

AVALIAÇÃO DOS PARÂMETROS DE SOLUBILIDADE DE HILDEBRAND/HANSEN NA SELEÇÃO DE SOLVENTES PARA A EXTRAÇÃO DE PESTICIDAS ORGANOCLORADOS DO SOLO

Ricardo D. Villa*

Departamento de Química, Instituto de Ciências Exatas e da Terra, Universidade Federal de Mato Grosso, Av. Fernando Corrêa da Costa, 2367, 78060-900 Cuiabá - MT, Brasil

Adriana P. de Oliveira

Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Mato Grosso, Campus Cuiabá - Bela Vista, Av. Juliano Costa Marques, s/n, 78050-560 Cuiabá - MT, Brasil

Raquel F. Pupo Nogueira

Departamento de Química Analítica, Instituto de Química, Campus de Araraquara, Universidade Estadual Paulista, CP 355, 14801-970 Araraquara - SP, Brasil

Recebido em 8/10/10; aceito em 16/4/11; publicado na web em 17/6/11

EVALUATION OF THE HILDEBRAND/HANSEN SOLUBILITY PARAMETERS IN THE SELECTION OF SOLVENTS TO THE EXTRACTION OF ORGANOCHLORINE PESTICIDES FROM SOIL. This work evaluated the use of the Hildebrand/Hansen solubility parameters for selection of solvents for extraction of the organochlorine pesticides *pp'* DDT, *pp'* DDE, Aldrin and α -Endossulfam from soil using columns packed with Al_2O_3 . The mixtures hexane:dichloromethane (7:3; v/v), hexane:acetonitrile (1:1; v/v), hexane:acetone (1:1; v/v) and pure hexane were chosen as extracting solutions. In the addition and recovery tests, different extraction solutions provided high recoveries percentages (>75%) with coefficients of variation below 15%. The recoveries are in agreement with the Hildebrand/Hansen parameters, demonstrating its applicability in the selection of extracting solution and in the replacement of toxic solvents, as dichloromethane.

Keywords: solubility parameters; extracting solution; dichloromethane substitution.

INTRODUÇÃO

Devido à toxicidade e persistência no ambiente, pesticidas organoclorados como o *pp'* DDT, *pp'* DDE, α -Endossulfam tiveram seu uso restrito ou proibido em muitos países há mais de uma década. No entanto, ainda são comuns sítios de contaminação por estes compostos.¹⁻⁴ Isso se deve ao longo tempo de meia-vida destes pesticidas no solo e, em alguns casos, ao uso ilegal dos mesmos.⁵⁻⁷ Pesticidas como o DDT podem ter tempo de meia-vida no solo superior a 20 anos e atuar como uma fonte de exposição contínua para a atmosfera, corpos d'água, entre outros compartimentos ambientais.^{3,4} Neste contexto, o desenvolvimento e a adaptação de métodos para quantificação de pesticidas organoclorados no solo é de grande importância para o monitoramento de sítios de contaminação, para a fiscalização do uso ilegal destes compostos e para o levantamento do número de sítios contaminados, informação ainda restrita no Brasil.

Um dos grandes inconvenientes dos métodos convencionais de extração de pesticidas de matrizes sólidas, como soxhlet, é o tempo de extração e a quantidade utilizada de solventes.⁸ Métodos como extração mediada por ultrassom e extração acelerada com solvente podem contornar muitas destas dificuldades, no entanto geralmente requerem equipamentos específicos e uma etapa adicional para purificação dos extratos. O método de extração e purificação sequencial de extratos em colunas cromatográficas pode ser uma boa alternativa para extração de pesticidas organoclorados do solo.⁹ Este método tem como vantagens a simplicidade, rapidez e utilização de pequenos volumes de solventes.¹⁰

No método de extração em coluna, assim como nos demais métodos para quantificação de pesticidas em matrizes sólidas, a seleção da solução extratora é de fundamental importância, pois além de contribuir para a exatidão dos resultados, pode minimizar impactos ambientais. Cabe ressaltar que muitos solventes utilizados em procedimentos de extração são tão tóxicos quanto os pesticidas que estão sendo extraídos, como é o caso do diclorometano, que pode causar depressão, distúrbios visuais, câncer, entre outras enfermidades.¹¹ A substituição do diclorometano em procedimentos analíticos pode contribuir para diminuição de riscos ocupacionais e da toxicidade dos resíduos gerados em laboratórios de pesquisa.¹²

Recentemente, alguns trabalhos têm destacado a eficácia da utilização dos parâmetros de solubilidade de Hildebrand/Hansen na previsão da eficiência de soluções extratoras para extração de hidrocarbonetos presentes em óleo diesel¹³ e, também, de pesticidas organoclorados presentes em matrizes ambientais.¹⁴ A teoria da solvência de Hildebrand/Hansen tem como premissa que a raiz quadrada da densidade de energia de coesão entre as moléculas expressa um valor numérico que indica a capacidade de solvência de um solvente específico.¹⁵ Este valor foi denominado parâmetro de solubilidade de Hildebrand (δ). Compostos com δ_i próximos geralmente formam misturas entre si. Sendo assim, solventes que apresentam um δ_i próximo ao δ_i de um analito teoricamente resultam em boa eficiência de extração.¹⁶ Por volta de 1966, Charles M. Hansen dividiu o δ_i em três componentes: coeficiente de dispersão (δ_d), polaridade (δ_p) e pontes de hidrogênio (δ_h) que estão relacionados de acordo com a Equação 1.

