



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ  
CENTRO DE CIÊNCIAS  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ANALÍTICA E FÍSICO-QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**ANA BEATRIZ COSTA**

**DETERMINAÇÃO DE CONTAMINANTES EMERGENTES EM MATRIZES  
BIOLÓGICAS UTILIZANDO CROMATOGRAFIA GASOSA ACOPLADA AO  
DETECTOR DE CAPTURA DE ELÉTRONS (CG-DCE)**

**FORTALEZA**

**2025**

ANA BEATRIZ COSTA

DETERMINAÇÃO DE CONTAMINANTES EMERGENTES EM MATRIZES  
BIOLÓGICAS UTILIZANDO CROMATOGRAFIA GASOSA ACOPLADA AO  
DETECTOR DE CAPTURA DE ELÉTRONS (CG-DCE)

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Química. Área de concentração: Analítica.

Orientador: Prof. Dr. Rivelino Martins Cavalcante.

FORTALEZA

2025

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação  
Universidade Federal do Ceará  
Sistema de Bibliotecas  
Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

---

C87d Costa, Ana Beatriz.

Determinação de contaminantes emergentes em matrizes biológicas utilizando cromatografia gasosa acoplada ao detector de captura de elétrons (CG-DCE) / Ana Beatriz Costa. – 2025.  
81 f. : il.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências, Programa de Pós-Graduação em Química, Fortaleza, 2025.

Orientação: Prof. Dr. Rivelino Martins Cavalcante.

1. Contaminantes emergentes. 2. Poluentes orgânicos persistentes. 3. Cromatografia. 4. Método. 5. Organismos aquáticos. I. Título.

CDD 540

---

ANA BEATRIZ COSTA

DETERMINAÇÃO DE CONTAMINANTES EMERGENTES EM MATRIZES  
BIOLÓGICAS UTILIZANDO CROMATOGRAFIA GASOSA ACOPLADA AO  
DETECTOR DE CAPTURA DE ELÉTRONS (CG-DCE)

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Química. Área de concentração: Analítica.

Aprovada em: 19/03/2025.

BANCA EXAMINADORA

---

Prof. Dr. Rivelino Martins Cavalcante (Orientador)  
Universidade Federal do Ceará (UFC)

---

Prof. Dr. Jhonyson Arruda Carvalho Guedes  
Universidade Federal do Ceará (UFC)

---

Profa. Dra. Tatiane Combi  
Universidade Federal do Paraná (UFPR)

A Deus, Jeová.

A mim.

A minha mãe, Francisca Suelene Costa.

Aos meus amigos.

## AGRADECIMENTOS

A Deus, Jeová, que sempre está ao meu lado e me ajudou a continuar na caminhada acadêmica.

À Instituição Fundação Cearense de Apoio ao Desenvolvimento Científico e Tecnológico (FUNCAP), pelo apoio financeiro com a manutenção da bolsa de auxílio.

À minha mãe, quem sempre permanece ao meu lado apesar dos meus defeitos e erros. Obrigada por seu esforço em ser, acima de tudo, mãe.

Ao Prof. Dr. Rivelino Martins Cavalcante, pela excelente orientação. Além disso, por ser uma pessoa admirável que sempre nos incentiva, quer o nosso melhor e que se prontifica a nos ajudar no que pode. O senhor é *The best*.

Aos professores doutores Jhonyson e Tatiane, pelas preciosas contribuições na avaliação deste trabalho!

Ao Laboratório de Avaliação de Contaminantes Orgânicos (LACOr), todos estavam sempre prontos a ajudar e orientar, sempre me senti muito abraçada pela Duci, Adriana e Rafa.

Aos parceiros de mestrado, Alessandra, Júnior, Milena e Estefani por compartilharem essa jornada comigo, sempre dando apoio e se disponibilizando. Adoro trabalhar com vocês!

Ao meu amigo Wendell, que apesar de não termos contato diário, ainda sim, ainda assim somos os mesmos quando nos encontramos, você é muito valioso amigo, obrigada pela sinceridade e conselhos. A Mariana, minha amiga de longa data, espero que estejamos ainda juntas por um longo tempo, obrigada por permanecer e se esforçar tanto, saiba que você me inspira e que é uma grande mulher. Na reta final, você me segurou como nunca, senti todo o apoio do mundo, obrigada! Aos meus amigos, Nataly, Maria Julia e Samuel por me ouvirem, me incentivarem nos momentos difíceis e compreenderem a minha ausência. Obrigada por se manterem e pela amizade incondicional. Espero continuar com vocês.

Vi, na rede social X, um trecho dos agradecimentos do Trabalho de Conclusão de Curso do Lucas Barro e é exatamente como me sinto hoje: “A solidão, quando escolhida, é um luxo; mas, a vida quando compartilhada, aumenta de sentido. A todos que compartilharam, compartilham e compartilharão a vida comigo, desejo que possamos viver até morrer, ou morrer de tanto viver”. Enfim, anseio pelo que virá!

“Tudo o que ouvimos é uma opinião, não um fato. Tudo o que vemos é uma perspectiva, não a verdade.” (Marco Aurélio)

## RESUMO

Os contaminantes são um grupo de substâncias químicas diverso, tais como químicos de farmácia, produtos de cuidados pessoais, pesticidas, retardantes de chama, microplásticos, adoçantes artificiais etc. Sobre esses compostos a literatura revela sérios efeitos deletérios à saúde humana e ao ecossistema devido as características particulares de cada um e sua interação com o meio ambiente. Assim, o objetivo deste trabalho é desenvolver e validar um método instrumental para análise de compostos organohalogenados e avaliar os níveis de contaminantes em matrizes biológicas de tecido muscular de organismos aquáticos. Na metodologia deste trabalho, explorou-se alguns parâmetros do cromatógrafo gasoso acoplado a um detector de captura de elétrons (CG-DCE) em que se construiu gradientes no forno, fluxo e na temperatura de injeção, de modo a otimizar a separação e identificação das substâncias. Uma vez otimizadas as condições cromatográficas, foi possível estabelecer um método que permitiu a separação e determinação de 47 compostos em 70 min de análise. Na validação do método resultante, a seletividade foi assegurada pela análise de brancos de equipamentos em que não houve picos significativos, enquanto a linearidade de cada composto gerou as curvas analíticas com coeficientes de correlação maiores que 0,99. Os limites de detecção (LD) e limite de quantificação (LQ) foram calculados conforme metodologia em que resultou na faixa de 0,01 a 3,93 ng mL<sup>-1</sup> para o LD enquanto para o LQ a faixa constituiu 0,02 a 11,91 ng mL<sup>-1</sup>. A precisão teve resultados aceitáveis e satisfatórios conforme os guias de validação de métodos analíticos disponíveis na literatura assim como a exatidão também, que foi avaliada por meio de ensaios de recuperação em amostras dopadas com os padrões. Desta maneira, conseguiu-se a validação do método cromatográfico para a identificação e quantificação de contaminantes emergentes através do CG-DCE pois todos os critérios estabelecidos estão de acordo com o INMETRO assim como também outras agências como ANVISA. Após validação, o método foi aplicado em análises de amostras de peixes caranguejos e ostras, isto é, houve a avaliação dos níveis dos contaminantes alvo em amostras reais que demonstram preocupação tanto em questão da saúde pública relacionada ao consumo de organismos aquáticos quanto a contaminação ambiental.

**Palavras-chave:** contaminantes químicos; poluentes orgânicos persistentes; cromatografia; método; validação; matriz biológica; organismos aquáticos.

## ABSTRACT

Contaminants are a diverse group of chemical substances, such as pharmaceutical chemicals, personal care products, pesticides, flame retardants, microplastics, artificial sweeteners, etc. The literature on these compounds reveals serious harmful effects on human health and the ecosystem due to the particular characteristics of each one and their interaction with the environment. Thus, the objective of this work is to develop and validate an instrumental method for the analysis of organohalogenated compounds and to evaluate the levels of contaminants in biological matrices of muscle tissue of aquatic organisms. In the methodology of this work, some parameters of the gas chromatograph coupled to an electron capture detector (GC-ECD) were explored, in which gradients were constructed in the oven, flow and injection temperature, in order to optimize the separation and identification of the substances. Once the chromatographic conditions were optimized, it was possible to establish a method that allowed the separation and determination of 47 compounds in 70 min of analysis. In the validation of the resulting method, selectivity was ensured by analyzing equipment blanks in which there were no significant peaks, while the linearity of each compound generated analytical curves with correlation coefficients greater than 0.99. The detection limits (LOD) and quantification limits (LOQ) were calculated according to the methodology that resulted in the range of 0.01 to 3.93 ng mL<sup>-1</sup> for the LD, while for the LQ the range constituted 0.02 to 11.91 ng mL<sup>-1</sup>. The precision had acceptable and satisfactory results according to the analytical method validation guides available in the literature, as well as the accuracy, which was evaluated by means of recovery tests in samples doped with the standards. In this way, the validation of the chromatographic method for the identification and quantification of emerging contaminants through GC-DCE was achieved, since all the established criteria are in accordance with INMETRO as well as other agencies such as ANVISA. After validation, the method was applied to analyses of fish, crab and oyster samples, that is, the levels of target contaminants were assessed in real samples that demonstrate concern both in terms of public health related to the consumption of aquatic organisms and environmental contamination.

**Keywords:** chemical contaminants; persistent organic pollutants; chromatography; method; validation; biological matrix; aquatic organisms.

## **LISTA DE FIGURAS**

Figura 1 – Estrutura geral de moléculas bifenilas policloradas.....	21
Figura 2 – Estrutura geral de moléculas éteres bifenil polibromados.....	23
Figura 3 – Função orgânica éster presente nas moléculas de piretrinas e piretróides.....	27
Figura 4 – Componentes instrumentais básicos de um cromatógrafo gasoso.....	29
Figura 5 – Mecanismo específico do detector de captura de elétrons (DCE).....	31
Figura 6 – Cromatógrafo gasoso utilizado para a criação de método instrumental analítico.....	36
Figura 7 – Corrida cromatográfica dos contaminantes emergentes no método de 70 min no detector de captura de elétrons.....	43

## LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1	– Rampas do injetor, forno e fluxo do método desenvolvido.....	37
Gráfico 2	– Concentrações (ng/g) dos contaminantes encontradas em amostras de peixe Bodó ( <i>Hipostomus pleocostus</i> ) na região de Ibiapaba em Crateús.....	58
Gráfico 3	– Concentrações (ng/g) dos contaminantes encontradas em amostras de peixe Piranha ( <i>Serrasalmus rhombeus</i> ) na região de Oiticica em Crateús.....	59
Gráfico 4	– Concentrações (ng/g) dos contaminantes encontradas em amostras de peixe Bodó ( <i>Hipostomus pleocostus</i> ) na região de Oiticica em Crateús.....	60
Gráfico 5	– Concentrações (ng/g) dos contaminantes encontradas em amostras de ostras ( <i>Crassostrea rhizophorae</i> ) do rio Jaguaribe.....	61
Gráfico 6	– Concentrações (ng/g) dos contaminantes encontradas em amostras de caranguejo ( <i>Ucides cordatus</i> ) do rio Jaguaribe.....	62
Gráfico 7	– Concentrações (ng/g) dos contaminantes encontradas em amostras de peixe Bagre ( <i>Sciaades herzbergii</i> ) do rio Jaguaribe.....	63
Gráfico 8	– Comparaçao dos níveis dos contaminantes entre espécies de peixes estuarinas e dulcícolas.....	64

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1	– Substâncias dos padrões e suas propriedades físico-químicas .....	34
Tabela 2	– Faixas de trabalho iniciais para a construção da curva de calibração.....	39
Tabela 3	– Sequência, tempo de retenção e classe dos compostos do método de 70 min no cromatógrafo gasoso acoplado ao detector de captura de elétrons.....	44
Tabela 4	– Curva de calibração dos compostos avaliados no presente estudo.....	46
Tabela 5	– Coeficientes de variância dos contaminantes da classe PCB em três níveis de concentração.....	49
Tabela 6	– Coeficientes de variância dos contaminantes da classe OCP em três níveis de concentração, parte 1.....	50
Tabela 7	– Coeficientes de variância dos contaminantes da classe OCP em três níveis de concentração, parte 2.....	50
Tabela 8	– Coeficientes de variância dos contaminantes da classe OCP em três níveis de concentração, parte 3.....	50
Tabela 9	– Coeficientes de variância dos contaminantes da classe PBDEs em três níveis de concentração.....	51
Tabela 10	– Coeficientes de variância dos contaminantes da classe PIRs em três níveis de concentração, parte 1.....	51
Tabela 11	– Coeficientes de variância dos contaminantes da classe PIRs em três níveis de concentração, parte 2.....	51
Tabela 12	– Figura de mérito analítica resultante do método de 70 min no cromatógrafo gasoso acoplado ao detector de captura de elétrons .....	53
Tabela 13	– Resultados de recuperação média (%) dos contaminantes e seu desvio padrão.....	55
Tabela 14	– Lista de todos os compostos com a classe, nome, estrutura e número CAS.....	74

## **LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS**

AESA	Autoridade Europeia para a Segurança Alimentar
ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
AOAC	Associação de Colaboração Analítica Oficial
CEs	Contaminantes emergentes
CG	Cromatografia gasosa
CG-DCE	Cromatografia gasosa acoplada ao detector de captura de elétrons
DCE	Detector de captura de elétrons
EPA	Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos
EURL	Laboratório de Referência da União Europeia
FDA	Administração de Alimentos e Medicamentos dos Estados Unidos
ICH	Conselho Internacional para Harmonização de Requisitos Técnicos para Registro de Produtos Farmacêuticos para Uso Humano
INMETRO	Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial
LD	Limite de detecção
LQ	Limite de quantificação
MAPA	Laboratórios do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento
LANAGROS	Abastecimento
OCPs	Organoclorados
OMS	Organização Mundial de Saúde
PBDEs	Éteres Difenil Polibromados
PCBs	Bifenilas Policloradas
PIRs	Piretróides
POPs	Poluentes Orgânicos Persistentes

## **LISTA DE SÍMBOLOS**

%      Porcentagem

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO .....</b>	<b>14</b>
<b>2</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>17</b>
<b>2.1</b>	<b>Poluentes Orgânicos Persistentes (POPs).....</b>	<b>17</b>
<b>2.1.1</b>	<b><i>Organoclorados (OCPs)</i>.....</b>	<b>19</b>
<b>2.1.2</b>	<b><i>Bifenilas Policloradas (PCBs)</i>.....</b>	<b>20</b>
<b>2.1.3</b>	<b><i>Éteres Difenil Polibromados (PBDEs)</i>.....</b>	<b>23</b>
<b>2.2</b>	<b>Contaminantes Emergentes (CEs).....</b>	<b>25</b>
<b>2.2.1</b>	<b><i>Piretróides (PIRs)</i>.....</b>	<b>26</b>
<b>2.3</b>	<b>Técnica de Análise.....</b>	<b>28</b>
<b>2.3.1</b>	<b><i>Cromatografia gasosa (CG)</i>.....</b>	<b>29</b>
<b>2.3.1.1</b>	<b><i>Detector de captura de elétrons (DCE)</i>.....</b>	<b>31</b>
<b>3</b>	<b>OBJETIVOS .....</b>	<b>33</b>
<b>3.1</b>	<b>Objetivo geral.....</b>	<b>33</b>
<b>3.2</b>	<b>Objetivos específicos.....</b>	<b>33</b>
<b>4</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODO.....</b>	<b>34</b>
<b>4.1</b>	<b>Materiais .....</b>	<b>34</b>
<b>4.1.1</b>	<b><i>Solventes e reagentes</i>.....</b>	<b>34</b>
<b>4.1.2</b>	<b><i>Equipamentos</i>.....</b>	<b>36</b>
<b>4.2</b>	<b>Método Instrumental.....</b>	<b>36</b>
<b>4.2.1</b>	<b><i>Parâmetros de validação do método instrumental analítico</i>.....</b>	<b>38</b>
<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES .....</b>	<b>42</b>
<b>6</b>	<b>CONCLUSÃO.....</b>	<b>65</b>
	<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>66</b>
	<b>APÊNDICE A – MATERIAL SUPLEMENTAR.....</b>	<b>74</b>

## 1 INTRODUÇÃO

A revolução industrial foi um evento histórico para a humanidade, mas principalmente uma marca para o início dos maiores impactos antropológicos sobre o meio ambiente. Todo o desenvolvimento humano focou-se na facilidade e melhoria das condições de vida. Além da invenção dos maquinários, a indústria dos sintéticos, isto é, dos químicos sintéticos teve impulso devido a exigências de conflitos armados entre nações (Lourenço e Biazon, 2024). Desde então, uma grande quantidade desses compostos artificiais foi produzida devido as pesquisas com substâncias que tinham efeitos letais a insetos (Carson, 1962). Diversos pesticidas foram criados e utilizados em campanhas de saúde pública, como por exemplo em combate à malária, e atividades agrícolas a fim de aumentar a produtividade (Cavalcante *et al.*, 2020).

