesticidas adsorvidos na resina XAD-2 incluindo a etapa de concentração. Os filtros de celulose regenerada (CHROMAFIL RC 45/15 MS) foram utilizados ao invés dos filtros de poliéster considerando o custo e a disponibilidade no laboratório. Ambos filtros são recomendados para os tipos de solventes empregados na extração.

Figura 5- Esquema simplificado do método de extração dos pesticidas adsorvidos na resina XAD-2 com etapa de concentração.

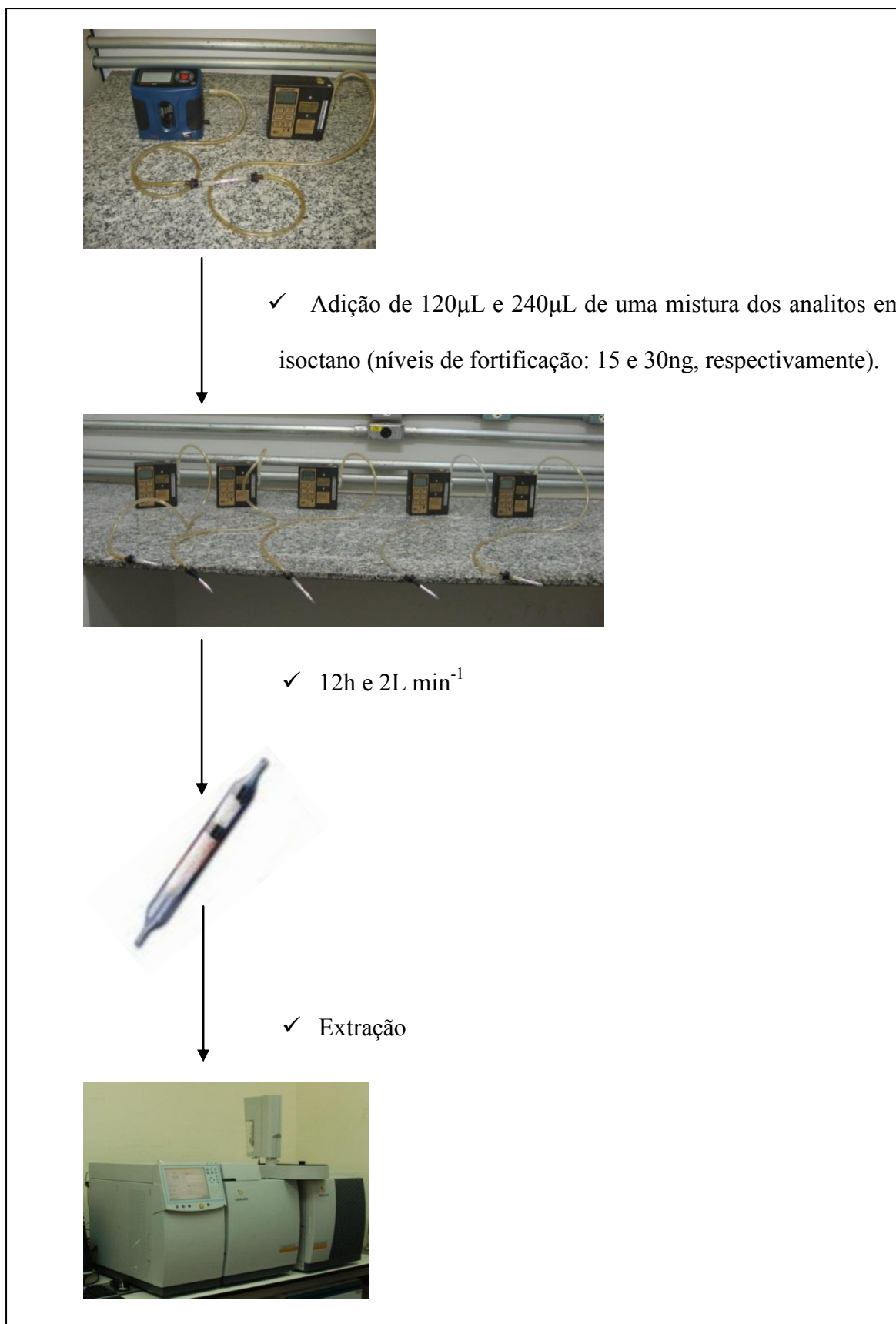


Fonte: Elaborada pelo autor.

3.9 Avaliação de perdas dos pesticidas adsorvidos à resina XAD-2 durante a amostragem (*Breakthrough*)

Primeiramente, todas as bombas foram calibradas para ajustar a vazão desejada (2L min^{-1}). Esta vazão é proporcional a troca gasosa da respiração humana. Depois, conectaram-se os cartuchos fortificados à bomba, nos dois níveis (15 e 30ng) - com a maior parte (80mg) em contato com o ar. As bombas foram mantidas ligadas, passando ar pelos cartuchos, durante 12 horas, tempo aproximado de permanência dos seres humanos em suas residências. Passado este tempo, as bombas foram novamente calibradas para verificar se a vazão manteve-se constante. Após este período, os analitos foram extraídos da resina XAD-2 como procedimentos descritos nas Figura 4 e Figura 5 e determinados por GC-ECD (Figura 6) ($n = 4$).

Figura 6- Avaliação de Breakthrough.



Fonte: Elaborada pelo autor.

3.10 Validação do método analítico

Os seguintes parâmetros de validação do método analítico foram determinados: exatidão, precisão, seletividade e limites de detecção e quantificação do método.

3.10.1 Avaliação da precisão e exatidão do método

A precisão representa a dispersão de resultados entre ensaios independentes, repetidos de uma mesma amostra, amostras semelhantes ou padrões, sob condições definidas (RIBANI, 2004). A precisão pode ser expressa como uma estimativa do desvio padrão (s) ou desvio padrão relativo (DPR), também conhecido como coeficiente de variação (CV%), de uma série de repetições da mesma amostra, em diferentes preparações (CASSIANO, 2009).

Neste estudo a precisão foi determinada pelo desvio padrão e pelo coeficiente de variação (CV). O desvio padrão é calculado pela seguinte equação:

$$s = \sqrt{\frac{\sum(x_i - \bar{x})^2}{n-1}} \quad (1)$$

Sendo:

\bar{x} = média das determinações

x_i = valor individual de uma medição

n = número de medições

O coeficiente de variação (CV) foi calculado pela seguinte equação:

$$CV(\%) = \frac{s}{\bar{x}} \times 100 \quad (2)$$

Sendo:

\bar{x} = média das determinações

S = desvio padrão

Para avaliação da exatidão, quatro métodos principais são empregados: baseados no uso de material de referência certificado (MRC), na comparação do método proposto com um método de referência, no uso de ensaios de recuperação na matriz e em estudos colaborativos (BRITO, 2004).

Neste estudo, os ensaios de recuperação foram empregados durante o desenvolvimento e validação do método.

A quantidade percentual recuperada pelo processo foi calculada usando a fórmula:

$$Rec \% = \frac{m_D}{m_{AD}} * 100 \quad (3)$$

Sendo:

Rec %: percentagem de recuperação dos pesticidas

m_D : massa (ng) do pesticida presente no extrato, determinada pela análise cromatográfica

m_{AD} : massa (ng) do pesticida adicionada à amostra

Em análise de resíduos de pesticidas, um método analítico é considerado exato quando a recuperação do analito encontra-se na faixa de 70-120 % e é considerado preciso quando o coeficiente de variação, entre as amostras replicatas, não ultrapassa 20 %, de acordo com Thier e Zeumer (1987). Quando baixos percentuais dos analitos estão presentes na amostra, os valores de recuperação podem ser aumentados, podendo o intervalo de recuperação ser de 40 a 120% (ASSOCIATION OF ANALYTICAL CHEMISTRY, 1993) e o coeficiente de variação igual a 45 % (WOOD, 1999).

3.10.2 Determinação do limite de detecção e quantificação do método

O limite de quantificação (LQ) representa a menor concentração da substância em exame que pode ser medida, utilizando um determinado procedimento experimental (RIBANI, 2004). Para análise de resíduos de pesticidas, o limite de quantificação do

método corresponde ao menor nível de fortificação analisado com recuperação $\geq 70\%$, coeficiente de variação $\leq 20\%$ e que seja um valor igual ou maior que o limite de detecção ($LQM \geq LDM$) (THIER; ZEUMER, 1987). O limite de detecção do método pode ser estimado pelo menor nível de recuperação pelas equações a seguir:

$$LD = \frac{2 \times t_{n,95\%} \times S_{com}}{S} \quad (4)$$

$$S_{com} = \sqrt{\frac{(m-1)s_A^2 + (n-1)s_B^2}{m+n-2}} \quad (5)$$

Sendo:

- $t_{n,95\%}$: valor tabelado em função do número de análises;
- S_{com} : estimativa do desvio padrão combinado;
- S : sensibilidade do método analítico, estimado pela média das concentrações obtidas no estudo de recuperação e pelo menor nível de fortificação.;
- m : número de repetições da aplicação do método à amostra com menor nível de fortificação;
- n : número de repetições da aplicação do método à amostra controle;
- s_A : desvio padrão estimado a partir do estudo de recuperação com o menor nível de fortificação;
- s_B : desvio padrão obtido com a aplicação do método à amostra controle.

Neste estudo o LQ foi determinado considerando as massas dos analitos utilizados no estudo de recuperação e o volume de ar passado pelo cartucho ($2L \text{ min}^{-1}$ durante 12 horas). O LQ foi expresso em ng m^{-3} .

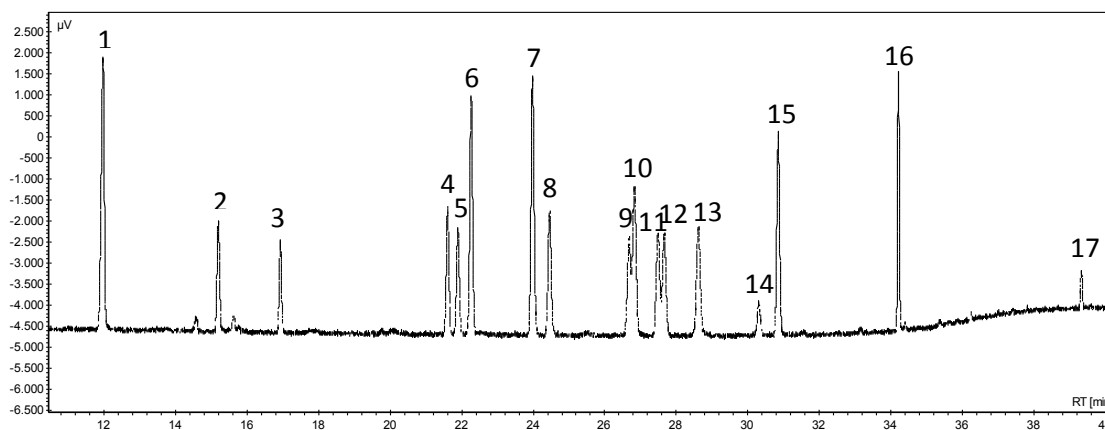
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A partir do que foi descrito e desenvolvido neste trabalho, apresenta-se a seguir os resultados obtidos assim como a discussão do desenvolvimento e validação de um método analítico para a extração de alguns POP de resina XAD-2, utilizada na amostragem dos mesmos em ar.