*e-mail: ricardovilla@ufmt.br

$$\delta_i^2 = \delta_d^2 + \delta_p^2 + \delta_h^2 \quad (1)$$

Esta divisão facilitou a descrição e a predição das interações entre moléculas do solvente e do soluto. A contribuição percentual de cada um destes parâmetros para o valor de δ_i pode ser feita pelo método descrito por Teas,¹⁷ denominado parâmetros fracionários (f). Estes foram derivados matematicamente dos parâmetros de Hansen:

$$f_d = \delta_d^2 \times 100 / (\delta_d^2 + \delta_p^2 + \delta_h^2) \quad (2)$$

$$f_p = \delta_p^2 \times 100 / (\delta_d^2 + \delta_p^2 + \delta_h^2) \quad (3)$$

$$f_h = \delta_h^2 \times 100 / (\delta_d^2 + \delta_p^2 + \delta_h^2) \quad (4)$$

Uma das grandes vantagens dos parâmetros de Hildebrand/Hansen é sua capacidade de avaliar a solvência de uma dada mistura de solventes.¹⁵ Isso pode ser feito simplesmente considerando-se a fração em volume e o δ_i de cada solvente na mistura (Equação 5).

$$\delta_{i(\text{mistura})} = (\delta_{iA} X_A + \delta_{iB} X_B) \quad (5)$$

onde δ_{iA} e δ_{iB} são os parâmetros de Hildebrand para os solventes A e B, respectivamente; X_A e X_B são as frações em volume de cada componente na mistura. Informações adicionais sobre os parâmetros de solubilidade de Hildebrand bem como valores de δ_d , δ_p e δ_h podem ser encontrados na literatura.^{18,19}

Diante do exposto, o presente trabalho teve como objetivo avaliar soluções extratoras alternativas, selecionadas com base nos parâmetros de solubilidade de Hildebrand/Hansen, para a determinação dos pesticidas organoclorados *pp'* DDT (DDT), *pp'* DDE (DDE), Aldrin e α -Endossulfam em solo por um método de extração e purificação dos extratos em colunas empacotadas com Al_2O_3 .

PARTE EXPERIMENTAL

Reagentes

Os padrões de DDT, DDE, Aldrin e α -Endossulfam com pureza superior a 99% foram adquiridos da Supelco. No preparo das soluções padrão foi utilizado como solvente iso-octano (Baker). Nos procedimentos de extração foi utilizado Al_2O_3 (Vetec[®]) com granulometria na faixa de 70 a 200 μm e os solventes n-hexano, acetona, acetonitrila e diclorometano grau pesticida (Tedia). Toda vidraria utilizada foi previamente lavada com solução 1% (v/v) de Extran Alcalino MA-01 (Merck[®]).

Coleta e preparo das amostras

O solo utilizado, classificado como Franco, foi coletado em Cuia-

bá, Estado de Mato Grosso. Após a coleta, o mesmo foi peneirado em peneira de 3,0 mm e seco ao ar na temperatura de 30-40 °C por 48 h. As principais características deste solo foram previamente determinadas por Villa e colaboradores²⁰ e encontram-se apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1. Principais características do solo utilizado nos experimentos

Matéria orgânica (%)	7,5
Carbono orgânico (g kg ⁻¹)	4,35
Areia	41
Silte (%)	47
Argila (%)	12
pH (H ₂ O)	5,7
Densidade (kg m ⁻³)	1500

Para os estudos de adição e recuperação, porções de 10,00 g da amostra de solo foram fortificadas pela adição de 1,00 mL das soluções padrão 1,00; 10,00 e 100 mg L⁻¹ de DDT, DDE, α -Endossulfam e Aldrin que resultaram em concentrações finais de 0,10; 1,0 e 10 mg kg⁻¹ para cada pesticida. Após a fortificação, as amostras de solo foram vigorosamente homogeneizadas manualmente por 30 min e deixadas em repouso por 24 h para eliminação do solvente. Após a eliminação do solvente, o solo fortificado foi pulverizado em almofariz para posteriormente ser misturado com o Al_2O_3 .

Seleções das soluções extratoras

Para compor as soluções extratoras foram selecionados os solventes hexano (HEX), acetona (ACT), diclorometano (DCM) e acetonitrila (ACN). Esta seleção foi feita com base no uso histórico destes solventes para a extração de pesticidas organoclorados do solo e, também, nos valores de δ_i de cada solvente e analito selecionado. O DCM, devido sua toxicidade, foi utilizado apenas para fins comparativos.