No entanto, os impactos e interações com o ambiente eram desconhecidos. A cientista Rachel Carson, em 1962, tomou frente na movimentação ambientalista expondo as primeiras implicações sobre alguns animais, isto é, a mortalidade de aves em uma região específica onde utilizou-se exacerbadas quantidades de pesticida organoclorado. Assim, iniciaram-se investigações que culminaram em um dos maiores órgãos relacionados a preservação do meio ambiente, a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (EPA) em 1970 (Cavalcante *et al.*, 2020). Outro destaque gerado pela repercussão foi a Convenção de Estocolmo, em 2001, com o objetivo de erradicar e restringir o uso de substâncias químicas, firmando-se com características notáveis como o princípio de precaução e compromisso compartilhado entre todas as partes assinantes em relação as etapas de ciclo dos produtos, como a fabricação, uso, disponibilidade, importação e exportação. Em um aspecto global, a convenção promoveu inúmeros aspectos de segurança química (Ministério do Meio Ambiente, 2024).

Entre as diversas categorias de substâncias químicas, existem os contaminantes tradicionais e emergentes. Os tradicionais incluem os Poluentes Orgânicos Persistentes (POPs) que são contaminantes ambientais com propriedades químicas semelhantes, eles são bioacumulativos, com tendência tóxica e que não estão presos a região de origem. A literatura revela sérios efeitos deletérios sobre a saúde humana, aos animais, vegetação e ao ecossistema marinho quanto a presença dessas substâncias no ambiente. Dentre as implicações causadas aos seres humanos estão a infertilidade, câncer, malformação fetal, distúrbios relacionados ao sistema motor, problemas neurológicos etc. (Krithiga *et al.*, 2022) (Guo *et al.*, 2019). Os

compostos incluídos no grupo de POPs são as Bifenilas Policloradas (PCBs), os Pesticidas Organoclorados (POCs) e Éteres Difenil Polibromados (PBDEs) são orgânicos de uso industrial ou pesticidas. Estes são compostos organohalogenados que foram enquadrados na convenção de Estolcomo.

Enquanto, de acordo com Feng *et al.* (2023), os contaminantes emergentes (CEs) são um grupo de contaminantes heterogêneos que incluem fármacos, produtos de cuidados pessoais, pesticidas, retardantes de chama, químicos de uso industrial, plastificantes etc. Como subgrupo dos CEs, existem os Piretróides (PIRs) que surgiram como uma alternativa aos pesticidas halogenados. Esses compostos são formulados a partir de moléculas que possuem características semelhantes de inseticidas e que estão contidas em flores de crisântemo naturalmente. Sintetizados com maior eficácia das propriedades praguicida e menor toxicidade quando comparado a outros pesticidas (Ahmad e Kumar, 2023). Atualmente, os piretróides são umas das principais escolhas no quesito de campanhas públicas de saúde além de outros setores, desta maneira, são usados em grandes quantidades e, no entanto, não se conhece seus efeitos a médio e longo prazo logo a literatura tem conduzido diversos estudos relacionados a toxicidade e impactos aos animais e ecossistemas (Pastoor e Burn, 2018).

Como fonte desses contaminantes tem-se a utilização doméstica desregulada de inseticidas, controle de doenças e instrumentos de contenção de pragas. Além disso, aplicabilidade industrial desses químicos é resumida na utilização como aditivos retardadores de chama, fluidos dielétricos em capacitores e equipamentos elétricos, resinas plastificantes, e lubrificantes, por exemplo (Companhia ambiental do Estado de São Paulo, 2024). No entanto, o agronegócio ainda é o principal contribuidor. No Brasil, de acordo com o portal de notícias G1, em 2023, um jornal francês contendo um “Atlas dos agrotóxicos” destacou excessos do país e da América do Sul, trazendo uma pesquisa em que praticamente metade dos agrotóxicos vendidos na nação brasileira são de extrema preocupação para a saúde de todos os organismos, isto é, de todo o ecossistema. Apesar do portal, no mesmo ano, lançar outra notícia sobre o decaimento na liberação de agrotóxicos no país após sete anos consecutivos de alta, essa diminuição, no entanto, é um número de aprovações tido como o 3º maior da série histórica brasileira iniciada a mais de duas décadas.

Como consequência a essa exposição demasiada dos químicos e, com as características bioacumulativas dos mesmos, os contaminantes chegam ao topo da cadeia alimentar, isto é, ao homem. Os indivíduos, especificamente, podem ser expostos por diversos

meios como por exemplo pelo consumo de alimentos, pela exposição aguda e/ou crônica durante a produção e aplicação dos produtos, assim como a contaminação da água (Philippe *et al.*, 2021).

De acordo com Negrete-Bolagay *et al.* (2021) a principal via de exposição para o homem, equivalente a uma porcentagem maior que 90%, é através de alimentos como peixe, carne, leite etc. Para estas fontes, em sua maioria, não há dose segura enquanto outros possuem níveis aceitáveis que quando ingeridos não exibe um efeito adverso na saúde. Além disso, a toxicidade depende do contaminante individualmente, da dose de ingestão e do próprio indivíduo. Assim, como uma preocupação global, foram criados diversos programas de monitoramento acerca da contaminação, assegurando a segurança alimentar pública. O principal objetivo da vigilância é verificar os níveis de contaminação nos alimentos e na água, classificando como seguros ou não (Thompson *et al.*, 2019). Algumas organizações de grande destaque são a Autoridade Europeia para a Segurança Alimentar (AES), Organização Mundial de Saúde (OMS), Administração de Alimentos e Medicamentos dos Estados Unidos (FDA) e a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA), como órgão nacional.

Desta forma, para o monitoramento dos contaminantes, o desenvolvimento de diversos métodos de análise se tornou tópico de discussão devido a necessidade citada. A literatura apresenta vários métodos de extração em alimentos assim como técnicas de análise. Ainda, devido à complexidade das matrizes e a maior exigência de seletividade, uma das técnicas analíticas mais utilizada é a cromatografia gasosa. Acoplada a técnica são vários os detectores com sensibilidade específica para determinados analitos descritos como por exemplo o detector fotométrico de chama, o detector de ionização de chama etc. (Mandal *et al.*, 2023). Um dos detectores mais empregados convencionalmente é o detector de captura de elétrons (DCE), principalmente para compostos halogenados, como é o caso das bifenilas policloradas e os organoclorados (Guo *et al.*, 2019).

Assim, é relevante e imprescindível o desenvolvimento de métodos analíticos para a quantificação e identificação dos contaminantes em quaisquer matrizes, a fim de garantir a saúde no sentido mais amplo, isto é, a saúde pública, ambiental e ocupacional da população. É fundamental considerar também contextos e aspectos como viabilidade técnica, custos, eficácia, disponibilidade, acessibilidade e, sobretudo, a exatidão e precisão de métodos construídos de modo a contribuir melhorando legislações e medidas de controle para a agricultura, a avaliação de resíduos e, posteriormente, auxiliar na remediação de áreas contaminadas.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A diversidade da produção humana carregou consigo consequentemente a abundância em seus tipos de resíduos. Nesse contexto, os contaminantes gerados na indústria química são os mais heterogêneos sendo classificados de maneiras diferentes na literatura. A definição dada para Contaminantes Emergentes (CEs) pelo Departamento de Energia e Proteção Ambiental de Connecticut (2023) é relacionada a uma substância ou material que ameaça explicitamente ou potencialmente à saúde humana ou ao ecossistema, podem também ser classificados como "emergente" substâncias conhecidas que se revele novas fontes e/ou rotas de interação com o homem, ou seja, não somente compostos recém-introduzidos no meio ambiente ou que carecem de literatura sobre seus riscos estão no grupo, como também contaminantes que residem no ambiente a bastante tempo e novas informações são descobertas (Seibert *et al.*, 2020). Essa vertente inclui poluentes orgânicos persistentes (POPs) nos contaminantes emergentes. No entanto, outros autores como Kesic *et al.* (2024) classifica os POPs como "*Legacy Contaminants*", traduzido como contaminantes tradicionais e os separa dos CEs devido a sua utilização longa e histórica como inseticidas e o uso explícito em várias indústrias até a década 80. A conjuntura da palavra "legado" surge, pois, a atual contaminação advinda destes é uma herança. Por fim, este trabalho usará a definição dos POPs como contaminantes tradicionais. Desta forma, o estudo aborda duas classes de contaminantes: tradicionais e emergentes que serão detalhadas mais à frente.

### 2.1 Poluentes Orgânicos Persistentes (POPs)

Poluentes orgânicos persistentes (POPs) são uma classe de químicos tóxicos que advém de origens artificiais seja a partir da produção, uso e descarte de compostos orgânicos. Esses compostos foram desenvolvidos principalmente para controle de vetores e doenças, agricultura e uso industrial. Nessa classe, a maioria das substâncias são produzidas intencionalmente como PBDEs e PCBs, entretanto as dioxinas e furanos são gerados como subprodutos, isto é, são produzidos de maneira não intencional através de processos de combustão de compostos orgânicos ou de processos industriais (Krithiga *et al.*, 2022).

Em 2001, foi realizada a Convenção de Estocolmo sobre os contaminantes, promulgada somente em 2004, objetivando reduzir e/ou eliminar a produção, uso e distribuição de compostos orgânicos tóxicos que expressava preocupação global. Em reuniões posteriores,

em outubro de 2008, nove substâncias foram acrescentadas à lista da Convenção de Estocolmo. Atualmente, consta-se 28 compostos dentro da Convenção de Estocolmo contando substâncias que ainda estão sob revisão (Sheriff *et al.*, 2022).

Todos os pesticidas listados foram intencionalmente utilizados para maiores produções agrícolas e para campanhas de saúde pública, no entanto diversos impactos negativos começaram a ser revelados tanto em relação a saúde humana quanto ao ecossistema quando expostos a esses orgânicos. Assim, a Convenção de Estocolmo surgiu a fim de restringir uso na maior parte dos países apesar de ainda serem utilizados em lugares subdesenvolvidos que por ter valor comercial baixo acabam sendo primordiais para a proteção da saúde pública (*EPA's OSRTI*, 2024) (Jayaraj *et al.*, 2016) (Keswani *et al.*, 2022). Os compostos de uso industrial e subprodutos são os PCBs, dioxinas, furanos, pentaclorobenzeno perfluorooctanossulfonato (PFOS) e retardantes de chama bromados (BFRs). Os PCBs e BFRs são introduzidos no meio ambiente pelos seus resíduos, de forma não intencional.

As principais características desses contaminantes são suas estruturas estáveis que não sofrem degradação facilmente, por isso permanecem no ambiente com a possibilidade de serem transportados por longas distâncias e serem encontrados em locais onde se quer foram produzidos, hidrofóbicos ou lipofílicos tornando-os solúveis principalmente em tecidos adiposos humanos e de animais devido a isso, conseguem se acumular através da cadeia trófica e possuem toxicidade causando diversos efeitos deletérios (Negrete-Bolagay *et al.*, 2021).

Os efeitos acarretados pela exposição aos contaminantes para saúde humana são câncer, alterações neurológicas e imunológicas, problemas na gestação e esterilidade. A EPA categoriza os seguintes compostos como carcinógenos e/ou prováveis carcinógenos humanos: aldrina e dieldrina, a-BHC e b-BHC, clordano, DDT, heptacloro, d-HBC, g-HCH, alguns congêneres de dioxinas e furanos, hexacloro-1,3-butadieno e todos os PCBs. A exposição longa e de alta concentração de POPs pode ser fatal para o ser humano. Em relação a diversidade ambiental, a literatura associa várias anomalias em espécies de animais como peixes, aves e mamíferos que frequentemente também são consumidos pelo homem. Foi relatado, por exemplo, a exposição de aves ao DDT alterou a composição das cascas dos ovos resultando em cascas finas que não conseguiam prover o ambiente para os filhotes e assim morriam (*EPA's OSRTI*, 2024).

### 2.1.1 Organoclorados (OCPs)

No início do século XX, substâncias começaram a serem desenvolvidas a fim de substituir compostos como nicotina que eram usados como inseticidas. Essas substâncias são a primeira classe de pesticidas criada pela indústria química, os organoclorados. A principal característica dos organoclorados são estruturas com os mais variados níveis de cloro e com estrutura contendo pelo menos um anel aromático. Esses contaminantes estão dentro do grupo de POPs) e são considerados os mais perigosos pois levantam grandes ameaças ao meio ambiente (Ashesh *et al.*, 2022). Os organoclorados na sua maioria são classificados como inseticidas pois são utilizados essencialmente para o controle de vetores/pragas. Apesar da restrição e proibição os pesticidas organoclorados ainda são usados em países em desenvolvimento, como Índia, devido ao seu baixo custo e eficiência no controle de pragas. Além disso, estima-se ainda que mais de um terço dos pesticidas utilizados regularmente são químicos clorados (Kamalesh *et al.*, 2023).

As moléculas dos organoclorados diferem bastante entre si, tanto nas estruturas como também nos mecanismos de toxicidade dentre outras propriedades. Exemplos de substâncias dicloro-difenil-tricloroetano (DDT) e seus metabolitos, hexaclorobenzeno, lindano, endossulfano, dieldrin, metóxicloro, aldrin, clordano, dicofol etc (Jayaraj *et al.*, 2016).

Historicamente o uso do DDT ocorre desde 1940 como pesticida nos campos e campanhas de saúde pública relacionadas a malária, porém após pesquisas sobre biomagnificação e permanência no meio ambiente seu uso foi interrompido em 1972 (Tyagi *et al.*, 2022). Essas características, e outras como insolubilidade na água e efeitos adversos ecológicos, fizeram com que fossem proibidos em alguns países. Ele é um pesticida cancerígeno, como descreve Chang *et al.* (2018) com o crescimento da probabilidade de desenvolvimento de câncer, e desregulador endócrino como Castillo *et al.* (2021) demonstra. O gama-hexaclorociclohexano, também conhecido como lindano, é usado principalmente para controlar pragas relacionadas a plantação como por exemplo em frutas e vegetais. É tóxico para o sistema nervoso e tem ação de desregulador endócrino. Em casos de grande exposição, pode ser letal ou gerar problemas respiratórios, distúrbios, convulsões ou salivação excessiva (Kumar e Pannu, 2018). Nos ecossistemas afeta a biodiversidade das comunidades e suas características biológicas (Raimondo *et al.*, 2019).