4.1 Análise cromatográfica

Uma vez que todas as moléculas dos compostos analisados apresentam em sua estrutura elevada disponibilidade de elétrons, a cromatografia gasosa com detector de captura de elétrons (GC-ECD) foi escolhida por ser uma técnica sensível e seletiva. As condições cromatográficas utilizadas (descritas no item 3.6) resultaram em boa resolução cromatográfica (Figura 7).

Figura 7- Perfil cromatográfico da mistura dos POP estudados na concentração de 16 ng mL⁻¹.



1-TBB (*Surrogate*), 2-PCB 28, 3- PCB 52, 4-2,4'- DDE, 5- PCB 101, 6- Alfa Endossulfam, 7- 4,4'- DDE, 8- 2,4'- DDD, 9- Beta Endossulfam, 10- PCB 118, 11- 4,4'- DDD, 12- 2,4'- DDT, 13- PCB 153, 14- Endossulfam sulfato, 15- 4,4' DDT e PCB 138, 16- PCB- 180, 17- PCB 209 (Padrão Interno). (Elaborada pelo autor).

Pelo cromatograma é possível notar que houve boa resolução entre os picos dos analitos, exceto para o 4,4'- DDT e o PCB 138, os quais coeluíram. Dessa forma, não é possível a quantificação destes analitos utilizando o detector de captura de elétrons, uma vez que a determinação da concentração é feita pelo tempo de retenção. Alternativas para a quantificação desses dois analitos seria o uso da cromatografia gasosa acoplada a um detector de massas (GC-MS) ou a troca da coluna.

4.1.1 Avaliação da linearidade e limites de detecção e quantificação do equipamento

Verificou-se a relação linear entre o intervalo de trabalho analisado e a resposta do detector pelo teste de Huber (Anexo A) e pelos coeficientes de determinação, considerados satisfatórios para todos os analitos em estudo ($r^2 \geq 0,967$) (Tabela 2). A média do tempo de retenção para cada analito, o desvio padrão, o coeficiente de variação, o intervalo de trabalho e o coeficiente de correlação (r^2) estão apresentados na tabela 2. As curvas analíticas com suas respectivas equações, para cada um dos analitos estudados, estão apresentadas no Anexo B. Os valores de tempo de retenção dos analitos, assim como os dados de repetitividade dos mesmos também são apresentados na Tabela 2. Considerando que a identificação dos analitos por GC-ECD é feita pelo tempo de retenção, os baixos valores de coeficiente de variação ($CV \leq 0,21$) demonstram resultados satisfatórios.

Tabela 2- Intervalo de trabalho, linearidade e precisão instrumental para p CG-ECD.

Analitos	Tempo de retenção (t_r)		CV(%)	Intervalo de trabalho (ng mL ⁻¹)	r^2
	Média do t_r (min)	DP			
PCB 28	15,19	0,01	0,03	0,5 - 16,0	0,995
PCB 52	16,93	0,01	0,05	0,5 - 16,0	0,998
2,4'-DDE	21,60	0,01	0,04	0,5 - 16,0	0,997
PCB 101	21,89	0,01	0,04	0,5 - 16,0	0,998
α -Endossulfam	22,26	0,01	0,03	0,5 - 16,0	0,999
4,4'-DDE	23,98	0,01	0,03	0,5 - 16,0	0,994
2,4'-DDD	24,46	0,05	0,21	0,5 - 16,0	0,998
β -Endossulfam	26,66	0,01	0,03	0,5 - 16,0	0,967
PCB 118	26,83	0,01	0,04	1,0 - 16,0	0,997
4,4'-DDD	27,48	0,01	0,03	0,5 - 16,0	0,999
2,4'-DDT	27,66	0,01	0,04	0,5 - 16,0	0,995
PCB 153	28,61	0,01	0,04	1,0 - 16,0	0,998
Endossulfam Sulfato	30,30	0,01	0,03	1,0 - 16,0	0,991
4,4'-DDT e PCB 138	30,84	0,01	0,02	0,5 - 16,0	0,996
PCB 180	34,21	0,00	0,01	0,5 - 16,0	0,997

t_r = tempo de retenção; DP = desvio padrão; CV = coeficiente de variação; r^2 = coeficiente de correlação. (Elaborada pelo autor).

A sensibilidade foi avaliada analisando os coeficientes angulares (inclinação da equação de regressão linear) das retas (Tabela 2) geradas por regressão linear na etapa de determinação da linearidade. De modo geral, os coeficientes angulares obtidos possuem valores próximos de 1, ou seja, pequenas variações na concentração geram variações nos sinais medidos suficientemente capazes de diferenciar duas concentrações próximas.

Os limites de detecção (LDE) e quantificação do equipamento (LQE) foram estimados utilizando o método visual a partir da injeção de soluções padrão dos analitos estudados (Tabela 3).

Tabela 3- Limites de detecção do método (GC/ECD, Varian 450) dos analitos estudados.

Pesticidas	LDE (ng m⁻³)	LQE (ng m⁻³)
PCB 28	0,25	0,50
PCB 52	0,25	0,50
2,4'-DDE	0,25	0,50
PCB101	0,25	0,50
α -Endossulfam	0,25	0,50
4,4'-DDE	0,25	0,50
2,4'-DDD	0,25	0,50
β -Endossulfam	0,25	0,50
PCB 118	0,50	1,00
4,4'-DDD	0,25	0,50
2,4'-DDT	0,25	0,50
PCB 153	0,25	0,50
Endossulfam Sulfato	0,50	1,00
4,4'-DDT e PCB 138	0,25	0,50
PCB 180	0,25	0,50

LDE = Limite de detecção do equipamento; LQE = Limite de quantificação do equipamento. (Elaborada pelo autor).

4.2 Desenvolvimento do método

O desenvolvimento do método de análise dos pesticidas, selecionados neste estudo, em ar foi baseado no método NIOSH 5602 para organofosforados (NATIONAL..., 1998) e alguns trabalhos descritos na Tabela 1.

A exatidão e a precisão do método foram avaliadas por estudo de recuperação, em dois níveis de fortificação. A exatidão foi avaliada pelas porcentagens de recuperação e a precisão por meio do coeficiente de variação (CV).

Dos dois sistemas de solvente (hexano, n-hexano:acetona (1:1, v/v)) que foram testados para avaliar a eficiência da extração dos analitos adicionados à resina XAD-2, o que apresentou melhores valores de recuperação e coeficientes de variação foi o hexano (Tabela 4)

Tabela 4- Comparação entre os sistemas de solventes avaliados para a extração dos analitos estudados.

Analitos	Hexano (Menor Nível)		Hexano (Maior Nível)		Hexano:Acetona (1:1) (Menor nível)		Hexano:Acetona (1:1) (Maior nível)	
	Média (min-máx)	CV (%)	Média (min-máx)	CV (%)	Média (min-máx)	CV (%)	Média (min-máx)	CV (%)
PCB 28	191 (158-227)	18	176 (153-190)	12	175 (166-181)	5	252 (218-292)	15
PCB 52	84 (46-135)	55	105 (93-114)	10	95 (87-107)	11	147 (121-169)	16
PCB 101	111 (98-124)	11	153 (135-169)	11	145 (126-159)	12	207 (179-250)	18
PCB 138	99 (94-102)	4	137 (125-154)	11	140 (138-144)	2	192 (167-221)	14
PCB 153	56 (47-68)	20	101 (69-118)	28	88 (78-104)	16	132 (96-156)	24
PCB 180	102 (93-117)	13	139 (119-155)	13	136 (131-146)	6	161 (139-182)	13
2,4'-DDE	121 (106-144)	17	147 (127-160)	12	181 (158-211)	15	228 (216-239)	5
4,4'-DDE	77 (64-94)	20	116 (103-127)	10	103 (97-113)	9	145 (124-156)	12
2,4'-DDD	87 (78-91)	9	121 (113-124)	5	121 (116-130)	6	154 (130-189)	20
4,4'-DDD	88 (75-96)	13	118 (111-129)	8	163 (143-182)	12	186 (177-196)	5
2,4'-DDT	82 (72-103)	21	133 (118-145)	11	106 (103-107)	2	173 (154-193)	11
4,4'-DDT	76 (70-85)	10	118 (103-130)	12	123 (122-124)	1	160 (150-176)	9
α -Endossulfam	77 (61-94)	21	131 (114-142)	11	106 (93-115)	11	172 (157-194)	11
β -Endossulfam	79(63-94)	20	110 (88-124)	18	137 (117-164)	18	195 (177-224)	13
Endossulfam Sulfato	56 (47-64)	16	84 (75-90)	9	107 (99-122)	12	144 (118-183)	24

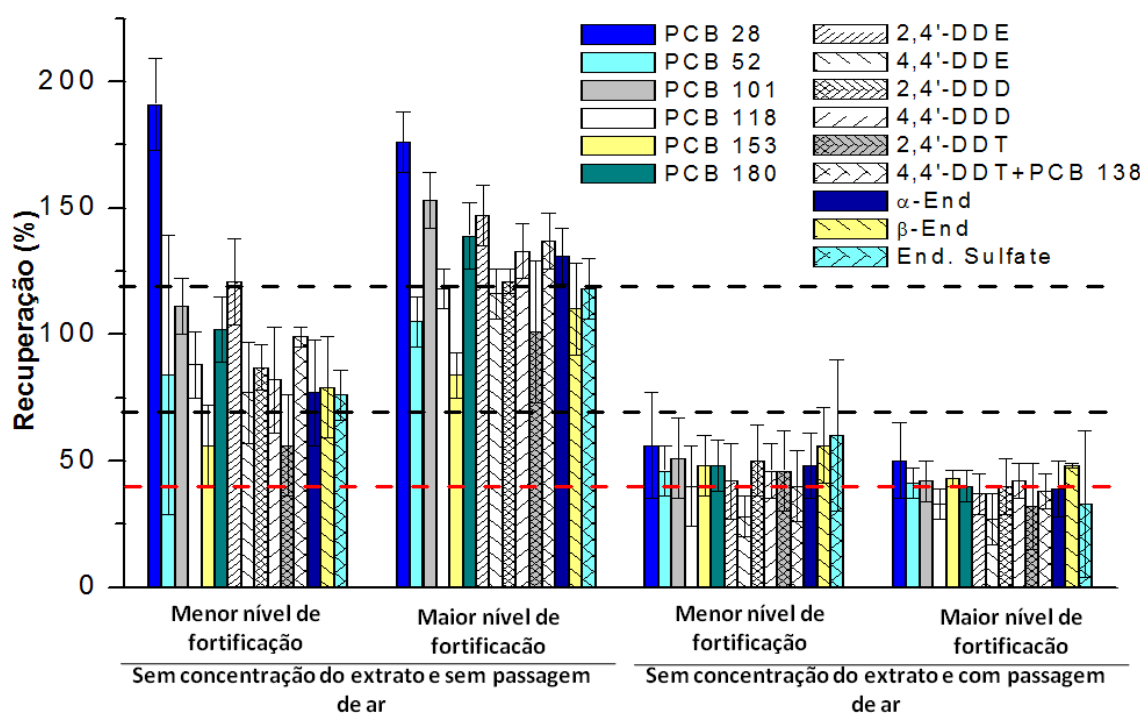
n=3. C.V.: Coeficiente de Variação. (Elaborada pelo autor).