Para ser observado na Tabela 2 que os valores de δ_i dos solventes puros, com exceção do hexano, são da mesma ordem de grandeza dos valores de δ_i para o DDT, DDE e α -Endossulfam. Apesar de o hexano possuir valor de δ_i menor que dos demais solventes puros, de acordo com a Equação 5, poderá gerar misturas com valores de δ_i semelhantes aos dos analitos (Tabela 2). Misturas de solventes podem ser de grande utilidade para “redistribuir” os valores de δ_d , δ_p , δ_h nas soluções formadas sem causar grandes mudanças nos valores de δ_i . Isso pode contribuir para aumentar a eficiência de extração de um analito em particular ou facilitar a extração simultânea de vários analitos. Por exemplo, a ACN pura e a mistura Hex:ACN (1:1) possuem valores de δ_i semelhantes e valores de δ_p , δ_h bastantes diferentes (Tabela 2). Também pode ser observado que os valores de δ_d , δ_p e δ_h da ACN pura estão mais próximos dos valores do α -Endossulfam que do DDT

Tabela 2. Parâmetros de solubilidade de Hildebrand/Hansen de solventes, mistura de solventes e analitos avaliados

Compostos	δ_d	δ_p	δ_h	δ_i	f_d	f_p	f_h
	(J ^{1/2} cm ^{-3/2})						
<i>p,p'</i> DDT	23,5	9,7	3,1	25,6	84	14,5	1,5
<i>p,p'</i> DDE	25,0	8,3	2,9	23,2	90,1	9,9	1,2
α -Endossulfam	15,4	16,0	5,1	22,8	45,5	49,4	5,0
n-Hexano	14,9	0	0	14,9	100	0,0	0,0
Diclorometano	18,2	6,30	6,2	20,2	81,2	9,7	9,4
Acetona	15,5	10,4	7,0	20,0	60,4	27,2	12,3
Acetonitrila	14,8	19,1	6,6	25,1	34,9	58,1	6,9
Hexano:DCM (7:3)	15,9	1,9	1,9	19,9	97,2	1,4	1,4
Hexano:Acetona (1:1)	15,20	5,2	3,5	23,9	85,5	10	4,5
Hexano:Acetonitrila (1:1)	14,8	9,6	3,3	27,7	68	28,6	3,4

Fontes dos parâmetros de solubilidade: refs. 14 e 16

e DDE. No entanto, na mistura Hex:ACN (1:1), estes parâmetros se encontram melhor “distribuídos” entre estes três pesticidas (Tabela 2), o que pode contribuir para extração simultânea dos mesmos.

Para facilitar a visualização da contribuição individual dos parâmetros δ_d , δ_p e δ_h é comum colocar os valores dos parâmetros fracionários (f_d , f_p e f_h), do soluto e do solvente em um gráfico triangular como o apresentado na Figura 1.¹⁷ De acordo com a teoria da solvência de Hildebrand/Hansen quanto mais próximos os valores de um dado solvente ou mistura de solventes de um dado analito neste triângulo, maior será a capacidade de solvência entre os mesmos.

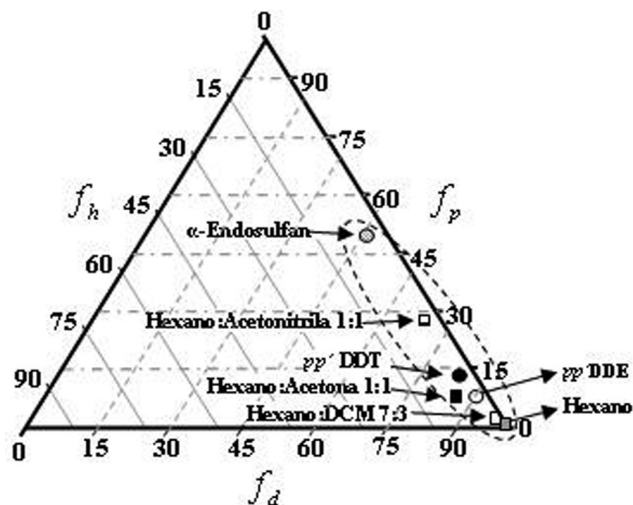


Figura 1. Triângulo com os parâmetros fracionários dos analitos, solventes e misturas dos solventes avaliados

Como não foram encontrados na literatura os parâmetros de solubilidade do Aldrin, a seleção da solução extratora para este analito foi feita com base no trabalho de Polese e colaboradores.¹⁰ Estes pesquisadores obtiveram excelentes porcentagens de recuperação de Aldrin em solo, utilizando-se um sistema de extração em coluna, com a mistura Hex:DCM (7:3, v:v). Neste caso, os parâmetros de solubilidade de Hildebrand/Hansen foram utilizados para selecionar soluções extratoras com parâmetros de solubilidade semelhantes ao da mistura Hex:DCM (7:3, v:v) como, por exemplo, a mistura Hex:ACT (1:1, v:v) e o hexano (Figura 1).

Extração e quantificação dos pesticidas organoclorados do solo

Para extração dos analitos, 0,50 g do solo contaminado, devidamente seco e pulverizado, foram misturados com 1,0 g de Al_2O_3 e, então, transferidos para colunas cromatográficas (44 cm de comprimento x 1,0 cm de d.i.) previamente empacotadas com 2,0 g de Al_2O_3 (Figura 2). A eluição dos analitos foi feita separadamente com 100 mL de cada solução extratora selecionada. Os extratos provenientes das eluições foram concentrados em rotaevaporador e retomados com 6,0 mL de n-hexano. Todas as extrações foram feitas em triplicata ($n=3$) e acompanhadas de um branco analítico (amostra testemunha).