O clordano é um herbicida que foi usado na década de 1980 nos campos/plantações e como inseticida em áreas domésticas. As vias de exposição ao clordano se resumem a contaminação alimentar, por via respiratória ou exposição dérmica pela aplicação manual. Na saúde, o contato com o contaminante resulta em alterações estrogênicas e citotóxicas. O endosulfan é um inseticida utilizado a partir da década de 1950 em grãos, madeira, café, frutas e vegetais. O endosulfan se divide ainda em dois como alfa e beta, com características intensas de bioacumulação (Preudhomme *et al.*, 2015). O endosulfan e seus secundários possuem comportamentos de disruptores endócrino.

Esses hidrocarbonetos halogenados permanecem no meio ambiente devido as suas estruturas que fornecem propriedades como baixa reatividade e solubilidade, sendo químicos lipofílicos eles persistem em tecidos e solos. Os que são semivoláteis persistem na atmosfera por longos períodos com a possibilidade de transporte para outros locais. A ligação entre carbono e cloro na molécula é tão forte que reações como a troca do substituinte cloro e a hidrólise não conseguem quebrá-la. Sua lipofilicidade resulta no acúmulo em tecidos adiposos humanos ou de animais e, assim, com o aumento dos níveis tróficos e a cadeia alimentar, eles chegam a proporções maiores (Keswani *et al.*, 2022) (Kamalesh *et al.*, 2023).

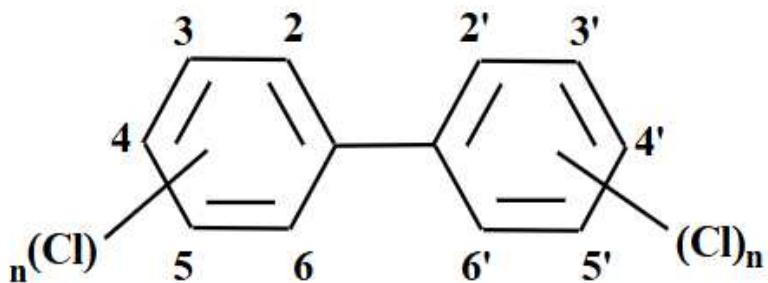
Como mencionado anteriormente, a fabricação e utilização dos organoclorados sofreu diversas limitações ou proibição em vários países devido a literatura de efeitos negativos e toxicidade dos químicos. No entanto, mesmo com as convenções e restrições, esses pesticidas ainda podem contaminar o meio ambiente por meio de aterros inadequados ou químicos residuais por exemplo. É preocupante pois o risco é proporcional a exposição aos contaminantes (Kamalesh *et al.*, 2023). A dosagem mais baixa de organoclorados em humanos é relacionada com câncer, doença de Alzheimer, hepatite, fibrose pulmonar, problemas respiratórios como asma e leucemia. Para o gênero feminino, Hood *et al.* (2022) descreve os efeitos adversos da exposição dos pesticidas, são várias as alterações reprodutivas como diminuição na fertilidade da mulher, abortos espontâneos, partos prematuros, problemas ovarianos e desregulação hormonal.

### **2.1.2 Bifenilas Policloradas (PCBs)**

As bifenilas policloradas são uma classe de compostos químicos com a possibilidade de abrigar de 1 a 10 átomos de cloro que serão conectados a dois anéis, isto é, a uma molécula bifenil. A Figura 1 demonstra a estrutura geral da classe para níveis alternativos

de cloração. A partir dessa estrutura e das variações nas posições orto, meta e para são possíveis 209 compostos chamados de congêneres. Outra característica da molécula é que os anéis conseguem se movimentar ao redor da ligação que conecta ambos, sendo os anéis planos ou não, em um ângulo de 90° entre si (Erickson e Kaley, 2011) (Othman *et al.*, 2022).

Figura 1 – Estrutura geral de moléculas bifenilas policloradas



Fonte: elaborada pela autora.

A classe ainda é classificada como produtos químicos orgânicos sintéticos pois não existem fontes no meio ambiente que os produzam os PCBs de forma natural. Algumas características físicas incluem coloração de amarelo claro a incolor, são líquidos viscosos e oleosos, não têm cheiro ou sabor e são voláteis portanto podem se transformar no estado gasoso a temperatura ambiente a depender das condições. O principal aspecto dos PCBs na indústria é a inércia e baixa reatividade, com isso estes químicos resistem a mudanças drásticas de pH e estabilidade térmica. Em meios aquosos são relativamente insolúveis e a medida que aumenta o número de cloros na molécula em uma relação inversamente proporcional a solubilidade diminui. Sua solubilidade é em grande parte relacionada a solventes orgânicos não polares, como hexano e lipídios (ATSDR, 2000).

Além das propriedades anteriores e por serem excelentes materiais isolantes e que não inflamam facilmente, a utilização dos PCBs como refrigerantes e lubrificantes em transformadores, capacitores e outros equipamentos elétricos tornou-se popular. A *Agency for Toxic Substances and Disease Registry* (2000) relata que a fabricação de bifenilas policloradas foi descontinuada nos Estados Unidos em 1977 devido a evidências de bioacumulação e efeitos adversos no meio ambiente. No entanto, apesar disso, alguns produtos antigos relacionados a iluminação fluorescente, dispositivos elétricos, óleo de microscópio e hidráulico podem conter quantidades de PCBs pois foram fabricados antes da interrupção. É importante destacar também

que mesmo com o encerramento da produção, suas características de persistência e bioacumulação através das cadeias do ecossistema ainda é uma ameaça, os consumos e/ou produtos continuam lentamente sendo degradados e liberando os contaminantes ao ambiente (Othman *et al.*, 2022).

Tradicionalmente existiam aplicações fechadas envolvendo capacitores, transformadores, transferência de calor e fluidos hidráulicos como também aplicações denominadas abertas que inclui retardantes de chama, tintas, adesivos, extensores de pesticidas, plastificantes, transportadores de catalisadores, meios de montagem para microscópios, revestimentos de superfície, isolantes de fios e revestimentos metálicos. Mesmo com a proibição, há a isenção do uso de PCBs em microscopia como é utilizado no óleo de imersão de baixa fluorescência assim como para o uso em pesquisa e desenvolvimento de remediações (Erickson e Kaley, 2011) (EPA, 1998).

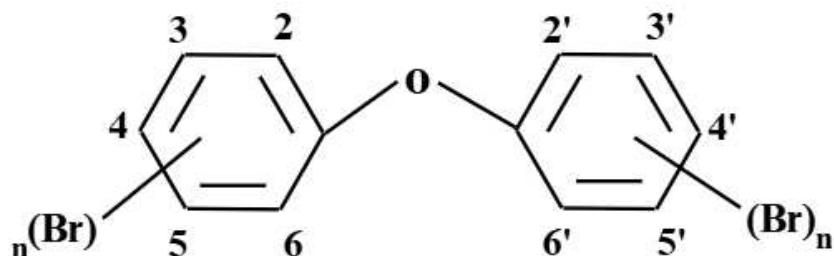
As misturas complexas de PCBs foram introduzidas no meio ambiente juntamente a impurezas e a combustão dos compostos, por meio de lixões por exemplo, que geram subprodutos ainda mais perigosos como cloreto de hidrogênio, dibenzodioxinas policloradas (PCDDs) e dibenzofuranos policlorados (PCDFs). Essas substâncias são encontradas em todas as matrizes do ecossistema e principalmente através da cadeia alimentar, chegam ao homem em produtos alimentares, por inalação ou por exposição dérmica (Othman *et al.*, 2022).

A classe de substâncias tem diversas formas de exposição como ingestão, por via respiratória e contato dérmico, causando por meio delas numerosos efeitos adversos na saúde humana. Classificados como prováveis carcinógenos humanos, no Grupo 2A, pela Agência Internacional de Pesquisa sobre o Câncer (IARC), os PCBs afetam os sistemas nervoso, endócrino, imunológico, reprodutivo e cardiovascular (Montano *et al.*, 2022). Associações na literatura dos compostos com câncer como Cheng *et al.* (2021) mostra relacionando com câncer testicular e Parada *et al.* (2020) com câncer de mama. Além disso, Park *et al.* (2021) liga a exposição ao contaminantes ao câncer colorretal sendo este tipo de câncer, o segundo maior em número mundial de mortes em 2020. Não somente o risco carcinogênico, doenças metabólicas também são citadas. Por exemplo, Mansouri *et al.* (2021) evidencia a relação da exposição aos PCBs com o desenvolvimento de resistência à insulina. A literatura demonstra a remanescente preocupação com esses contaminantes devido a novas ligações com doenças e suas propriedades nocivas ao meio ambiente.

### 2.1.3 Éteres Difenil Polibromados (PBDEs)

Éteres difenil polibromados são uma classe de compostos bromados similares em que pode haver de 1 a 10 átomos de bromo conectados ao éter difenílico. Da mesma maneira que os PCBs, pelos níveis de bromação, existem 209 congêneres possíveis para os PBDEs. As estruturas dessas possibilidades parecem semelhantes quando em um plano dimensional, mas é importante considerar tridimensionalmente devido a existência da função orgânica éter como também a localização e número de átomos bromo, movimentando a nuvem eletrônica (ATSDR, 2017). A Figura 2 mostra a estrutura química geral dos PBDEs.

Figura 2 – Estrutura geral de moléculas éteres bifenil polibromados



Fonte: elaborada pela autora.

Os PBDEs são moléculas com função de retardantes de chamas, frequentemente adicionados a determinados produtos para que não possam incendiar com facilidade além disso são utilizados como uma mistura de éteres bromados, ou seja, não como um composto único. Essas substâncias são utilizadas devido a sua inerente habilidade de se ligar a radicais livres resultantes da combustão e por possuírem menor temperatura de degradação, pode-se encontrar esses contaminantes em diversas matrizes como água e solo, seja no local produzido ou usado (Turner, 2022). Por isso, a União Europeia (UE) em 2003 lançou uma diretiva restringindo comercialização e o uso de penta e octaBDE, e somente em 2008, o decaBDE foi proibido pela comitiva da Restrição de Substâncias Perigosas (RoHS) da UE. E apesar das diretrizes e erradicação gradual das misturas de pentaBDE, octaBDE e decaBDE, muitos produtos de longos períodos de uso ainda os contêm consequentemente sua circulação e introdução no meio ambiente continuará por mais alguns anos (ATSDR, 2017).

Os retardantes de chamas bromados foram usados em diversas resinas, polímeros e substratos com porcentagens 5 a 30% em peso (EU, 2001). O produto do pentaBDE foi usado, por exemplo, a sua maior parte (95–98%) para produtos da indústria de móveis. Especificamente na espuma de poliuretano flexível, de colchões de cama e acolchoamento em estofados. Usos menores do pentaBDE incluíam revestimentos para têxteis especiais, produtos adesivos comerciais, componentes de placas de circuito impresso, fluidos hidráulicos e de completação de campos petrolíferos e produtos de borracha (ATSDR, 2017).

Já o octaBDE e decaBDE eram sempre usados como um retardante de chamas em conjunto com trióxido de antimônio. Aplicações do octaBDE incluíam o uso em policarbonato, resinas de fenol-formaldeído e poliésteres insaturados (EU, 2003). O decaBDE era muito utilizado em grande número de polímeros. As informações da indústria demonstravam que de 10 a 15% do peso dos polímeros eram constituídos por esse retardante de chama bromado. Em menor quantidade, era usado também em computadores, conectores, caixas elétricas, borrachas estirênicas, policarbonatos, poliamidas, fios, cabos, e em adesivos termofusíveis (EU, 2002).

Os retardantes de chamas bromados frequentemente são relacionados a doenças como diabetes, obesidade e síndrome de metabolismos (Jiang *et al.*, 2024). Yan *et al.* (2022) expõe evidências da exposição a PBDEs aumenta o risco de diabetes mellitus no contexto gestacional. No âmbito de gênero ainda, mulheres que são expostas a esses contaminantes relacionadas a disfunções da tireoide, principalmente após o período de menopausa (Allen *et al.*, 2016).

Os PBDEs são considerados disruptores endócrinos devido as suas características xeno-hormonais, assim, podem surgir efeitos semelhantes aos andrógenos e aos estrogênicos além de desregular a puberdade (Renzelli *et al.*, 2023). Attfield *et al.* (2019) observou que quando expostos no útero e infância, a menarca em meninas iniciou-se em idade tardia e nos meninos a puberdade os alcançou mais cedo. Enquanto em gestações, concentrações dessas substâncias foram relacionados a deformações fetais, como menor circunferência da cabeça (Wang *et al.*, 2022). O sistema imunológico também é afetado. Longo *et al.* (2021) verificou que a substância BDE-47 alterou a resposta imune inata da célula, mudando a função dos macrófagos. Logo em seguida, Albano *et al.* (2023) diz que essas células danificadas, isto é, os macrófagos alteram a função do epitélio pulmonar por meio de secreções. O estudo toxicológico dos PBDEs encontra-se repleto de indícios e efeitos sobre a saúde humana, desta maneira, a classe é de extrema preocupação pois impede a conservação da natureza e do homem.

## 2.2 Contaminantes Emergentes (CEs)

O desenvolvimento do homem através dos séculos gerou aumento não somente na qualidade e expectativa de vida, mas também em diversas outras áreas. As atividades antropogênicas nunca diminuíram, ocasionando urbanização e industrialização em cima de uma massiva exploração de recursos naturais e tão logo a problemática de resíduos, descartes apropriados e o surgimento de inúmeros contaminantes emergiu proporcional a população mundial e a exigência dos consumidores (Yadav *et al.*, 2021). A abundância de compostos sintéticos produzida para a civilização contemporânea é expressa em categorias como cosméticos, inseticidas, produtos de cuidados pessoais, medicamentos, esteroides etc. Estima-se, ainda, que a fabricação dessas substâncias seja de mais de 500 milhões de toneladas (Khan *et al.*, 2022).

Devido contaminação de alimentos, ar, água, solo e vegetação por essa quantidade de químicos ser mais presente a cada ano, levantou-se a caracterização de contaminantes emergentes (CEs) (Yadav *et al.*, 2021). A definição dada pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (EPA) para CEs é relacionada a uma substância ou material que ameaça explicitamente ou potencialmente à saúde humana e/ou ao ecossistema. Grande parte dos contaminantes emergentes não estão presentes em gestões de resíduos, tem distribuição desregulada, limites subjetivos e riscos desconhecidos (Feng *et al.*, 2023).

Contaminantes emergentes (CEs) são um grupo de poluentes que recentemente têm levantado preocupações devido aos seus potenciais riscos ecológicos e relacionados à saúde humana. Muitos desses contaminantes ainda não foram incluídos nos protocolos de gestão existentes, e os esforços atuais para prevenir e mitigar seus riscos são insuficientes. Os CEs frequentemente apresentam ampla distribuição, níveis de base pouco claros e hospedam uma ampla gama de perigos imprevistos [1,2].

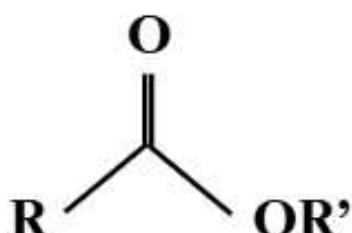
Os CEs são um grupo de compostos bastante heterogêneo com uma variedade de subgrupos que são categorizados de acordo com sua estrutura química e toxicidade. Inclui compostos farmacêuticos, produtos de cuidados pessoais, pesticidas, nanomateriais, retardantes de chamas, surfactantes, plastificantes e aditivos industriais. Como subgrupos, a EPA no *Emerging Contaminants Workgroup* (2008) descreve compostos farmacêuticos, produtos de cuidados pessoais, antibióticos, desreguladores endócrinos, microplásticos entre outros (Yadav *et al.*, 2021) (Feng *et al.*, 2023) (Freitas *et al.*, 2024).