Os altos valores de recuperação para a maioria analitos extraídos com n-hexano:acetona (1:1 v/v) e alguns extraídos com n-hexano podem estar associados à concentração dos analitos por volatilização do solvente.

Selecionado o solvente de extração, n-hexano, avaliou-se a eficiência do método com e sem a etapa de concentração do extrato com N₂ e a perda dos analitos por breakthrough (passagem de ar pelo cartucho antes da extração dos analitos).

As porcentagens de recuperação para o procedimento sem a etapa de concentração do extrato estão apresentadas no Anexo C e na Figura 8.

Figura 8- Resultado dos ensaios de recuperação do método sem a etapa de concentração do extrato para dois níveis de fortificação (15 ng (baixo nível) e 30ng (alto nível) (n=4), com e sem passagem de ar pelo cartucho.



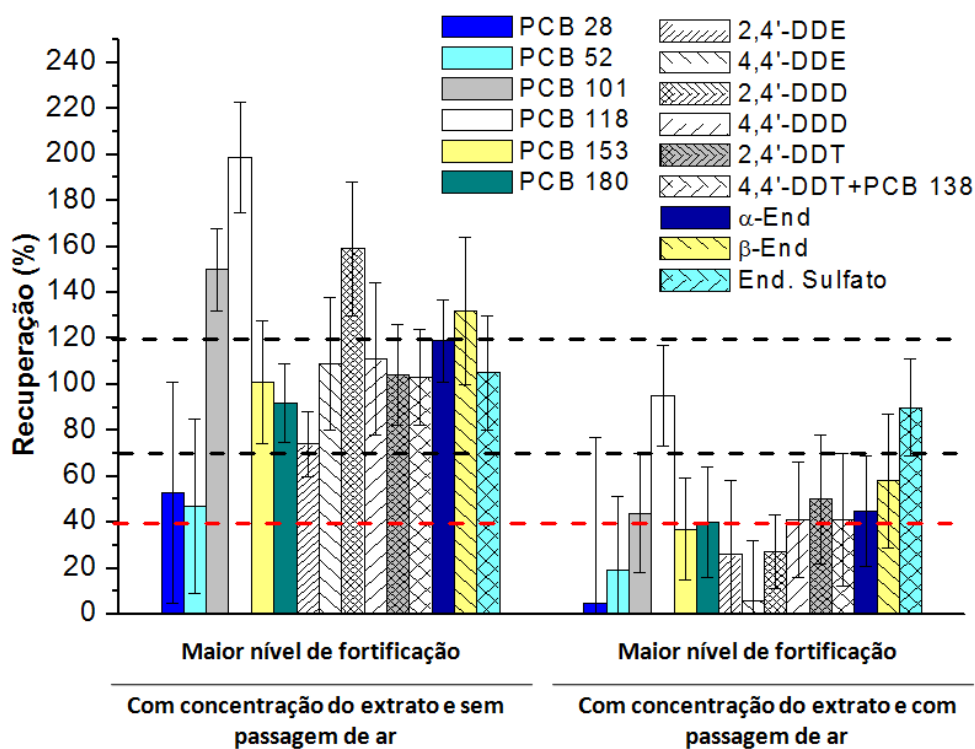
Sem a etapa de concentração e passagem de ar, no menor nível de fortificação, a recuperação dos analitos: PCB 52, PCB 101, PCB 138, PCB 153, PCB 180, 4,4'-DDT, 2,4'-DDT, 2,4'-DDD, 4,4'-DDE, 2,4'-DDE e endossulfam (α -, β - e sulfato) ficou entre 70 e 120% como recomendado por Thier e Zeumer (1987) e os valores de coeficiente de variação foram menores do que 21%. Os analitos PCB 28 e 4,4'-DDD foram os únicos que apresentaram recuperação maior do que esse intervalo, e o PCB 52 apresentou CV =

55%. Para o maior nível de fortificação, um número maior de analitos apresentou porcentagem de recuperação maior do que 120%, porém os valores de coeficiente de variação foram menores ou iguais a 18% para todos os analitos, exceto para o 2,4'-DDT, que apresentou CV = 28%, demonstrando a precisão das medidas.

A avaliação do *breakthrough* demonstrou perdas dos analitos retidos na maior porção da resina XAD-2 devido à passagem de ar pelo cartucho. Entretanto, a quantidade dos analitos na segunda fase foi baixa, não sendo possível quantificá-los. A média da recuperação do 4,4'-DDE, no menor nível de fortificação, 2,4'DDE, α -endossulfam, 4,4'-DDE, PCB 118, 2,4'-DDT, endossulfam sulfato, 4,4'-DDT e PCB 118, no maior nível de fortificação, foi menor do que 40%, valor recomendado pela Association of Official Analytical Chemistry (1993). Resultados satisfatórios de exatidão e precisão (porcentagem de recuperação maior do que 40% e $CV \leq 20\%$) foram obtidos para oito dos analitos estudados nos dois níveis de fortificação avaliados (PCB 28, PCB 52, PCB 101, PCB 153, PCB 180, 2,4'-DDD, 4,4'-DDD e β -endossulfam).

A exatidão e a precisão do método com a etapa de concentração do extrato com N_2 também foram avaliadas para os dois níveis de fortificação (Anexo D e Figura 9).

Figura 9- Resultado dos ensaios de recuperação do método com a etapa de concentração do extrato para o maior nível de fortificação 30ng (n=4), com e sem passagem de ar pelo cartucho.

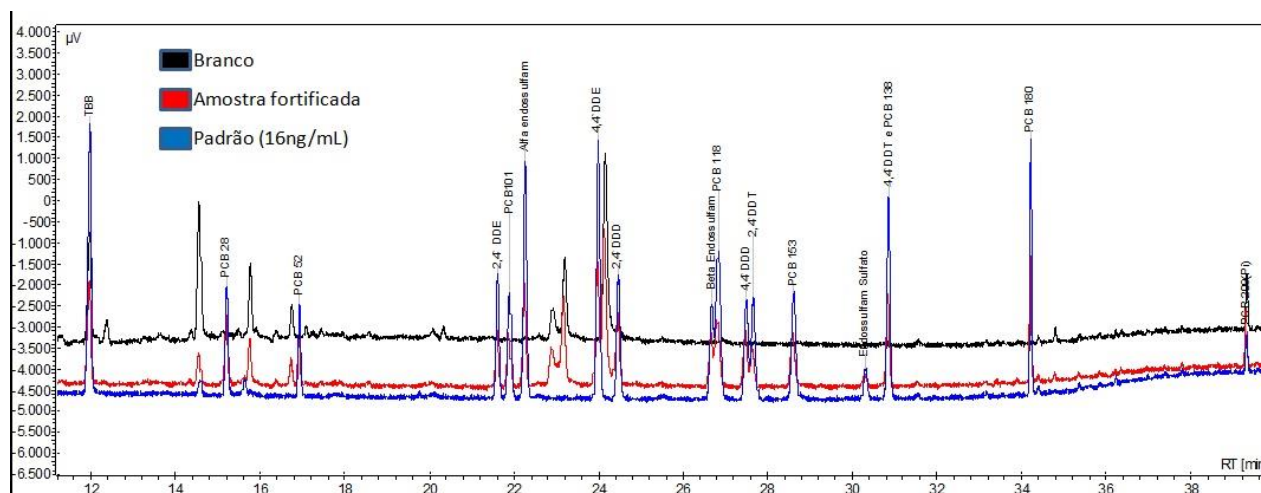


Com a etapa de concentração não houve recuperação de nenhum dos analitos no menor nível de fortificação (15 ng). Para o maior nível de fortificação e sem passagem de ar houve recuperação de todos os analitos, sendo valores de recuperação maior do que 120% para os analitos PCB 101, PCB 118, 2,4'-DDD e β -endossulfam. Com a passagem de ar, somente o PCB 101, PCB 118, 4,4'-DDD, 2,4'-DDD, α -endossulfam, β -endossulfam e endossulfam sulfato obtiveram recuperação entre 40 e 120%. Considerando os resultados obtidos, a concentração não foi considerada como etapa do método.

A recuperação do *surrogate* (TBB) também não foi satisfatória concentrando o extrato com N₂, 61% (CV= 21%) e 35% (CV = 32%), para os maiores níveis de fortificação, sem e com passagem de ar pelos cartuchos, respectivamente. Mesmo o baixo fluxo de N₂ empregado na etapa de concentração não evitou a perda dos analitos por volatilização. Já para o método sem a etapa de concentração, a recuperação do TBB foi considerada satisfatória, sendo os valores de recuperação iguais a 99% (CV = 5%) e 93% (CV = 2%) para o menor e maior nível de fortificação. Sendo assim, o uso deste *surrogate*, TBB, pode ser considerado em estudo futuro para avaliar a perda dos analitos durante a etapa de extração de métodos analíticos para análise de POP em ar.

O estudo de *breakthrough* também possibilitou avaliar a seletividade do método frente a outras possíveis substâncias presentes no ar que pudessem interferir na análise cromatográfica. Como apresentado na Figura 10, é possível observar a ausência de interferentes na amostra identificada como Branco, que consistiu da passagem de ar por um cartucho sem ser fortificado, seguido do método de extração (sem etapa de concentração do extrato). O cromatograma obtido é comparado com um cromatograma de uma solução padrão e um cromatograma do extrato de um cartucho fortificado que foi submetido à passagem de ar antes da extração (sem concentração do extrato).

Figura 10- Cromatogramas CG-ECD: amostra controle (Branco), amostra fortificada e de uma solução mista dos padrões dos analitos estudados (16 ng mL⁻¹).



4.3 Determinação do limite de detecção e quantificação do método

Considerando que o método, sem a etapa de concentração, apresentou resultados satisfatórios somente para oito analitos, PCB 28, PCB 52, PCB 101, PCB 153, PCB 180, 2,4'-DDD, 4,4'-DDD e β -endossulfam, os valores de limite de detecção e de quantificação do método foram determinados para estes analitos (Tabela 5).