A quantificação dos analitos foi feita por cromatografia gasosa, pelo método da padronização externa, em um cromatógrafo da marca Varian, modelo 3300, equipado com uma coluna capilar DB-5 (0,32 mm d.i. x 30 m de comprimento), detector de captura de elétrons e um integrador Varian modelo 4290. Este equipamento operou sob as seguintes condições: temperatura do injetor 280 °C; temperatura inicial do forno 190 °C; temperatura final do forno 220 °C, taxa de aquecimento de 5,0 °C min^{-1} ; temperatura do detector 330 °C. O gás de arrete utilizado foi o nitrogênio a uma vazão de 1,0 mL min^{-1} na coluna.

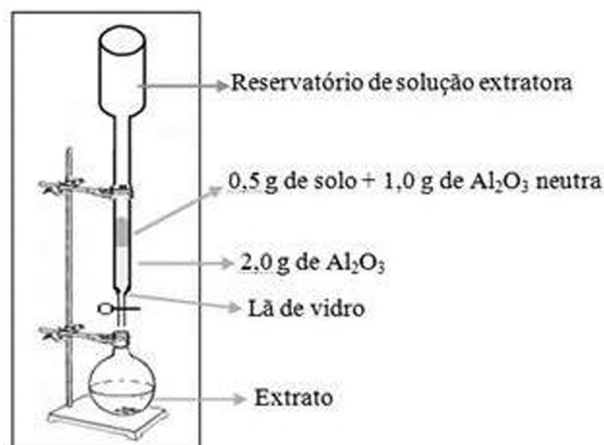


Figura 2. Representação esquemática da coluna cromatográfica e aparatos utilizados nas extrações dos pesticidas organoclorados presentes no solo

Os limites de detecção e de quantificação instrumental, LDI e LQI respectivamente, para os analitos foram calculados de acordo com o método descrito por Ribani e colaboradores.²¹ A determinação dos limites de detecção e de quantificação do método, LDM e LQM respectivamente, foi feita de acordo com Thier e Zeumer.²²

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Perfil cromatográfico dos extratos

A Figura 3 apresenta os cromatogramas obtidos do extrato da amostra testemunha, de um padrão contendo os quatro pesticidas organoclorados avaliados e de extratos obtidos com hexano e com a

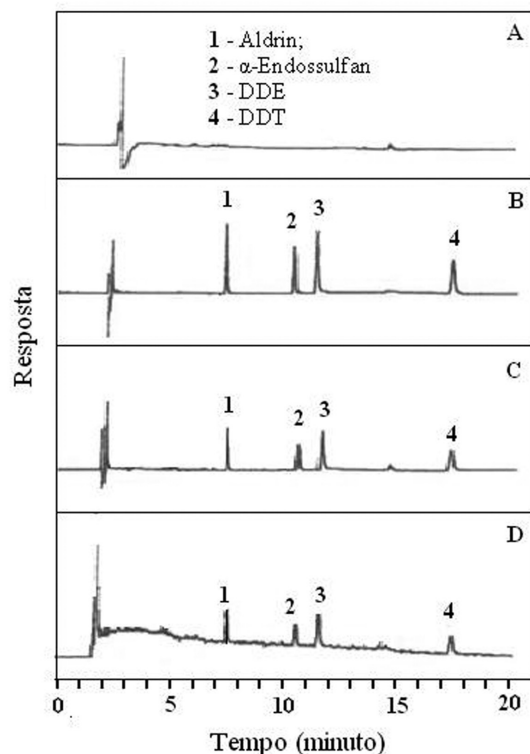


Figura 3. Cromatograma do extrato da amostra testemunha (A), obtido com a mistura HEX:DCM (7:3); da solução padrão contendo 10 $\mu g L^{-1}$ de cada um dos quatro pesticidas avaliados (B); de extratos com HEX (C) e com HEX:ACN (1:1) (D). Nível de fortificação: 0,10 $mg kg^{-1}$ de cada pesticida

mistura Hex:ACN (1:1), que possuem, respectivamente, o menor e o maior valor de δ_i (Tabela 1).

Pode ser observado na Figura 3A que o cromatograma do extrato da amostra testemunha é isento de picos e que nos cromatogramas dos extratos das amostras fortificadas (Figura 3C e 3D) aparecem apenas picos referentes aos analitos investigados. Isso indica que o solo utilizado não apresentava contaminação com pesticidas avaliados e que a quantidade de Al_2O_3 utilizada foi suficiente para a purificação dos extratos. O Al_2O_3 tem forte interação com grupamentos carboxílicos²³ comumente encontrados em substâncias húmicas presentes no solo²⁴ e que podem contaminar os extratos. No entanto, têm pouca interação com compostos neutros, como os pesticidas avaliados, e permitem que os mesmos sejam eluídos quantitativamente da coluna.

Apesar de o cromatograma proveniente da extração com Hex:ACN não apresentar picos “fantasmas”, este apresentou níveis de ruídos na linha de base relativamente altos. O fato da solução Hex:ACN apresentar um maior valor de δ_p (Tabela 1) pode ter contribuído para extração e eluição de compostos orgânicos com heteroátomos capazes de “capturar elétrons”, o que influencia o sistema de detecção e, conseqüentemente, aumenta o nível de ruídos no cromatograma. No cromatograma apresentado na Figura 3D, os picos são intensos, o que minimiza o efeito dos ruídos na quantificação dos analitos. No entanto, estes resultados sugerem que a utilização de soluções extratoras com elevados valores de δ_p , principalmente em solos com elevados teores de matéria orgânica, pode comprometer a quantificação dos analitos devido ao aumento do nível de ruídos e, conseqüentemente, aumento do limite de detecção.