Com a imensa serie de finalidades dos produtos químicos na indústria, agricultura etc., a entrada desses contaminantes nos ecossistemas é inevitável e a partir da literatura, com os conhecimentos de seus impactos e toxicologia tornando-se mais claros, agências reguladoras nacionais/internacionais começam a se movimentar sobre o controle (Souza *et al.*, 2022). A particular toxicidade dos CEs é grave pois está associada à sua resistência em se degradar, permanecer no ambiente e ser transportado a longas distâncias da origem, além disso o contato desses compostos com quaisquer outros na natureza produz ambientes e matrizes extremamente complexas que levam a indagações sobre as interações sinérgicas que podem ser ainda piores (Yadav *et al.*, 2021).

### **2.2.1 Piretróides (PIRs)**

As piretrinas são substâncias naturais contidas em flores de crisântemo. Suas propriedades inseticidas foram reconhecidas por volta de 1800 no continente Asiático, utilizadas contra carapatos, pulgas e insetos. No entanto, esses compostos naturais são fotossensíveis e se degradam rapidamente no meio ambiente. Além disso, essas substâncias são naturalmente liberadas pelas flores, mas em pequenas quantidades se comparado com a utilização comercial de agricultores. Assim, como alternativa até mesmo das restrições/proibição de outros pesticidas, surgiram os piretróides (ATSDR, 2003) (Ravula e Yenugu, 2021). Estes são químicos orgânicos sintéticos que foram criados a partir das estruturas das piretrinas com propriedades inseticidas intensificadas, ou seja, mais toxico para insetos e com maior durabilidade/estabilidade. As duas classes, piretrinas e piretróides, são regularmente vendidas juntas e combinadas com outros químicos formando misturas sinérgicas que reforçam sua toxicidade. Os piretróides mais consumidos comercialmente incluem bifentrina, bioresmetrina, cifultrina, cialotrina, cipermetrina, permetrina, fenotrina, resmetrina, teflutrina, deltametrina, esfenvalerato (fenvalerato), flucitrinato, flumetrina, tetrametrina e tralometrina (Burns e Pastoor, 2018). Apesar das estruturas desses compostos serem bastante variadas a função orgânica éster está sempre presente nas moléculas desses químicos (Figura 3).

Figura 3 – Função orgânica éster presente nas moléculas de piretrinas e piretróides



Fonte: elaborada pela autora.

Grande parte dos piretróides são moléculas semelhantes entre si, mas que diferem no meu arranjo dimensional, os estereoisômeros. Os compostos que contém uma parte da molécula com ciclopropano são sensíveis em relação ao isomerismo do anel e afeta quão tóxica a molécula é. Por exemplo, a estrutura com o anel sendo 1R é mais tóxica do que 1S. A existência de centros quirais no anel acaba gerando diversos isômeros e cada um deles apresentam atividades toxicológicas, mas em diferentes intensidades. Essa é a razão pelo grande acervo de compostos com toxicidades diferentes, isto é, piretróides com diferentes proporções isoméricas. Outro exemplo, a cipermetrina que gera alfa-, beta-, teta- e zeta-cipermetrina, cada qual com suas propriedades (Ravula e Yenugu, 2021).

A utilização dos piretróides se resume principalmente a inseticidas. Os ambientes são bastante variados como residências domésticas, espaços públicos e comerciais. Outra utilização, mas em menor proporção é a medicina veterinária. Os inseticidas são despejados na maior parte das vezes no ar, eles são pulverizados nos campos por aviões e drones ou pulverizados no solo com tratores ou aplicadores manuais. Na parte doméstica, esses inseticidas controlam insetos voadores como mosquitos e moscas, através de bombas de aerossol e sprays. Apesar de não serem utilizados na água devido a ecotoxicidade elevada para peixes, eles podem ser deslocados por chuva e chegar a corpos de água ameaçando a diversidade animal local. Além disso, os piretróides se ligam majoritariamente ao sedimento, entretanto por serem pulverizados sobre as plantas podem também ser encontrados nos vegetais (ATSDR, 2003).

Sobre os efeitos na saúde, os piretróides possuem evidências sobre as implicações da exposição dos compostos a partir de estudos com animais que precedem a determinação sobre efeitos adversos em humanos (Burns e Pastoor, 2018). São relatados, por exemplo,

documentos com informações toxicológicas como a avaliação de risco cumulativo da USEPA dos piretróides (USEPA, 2013a) e respostas à avaliação cumulativa de piretróides (USEPA, 2013b). Esses pesticidas agem pela interrupção do sistema nervoso através dos canais de sódio (Ahamad e Kumar, 2023), são neurotóxicos para insetos e mamíferos como Liu et al. (2022) descreve os efeitos da exposição dos piretróides em abelhas. Para o ser humano, eles têm sido relacionados também a problemas neurológicos (Bao *et al.*, 2020) como também doenças cardíacas (Xue *et al.*, 2021). Os efeitos são os mais adversos como por exemplo a permethrina alterando a reprodução, o sistema imunológico, a saúde cardiovascular e hepática; a deltametrina provocando inflamações, e hepatotoxicidade; e a alfa-cipermetrina desregulando a imunidade e aumentando níveis de açúcar e gordura no sangue (Lucero e Muñoz-Quezada, 2021).

### 2.3 Técnica de Análise

As técnicas de separação cromatográficas são datadas a mais de cem anos, o termo em si foi estabelecido, em 1901, pelo cientista russo Mikhail Semenovich Tswett enquanto trabalhava com a separação de substâncias como clorofila e xantofila. O vocábulo “Cromatografia” construiu-se através de duas palavras gregas chroma relacionada a coloração e grafein significando escrita. Em 1941, os cientistas Martin e Synge relataram o uso de fases líquidas distintas para particionar aminoácidos. Enquanto em 1952, James e Martin exibiram êxito na separação de ácidos graxos por meio de fases gás-líquido (Teonata *et al.*, 2021) (Sugiharto *et al.*, 2022).

Entretanto, somente a partir 1960, a cromatografia começou a ser mais explorada nas áreas médica, farmacêutica e mais estudada na utilização ambiental, como a análise de traços de contaminantes e literatura acerca de toxicidade. A indústria não ficou atrasada nas tendências e empregou-a nos processos de produção e de controle de qualidade (Nascimento *et al.*, 2018). A técnica é majoritariamente classificada em líquida, em que um líquido transporta a amostra (fase móvel líquida) ou gasosa, em que um gás inerte desloca a amostra (fase móvel gasosa). Para ambas, a separação ocorre através de partição e por adsorção de duas fases, uma fase estacionária e uma fase móvel.

A cromatografia é um método físico-químico moderno altamente utilizado na separação de misturas complexas que ao final gera a identificação e quantificação de químicos. Com possibilidade de ser combinada a diversas outras técnicas, como a Espectrometria de

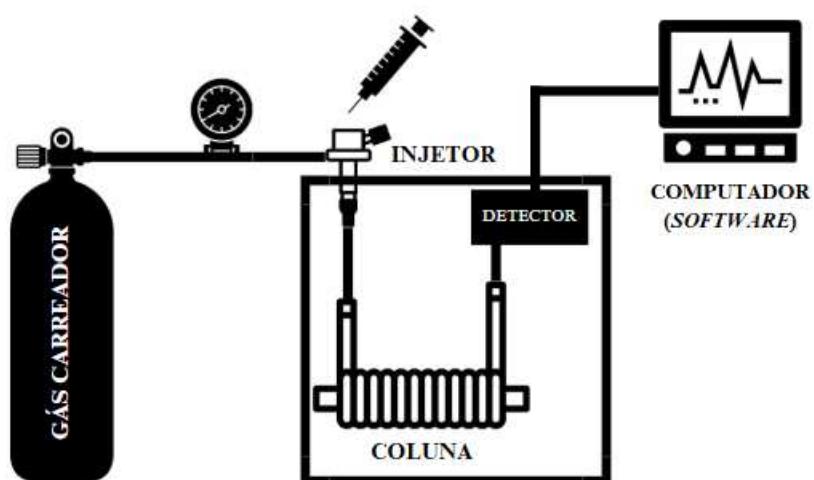
massas, a cromatografia é uma técnica frequentemente requisitada e empregada nas análises químicas. A sua versatilidade, robustez e confiabilidade, ainda hoje, conduz a maiores avanços e desenvolvimento, como por exemplo estudos atuais abordando avaliações complexas com mais de cinquenta analitos em diversos tipos de matrizes (Laajimi *et al.*, 2022).

### 2.3.1 Cromatografia gasosa (CG)

A cromatografia gasosa (CG) é caracterizada pela fase móvel sendo constituída por um gás inerte que conduz a amostra pelo sistema. O método separa misturas complexas de voláteis a partir da interação com a fase estacionária de uma coluna. Apesar de bastante utilizada, a técnica gasosa é restrita a compostos voláteis e/ou semivoláteis, sejam estes, a temperatura ambiente, gasosos ou líquidos que possam ser vaporizados baseados na polaridade, ponto de ebulição e/ou pressão de vapor do analito (Teonata *et al.*, 2021) (Laajimi *et al.*, 2022).

Os componentes instrumentais, de forma geral, incluem um injetor, coluna de separação (capilar ou empacotada), o forno, o detector, o sistema de controle e o gás de arraste inerte (Nascimento *et al.*, 2018). A Figura 4 abaixo expõe o esquema geral de um cromatógrafo gasoso.

Figura 4 – Componentes instrumentais básicos de um cromatógrafo gasoso



Fonte: elaborada pela autora.

O processo de análise começa com uma seringa, operada manualmente ou por meio de um auto mostrador, que introduz o líquido/gás amostral no sistema de injeção pré-aquecido para certificar que exista homogeneidade das fases e todos estejam no estado gasoso. O gás de arraste (He, H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> e Ar) orienta então a fração vaporizada pela coluna cromatográfica que se encontra no forno. Nesta, a adsorção e partição ocorre e gera tempos de retenção específicos para cada substância química. A depender da natureza da fase estacionária, isto é, sendo ela não-polar ou polar, a separação pode acontecer pelos distintos pontos de ebulação, mas também com pontos de ebulação semelhantes e distintas estruturas, respectivamente. Existem inúmeras colunas, cada qual apropriada e compatível a análise das substâncias de interesse do operador. No final, após seguir na coluna e forno, os analitos particionados chegam ao detector gerando sinais eletrônicos que são reportados e registrados nos cromatogramas. Este contém informações como o tempo de retenção dos compostos e a resposta proporcional a concentração contida na matriz (Laajimi *et al.*, 2022).

Assim como a coluna, existe a especificidade do detector, isto é, a escolha do detector adequado é necessária. Características como alta sensibilidade, baixo limite de detecção, estabilidade e reproduzibilidade são requisitadas na seleção desse componente do cromatógrafo, assim como aspectos de operação e confiabilidade (Sugiharto *et al.*, 2022). Os detectores mais reportados na literatura são os de condutividade térmica, espectrômetros de massas, ionização de chama e de captura de elétrons. Cada detector tem suas individualidades e, a partir delas, consegue-se alocar os instrumentos em algumas categorias, como por exemplo se o detector é universal ou seletivo, se é sensível à concentração ou à massa e se é ou não destrutivo (Sugiharto *et al.*, 2022).

Os detectores destrutivos alteram a matriz com reações químicas que não são reversíveis, como o processo de queima, já os não-destrutivos não danificam os analitos, somente registram a presença. O detector também pode ter sua resposta relacionada a concentração quando se verifica alteração na concentração do analito ao também modificar o fluxo do gás de arraste, os mais comuns são os de condutividade térmica e captura de elétrons. Em contrapartida, existem outros que não são sensíveis a mudança da taxa de gás, ou seja, são sensíveis a massa dos íons e/ou analitos, como é o caso do detector de ionização em chama (Sugiharto *et al.*, 2022).

As outras categorias são os universais, tal qual a sua denominação, que conseguem detectar um grande conjunto de compostos e classes químicas diferentes enquanto os seletivos

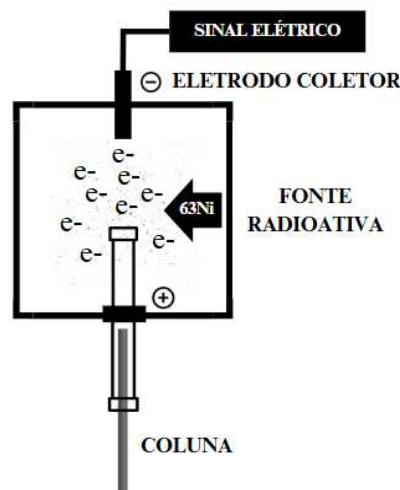
detectam somente substâncias que respondem aos mecanismos específicos de funcionamento, como o detector de captura de elétrons que é seletivo para substâncias contendo elementos eletronegativos (Sugiharto *et al.*, 2022).

Por fim, outro aspecto importante é a sensibilidade correlacionada com a concentração mínima de gás que pode ser detectada, ou seja, um menor limite de detecção proporciona maior sensibilidade, usualmente expressa como ppm ( $\mu\text{g/mL}$ ) ou ppb ( $\text{ng/mL}$ ). A matriz também pode alterar a sensibilidade quando se trata de detectores seletivos (Sugiharto *et al.*, 2022).

#### 2.3.1.1 Detector de captura de elétrons (DCE)

O detector de captura de elétrons (DCE) também é conhecido por detector de afinidade eletrônica e detector de absorção de elétrons. O detector, de acordo com as características referidas anteriormente, é um detector de concentração e específico. O DCE é extremamente sensível para elementos eletrofílicos. O instrumento é basicamente um compartimento para ionização do gás contém uma fonte radioativa, um anodo e catodo (Sugiharto *et al.*, 2022). A Figura 5 apresenta o mecanismo de quantificação do detector de captura de elétrons.

Figura 5 – Mecanismo específico do detector de captura de elétrons (DCE)



Fonte: Nascimento *et al.* (2018, com adaptações).

O mecanismo de funcionamento do detector de captura de elétrons se inicia com a emissão de radiação  $\beta$ , normalmente o níquel é empregado ( $^{63}\text{Ni}$ ). Em seguida, ao entrar em contato com o gás de arraste, começa o processo de ionização gasosa, isto é, a colisão entre partículas  $\beta$  e as partículas de gás resulta em íons e elétrons livres que estabelecem no sistema uma corrente base. Quando moléculas que possuem elementos eletrofilicos atravessam a câmara, estes acabam capturando os elétrons livre e alteram essa corrente, resultando em uma diminuição da corrente elétrica e gerando também sinal para a identificação e quantificação do composto. Uma característica inerente do instrumento é a dependência com a capacidade do analito alvo de formar produtos com cargas negativas, substâncias contendo elementos como halogênios são exemplos de analitos alvo detectados por DCE (Laajimi *et al.*, 2022) (Nascimento *et al.*, 2018).

O detector possui elevada seletividade e sensibilidade que pode fornecer curvas e resultados de concentração em partes por bilhão ou até partes por trilhão. Se comparado ao detector universal de ionização de chama, o DCE pode ser 1000 vezes mais sensível a depender do analito em interesse (Panovska *et al.*, 2020) e por isso é muitas vezes requisitado análises ambientais e de alimentos. Além de sensível, é um detector complexo, impurezas no gás ou contidas nos eletrodos podem afetar sensibilidade e a confiabilidade do equipamento. Problemáticas como água e oxigênio no gás de arraste precisam de atenção para diminuir o ruído de fundo e evitar sangramento da coluna, a presença dessas moléculas diminuem também a sensibilidade (Laajimi *et al.*, 2022).