Tabela 5. Limites de detecção do método proposto.

Analitos	LDM (ng m ⁻³)	LQM (ng m ⁻³)	Intervalo de Quantificação (ng m ⁻³)
PCB 28	8,6	10,3	10,3 – 20,7
PCB 52	3,9	10,3	10,3 – 20,7
PCB 101	6,4	10,3	10,3 – 20,7
PCB 153	5,0	12,4	12,4 – 24,8
PCB 180	4,1	10,3	10,3 – 20,7
2,4'-DDD	5,5	10,2	10,2 – 20,3
4,4'-DDD	4,4	10,3	10,3 – 20,7
β -Endossulfam	6,3	13,5	10,3 – 20,7

LDM = limite de detecção do método. LQM = limite de quantificação do método

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os resultados demonstram que o método proposto, sem a etapa de concentração do extrato, é considerado eficiente para a análise de oito analitos, PCB 28, PCB 52, PCB 101, PCB 153, PCB 180, 2,4'-DDD, 4,4'-DDD e β -endossulfam, podendo ser empregado para a determinação desses analitos em amostras de ar interior no intervalo de 10,2 a 27,0 ng m⁻³. O limite de detecção do método variou de 3,1 a 8,6 ng m⁻³.

6 PERSPECTIVAS FUTURAS

Avaliar a diminuição no tempo e vazão da bomba de amostragem para possibilitar a recuperação de todos os analitos inicialmente estudados.

Avaliar menor fluxo de N₂ na etapa de concentração do extrato, o que possibilitaria um menor limite de quantificação do método.

Aplicação do método para avaliar a exposição humana a esses analitos em áreas urbana e rural do município de Araraquara.

REFERÊNCIAS

AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA. Resolução RDC nº 28, de 09 de agosto de 2010. Dispõe sobre o Regulamento Técnico para o ingrediente ativo Endossulfam em decorrência da reavaliação toxicológica. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 16 ago. 2010.

ALEGRIA, H.; BIDLEMAN, T. F.; FIGUEROA, M. S. Organochlorine pesticides in the ambient air of Chiapas, Mexico. **Environmental Pollution**, v. 140, n. 3, p. 483-491, 2006.

ATLAS, E.; GIAM, C. S. Sea-air exchange of high molecular weight synthetic organic compounds. In: BUAT-MENÁRD, P. (Ed.). **The role of air-sea exchange in geochemical cycling**. Reidel: Dordrecht, 1986.

AULAGNIER, F.; POISSANT, L.; BRUNET, D.; BEAUVAIS, C.; PILOTE, M.; DEBLOIS, C.; DASSYLVA, N. Pesticides measured in air and precipitation in the Yamaska Basin (Québec): occurrence and concentrations in 2004. **The Science of the total Environment**, v. 394, n. 2, p. 338-348, 2008.

BAEK, S.; CHOI, S.; CHANG, Y. Three-year atmospheric monitoring of organochlorine pesticides and polychlorinated biphenyls in polar regions and the South Pacific. **Environment Science and Technology**, v. 45, p. 4475-4482, 2011.

BAKER, L. W.; FITZELL, D. L.; SEIBER, J. N.; PARKER, T. R.; SHIBAMOTO, T.; POORE, M. W.; LONGLEY, K. E.; TOMLIN, R. P.; PROPPER, R.; DUNCAN, D. W. Ambient air concentrations of pesticides in California. **Environmental Science & Technology**, v. 30, n. 4, p. 1365-1368, 1996.

BARCELÓ, D.; HENNION, M. C. **Techniques and instrumentation in analytical chemistry**: trace determination of pesticides and their degradation products in water. Amsterdam: Elsevier, 1997.

BARNARD, C.; DABERKOW, M.; PADGITT, M.; SMITH, M. E.; URI, N. D. Alternative measures of pesticide use. **Science of the Total Environment**, v. 203, n. 3, p. 229-244, 1997.

BARTHEL, P.; THUENS, S.; SHUNTHIRASINGHAM, C.; WESTGATE, J. N.; WANIA, F.; RADKE, M. Application of XAD-resin based passive air samplers to assess local (roadside) and regional patterns of persistent organic pollutants. **Environmental Pollution**, n. 166, p. 218-225, 2012.

BATTERMAN, S. A.; CHERNYAK, S. M.; GOUNDEN, Y.; MATOOANE, M.; NAIDOO, R. N. Organochlorine pesticides in ambient air in Durban, South Africa. **The**

Science of the Total Environment, v. 397, n. 1, p. 119-130, 2008.

BOHLIN, P.; JONES, K. C.; TOVALIN, H.; STRANDBERG, B. Observations on persistent organic pollutants in indoor and outdoor air using passive polyurethane foam samplers. **Atmospheric Environment**, v. 42, p. 7234-7241, 2008.

BRASIL. Presidência da República. Decreto nº 5.472, de 20 de junho de 2005. Promulga o texto da Convenção de Estocolmo sobre Poluentes Orgânicos Persistentes, adotada, naquela cidade, em 22 de maio de 2001. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 21 jun. 2005.

BRÄUNER, E. V.; MAYER, P.; GUNNARSEN, L.; VORKAMP, K.; RAASCHOU-NIELSEN, O. Occurrence of organochlorine pesticides in indoor dust. **Journal of Environmental Monitoring**, v. 13, p. 522-526, 2011.

BUEHLER, S.; BASU, I.; HITES, R. A. A Comparison of PAH, PCB, and pesticide concentrations in air at two rural sites on Lake Superior. **Environmental Science and Technology**, v. 35, n. 12, p. 2417-2422, 2001.

CABRERIZO, A.; DACHS, J.; JONES, K. C.; BARCELÓ D. Soil-air exchange controls on background atmospheric concentrations of organochlorine pesticides. **Atmospheric Chemistry and Physics Discussions**, v. 11, p. 25937-25965, 2011.

CASSIANO, N. M.; BARREIRO, J. C.; MARTINS, L. R. R.; OLIVEIRA, R. V.; CASS, Q. B. Validação em métodos cromatográficos para análises de pequenas moléculas em matrizes biológicas. **Química Nova**, v. 32, n. 4, p. 1021-1030, 2009.

CINDORUK, S. S. Atmospheric organochlorine pesticide (OCP) levels in a metropolitan city in Turkey. **Chemosphere**, v. 82, p. 78-87, 2010.

DEVI N, L.; QI, S.; CHAKRABORTY, P.; ZHANG, G.; YADAV, I. C. Passive air sampling of organochlorine pesticides in a northeastern state of India, Manipur. **Journal of Environmental Sciences**, v. 23, n. 5, p. 808-815, 2011.

DUYZER, J. Pesticide concentrations in air and precipitation in the Netherlands. **Journal of Environmental Monitoring**, v. 5, n. 4, p. 77N-80N, 2003.

ECOBICHON, D. J. Pesticide use in developing countries. **Toxicology**, v. 160, p. 27-33, 2001.

ESTELLANO, V. H.; POZO K.; HARNER T.; CORSOLINI, S.; FOCARDI, S. Using PUF disk passive samplers to simultaneously measure air concentrations of persistent

organic pollutants (POPs) across the Tuscany Region, Italy. **Atmospheric Pollution Research**, v. 3, p. 88-94, 2012.

ENVIRONMENT AUSTRALIA **State of knowledge report**: air toxics and indoor air quality in Australia. Commonwealth Government. Disponível em:

< <http://www.environment.gov.au/atmosphere/airquality/publications/sok/index.html>>. Acesso em: 20 fev. 2012.

FALCONER, K. Pesticide environmental indicators and environmental policy. **Journal of Environmental Management**, v. 65, n. 3, p. 285-300, 2002.

GERHARD, L.; YOUNG-SUNG, G.; AMÉLIE, G.; HUIWANG, G.; HEINRICH, H.; RAINER, L. Levels of persistent organic pollutants in air in China and over the Yellow Sea. **Atmospheric Environment**, v. 41, p. 452-464, 2007.

GIL, Y.; SINFORT, C. Emission of pesticides to the air during sprayer application: a bibliographic review. **Atmospheric Environment**, v. 39, n. 28, p. 5183-5193, 2005.

GONÇALVES, L. S.; GASPAR, E. F. C. D.; LOURENCETTI, C. Análise de resíduos de pesticidas em ar atmosférico. **Revista Uniara**, v. 12, n. 2, p. 185-204, 2009.

GOUIN, T.; HARNER, T.; BLANCHARD, P.; MacKAY, D. Passive and active air samplers as complementary methods for investigating Persistent Organic Pollutants in the Great Lakes Basin. **Environmental Science and Technology**, v. 39, n. 23, p. 9115-9122, 2005.

HARRAD, S.; MAO, H. Atmospheric PCBs and organochlorine pesticides in Birmingham, UK: concentrations, sources, temporal and seasonal trends. **Atmospheric Environment**, v. 38, n. 10, p. 1437-1445, 2004.

JAWARD, F. M.; FARRAR, N. J.; HARNER, T.; SWEETMAN, A. J.; JONES, K. C. Passive air sampling of PCBs, PBDEs, and organochlorine pesticides across Europe. **Environmental Science and Technology**, v. 38, n. 1, p. 34-41, 2004.

JONES, K. C.; VOOGT, P. Persistent organic pollutants (POPs): state of the science. **Environmental Pollution**, v. 100, p. 209-221, 1999.

LI, Q.; WANG, X.; WANG, R.; SUI, H.; LI, W.; LI, L. Seasonal trends and potential sources of ambient air OCPs in urban and suburban areas in Dalian, China. **Journal of Environmental Monitoring**, v. 13, p. 1816-1822, 2011.

LING, Z.; XU, D.; ZOU, S.; LEE, S.; HO, K. Characterizing the gas-phase organochlorine pesticides in the atmosphere over the Pearl River Delta region. **Aerosol and Air Quality Research**, v. 11, p. 238-246, 2011.

LI, Y.; GENG, D.; HU, Y.; WANG, P.; ZHANG, Q.; JIANG, G. Levels and distribution of polychlorinated biphenyls in the atmosphere close to Chinese Great Wall Station, Antarctica: results from XAD-resin passive air sampling. **Environmental Chemistry**, v. 57, n. 13, p. 1499-1503.

MAERTENS, R. M.; BAILEY, J.; WHITE P. A. The mutagenic hazards of settled house dust: a review. **Mutation Research**, v. 567, p. 401-425, 2004.

NAUDE, Y.; ROHWER, E. R. Novel method for determining DDT in vapour and particulate phases within contaminated indoor air in a malaria area of South Africa. **Analytica Chimica Acta**, 730. p. 112-119, Mar. 2012.

NATIONAL INSTITUTE OF OCCUPATIONAL SAFETY AND HEALTH. Chlorinated and organonitrogen herbicides (air sampling). Method 5602. **Manual of Analytical Methods**. 4th ed. 1998. V. 1, p. 1-14.