Os extratos provenientes das extrações com Hex:ACT e Hex:DCM apresentaram perfis cromatográficos semelhantes aos apresentados na Figura 3, com níveis de ruídos intermediários entre os extratos obtidos com hexano e com a mistura Hex:ACN (1:1).

Avaliação dos parâmetros de Hildebrand/Hansen na seleção das soluções extratoras

Pode ser observado no triângulo que relaciona os parâmetros de solubilidade (Figura 1) que as posições do hexano puro e das misturas Hex:DCM, Hex:ACN e Hex:ACT estão bastante próximas das posições dos pesticidas DDT e DDE. Esta proximidade, como já mencionado, indica que hexano e as misturas de solventes possuem alta capacidade de solvência para os referidos pesticidas e, portanto, podem ser utilizadas como soluções extratoras para os mesmos.

Em conformidade com essa proposição, foram obtidas porcentagens de recuperação superiores a 70% para DDT e DDE com estas soluções extratoras, no nível de fortificação de 0,10 mg kg⁻¹ (Figura 4A). Foi observado também que não houve diferenças significativas (teste *t*; *P* = 0,05) entre as porcentagens médias de extração do DDT e DDE com as diferentes soluções extratoras avaliadas. Isso evidencia a aplicabilidade da teoria de Hildebrand/Hansen na seleção de soluções extratoras alternativas. Neste caso, a solução extratora Hex:DCM (7:3) poderia ser substituída na extração do DDT e DDE por qualquer uma das demais soluções extratoras avaliadas, sem perdas significativas nas porcentagens de recuperação destes pesticidas.

Nas extrações de α -Endossulfam, também não foram observadas diferenças significativas (teste *t*; *P* = 0,05) entre as porcentagens de recuperação obtidas com as diferentes soluções extratoras no nível de fortificação 0,10 mg kg⁻¹. Observou-se que a média das porcentagens de recuperação do α -Endossulfam com as diferentes soluções extratoras foi significativamente inferior (teste *t*; *P* = 0,05) à obtida para os demais pesticidas avaliados (Figura 4). Estes resultados também concordam com as previsões feitas com base na teoria de Hildebrand/Hansen, uma vez que a posição de α -Endossulfam no triângulo que relaciona os parâmetros de solubilidade é relativamente distante da

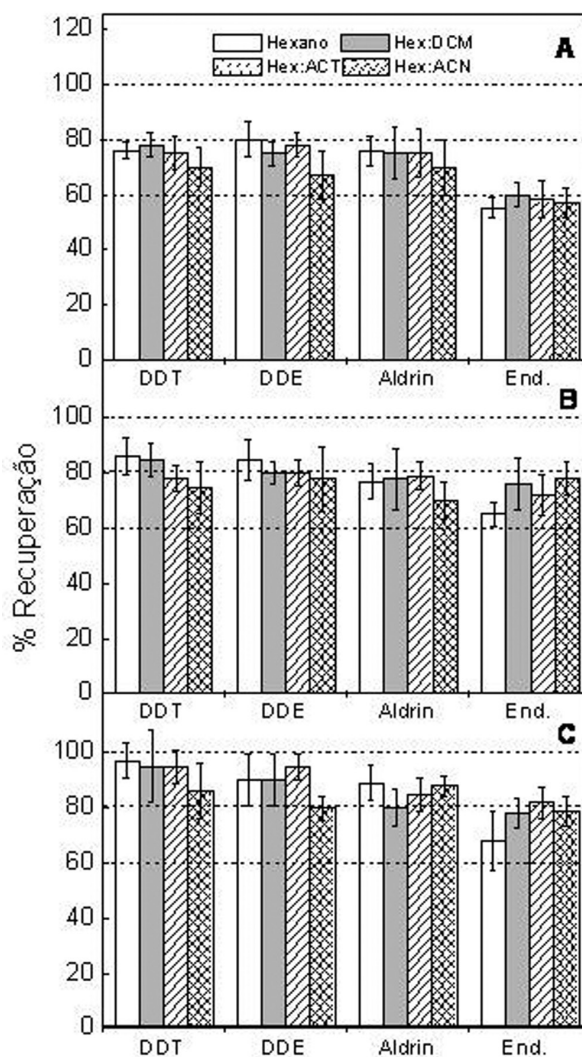


Figura 4. Porcentagem de recuperação e desvio padrão das extrações de DDT, DDE, Aldrin e α -Endossulfam (End.) do solo (*n*=3) nos níveis de fortificação de 0,10 (A); 1,0 (B) e 10 (C) mg kg⁻¹

posição das soluções extratoras (Figura 1). Scott e Dean²⁵ também avaliaram os parâmetros de solubilidade de Hildebrand/Hansen na predição de soluções extratoras para a quantificação de α -Endossulfam do solo e, em concordância com o presente trabalho, observaram que soluções extratoras com parâmetros de solubilidade distintos dos do α -Endossulfam, como hexano e tolueno, proporcionaram baixas porcentagens de recuperação (<60%). No entanto, em contraste com este trabalho, Lang e colaboradores¹⁴ obtiveram porcentagens de recuperação próximas a 80% com misturas como Hex:ACT (1:1) e Hex:DCM (1:1) que apresentam parâmetros de solubilidade, principalmente δ_p , bastante diferentes dos do α -Endossulfam (Figura 1).