### **3 OBJETIVOS**

#### **3.1 Objetivo geral**

O objetivo geral deste trabalho é utilizar a cromatografia gasosa acoplada ao detector de captura de elétrons (CG-DCE) para a identificação e quantificação de contaminantes clássicos e emergentes em amostras reais, de modo a contribuir metodologicamente na área e refletir sobre questões de exposição destes poluentes químicos aos seres humanos e ao meio ambiente.

#### **3.1 Objetivos específicos**

- Desenvolver método instrumental para análise de compostos organohalogenados;
- Validar, conforme critérios de órgãos reguladores nacionais, o método instrumental construído; e
- Aplicar o método para avaliação de níveis dos contaminantes alvos em amostras reais de organismos aquáticos de alto valor comercial.

## 4 MATERIAIS E MÉTODO

### 4.1 Materiais

#### 4.1.1 Solventes e reagentes

Os solventes utilizados foram hexano (MERCK) e acetona (BIOGRADE) grau HPLC. Os padrões manuseados para a produção das soluções estoques e trabalho foram a partir de uma solução mistura de organoclorados (M-680P, ACCUSTANDARD), um mix de bifenilas policloradas (PCB-DUTCH7, ACCUSTANDARD), outra combinação de éteres difenil polibromados (BDE-CSM, ACCUSTANDARD), padrão de Bifentrina (P-445S, ACCUSTANDARD) e padrão de piretróides (AE-00023, ACCUSTANDARD). No controle de qualidade analítico empregou-se como padrão interno o PCB-103 (C-103S-TP, ACCUSTANDARD) e o padrão PCB-209 (C-209S-TP, ACCUSTANDARD) como padrão *surrogate*. A Tabela 1 apresenta os compostos com as classes acompanhadas pela nomenclatura, abreviações e propriedades como LogK<sub>oc</sub> e LogK<sub>ow</sub>. As propriedades apresentadas são a constante de partição com carbono (K<sub>oc</sub>) e o coeficiente de partição octanol-água (K<sub>ow</sub>). A primeira é uma razão da concentração da substância adsorvida ao carbono orgânico e o solvente aquoso em condições padrões, sua medida em logaritmo prevê a mobilidade e a persistência de substâncias no solo e sedimentos. Enquanto o K<sub>ow</sub> é a razão entre as concentrações de contaminantes orgânicos em octanol (solvente lipofílico) e na água em condições padrões. Seu logaritmo descreve a lipofilicidade, ou a hidrofobicidade, dependendo do seu valor, dos contaminantes. A Tabela 14 no material suplementar ao final do arquivo, possui a estrutura de cada contaminante e seu respectivo número CAS.

Tabela 1 – Substâncias dos padrões e suas propriedades físico-químicas

CLASSE DOS COMPOSTOS	ABREVIACÃO	LogK <sub>oc</sub>	LogK <sub>ow</sub>
<b>Bifenilas Policloradas</b>			
2,4-Dicloro-1-(4-clorofenil)benzeno	PCB-28	4,6	5,6
1,4-Dicloro-2-(2,5-diclorofenil)benzeno	PCB-52	5,1	6,0
1,2,4-Tricloro-5-(2,5-diclorofenil)benzeno	PCB-101	5,2	6,3
1,2,4-Tricloro-5-(3,4-diclorofenil)benzeno	PCB-118	5,3	6,7
1,2,3-Tricloro-4-(2,4,5-triclorofenil)benzeno	PCB-138	5,9	7,1
1,2,4-Tricloro-5-(2,4,5-triclorofenil)benzeno	PCB-153	5,6	6,8
1,2,3,4-Tetracloro-5-(2,4,5-triclorofenil)benzeno	PCB-180	5,9	7,4

---

**Organoclorados**


---

Alfa-1,2,3,4,5,6-Hexaclorociclohexano	a-BHC	3,2	3,9
Beta-1,2,3,4,5,6-Hexaclorociclohexano	b-BHC	3,2	3,9
Gama-1,2,3,4,5,6-Hexaclorociclohexano	g-HCH	3,2	3,9
Delta-1,2,3,4,5,6-Hexaclorociclohexano	d-BHC	3,2	3,9
Heptacloro	-	4,4	5,7
Aldrina	-	4,7	5,9
Epóxido de Heptacloro	-	4,0	5,3
Gama-Clordano	-	4,8	5,9
Endossulfano I	-	4,1	3,8
<i>cis</i> -Nonacloro	-	4,5	6,2
Alfa-Clordano	-	4,8	5,9
4,4'-Dicloro-Difenil-Dicloroetileno	4,4'-DDE	4,8	6,4
Dieldrina	-	4,0	4,9
Endrina	-	4,0	4,9
Endossulfano II	-	4,1	3,7
4,4'-Dicloro-Difenil-Dichloroetano	4,4'-DDD	4,2	5,8
<i>trans</i> -Nonacloro	-	4,5	6,2
Aldeído de Endrina	-	4,9	3,3
Sulfato de Endossulfano	-	4,0	3,7
4,4'-Dicloro-Difenil-Tricloroetano	4,4'-DDT	5,3	6,5
Cetona de Endrina	-	4,9	3,3
Metóxiclоро	-	4,9	5,3

---

**Éteres Difenil Polibromados**


---

2,4-Dibromo-1-(4-bromofenoxy)benzeno	BDE-28	5,4	5,9
2,4-Dibromo-1-(2,4-dibromofenoxy)benzeno	BDE-47	5,8	6,8
1,2,4-Tribromo-5-(2,4-dibromofenoxy)benzeno	BDE-99	5,8	7,5
1,3,5-Tribromo-2-(2,4-dibromofenoxy)benzeno	BDE-100	5,7	7,4
1,2,4-Tribromo-5-(2,4,5-tribromofenoxy)benzeno	BDE-153	5,4	8,2
1,3,5-Tribromo-2-(2,4,5-tribromofenoxy)benzeno	BDE-154	5,4	8,2
1,2,3,5-Tetrabromo-4-(2,4,5-tribromofenoxy)benzeno	BDE-183	5,5	8,9

---

**Piretróides**


---

Diclorano	-	3,0	2,8
Teflutrina	-	3,2	6,2
Pendimetalina	-	3,7	5,0
Bifentrina	-	5,3	7,1
Lambda-Cialotrina	-	5,3	6,3
Permetrina	-	4,8	6,8
Ciflutrina	-	4,8	6,0
Cipermetrina	-	5,0	6,3
Fenvalerato	-	3,7	6,5

Deltametrina	-	4,8	6,2
<b>Padrão Surrogate e Padrão interno</b>			
2,2',3,3',4,4',5,5',6,6'-decaclorobifenilo	PCB-209	5,9	8,3
2,2',4,5',6-pentaclorobifenilo	PCB-103	5,2	6,4

Fonte: elaborada pela autora, informações da EPA.

#### 4.1.2 Equipamentos

Os equipamentos utilizados durante o experimento foram vórtex (KASVI) e vidrarias auxiliares como bêqueres, ponteiras, pipetas automáticas e vials. Para análise cromatográfica dos contaminantes emergentes operou-se um cromatógrafo Perkin Elmer® GC/ECD/NPD, equipado com injetor programável *Split/Splitless* e coluna cromatográfica capilar Agilent J&W DB-5 (30 m x 0,25 mm x 0,25 µm), ilustrado pela Figura 6. O software manuseado para controle do instrumento e das análises foi o *TotalChrom Navigator-GC*.

Figura 6 – Cromatógrafo gasoso utilizado para a criação de método instrumental analítico



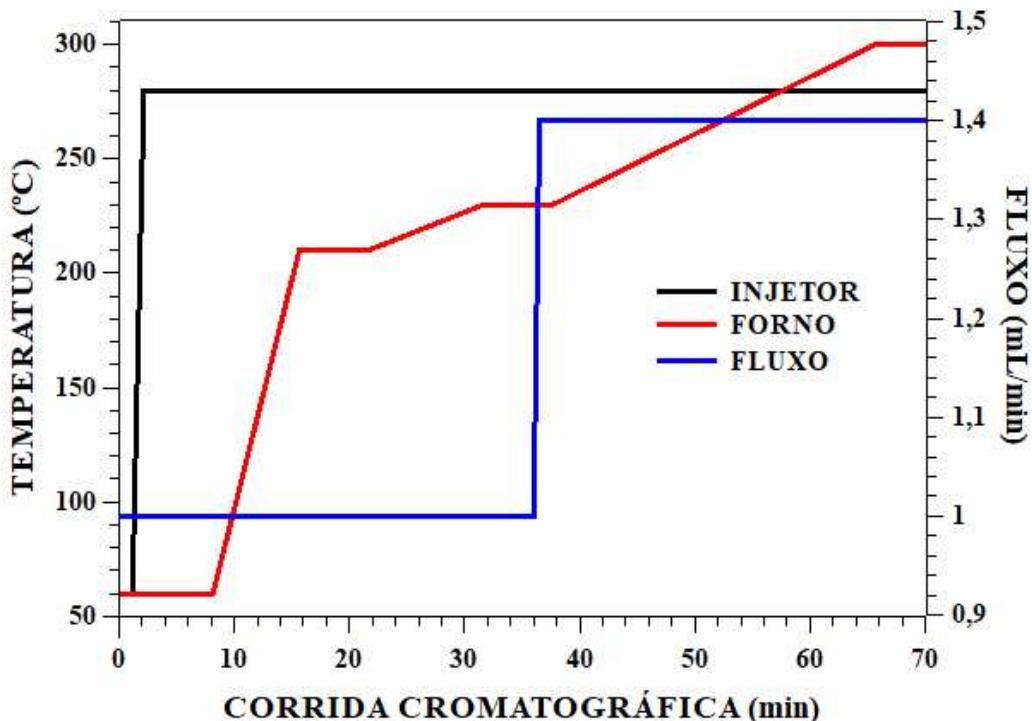
Fonte: Autora.

#### 4.2 Método instrumental

Para a construção do método cromatográfico mais eficiente na separação dos 46 analitos alvo, foram executados múltiplos testes explorando três componentes do instrumento:

temperaturas do forno e injetor além do fluxo do gás de arraste. Diante disso, os parâmetros resultantes aplicados no cromatógrafo gasoso em uma coluna não-polar de polímero de fenil arileno, foram um detector com uma temperatura de 350 °C, sistema de injeção de *splitless* por 2 min, volume de injeção igual a 1 µL, utilizou-se nitrogênio como gás de arraste e atenuação igual a -6. Além disso explorou-se rampas no forno, no injetor e no fluxo de gás. A rampa do forno iniciou-se com uma temperatura de 60 °C que foi mantida por 8 min e, logo após, crescendo a uma taxa de 20,0 °C/min, alcança 210°C constante por 6 min. Em seguida, a 2,0 °C/min, salta para 230 °C mantendo-se novamente por 6 min e, por último, chega a uma temperatura final de 300 °C através de 2,5 °C/min e permanece constante por 4,50 min. Já na rampa do injetor, a temperatura inicial foi de 60 °C constantemente por 1 min e, então, alcança 280 °C, temperatura constante até o final do tempo de injeção. No caso do fluxo do gás de arraste, inicialmente manteve-se 1,0 mL/min por 36 min e então, instantaneamente, aumenta para 1,4 mL/min sendo este valor mantido até o final da corrida que se totalizou como uma hora e 10 min, isto é, 70 min. As condições utilizadas no instrumento estão apresentadas, resumidamente, no Gráfico 1.

Gráfico 1 – Rampas do injetor, forno e fluxo do método desenvolvido



Fonte: Elaborado pela autora.

Sobre o método desenvolvido e o resultado da separação é relevante ressaltar a característica do injetor e a programação de temperatura do instrumento nesse parâmetro pois, de acordo com Pinho *et al.* (2009), alterações na temperatura do injetor estão relacionadas e podem afetar o efeito de matriz das amostras em que altos valores podem diminuir a adsorção de ambos, analitos e outros extractivos, assim como acelerar a decomposição de químicos instáveis termicamente. Desta maneira, a temperatura inicial e seu crescimento torna-se um auxílio significante na realização da análise como também realiza uma “pré-separação” na vaporização dos componentes pelo ponto de ebulação antes da entrada na coluna cromatográfica.

#### **4.2.1 Parâmetros de validação do método instrumental analítico**

Os cálculos dos parâmetros seguiram recomendações e regras de agências reguladoras de qualidade analítica como o Conselho Internacional para Harmonização de Requisitos Técnicos para Registro de Produtos Farmacêuticos para Uso Humano (ICH) e nacionais, como ANVISA e o Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial (INMETRO).

A primeira análise dos parâmetros refere-se à seletividade do detector escolhido que garante que a resposta obtida é relativa ao analito alvo e que os demais parâmetros estão dispostos de forma precisa e confiável. Para determiná-la, analisa-se matrizes sem os contaminantes e a matriz contendo os padrões dos químicos (Ribani *et al.*, 2004).

Enquanto a linearidade foi obtida a partir da padronização interna com o PCB-103 ( $20 \text{ ng g}^{-1}$ ) em que o fator resposta é obtido através da razão das áreas do analito e padrão interno. O método foi empregado neste estudo devido a característica de ser estável em experimentos com variáveis como temperatura da coluna, tamanho ou tipo de amostra. A escolha do padrão interno se deu em razão da similaridade com os compostos alvo, tempo de retenção semelhante incluso na corrida, não reativo, fora da curva analítica e não possuir co-eluição com outro analito (Ribani *et al.*, 2004) (Cuadros-Rodríguez, 2001).

A curva de calibração foi construída com 13 níveis a partir de padrões das classes de contaminantes OCPs, PCBs, PBDEs e PIRs. Esses níveis foram equivalentes, em sua maioria, a concentrações de  $0,1$  a  $200 \text{ ng g}^{-1}$ , além disso cada ponto foi realizado em triplicata. No entanto, para determinados analitos, a curva se estendeu com outras variações devido as concentrações distintas nos padrões utilizados. Para os organoclorados endossulfano I e

endossulfano II, as curvas tiveram o dobro das concentrações enquanto para os piretróides diclorano, teflutrina e pendimetalina, as concentrações são cinco vezes menores. Desta maneira, a Tabela 2 resume as três faixas de níveis resultantes a partir das diferentes concentrações dos padrões. As fontes citadas e notas eventuais aparecem no rodapé da tabela, após o traço de fechamento.

Tabela 2 – Faixas de trabalho iniciais para a construção da curva de calibração

<b>Curva geral (ng g<sup>-1</sup>)</b>	<b>Curva endossulfano I e endossulfano II (ng g<sup>-1</sup>)</b>	<b>Curva diclorano, teflutrina e pendimetalina (ng g<sup>-1</sup>)</b>
0,10	0,20	0,02
0,50	1,00	0,10
1,00	2,00	0,20
3,00	6,00	0,60
5,00	10,0	1,00
10,0	20,0	2,00
15,0	30,0	3,00
20,0	40,0	4,00
40,0	80,0	8,00
80,0	160,0	16,0
100,0	200,0	20,0
150,0	300,0	30,0
200,0	400,0	40,0

Fonte: Elaborada pela autora.

Com os pontos da curva e a faixa de trabalho selecionada, obteve-se a regressão linear ( $y = bx + a$ ), o coeficiente de determinação ( $R^2$ ) e o coeficiente de correlação. O coeficiente angular, obtido na linearidade, é primordial para outros parâmetros como o limite de detecção (LD) e o limite de quantificação (LQ). Assim, o LD e o LQ foram calculados através do menor ponto da faixa de trabalho determinada anteriormente, de acordo com as seguintes equações (1) e (2):

$$LD = 3,3 \times \sigma / b \quad (1) \quad \text{e} \quad LQ = 10 \times \sigma / b \quad (2)$$

Em que:  $\sigma$  é o desvio padrão das respostas do menor ponto e  $b$  é a inclinação, isto é, o coeficiente angular da regressão linear da curva de cada contaminante.