PARK, J. S.; SHIN, S. K.; KIM, W. I.; KIM, B. H. Residual levels and identify possible sources of organochlorine pesticides in Korea atmosphere. **Atmospheric Environment**, v. 45, p. 7496-7502, 2011.

PENTEADO, J. C.; VAZ, J. M. O legado das bifenilas policloradas (PCBs). **Química Nova**, v. 24, n. 3, p. 390-398, 2001.

PEREIRA, E. G. F.; ALVES M. R. M.; PINTO A. R. Q.; MAGALHÃES R. M. J. Contaminantes ambientais e os interferentes endócrinos. **Arquivos Brasileiros de Endocrinologia e Metabologia**, v. 54, n. 1, p. 6-16, 2010.

POZO, K.; HARNER, T.; SHOEIB, M.; URRUTIA, R.; BARRA, R.; PARRA, O.; FOCARDI, S. Passive-sampler derived air concentrations of Persistent Organic Pollutants on a north-south transect in Chile. **Environmental Science and Technology**, v. 38, n. 24, p. 6529-6537, 2011.

RIBEIRO, F. A. L.; FERREIRA, M. M. C.; MORANO S. C.; SILVA, L. R.; SCHNEIDER, R. P. Planilha de validação: uma nova ferramenta para estimar figuras de mérito na validação de métodos analíticos univariados. **Química Nova**, v. 31, n. 1, p. 164-171, 2008.

SABIK, H.; JEANOT, R.; ROUNDEAU, B. Multiresidue methods using solid-phase extraction techniques for monitoring priority pesticides, including triazines and degradation products, in ground and surface waters. **Journal of Chromatography, A**, v. 885, p. 217-236, 2000.

SANTIAGO, C. S.; CAYETANO, M. G. Organochlorine pesticides in ambient air in selected urban and rural residential areas in the Philippines derived from passive samplers with polyurethane disks. **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 86, p. 50-55, 2011.

SCHEYER, A.; GRAEFF, C.; MORVILLE, S.; MIRABEL, P.; MILLET, M. Analysis of some organochlorine pesticides in an urban atmosphere (Strasbourg, east of France). **Chemosphere**, v. 58, n. 11, p. 1517-1524, 2005.

SCHUSTER, J. K.; GIOIA, R.; HARNER, T.; LEE, S. C.; BREIVIKCD, K.; JONESA, K. C. Assessment of sorbent impregnated PUF disks (SIPs) for long-term sampling of legacy POPs. **Journal of Environmental Monitoring**, v. 14, p. 71-78, 2012.

SOCIÉTÉ GÉNÉRALE DE SURVEILLANCE. **Fase secundária – tubo de amostragem:** penetração. Disponível em :
<http://www.viron.com.br/WebSite/fase_secundaria_tubo_de_amostragem.asp>.
Acesso em: 23 nov. 2012.

SPADOTTO, C. A.; GOMES, M. A. F.; LUCHINI, L. C.; ANDRÉA, M. M. **Monitoramento do risco ambiental de agrotóxicos:** princípios e recomendações. Jaguariúna: Embrapa Meio Ambiente, 2004. 29 p. (Documentos, 42).

STAFILOV, T.; ŠKRBIĆ, B.; KLÁNOVÁ, J.; ČUPR, P.; HOLOUBEK, I.; KOČOV, M.; DURÍŠIĆ-MLADENOVIĆ, N. Chemometric assessment of the semivolatile organic contaminants content in the atmosphere of the selected sites in the Republic of Macedonia. **Journal of Chemometrics**, v. 25, p. 262-274, 2011.

STOCKHOLM CONVENTION. **Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants (POPs)**. Disponível em: <<http://chm.pops.int/Convention/ConventionText/tabid/2232/Default.aspx>>. Acesso em: 12 fev. 2012.

TANIGUSHI, S. **Avaliação da contaminação por hidrocarbonetos e organoclorados em diferentes compartimentos do ambiente marinho do estado do Rio de Janeiro**. 2001. 160 f. Tese (Doutorado em Ciências) - Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2001.

THIER, H. P.; ZEUMER, H. **Manual of pesticide residue analysis**. New York: Chemie, 1987. 433 p.

UNITED STATES GOVERNMENT ACCOUNTABILITY OFFICE. **Indoor pollution:** status of federal research activities. Washington, DC, 1999. Disponível em:
<<http://www.gao.gov/archive/1999/rc99254.pdf>>. Acesso em: 20 jan. 2012.

VILLA, F.; McLEOD, H. Environmental vulnerability indicators for environmental planning and decision-making: guidelines and applications. **Environmental Management**, v. 29, n. 3, p. 335-348, 2002.

XU, D.; DAN, M.; SONG, Y.; CHAI, Z.; ZHUANG, G. Concentration characteristics of extractable organohalogenes in PM_{2.5} and PM₁₀ in Beijing, China. **Atmospheric Environment**, v. 39, n. 22, p. 4119-4128, 2005.

XU, H.; DU, S.; CUI, Z.; ZHANG, H.; FAN, G.; YIN, Y. Size distribution and seasonal variations of particle-associated organochlorine pesticides in Jinan, China. **Journal of Environment Monitoring**, v. 13, p. 2605-2611, 2011.

XU, Y.; ZHANG, G.; LI, J.; CHAKRABORTY, P.; LI, H.; LIU, X. Long-range atmospheric transport of persistent organochlorinated compounds from south and mainland south-eastern Asia to a remote mountain site in south-western China. **Journal of Environmental Monitoring**, v. 13, p. 3119-3127, 2011.

YUSÀ, V.; COSCOLLA, C.; MELLOUKI, W.; PASTOR, A.; DE LA GUARDIA, M. Sampling and analysis of pesticides in ambient air. **Journal of Chromatography, A**, v. 1216, n. 15, p. 2972-2983, 2009.

WANG, Y.; GUO, S.; XU, Y.; WANG, W.; QI, S.; XING, X.; YUAN, D. The concentration and distribution of organochlorine pesticides in the air from the karst cave, South China. **Environmental Geochemistry and Health**. DOI 10.1007/s10653-011-9441-z.

WOOD, R. How to validate analytical methods. **Trends in Analytical Chemistry**, v. 18, p. 624-632, 1999.

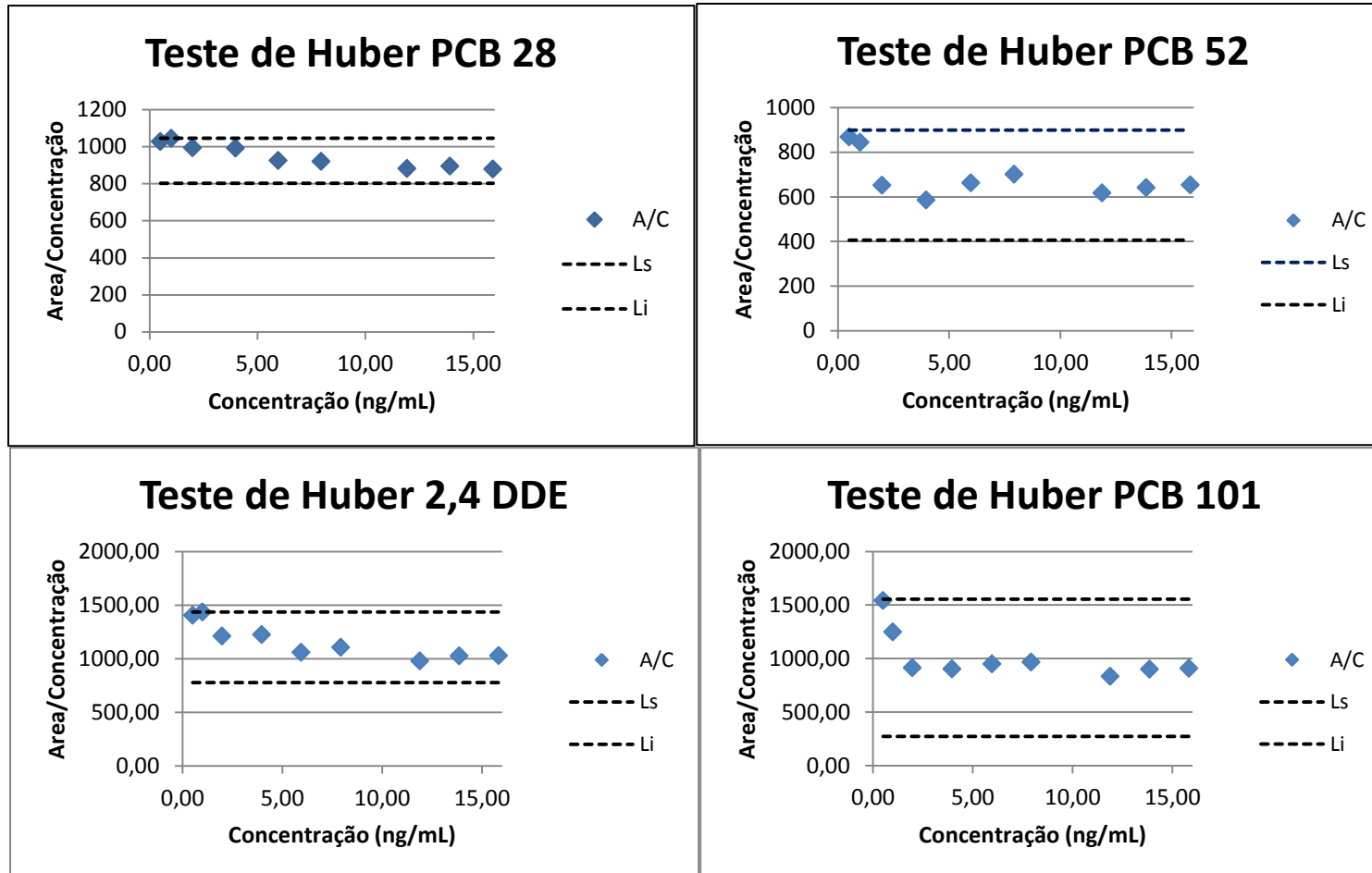
ZHANG, G.; CHAKRABORTY, P.; JUN, L.; SAMPATHKUMAR, P.; BALASUBRAMANIAN, T.; KATHIRESAN, K.; TAKAHASHI, S.; SUBRAMANIAN, A.; TANABE, S.; JONES, K. C. Passive atmospheric sampling of organochlorine pesticides, polychlorinated biphenyls, and polybrominated diphenyl ethers in urban, rural, and wetland sites along the coastal length of India. **Environmental Science and Technology**, v. 42, n. 22, p. 8218-8223, 2008.