A escolha de soluções extratoras é de fundamental importância para o bom desempenho de um método de extração. Entretanto, é importante ressaltar que o processo de extração de um dado analito do solo não depende exclusivamente da capacidade de solvência da solução extratora, mas também do procedimento de preparo da amostra, da técnica de extração utilizada, das características físico-químicas do solo e das interações do pesticida e da solução extratora com o solo, entre outros fatores.^{8,26} Nos trabalhos citados anteriormente foram utilizados solos e procedimentos de extração com características bastante diferentes, o que pode justificar eventuais diferenças nas porcentagens de recuperação.

As porcentagens de recuperação do Aldrin foram superiores a

70% e, assim como nos demais casos, não foram observadas diferenças significativas (teste *t*; $P = 0,05$) entre as porcentagens médias de recuperação em extrações feitas com as diferentes soluções extratoras (Figura 4). Cabe ressaltar que valores de δ_i para diversos pesticidas são ainda escassos na literatura.¹⁶ No entanto, estes resultados sugerem que a utilização dos parâmetros de solubilidade de Hildebrand/Hansen pode ser útil na substituição de soluções extratoras já conhecidas. No caso em questão, o hexano puro ou a mistura Hex:Acetona (1:1) poderia substituir a solução Hex:DCM (7:3) (Figura 1) na extração do Aldrin do solo.

Para uma melhor avaliação do processo de extração com as diferentes soluções extratoras utilizadas, foram feitos testes de adição e recuperação em dois outros níveis de fortificação: 1,0 e 10 mg kg⁻¹. Nestes ensaios também não foram observadas diferenças significativas (teste *t*; $P = 0,05$) nas porcentagens de recuperação dos pesticidas quando da substituição de DCM por ACT, HEX ou ACT (Figuras 4B e 4C). Em níveis de fortificação mais altos (1,0 e 10 mg kg⁻¹) as porcentagens de recuperação atingiram valores mais altos. Este aumento foi mais expressivo nas extrações de α -Endossulfam, cujas porcentagens de recuperação passaram de cerca de 57% no nível 0,10 mg kg⁻¹ para cerca de 80% no nível 10 mg kg⁻¹ em extrações feitas com Hex:ACN ou Hex:ACT. De modo geral, como já esperado, as porcentagens de recuperação tendem a aumentar à medida que os níveis de fortificação se tornam mais altos, sugerindo com isso que a escolha da solução extratora tende a ser mais crítica para baixos níveis.

Figuras de mérito

Avaliação dos parâmetros instrumentais

Para determinar os limites de detecção e quantificação, intervalo de trabalho e precisão instrumental para cada pesticida foram construídas curvas analíticas com 6 padrões, cujas concentrações variaram de 1,0 a 30 $\mu\text{g L}^{-1}$. Os parâmetros estatísticos apresentados na Tabela 3 mostram que estas curvas apresentaram coeficiente de correlação linear satisfatório ($r \geq 0,993$) para todos os analitos avaliados.

Os limites de detecção instrumental (LDI) para os analitos foram menores que 0,84 $\mu\text{g L}^{-1}$, enquanto que os limites de quantificação instrumental (LQI) foram inferiores a 2,80 $\mu\text{g L}^{-1}$ (Tabela 3). A menor porcentagem de recuperação foi obtida na extração do α -Endossulfam no nível de fortificação 0,10 mg kg⁻¹, onde apenas

Tabela 3. Parâmetros instrumentais

Analito	r	LDI*	LQI**	CV(%)
		($\mu\text{g L}^{-1}$)		
DDT	0,994	0,84	2,80	7,8
DDE	0,993	0,59	1,96	6,5
Aldrin	0,998	0,46	1,53	8,3
α -Endossulfam	0,997	0,62	2,06	9,8

*LDI: Limite de detecção instrumental. **LQI: Limite de quantificação instrumental.

57% deste pesticida foi recuperado. Tendo em vista que a massa de solo utilizada nos experimentos foi de 0,50 g e que os extratos foram concentrados e retomados com 6,00 mL de hexano, pode-se determinar que a concentração do α -Endossulfam nos extratos mais diluídos foi cerca de 4,8 $\mu\text{g L}^{-1}$, que é aproximadamente duas vezes maior que o LQI para este pesticida, o que colabora para aumentar a exatidão das medidas. Resultados semelhantes foram obtidos para os demais pesticidas avaliados.

O coeficiente de variação das respostas instrumentais provenientes de 6 injeções sequenciais do padrão de menor concentração dos pesticidas organoclorados, 1,0 $\mu\text{g L}^{-1}$, ficou abaixo de 10%, indicando uma boa precisão instrumental.²¹

Avaliação dos parâmetros do método

O protocolo de validação da *Association of Official Analytical Chemists* (AOAC)²⁷ estabelece que para níveis de fortificação superiores a 0,10 mg kg⁻¹ são aceitas porcentagens de recuperação no intervalo de 70 a 110% com coeficientes de variação (CV) de até 15%. Pode ser observado na Tabela 4 que para o DDT, DDE e Aldrin todas as soluções extratoras avaliadas proporcionaram porcentagens de recuperação e coeficientes de variação neste intervalo. Para o α -Endossulfam foram obtidos resultados semelhantes, com exceção ao nível de fortificação 0,10 mg kg⁻¹ onde as porcentagens de recuperação foram inferiores a 60% (Tabela 4). Cabe ressaltar que dependendo da complexidade da matriz o intervalo de recuperação aceitável pode ser estendido para 50 a 120% com coeficientes de variação de até 15%.²¹