De acordo com o INMETRO, a exatidão pode ser obtida por meio de ensaios de recuperação em que consiste na dopagem dos contaminantes nas amostras. Neste trabalho, a fortificação das amostras foi realizada, em triplicatas, com a concentração conhecida de 50 ng g<sup>-1</sup> das 46 substâncias e do padrão *surrogate* (PCB-209), sendo este necessário para o controle de qualidade do procedimento analítico além de atender aos requisitos de ser uma substância com comportamento fisico-químico representativo das classes dos analitos alvos. Para os cálculos de porcentagem dos ensaios e a extradição, a seguinte equação (3) foi utilizada:

$$\text{Recuperação (\%)} = (\text{CAD} - \text{CAND} / \text{CD}) \times 100 \quad (3)$$

Em que CAD é a concentração do analito encontrada na amostra dopada, CAND é a concentração do analito na amostra não dopada, sendo este o branco e CD é concentração do analito adicionado (50 ng g<sup>-1</sup>).

Desta maneira, para matrizes biológicas, utilizou-se o método QuEChERS. O processamento da amostra ocorreu por meio de corte e maceração para homogeneização, logo após pesou-se 5 g de tecido muscular processado em um tubo de Falcon de vidro de 50 mL. No frasco com a matriz, adicionou-se 50 µL de uma solução contendo todos os contaminantes e o padrão *surrogate* (1 mg L<sup>-1</sup>), agitou-se por 2 min no vórtex e, por último, permaneceram em repouso por 30 min. Após esse período, acrescentou-se 10 mL de acetonitrila e depois agitação no vórtex por 2 min. Então, iniciou-se a etapa de partição e efeito *salting out* através da adição na amostra de 4 g de sulfato de magnésio e 1 g de acetato de sódio, após foi colocado sob agitação por 2 min em vórtex. Finalizando a partição, centrifugou-se por 8 min à 2000 rpm. Na etapa de clean up (limpeza), coletou-se 1 mL do sobrenadante para um tubo de vidro 10 mL contendo 150 mg de MgSO<sub>4</sub>, 150 mg de um sorvente amina primária-secundária (*Primary Secondary Amine*, PSA) e 25 mg de sílica gel, após a adição, agitou-se em vórtex por 2 min. Por último, centrifugou-se por 10 min à 2000 rpm e transferiu-se o extrato orgânico para um vial com insert. Posteriormente foi adicionado o padrão interno (20 ng g<sup>-1</sup>) e então injetado no cromatógrafo. A dopagem e extração das amostras foram realizadas conforme procedimento padrão da metodologia QuEChERS descrita por Anastassiades *et al.* (2003) e trabalhos anteriores como Freitas *et al.* (2024) e Mello *et al.* (2024).

Para a quantificação da precisão, pode-se utilizar 9 determinações sendo 3 determinações de 3 pontos diferentes, ou seja, uma concentração baixa, média e alta (ICH, 2024). Diante da informação, calculou-se o desvio padrão relativo (DPR) ou coeficiente de variação (CV), representado pela equação (4):

$$\text{DPR (\%)} = \text{CV (\%)} = 100 \times \sigma / \bar{x} (4)$$

Em que:  $\sigma$  é o desvio padrão e  $\bar{x}$  é a resposta média das determinações.

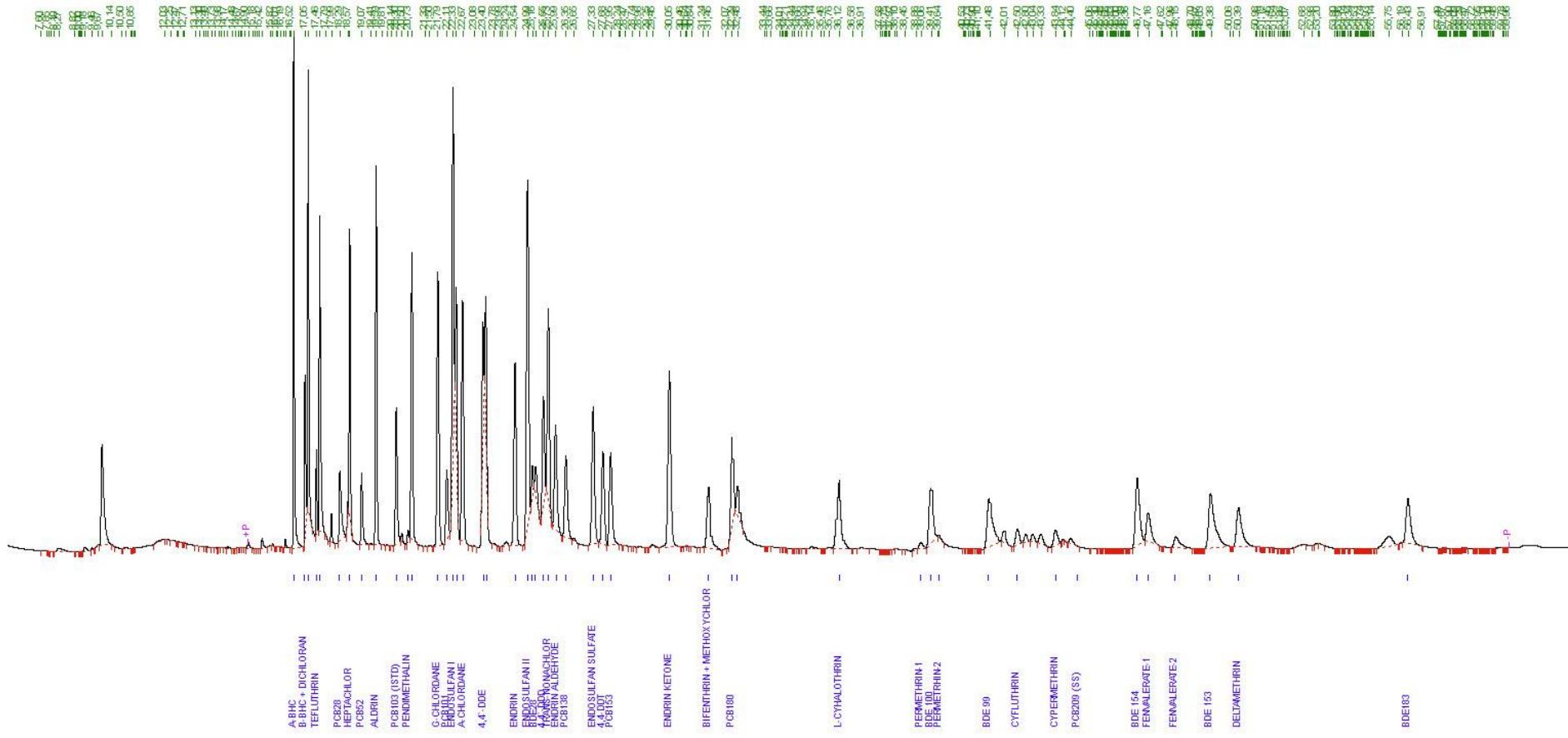
A aplicação do método para avaliação dos níveis em matrizes biológicas ocorreu através da análise de organismos aquáticos que, assim como na verificação da eficiência de extração, utilizou-se o método QuEChERS para a extração dos contaminantes sendo a amostragem composta por peixes Bodó (*Hipostomus pleocostus*) e Piranha (*Serrasalmus rhombeus*) das regiões de Ibiapaba e Oiticica em Cratéus e caranguejos (*Ucides cordatus*), ostras (*Crassostrea rhizophorae*) e peixes Bagre (*Sciades herzbergii*) do rio Jaguaribe.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

A forma como cada contaminante interage com o meio ambiente e com os seres humanos tem relação direta com suas propriedades físico-químicas, valores de parâmetros como o  $K_{ow}$  e o  $K_{oc}$  indicam a previsibilidade de seus comportamentos nos diversos meios de interação. Estas duas medidas geralmente revelam características correlacionadas ao transporte e distribuição, bioacumulação e toxicidade (Cavalcante *et al.*, 2020). Altos valores de  $\text{Log}K_{oc}$  indicam maior tendência de adsorção no solo, o que pode resultar em, por exemplo, menor mobilidade e consequentemente maior bioacumulação (Cavalcante *et al.*, 2020). Já grandes valores de  $\text{Log}K_{ow}$  indicam, por exemplo, que o composto tem maior afinidade pelo octanol do que pela água, sugerindo acúmulo em tecidos gordurosos, por este motivo esse parâmetro é frequentemente utilizado na literatura para estudos toxicológicos e perfis de produtos químicos (Lambert *et al.*, 2022). Outro aspecto, relacionado a esses parâmetros, é que grandes valores indicam uma maior interação com a coluna não-polar a partir da teoria de que compostos similares interagem entre si, isto é, compostos apolares adsorvem mais na coluna não-polar e, consequentemente, possuem maiores tempos de retenção.

Assim, os padrões utilizados das substâncias das classes de organoclorados, PCBs, PBDEs e piretróides, juntamente com as condições aplicadas ao instrumento e por meio da cromatografia gasosa, tiveram uma ordem de separação de acordo as propriedades de cada analito. A Figura 7 ilustra o cromatograma representativo da análise dos contaminantes a partir dos parâmetros aplicados no método desenvolvido e a Tabela 3 demonstra a sequência dos compostos juntamente ao tempo de retenção e classe química. Outro ponto exposto pela tabela é a co-eluição entre os componentes b-BHC e diclorano, ambos possuem tempo de retenção igual a 17,03 min, e a dupla metóxicloro e bifentrina com o tempo de retenção de 31,45 min. A Tabela 14, ao final deste trabalho, exibe cada substância com sua respectiva estrutura e número CAS.

Figura 7 – Corrida cromatográfica dos contaminantes emergentes no método de 70 min no detector de captura de elétrons



Fonte: Autora.

Tabela 3 – Sequência, tempo de retenção e classe dos compostos do método de 70 min no cromatógrafo gasoso acoplado ao detector de captura de elétrons

COMPOSTO	tR (min)	CATEGORIA
<b>a-BHC</b>	16,65	OCP
<b>b-BHC + Diclorano</b>	17,03	OCP + PIR
<b>g-HCH</b>	17,17	OCP
<b>Teflutrina</b>	17,46	PIR
<b>d-BHC</b>	17,56	OCP
<b>PCB 28</b>	18,26	PCB
<b>Heptacloro</b>	18,65	OCP
<b>PCB 52</b>	19,06	PCB
<b>Aldrina</b>	19,6	OCP
<b>PCB 103</b>	<b>20,31</b>	<b>Padrão Interno</b>
<b>Pendimetalina</b>	20,72	PIR
<b>Epóxido de Heptacloro</b>	20,87	OCP
<b>Gama-Clordano</b>	21,8	OCP
<b>PCB 101</b>	22,1	PCB
<b>Endossulfano I</b>	22,34	OCP
<b>cis-Nonacloro</b>	22,45	OCP
<b>Alfa-Clordano</b>	22,67	OCP
<b>4,4-DDE</b>	23,4	OCP
<b>Dieldrina</b>	23,5	OCP
<b>Endrina</b>	24,55	OCP
<b>Endossulfano II</b>	25,00	OCP
<b>PCB 118</b>	25,12	PCB
<b>BDE 28</b>	25,2	PBDE
<b>4,4 DDD</b>	25,53	OCP
<b>trans-Nonacloro</b>	25,74	OCP
<b>Aldeído de Endrina</b>	25,98	OCP
<b>PCB 138</b>	26,34	PCB
<b>Sulfato de Endossulfano</b>	27,32	OCP
<b>4,4-DDT</b>	27,67	OCP

<b>PCB 153</b>	27,94	PCB
<b>Cetona de Endrina</b>	30,04	OCP
<b>Metóxicloro + Bifentrina</b>	31,45	OCP + PIR
<b>PCB 180</b>	32,27	PCB
<b>BDE 47</b>	32,41	PBDE
<b>Lambda-Cialotrina</b>	36,05	PIR
<b>Permetrina-1</b>	39,21	PIR
<b>BDE 100</b>	39,45	PBDE
<b>Permetrina-2</b>	39,67	PIR
<b>BDE 99</b>	41,37	PBDE
<b>Ciflutrina</b>	42,31	PIR
<b>Cipermetrina</b>	43,63	PIR
<b>PCB 209</b>	<b>44,79</b>	<b>Padrão surrogate</b>
<b>BDE 153</b>	46,73	PBDE
<b>Fenvalerato-1</b>	47,09	PIR
<b>Fenvalerato-2</b>	48,05	PIR
<b>BDE 154</b>	49,31	PBDE
<b>Deltametrina</b>	50,31	PIR
<b>BDE 183</b>	56,38	PBDE

Fonte: Elaborada pela autora.

Na validação de métodos cromatográficos, órgãos internacionais como o Laboratório de Referência da União Europeia (*European Union Reference Laboratory - EURL*) para Resíduos de Pesticidas, a Associação de Colaboração Analítica Oficial (*Association Of Official Analytical Collaboration – AOAC*) e locais como a rede de laboratórios do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA), denominados MAPA LANAGROS, estabelecem parâmetros de desempenho para serem avaliados a fim de gerar análises interpretáveis sobre amostras. No entanto, para uma discussão adequada, a aceitabilidade dos resultados ocorreu conforme o INMETRO e as equações utilizadas neste trabalho.

Fatores como seletividade, linearidade, faixa de trabalho, limite de detecção, limite de quantificação, recuperação e precisão são avaliadas para determinar a segurança e confiabilidade dos resultados (INMETRO, 2020).

A avaliação da seletividade do detector selecionado neste trabalho, ou seja, o detector de captura de elétrons, decorreu da análise de sete brancos instrumentais além de três brancos de reagentes (Morais *et al.*, 2019). As injeções não exibiram picos significativos, relacionados a potenciais interferências, nos tempos de retenção dos analitos alvos, comprovando desta forma que o DCE é seletivo para os contaminantes utilizados.

Para a quantificação de analitos por meio de métodos cromatográficos é necessária uma relação entre a resposta detectada e a concentração do composto. Esta relação matemática é a linearidade, criada a partir de uma faixa de trabalho. O INMETRO (2020), ANVISA (2017) e ICH (2024) mencionam que, na faixa de trabalho, são necessários vários níveis de concentração, no mínimo cinco, para a construção da curva analítica. Além de no mínimo três replicatas analisadas de cada ponto de concentração. No caso deste trabalho, a faixa de trabalho da curva construída se estendeu de 0,1 a 200 ng g<sup>-1</sup> exceto para os compostos endossulfano I e endossulfano II em que os valores foram duplicados enquanto para os piretróides diclorano, teflutrina e pendimetalina, as concentrações são cinco vezes menores. Apesar das injeções dos 13 níveis, os contaminantes, como será visto adiante, apresentaram individualmente uma faixa de desempenho específica para a aquisição da melhor linearidade possível.

Além disso, através do fator resposta, ou seja, a razão entre a área dos picos das amostras e padrão interno, e da equação matemática da regressão linear conseguiu-se construir a curva de calibração dos 46 compostos. A Tabela 4 expõe os resultados das equações da curva de cada contaminante com seu coeficiente de determinação, coeficiente de correlação, faixa de trabalho e seus limites de detecção e quantificação a partir do menor ponto da faixa selecionada.