ZHANG, L.; HUANG, Y.; DONG, L.; SHI, S.; ZHOU, L.; ZHANG, T.; MI, F.; ZENG, L.; SHAO, D. Levels, seasonal patterns, and potential sources of organochlorine pesticides in the urban atmosphere of Beijing, China. **Archives of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 61, p. 159-165, 2011.

ZHU, X.; DING, G.; LEVY, W.; JAKOBI, G.; SCHRAMM, K. Relationship of air sampling rates of semipermeable membrane devices with the properties of organochlorine pesticides. **Journal of Environmental Sciences**, v. 23, p. S40-S44, 2011.

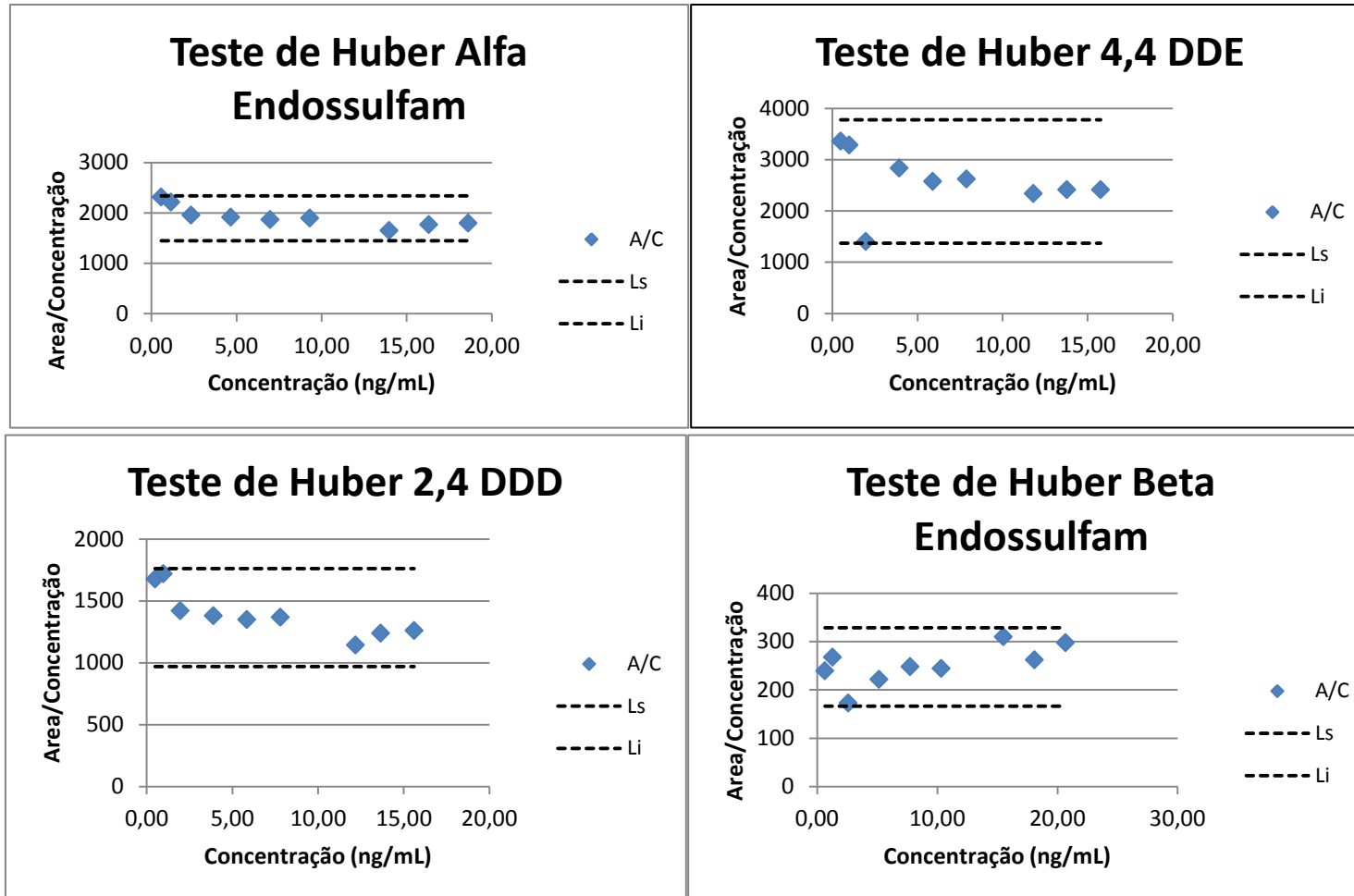
ZHU, X.; DING, G.; LEVY, W.; JAKOBI, G.; OFFENTHALER, I.; MOCHE, W.; WEISS, P.; SCHRAMM, K. QSPR study about sampling rates of semipermeable membrane devices for monitoring of organochlorine pesticides in Alps air. **Environmental Chemistry**, v. 56, n. 18, p. 1884-1889, 2011.

ANEXO A



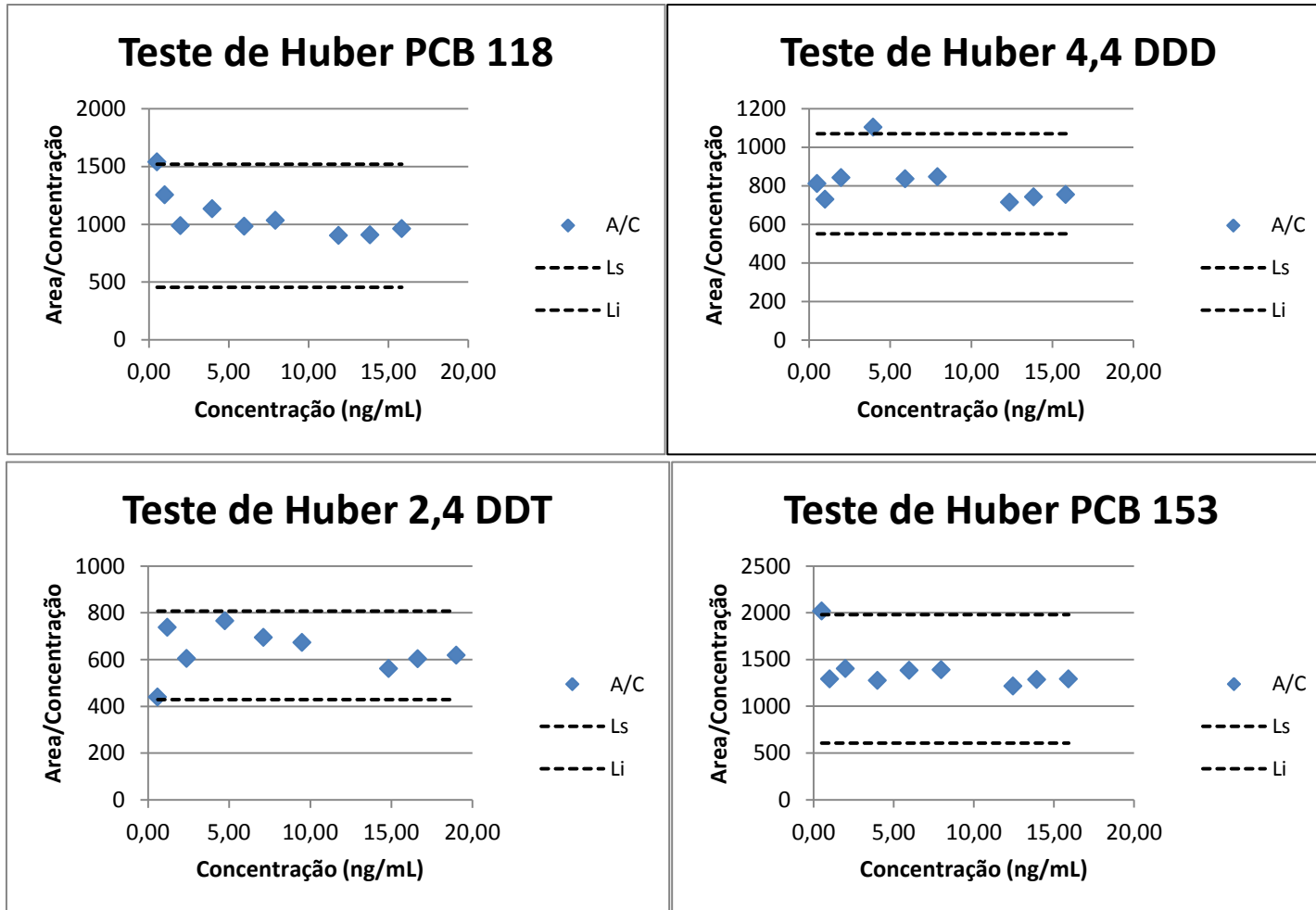
A/C: Área/Concentração; Ls: Limite superior; Li: Limite inferior.

ANEXO A



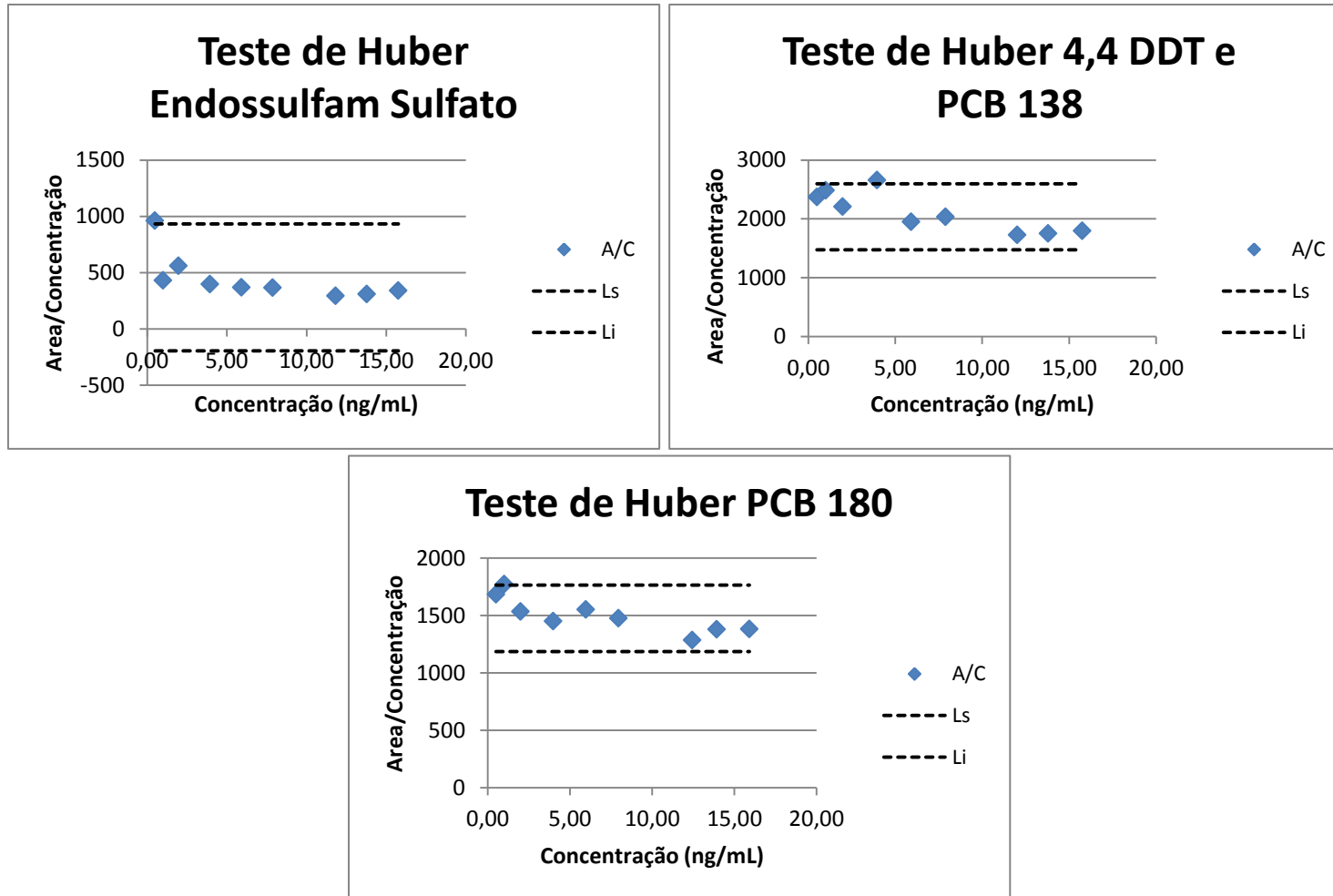
A/C: Área/Concentração; Ls: Limite superior; Li: Limite inferior.