Pode ser observado na Tabela 4 que os LDM variaram de 0,011 mg kg⁻¹, para extrações do DDE, a 0,064 mg kg⁻¹, para a extração

Tabela 4. Porcentagem de recuperação dos analitos, limites de detecção e quantificação do método com diferentes soluções extratoras

Analito	Solução extratora	Nível de Fortificação (mg kg ⁻¹)			LDM	LQM
		0,10	1,0	10		
		Recuperação \pm CV (%)			(mg kg ⁻¹)	
DDT	Hexano	76 \pm 4	86 \pm 8	97 \pm 7	0,014	0,10
	Hex:DCM (7:3)	78 \pm 6	85 \pm 7	95 \pm 14	0,019	0,10
	Hex:AC (1:1)	75 \pm 8	78 \pm 6	95 \pm 6	0,041	0,10
	Hex:ACN (1:1)	70 \pm 10	75 \pm 12	86 \pm 12	0,033	0,10
DDE	Hexano	80 \pm 8	85 \pm 9	90 \pm 10	0,030	0,10
	Hex:DCM (7:3)	75 \pm 6	80 \pm 5	90 \pm 11	0,011	0,10
	Hex:ACT(1:1)	78 \pm 6	80 \pm 6	95 \pm 5	0,046	0,10
	Hex:ACN (1:1)	67 \pm 13	78 \pm 15	80 \pm 5	0,045	0,10
Aldrin	Hexano	76 \pm 7	77 \pm 8	89 \pm 7	0,025	0,10
	Hex:DCM (7:3)	75 \pm 12	78 \pm 14	80 \pm 8	0,064	0,10
	Hex:ACT(1:1)	75 \pm 12	79 \pm 7	85 \pm 7	0,044	0,10
	Hex:ACN (1:1)	70 \pm 14	70 \pm 9	88 \pm 4	0,056	0,10
α -Endossulfam	Hexano	55 \pm 7	65 \pm 6	68 \pm 15	0,023	1,0
	Hex:DCM (7:3)	60 \pm 7	76 \pm 12	78 \pm 7	0,026	1,0
	Hex:ACT(1:1)	58 \pm 12	72 \pm 11	82 \pm 7	0,030	1,0
	Hex:ACN (1:1)	57 \pm 10	78 \pm 8	79 \pm 7	0,036	1,0

do Aldrin, ambas feitas com a mistura Hex:DCM. Segundo Thier e Zeumer,²² LQM pode ser interpretado como o menor valor de fortificação que obedece simultaneamente aos três seguintes requisitos: o limite de quantificação é um valor igual ou maior do que o limite de detecção; no limite de quantificação, a recuperação é igual ou maior do que 70% e o coeficiente de variação no limite de quantificação é igual ou menor do que 20%. Desta forma, foi determinado que o LQM para DDT, DDE e Aldrin é de 0,10 mg kg⁻¹. O LQM para o α -Endossulfam foi de 1,0 mg kg⁻¹, uma vez que a porcentagem de recuperação para este pesticida foi menor que 70% no nível 0,10 mg kg⁻¹. Embora a porcentagem de recuperação do α -Endossulfam nas extrações com hexano seja de 65 e 68%, nos níveis de fortificação de 1,0 e 10 mg kg⁻¹, respectivamente, estes valores não diferem significativamente (teste *t*; *P* = 0,05) de 70% e, portanto, foram considerados na determinação do LQM. É importante destacar que o procedimento de Thier e Zeumer é indicado para a determinação do LDM e LQM por considerar não apenas a capacidade do equipamento em detectar a quantidade de composto, mas todas as etapas do processo analítico.²⁸

O método de extração proposto neste trabalho pode ter grande utilidade no monitoramento de sítios de contaminação, pois proporcionou valores de LQM menores que os valores orientadores para os referidos pesticidas organoclorados em solo. O nível de contaminação do solo pode ser avaliado com base nos valores gatilhos, *trigger values*.²⁹ Quando a concentração de um dado contaminante no solo excede o valor gatilho é necessária uma investigação detalhada para avaliar os riscos oferecidos pela contaminação em questão. O valor gatilho para os drins, que inclui o aldrin, dieldin, endrin, ou para o DDT_{total}, que inclui o DDT, seus isômeros e produtos de degradação, é de 2 mg kg⁻¹ de solo seco. Para o Endossulfam o valor gatilho é de 1 mg kg⁻¹.³⁰ A Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB) propõe valores de intervenção semelhantes para o DDT_{total} e para os drins em solo.³¹

É importante ressaltar que é comum a existência de sítios de contaminação com concentrações de pesticidas organoclorados muito superiores aos valores de orientação mencionados anteriormente, o que também justifica a aplicabilidade do método proposto.^{1,32,33}

CONCLUSÃO

O método de extração proposto é simples, rápido e envolve poucas etapas, o que contribui para a precisão e exatidão dos resultados. Os LQM do DDT, DDE e Aldrin são menores que as “concentrações de alerta” estabelecidas por agências de fiscalização ambientais nacionais e internacionais, o que destaca a aplicabilidade do método proposto. Embora o LQM para o α -Endossulfam seja relativamente maior que para os demais pesticidas organoclorados avaliados, o método de extração apresentou boa precisão e pode ter aplicação em casos onde os níveis de contaminação são elevados, comuns em casos de contaminações pontuais. Os resultados obtidos também indicam que os parâmetros de solubilidade de Hildebrand/Hansen podem ser uma ferramenta de grande utilidade na seleção de soluções extratoras para pesticidas organoclorados do solo e, também, pode auxiliar a substituição de solventes tóxicos, como o diclorometano.