Tabela 4 – Curva de calibração dos compostos avaliados no presente estudo

COMPOSTO	EQUAÇÃO	R <sup>2</sup>	R	FAIXA	LD (ng/mL)	LQ (ng/mL)
<b>a-BHC</b>	y = 0,0633x + 0,022	0,9968	0,9984	0,10-200	0,01	0,02
<b>b-BHC</b>	y = 0,021x - 0,0331	0,9986	0,9993	0,10-200	0,02	0,07
<b>Diclorano</b>	y = 0,021x - 0,0331	0,9972	0,9986	0,02-40	0,02	0,07
<b>g-HCH</b>	y = 0,0529x - 0,0103	0,9981	0,9990	0,10-200	0,03	0,09
<b>Teflutrina</b>	y = 0,0096x - 0,0143	0,9981	0,9990	0,02-40	0,11	0,33
<b>d-BHC</b>	y = 0,0517x - 0,0393	0,9961	0,9980	0,10-200	0,06	0,19
<b>PCB 28</b>	y = 0,0163x - 0,0025	0,9958	0,9979	0,10-150	0,06	0,19
<b>Heptacloro</b>	y = 0,0387x - 0,0015	0,9942	0,9971	0,50-200	0,22	0,66

<b>PCB 52</b>	$y = 0,0109x + 0,0478$	0,9982	0,9991	0,10-150	0,24	0,74
<b>Aldrina</b>	$y = 0,0556x + 0,0923$	0,9933	0,9966	0,10-200	0,01	0,03
<b>Pendimetalina</b>	$y = 0,0022x - 0,0168$	0,9982	0,9991	0,20-40	0,88	2,66
<b>Epóxido de Heptacloro</b>	$y = 0,0513x + 0,0981$	0,9980	0,9990	0,10-200	0,01	0,04
<b>Gama-Clordano</b>	$y = 0,0549x + 0,1235$	0,9962	0,9981	0,10-200	0,03	0,08
<b>PCB 101</b>	$y = 0,0143x + 0,0124$	0,9974	0,9987	0,10-150	0,07	0,22
<b>Endossulfano I</b>	$y = 0,0615x + 0,0937$	0,9972	0,9986	0,20-400	0,02	0,06
<b>cis-Nonacloro</b>	$y = 0,0224x + 0,0568$	0,9973	0,9987	0,10-200	0,02	0,07
<b>Alfa-Clordano</b>	$y = 0,0499x + 0,1469$	0,9961	0,9980	0,10-200	0,03	0,10
<b>4,4-DDE</b>	$y = 0,0226x - 0,1236$	0,9901	0,9951	0,50-200	0,07	0,22
<b>Dieldrina</b>	$y = 0,0225x + 0,1306$	0,9947	0,9973	0,10-200	0,03	0,09
<b>Endrina</b>	$y = 0,0399x + 0,0919$	0,9966	0,9980	0,10-200	0,02	0,05
<b>Endossulfano II</b>	$y = 0,0699x + 0,2995$	0,9789	0,9894	0,20-400	0,01	0,04
<b>PCB 118</b>	$y = 0,0075x + 0,0051$	0,9902	0,9951	0,10-20	0,03	0,08
<b>BDE 28</b>	$y = 0,0095x - 0,0586$	0,9957	0,9978	0,50-200	0,04	0,12
<b>4,4 DDD</b>	$y = 0,0319x - 0,1806$	0,9972	0,9986	0,50-200	0,03	0,10
<b>trans-Nonacloro</b>	$y = 0,044x + 0,0594$	0,9965	0,9982	0,10-200	0,02	0,07
<b>Aldeído de Endrina</b>	$y = 0,0253x + 0,0719$	0,9958	0,9979	0,10-200	0,09	0,26
<b>PCB 138</b>	$y = 0,0205x + 0,0566$	0,9970	0,9985	0,10-150	0,01	0,03
<b>Sulfato de Endossulfano</b>	$y = 0,0381x + 0,0395$	0,9943	0,9972	0,10-200	0,04	0,13
<b>4,4-DDT</b>	$y = 0,0245x - 0,0047$	0,9899	0,9950	1,00-200	0,54	1,64
<b>PCB 153</b>	$y = 0,0256x + 0,0556$	0,9969	0,9984	0,10-150	0,05	0,15
<b>Cetona de Endrina</b>	$y = 0,0487x + 0,1534$	0,9922	0,9961	0,10-200	0,48	1,45
<b>Metóxicloro</b>	$y = 0,02x + 0,0601$	0,9878	0,9939	0,50-200	0,16	0,48
<b>Bifentrina</b>	$y = 0,02x + 0,0601$	0,9804	0,9902	0,50-200	0,16	0,48
<b>PCB 180</b>	$y = 0,015x + 0,1192$	0,9972	0,9986	0,10-150	0,19	0,57
<b>BDE 47</b>	$y = 0,0074x + 0,0536$	0,9916	0,9958	1,00-200	2,90	8,79
<b>Lambda-Cialotrina</b>	$y = 0,0334x - 0,0644$	0,9923	0,9961	0,50-200	0,35	1,07
<b>Permetrina-1</b>	$y = 0,0028x - 0,0086$	0,9794	0,9921	3,00-200	0,14	0,41
<b>BDE 100</b>	$y = 0,0236x + 0,0021$	0,9943	0,9972	1,00-200	0,65	1,97

<b>Permetrina-2</b>	$y = 0,0012x - 0,0134$	0,9919	0,9960	3,00-200	1,61	4,88
<b>BDE 99</b>	$y = 0,0316x - 0,1098$	0,9942	0,9971	1,00-200	0,24	0,74
<b>Ciflutrina</b>	$y = 0,0083x - 0,0605$	0,9956	0,9978	1,00-200	0,38	1,15
<b>Cipermetrina</b>	$y = 0,008x - 0,0785$	0,9954	0,9977	5,00-200	3,93	11,91
<b>BDE 153</b>	$y = 0,0366x - 0,0567$	0,9971	0,9986	0,50-200	0,01	0,03
<b>Fenvalerato-1</b>	$y = 0,0162x - 0,0801$	0,9939	0,9970	1,00-200	1,17	3,55
<b>Fenvalerato-2</b>	$y = 0,0073x - 0,0285$	0,9947	0,9974	1,00-200	1,53	4,63
<b>BDE 154</b>	$y = 0,0291x + 0,0126$	0,9916	0,9958	0,50-200	0,08	0,25
<b>Deltametrina</b>	$y = 0,0264x - 0,1501$	0,9968	0,9984	1,00-200	0,12	0,36
<b>BDE 183</b>	$y = 0,0245x - 0,0231$	0,9986	0,9993	0,50-200	0,73	2,20

Fonte: Elaborada pela autora.

Para a análise dos resultados, é pertinente perceber que, para obtenção da melhor correlação, cada substância tem uma faixa selecionada no tratamento. O coeficiente angular da equação (b), isto é, a inclinação da curva se relaciona com a sensibilidade de cada analito, assim quanto maior o valor de b, mais sensível é o método para aquele composto. Desta maneira, observa-se valores matemáticos semelhantes de sensibilidades exceto para as substâncias PCB 118, BDE 28, BDE 47, teflutrina, pendimetalina, permetrina 1 e 2, ciflutrina, cipermetrina e fenvalerato-2 que são moderadamente menores que os valores gerais.

Junto a equação linear, obtém-se também o coeficiente de determinação ( $R^2$ ) que é um valor atrelado ao ajuste dos dados no modelo de regressão linear resultante da curva e o coeficiente de correlação (R) que demonstra a dispersão dos resultados experimentais e a incerteza sobre os coeficientes da equação. Estes dois proporcionam uma avaliação da qualidade da curva construída (Ribani *et al.*, 2004). Sobre os coeficientes obtidos, quando o  $R^2$  é igual a 1 ou próximo, isso diz o quanto modelo matemático resultante explica a variabilidade das replicatas em relação à média, determinando a eficácia da regressão (Chui *et al.*, 2001). Em resumo, quando igual a 1, todos os pontos experimentais estão exatamente na linha de regressão. Já o R apresenta a força da relação entre a concentração e o fator resposta medido e a direção, em que se existe ou não uma relação (Martins, 2014). Ambos são parâmetros que se deseja próximos ou iguais a um. O INMETRO (2017) atenta em coeficientes de correlação e determinação maiores que 0,90. Logo, as curvas de todos os compostos são aceitas pela regulamentação e apresentam ajustes matemáticos ideais para a validação.

O ICH (2024) determina o LD como a menor quantidade de um analito, isto é, a concentração que pode ser detectada, mas não necessariamente quantificada no procedimento experimental aplicado enquanto o LQ é a menor quantidade de analito que é determinada quantitativamente com parâmetros de precisão e exatidão apropriados, por isso muitas vezes é requisitado em análise de traços. Os valores foram calculados conforme as equações descritas na metodologia e que também são estabelecidas pelo INMETRO (2020), em que se utiliza os desvios padrões das razões entre a área da substância e do padrão interno do menor ponto da faixa de trabalho selecionada. As curvas dos contaminantes tiveram LD e LQ concordantes com os menores níveis da curva analítica e os valores de quantificação são em parte bastante próximos, o que é aceitável de acordo com a própria definição do limite de quantificação e tratando-se de uma análise de partes por bilhões.

A precisão pode ser expressa através da repetibilidade, da precisão intermediária ou da reprodutibilidade. A repetibilidade diz respeito a concordância entre as medições consecutivas de um mesmo método feitas sob as mesmas condições de medição como o mesmo procedimento, o mesmo analista etc. (Ribani *et al.*, 2004). A ANVISA (2017), o INMETRO (2020) e o ICH (2024) determinam, no mínimo, os cálculos de 3 níveis de concentrações (baixa, média e alta) com suas triplicatas para avaliar a repetibilidade. Neste trabalho, a precisão foi analisada através da repetibilidade de três níveis que variaram conforme cada classe de substância química, como as Tabelas 5, 6, 7, 8, 9, 10 e 11 mostram abaixo que também contém os coeficientes de variância (%) dos contaminantes.

Tabela 5 – Coeficientes de variância dos contaminantes da classe PCB em três níveis de concentração

Coeficiente de variação (CV%)									
Concentração (ng g <sup>-1</sup> )		Composto					Concentração (ng g <sup>-1</sup> )		Composto
		PCB28	PCB52	PCB101	PCB138	PCB153	PCB180		PCB118
<b>Ponto alto</b>	<b>150</b>	2,19	0,82	0,64	0,64	0,90	7,06	<b>20</b>	13,70
<b>Ponto médio</b>	<b>20</b>	7,75	0,71	6,65	1,68	0,84	5,99	<b>5,0</b>	0,84
<b>Ponto baixo</b>	<b>1,0</b>	29,69	3,45	17,16	7,71	6,95	6,75	<b>0,5</b>	7,78

Fonte: Elaborada pela autora.

Tabela 6 – Coeficientes de variância dos contaminantes da classe OCP em três níveis de concentração, parte 1

		Coeficiente de variação (CV%)							
Concentração (ng g <sup>-1</sup> )		Composto							
		a-BHC	b-BHC	g-HCH	d-BHC	Heptacloro	Aldrina	Epóxido de Heptacloro	Gama-Clordano
<b>Ponto alto</b>	<b>200</b>	4,10	1,74	3,87	2,40	2,11	3,06	2,09	1,42
<b>Ponto médio</b>	<b>40</b>	0,36	1,28	0,81	1,02	3,10	0,53	0,54	0,41
<b>Ponto baixo</b>	<b>1,0</b>	6,68	30,54	4,75	7,04	6,78	5,79	5,76	5,54

Fonte: Elaborada pela autora.

Tabela 7 – Coeficientes de variância dos contaminantes da classe OCP em três níveis de concentração, parte 2

		Coeficiente de variação (CV%)							
Concentração (ng g <sup>-1</sup> )		Composto							
		Endossulfano I	cis-Nonacloro	Alfa-Clordano	4,4-DDE	Dieldrina	Endrina	Endossulfano II	
<b>Ponto alto</b>	<b>200</b>	2,64	0,86	0,88	3,64	2,01	3,03	1,05	
<b>Ponto médio</b>	<b>40</b>	0,84	1,89	0,62	7,45	2,24	2,93	1,24	
<b>Ponto baixo</b>	<b>1,0</b>	6,60	5,55	5,83	18,87	29,41	8,89	6,82	

Fonte: Elaborada pela autora.

Tabela 8 – Coeficientes de variância dos contaminantes da classe OCP em três níveis de concentração, parte 3

		Coeficiente de variação (CV%)							
Concentração (ng g <sup>-1</sup> )		Composto							
		4,4-DDD	trans-Nonacloro	Aldeído de Endrina	Sulfato de Endossulfano	4,4-DDT	Cetona de Endrina	Metóxicloro	
<b>Ponto alto</b>	<b>200</b>	1,83	0,51	1,48	1,91	6,20	1,07	3,97	
<b>Ponto médio</b>	<b>40</b>	1,43	1,39	1,60	1,43	8,22	1,67	3,27	
<b>Ponto baixo</b>	<b>1,0</b>	26,70	32,09	6,96	7,76	21,17	12,22	10,89	

Fonte: Elaborada pela autora.

Tabela 9 – Coeficientes de variância dos contaminantes da classe PBDEs em três níveis de concentração

		Coeficiente de variação (CV%)						
		Composto						
Concentração (ng g <sup>-1</sup> )		BDE 28	BDE 47	BDE 100	BDE 99	BDE 154	BDE 153	BDE 183
<b>Ponto alto</b>	<b>200</b>	5,69	6,83	3,72	3,81	4,81	6,17	6,07
<b>Ponto médio</b>	<b>40</b>	5,42	1,71	1,06	1,69	0,62	0,91	5,78
<b>Ponto baixo</b>	<b>1,0</b>	31,24	27,79	11,70	10,84	10,12	12,24	14,96

Fonte: Elaborada pela autora.

Tabela 10 – Coeficientes de variância dos contaminantes da classe PIRs em três níveis de concentração, parte 1

		Coeficiente de variação (CV%)					
Concentração	(ng g <sup>-1</sup> )	Composto					
		Diclorano	Teflutrina	Pendimetalina	Bifentrina	Lambda-Cialotrina	Permetrina-1
<b>Ponto alto</b>	<b>200</b>	1,74	1,39	2,21	3,97	3,79	4,46
<b>Ponto médio</b>	<b>40</b>	1,28	0,27	9,33	3,27	1,28	2,08
<b>Ponto baixo</b>	<b>10</b>	29,33	17,24	31,88	20,89	21,72	27,41

Fonte: Elaborada pela autora.

Tabela 11 – Coeficientes de variância dos contaminantes da classe PIRs em três níveis de concentração, parte 2

		Coeficiente de variação (CV%)					
Concentração	(ng g <sup>-1</sup> )	Composto					
		Permetrina-2	Ciflutrina	Cipermetrina	Fenvalerato-1	Fenvalerato-2	Deltametrina
<b>Ponto alto</b>	<b>200</b>	1,74	5,73	4,68	7,13	5,06	5,31
<b>Ponto médio</b>	<b>40</b>	1,28	19,61	2,15	3,18	2,49	2,11
<b>Ponto baixo</b>	<b>10</b>	36,83	37,49	29,50	26,18	18,98	38,12

Fonte: Elaborada pela autora.

Dentre os diversos manuais de validação, o INMETRO (2020) considera a complexidade da análise e a dependência em relação a massa de quantificação do analito, desta maneira, o órgão aceita coeficientes de variação com valores de até  $\leq 30\%$  para a determinação de fração mássica de  $10^{-9}$ , isto é, 1 ng g<sup>-1</sup>. A maioria dos compostos obtiveram CV aceitáveis

diante da agência, entretanto seis substâncias excederam o valor de 30% exclusivamente no nível de concentração mais baixa. Os contaminantes b-BHC, trans-nonacloro, BDE-28, pendimetalina, permetrina-2 e cifultrina ultrapassaram o número permitido, mas ainda assim são valores próximos ao ideal e que se apresentam somente em uma das faixas selecionadas. Esses valores mostram os desvios juntamente com os ajustes das curvas em que se utiliza os coeficientes linear e angular, além de determinar a precisão dos resultados. Em conclusão, a Tabela 12 exibe uma síntese dos parâmetros resultantes do método desenvolvido.