ANEXO A



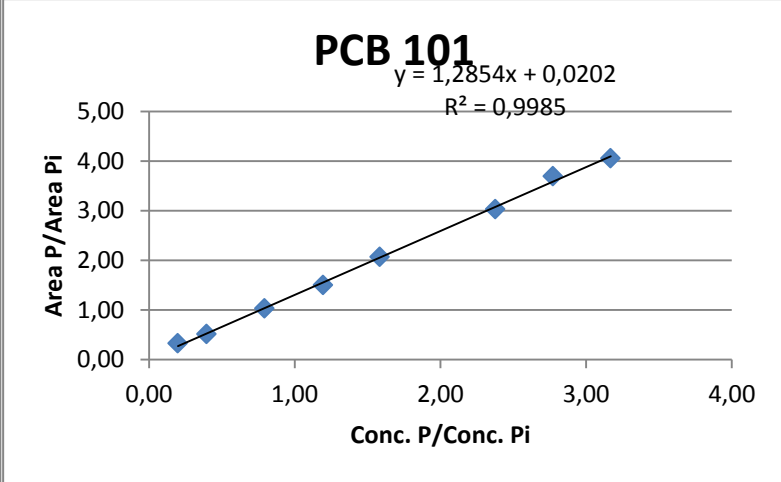
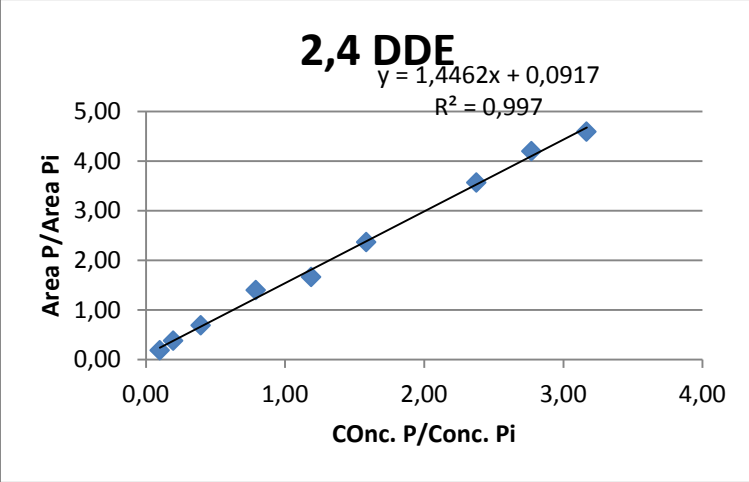
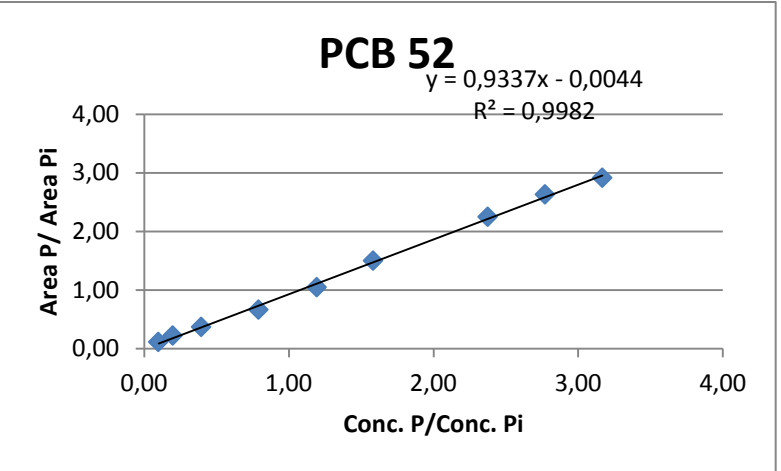
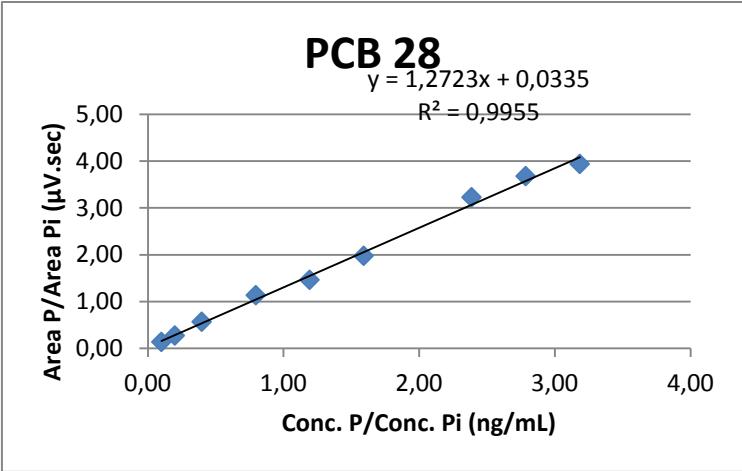
A/C: Área/Concentração; Ls: Limite superior; Li: Limite inferior.

ANEXO A

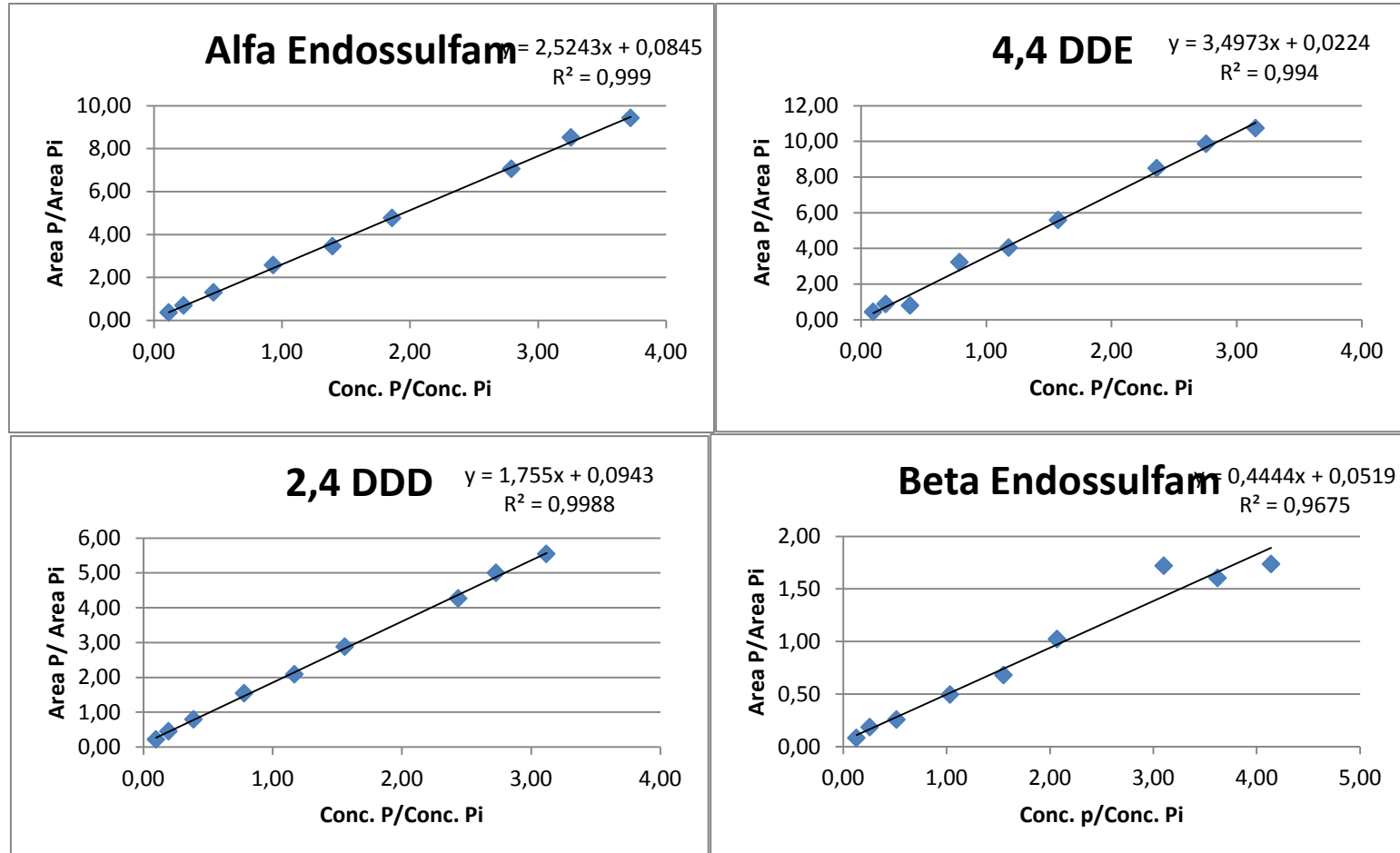


A/C: Área/Concentração; Ls: Limite superior; Li: Limite inferior.