REFERÊNCIAS

- Villa, R. D.; Nogueira R. F. P.; *Sci. Total Environ.* **2006**, *371*, 11.
- Kurt, K. P. B.; Bidleman, T. F.; Staebler, R. M.; Jones, K. C.; *Environ. Sci. Technol.* **2006**, *40*, 4578.
- Jan, M. R.; Shah, J.; Khawaja, M. A.; Gul, K.; *Environ. Monit. Assess.* **2009**, *155*, 31.
- Jiang, Y. F.; Wang, X. T.; Jia, Y.; Wang, F.; Wua, M. H.; Sheng, G. Y.; Fu, J. M.; *J. Hazard. Mater.* **2009**, *170*, 989.
- <http://www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc009.htm>, acessada em Junho 2011.
- Singh, K. P.; Malik, A.; Sinha, S.; *Environ. Monit. Assess.* **2007**, *125*, 147.
- Cioroiu, M.; Tarcau, D.; Mocanu, R.; Cucu-Man, S.; Nechita, B.; Luca, M.; *Sci. Total Environ.* **2010**, *408*, 2639.
- Andreu, V.; Picó, Y.; *Trend Anal. Chem.* **2004**, *23*, 10.
- Polese, L.; Ribeiro, M. L.; *Talanta* **1998**, *46*, 915.
- Polese, L.; Minelli, E. V.; Jardim, E. F. G.; Ribeiro, M. L.; *Fresenius J. Anal. Chem.* **1996**, *354*, 474.
- <http://www.epa.gov/ttn/atw/hlthef/methylen.html>, acessada em Junho 2011.
- Koenecke, A.; Kreuzig, R.; Bahadir, M.; Siebers, J.; Nolting, H. G.; *Fresenius J. Anal. Chem.* **1994**, *349*, 301.
- Ya, L.; Jia, J. S.; Lei S.; *J. Fuel Chem. Technol.* **2008**, *36*, 297.
- Lang, Y. H.; Cao, Z. M.; Jiang, X.; *Talanta* **2005**, *66*, 249.
- <http://cool.conservation-us.org/coolaic/sg/bpg/annual/v03/bp03-04.html>, acessada em Junho 2011.
- Fitzpatrick, L. J.; Dean, J. R.; *Anal. Chem.* **2002**, *74*, 74.
- Teas, J. P.; *J. Paint Technol.* **1968**, *40*, 19.
- Abboud, J. L.; Notario, R.; *Pure Appl. Chem.* **1999**, *71*, 645.
- Hansen, C. M.; *Prog. Org. Coat.* **2004**, *51*, 77.
- Villa, R. D.; Trovó, A. G.; Nogueira, R. F. P.; *Chemosphere* **2008**, *71*, 43.
- Ribani, M.; Bottoli, C. B. G.; Collins, C. H.; Jardim, I. C. S. F.; Melo, L. F. C.; *Quim. Nova* **2004**, *27*, 771.
- Thier, H. P.; Zeumer, H.; *Manual of pesticides residue analysis*, 1st ed., Wiley-VHC: New York, 1987.
- Snyder, L. R.; Kirkland, J. J.; Glajch, J. L.; *Practical HPLC method development*, 2nd ed., John Wiley & Sons: New York, 1997.
- Rocha, J. C.; Rosa, A. H.; *Substâncias húmicas aquáticas: Interação com espécies metálicas*, 1st ed., Editora UNESP: São Paulo, 2003.
- Scott, W. C.; Dean, J. R.; *J. Environ. Monit.* **2003**, *724*, 31.
- Spark, K. M.; Swift, R. S.; *Sci. Total Environ.* **2002**, *298*, 147.
- http://www.iaea.org/trc/pest-qa_val_guide.pdf, acessada em Junho 2011.
- Brito, N. M.; Amarante Junior, O. P.; Polese, L.; Ribeiro, M. L.; *Pesticidas (UFPR)* **2003**, *13*, 129.
- http://ies.jrc.ec.europa.eu/uploads/fileadmin/Documentation/Reports/RWER/EUR_2006-2007/EUR22805-EN.pdf, acessada em Junho 2011.
- <http://www.bafu.admin.ch/publikationen/publikation/00630/index.html?lang=de>, acessada em Junho 2011.
- http://www.cetesb.sp.gov.br/Solo/relatorios/tabela_valores_2005.pdf, acessada em Junho 2011.
- Ahad, K.; Mohammad, A.; Khan, H.; Ahmad, I.; Hayat, Y.; *Environ. Monit. Assess.* **2010**, *166*, 191.
- Wenrui, Y.; Rusong, W.; Chuanbin, Z.; Feng, L.; *J. Environ. Sci.* **2009**, *21*, 366.