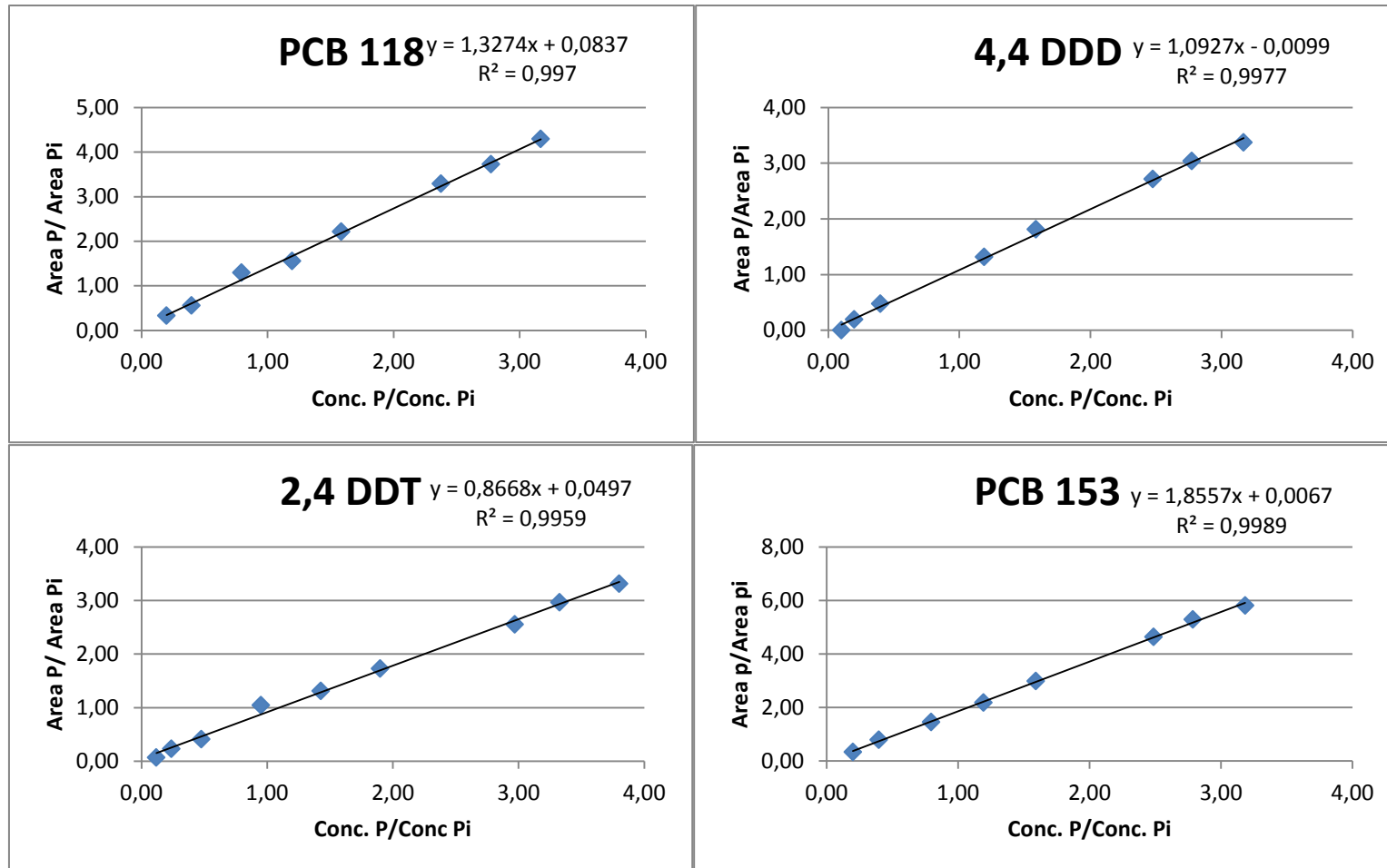
ANEXO B



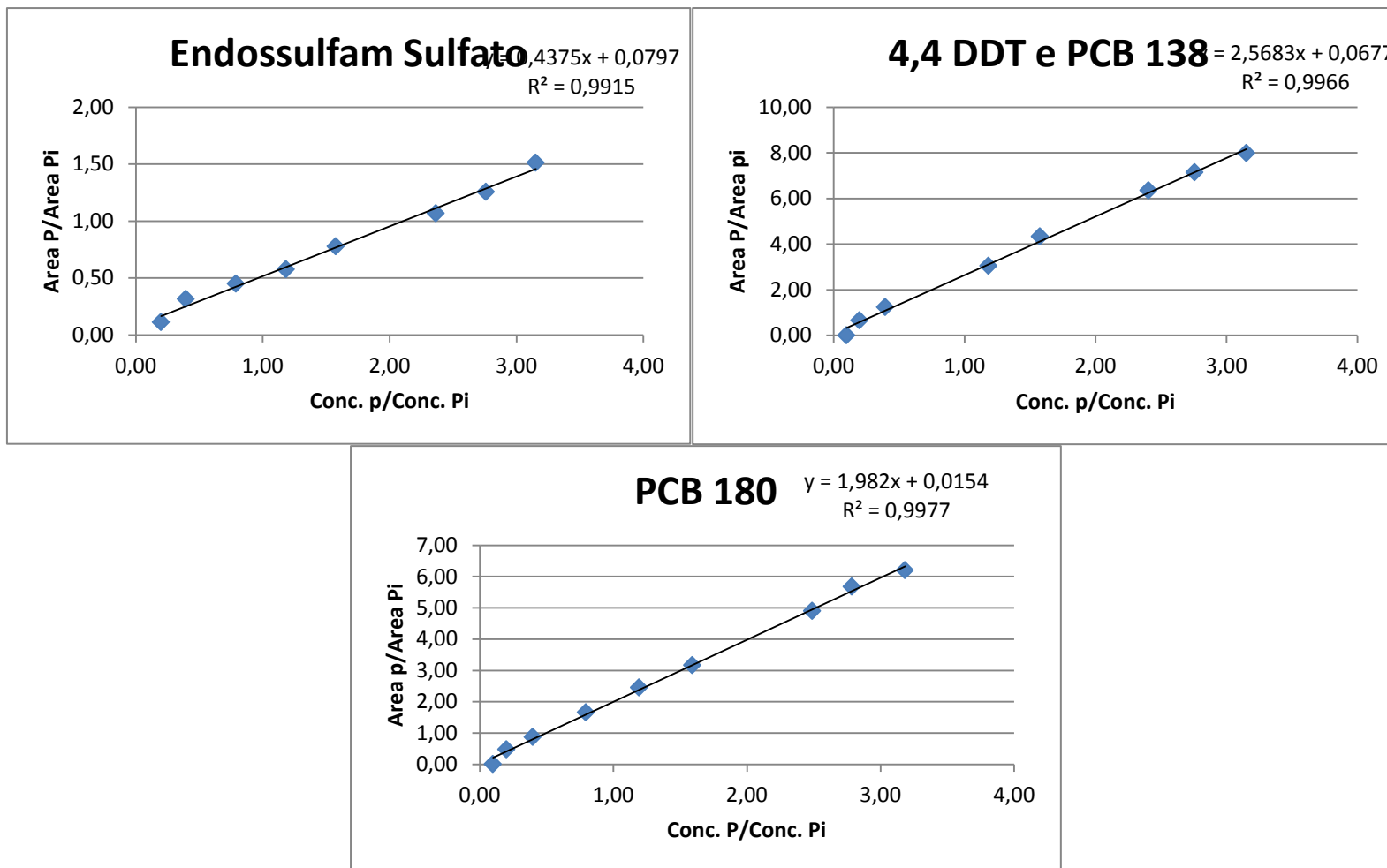
ANEXO B



ANEXO B



ANEXO B



ANEXO C

Tabela– Resultados obtidos no estudo de recuperação do método sem etapa de concentração, com e sem passagem de ar, para ambos níveis de fortificação, menor (15ng) e maior (30ng).

Analitos	Sem passagem de ar pelo cartucho antes da extração						Com passagem de ar pelo cartucho antes da extração					
	Menor Nível Fortificação (15ng)			Maior Nível de Fortificação (30ng)			Menor Nível Fortificação (15ng)			Maior Nível de Fortificação (30ng)		
	Min-Max	Média Rec.(%)	CV(%)	Min-Max	Média Rec.(%)	CV(%)	Min-Max	Média Rec.(%)	CV(%)	Min-Max	Média Rec.(%)	CV(%)
PCB 28	158-227	191	18	153-190	176	12	45-69	56	21	39-55	50	15
PCB 52	46-135	84	55	93-114	105	10	40-51	46	10	39-43	41	6
2,4'-DDE	106-144	121	17	127-160	147	12	34-47	42	15	33-40	37	8
PCB101	98-124	111	11	135-169	153	11	39-56	51	16	37-45	42	8
α -endossulfam	61-94	77	21	114-142	131	11	40-54	48	13	34-44	39	11
4,4'-DDE	64-94	77	20	103-127	116	10	26-31	28	8	23-30	27	10
2,4'-DDD	78-91	87	9	113-124	121	5	40-56	50	14	34-44	40	11
β -Endossulfam	63-94	79	20	88-124	110	18	48-66	58	16	50-52	51	1
PCB 118	75-96	88	13	111-129	118	8	32-48	40	16	31-36	33	6
4,4'-DDD	72-103	82	21	118-145	133	11	39-50	46	11	39-46	42	7
2,4'-DDT	47-68	56	20	69-118	101	28	36-54	46	16	24-36	32	17
PCB 153	47-64	56	16	75-90	84	9	42-56	48	12	41-45	43	3
Endossulfam Sulfato	70-85	76	10	103-130	118	12	36-78	60	30	24-45	33	29
4,4'-DDT e PCB 138	94-102	99	4	125-154	137	11	32-46	40	14	36-41	38	7
PCB 180	93-117	102	13	119-155	139	13	42-52	48	10	38-44	40	6

ANEXO D

Tabela– Resultados obtidos no estudo de recuperação do método com etapa de concentração, com e sem passagem de ar, para o maior nível de fortificação (30ng).

Analitos	Sem passagem de ar pelo cartucho antes da extração			Com passagem de ar pelo cartucho antes da extração		
	Min-Max	Média Rec.(%)	CV(%)	Min-Max	Média Rec.(%)	CV(%)
PCB 28	30-88	53	48	0,4-9	5	72
PCB 52	33-74	47	38	10-23	19	32
2,4'-DDE	63-84	74	14	14-32	26	32
PCB101	117-175	150	18	27-51	44	26
α -Endossulfam	93-145	119	18	29-52	45	24
4,4'-DDE	81-155	109	29	4-8	6	26
2,4'-DDD	119-225	159	29	23-33	27	16
B-Endossulfam	98-191	132	32	35-74	61	29
PCB 118	150-264	199	24	65-115	95	22
4,4'-DDD	79-162	111	33	25-46	41	25
2,4'-DDT	85-136	104	22	30-61	50	28
PCB 153	77-138	101	27	25-41	37	22
Endossulfam Sulfato	85-141	105	25	62-103	90	21
4,4'-DDT e PCB 138	88-134	103	21	23-49	41	29
PCB 180	75-112	92	17	26-47	40	24