Tabela 12 – Figura de mérito analítica resultante do método de 70 min no cromatógrafo gasoso acoplado ao detector de captura de elétrons

COMPOSTO	CURVA DE CALIBRAÇÃO			Coeficiente de variância médio (%)	PRECISÃO		SENSIBILIDADE
	REGRESSÃO LINEAR	COEFICIENTE DE CORRELAÇÃO (R)	FAIXA (ng g <sup>-1</sup> )		LD (ng mL <sup>-1</sup> )	LQ (ng mL <sup>-1</sup> )	
a-BHC	y = 0,0633x + 0,022	0,9984	0,10-200	3,71	0,01	0,02	
b-BHC	y = 0,021x - 0,0331	0,9993	0,10-200	11,18	0,02	0,07	
Diclorano	y = 0,021x - 0,0331	0,9986	0,02-40	10,78	0,02	0,07	
g-HCH	y = 0,0529x - 0,0103	0,9990	0,10-200	3,15	0,03	0,09	
Teflutrina	y = 0,0096x - 0,0143	0,9990	0,02-40	6,30	0,11	0,33	
d-BHC	y = 0,0517x - 0,0393	0,9980	0,10-200	3,49	0,06	0,19	
PCB 28	y = 0,0163x - 0,0025	0,9979	0,10-150	13,21	0,06	0,19	
Heptacloro	y = 0,0387x - 0,0015	0,9971	0,50-200	3,99	0,22	0,66	
PCB 52	y = 0,0109x + 0,0478	0,9991	0,10-150	1,66	0,24	0,74	
Aldrina	y = 0,0556x + 0,0923	0,9966	0,10-200	3,13	0,01	0,03	
Pendimetalina	y = 0,0022x - 0,0168	0,9991	0,20-40	14,47	0,88	2,66	
Epóxido de Heptacloro	y = 0,0513x + 0,0981	0,9990	0,10-200	2,80	0,01	0,04	
Gama-Clordano	y = 0,0549x + 0,1235	0,9981	0,10-200	2,46	0,03	0,08	
PCB 101	y = 0,0143x + 0,0124	0,9987	0,10-150	8,15	0,07	0,22	
Endossulfano I	y = 0,0615x + 0,0937	0,9986	0,20-400	3,36	0,02	0,06	
cis-Nonacloro	y = 0,0224x + 0,0568	0,9987	0,10-200	2,77	0,02	0,07	
Alfa-Clordano	y = 0,0499x + 0,1469	0,9980	0,10-200	2,44	0,03	0,10	
4,4-DDE	y = 0,0226x - 0,1236	0,9951	0,50-200	9,99	0,07	0,22	
Dieldrina	y = 0,0225x + 0,1306	0,9973	0,10-200	11,22	0,03	0,09	
Endrina	y = 0,0399x + 0,0919	0,9980	0,10-200	4,95	0,02	0,05	

<b>Endossulfano II</b>	$y = 0,0699x + 0,2995$	0,9894	0,20-400	3,04	0,01	0,04
<b>PCB 118</b>	$y = 0,0075x + 0,0051$	0,9951	0,10-20	7,44	0,03	0,08
<b>BDE 28</b>	$y = 0,0095x - 0,0586$	0,9978	0,50-200	14,12	0,04	0,12
<b>4,4 DDD</b>	$y = 0,0319x - 0,1806$	0,9986	0,50-200	9,99	0,03	0,10
<b>trans-Nonacloro</b>	$y = 0,044x + 0,0594$	0,9982	0,10-200	10,20	0,02	0,07
<b>Aldeído de Endrina</b>	$y = 0,0253x + 0,0719$	0,9979	0,10-200	3,35	0,09	0,26
<b>PCB 138</b>	$y = 0,0205x + 0,0566$	0,9985	0,10-150	3,34	0,01	0,03
<b>Sulfato de Endossulfano</b>	$y = 0,0381x + 0,0395$	0,9972	0,10-200	3,70	0,04	0,13
<b>4,4-DDT</b>	$y = 0,0245x - 0,0047$	0,9950	1,00-200	11,86	0,54	1,64
<b>PCB 153</b>	$y = 0,0256x + 0,0556$	0,9984	0,10-150	2,90	0,05	0,15
<b>Cetona de Endrina</b>	$y = 0,0487x + 0,1534$	0,9961	0,10-200	4,98	0,48	1,45
<b>Metóxicloro</b>	$y = 0,02x + 0,0601$	0,9939	0,50-200	6,05	0,16	0,48
<b>Bifentrina</b>	$y = 0,02x + 0,0601$	0,9902	0,50-200	9,38	0,16	0,48
<b>PCB 180</b>	$y = 0,015x + 0,1192$	0,9986	0,10-150	6,60	0,19	0,57
<b>BDE 47</b>	$y = 0,0074x + 0,0536$	0,9958	1,00-200	12,11	2,90	8,79
<b>Lambda-Cialotrina</b>	$y = 0,0334x - 0,0644$	0,9961	0,50-200	8,93	0,35	1,07
<b>Permetrina-1</b>	$y = 0,0028x - 0,0086$	0,9921	3,00-200	11,32	0,14	0,41
<b>BDE 100</b>	$y = 0,0236x + 0,0021$	0,9972	1,00-200	5,49	0,65	1,97
<b>Permetrina-2</b>	$y = 0,0012x - 0,0134$	0,9960	3,00-200	20,72	1,61	4,88
<b>BDE 99</b>	$y = 0,0316x - 0,1098$	0,9971	1,00-200	5,45	0,24	0,74
<b>Ciflutrina</b>	$y = 0,0083x - 0,0605$	0,9978	1,00-200	14,77	0,38	1,15
<b>Cipermetrina</b>	$y = 0,008x - 0,0785$	0,9977	5,00-200	13,27	3,93	11,91
<b>BDE 153</b>	$y = 0,0366x - 0,0567$	0,9986	0,50-200	5,19	0,01	0,03
<b>Fenvalerato-1</b>	$y = 0,0162x - 0,0801$	0,9970	1,00-200	11,24	1,17	3,55
<b>Fenvalerato-2</b>	$y = 0,0073x - 0,0285$	0,9974	1,00-200	8,80	1,53	4,63
<b>BDE 154</b>	$y = 0,0291x + 0,0126$	0,9958	0,50-200	6,44	0,08	0,25
<b>Deltametrina</b>	$y = 0,0264x - 0,1501$	0,9984	1,00-200	17,69	0,12	0,36
<b>BDE 183</b>	$y = 0,0245x - 0,0231$	0,9993	0,50-200	8,93	0,73	2,20

Fonte: Elaborada pela autora.

A exatidão de um método instrumental é usualmente relacionada a métodos de extração em conjunto, ela relata o grau de concordância dos resultados obtidos em ensaios determinados e um valor teórico verdadeiro. Esses ensaios determinados podem ser materiais de referência, adição padrão, ensaios de recuperação ou comparação de métodos. Os ensaios de recuperação são mais utilizados pois existe complexidade na obtenção de materiais de referência para as substâncias, desta maneira, a recuperação é basicamente determinada pela relação do analito medido e o adicionado nos ensaios. E neste trabalho, a avaliação da exatidão ocorreu por esses ensaios de recuperação e pelas equações estabelecidas pelo INMETRO (2020) em que foram aferidas 9 determinações de amostras dopadas, ou seja, triplicatas com a concentração de 50 ng g<sup>-1</sup> dos contaminantes e do padrão *surrogate*. Além disso, foi escolhido o método QuEChERS para o preparo das amostras fortificadas. A Tabela 13 apresenta os resultados de recuperação média, em porcentagem, para os contaminantes e o padrão *surrogate* assim como o desvio padrão das triplicatas.

Tabela 13 – Resultados de recuperação média (%) dos contaminantes e seu desvio padrão

<b>COMPOSTO</b>	<b>RECUPERAÇÃO MÉDIA (%)</b>	<b>DESVIO PADRÃO</b>
<b>a-BHC</b>	91,39	15,98
<b>b-BHC + Diclorano</b>	81,73	14,87
<b>g-HCH</b>	80,13	18,91
<b>Teflutrina</b>	59,68	13,66
<b>d-BHC</b>	65,07	23,07
<b>PCB 28</b>	76,50	17,36
<b>Heptacloro</b>	91,00	15,84
<b>PCB 52</b>	113,11	15,56
<b>Aldrina</b>	69,02	14,36
<b>Pendimetalina</b>	105,66	12,88
<b>Epóxido de Heptacloro</b>	75,49	17,15
<b>Gama-Clordano</b>	71,34	15,98
<b>PCB 101</b>	73,66	15,24
<b>Endossulfano I</b>	79,24	16,75
<b>cis-Nonacloro</b>	73,73	16,74
<b>Alfa-Clordano</b>	72,34	14,62
<b>4,4-DDE</b>	62,98	13,28
<b>Dieldrina</b>	71,55	15,66
<b>Endrina</b>	68,14	21,37
<b>Endossulfano II</b>	76,78	16,90
<b>PCB 118</b>	48,08	4,96
<b>BDE 28</b>	48,79	4,82

<b>4,4 DDD</b>	73,21	15,33
<b>trans-Nonacloro</b>	80,78	16,78
<b>Aldeído de Endrina</b>	52,88	15,20
<b>PCB 138</b>	75,58	22,38
<b>Sulfato de Endossulfano</b>	65,95	15,74
<b>4,4-DDT</b>	65,35	15,37
<b>PCB 153</b>	92,94	14,23
<b>Cetona de Endrina</b>	74,06	17,91
<b>Metóxicloro + Bifentrina</b>	63,15	1,37
<b>PCB 180</b>	71,97	8,29
<b>BDE 47</b>	79,64	19,80
<b>Lambda-Cialotrina</b>	51,87	12,43
<b>Permetrina-1</b>	86,12	9,97
<b>BDE 100</b>	58,71	13,61
<b>Permetrina-2</b>	90,02	19,92
<b>BDE 99</b>	58,98	14,39
<b>Ciflutrina</b>	62,15	17,09
<b>Cipermetrina</b>	47,23	2,34
<b>PCB 209</b>	87,16	15,09
<b>BDE 153</b>	61,25	12,14
<b>Fenvalerato-1</b>	56,92	13,95
<b>Fenvalerato-2</b>	85,37	21,62
<b>BDE 154</b>	75,03	5,47
<b>Deltametrina</b>	59,54	15,07
<b>BDE 183</b>	61,48	13,26

Fonte: Elaborada pela autora.

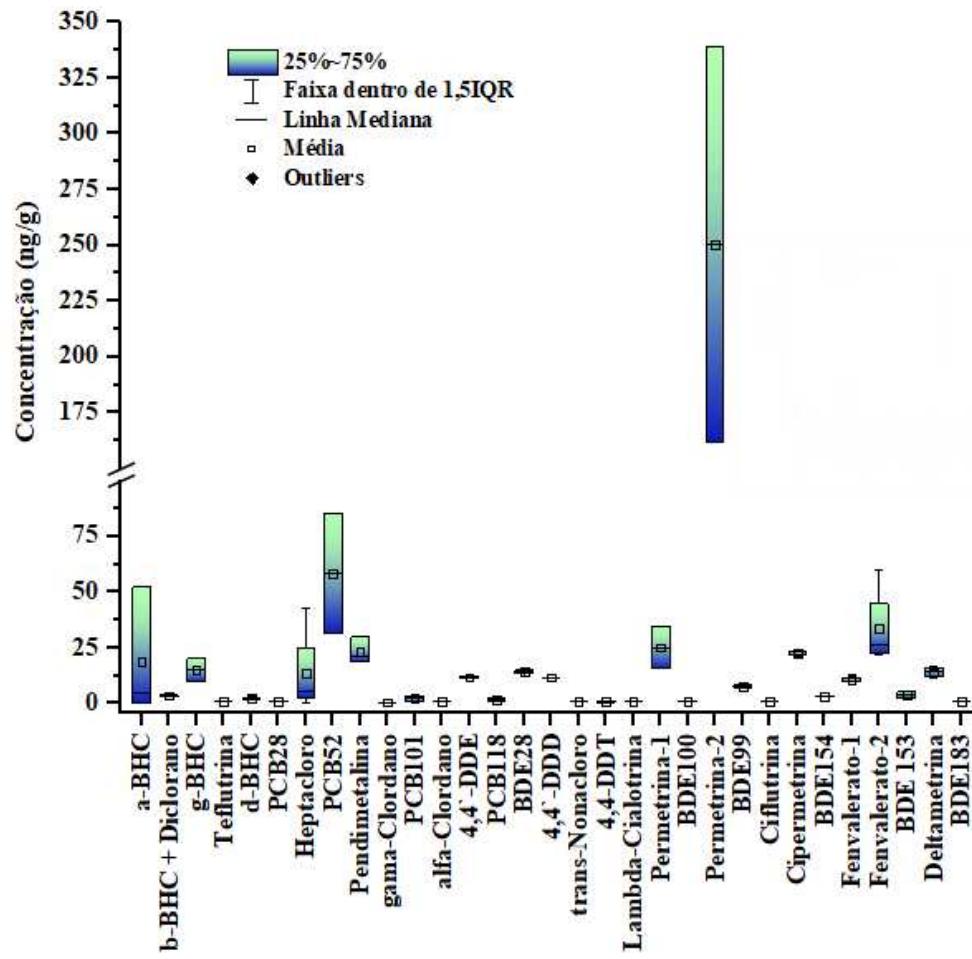
A recuperação mostra a quantidade de analito adicionada na amostra teste que é extraída e que pode ser quantificada pelo método instrumental desenvolvido relacionando-se assim com a exatidão. É importante considerar certas limitações nos ensaios de recuperação e seus resultados obtidos como a possibilidade do analito não está na mesma forma que se encontra em amostras reais, como também a interação com outras substâncias na matriz complexa que influenciam na separação, detecção e quantificação (Ribani *et al.*, 2004). A concentração escolhida para a fortificação foi uma média dos níveis iniciais devido a variação em relação a concentrações já que a dispersão dos resultados varia com esse parâmetro.

A faixa de aceitabilidade dos resultados obtidos para recuperação, para uma análise de partes por bilhão, de acordo com o INMETRO (2020) variam de 40 a 120%. Desta maneira, todos os contaminantes possuem valores permitidos pela agência, assim como o padrão *surrogate* utilizado como controle de qualidade, e conferem exatidão ao método elaborado.

Por fim, o método foi aplicado a amostras biológicas de peixes Bodó (*Hipostomus pleocostus*) da região de Ibiapaba e Bodó (*Hipostomus pleocostus*) e Piranha (*Serrasalmus rhombeus*) da região de Oiticica em Crateús e caranguejos (*Ucides cordatus*), ostras (*Crassostrea rhizophorae*) e peixes Bagre (*Sciades herzbergii*) do rio Jaguaribe. Essas amostras foram processadas conforme o mesmo método de preparo de amostra (QuEChERS) realizado na recuperação dos compostos. Os resultados mostram que, em todas as amostras, os contaminantes aldrina, epóxido de heptacloro, endossulfano I, cis-nonacloro, dieldrina, endrina, endossulfano II, aldeído de endrina, PCB-138, sulfato de endossulfano, PCB-153, cetona de endrina, bifentrina, metóxicloro, PCB 180 e BDE 47 possuem valores menores que o limite de detecção.

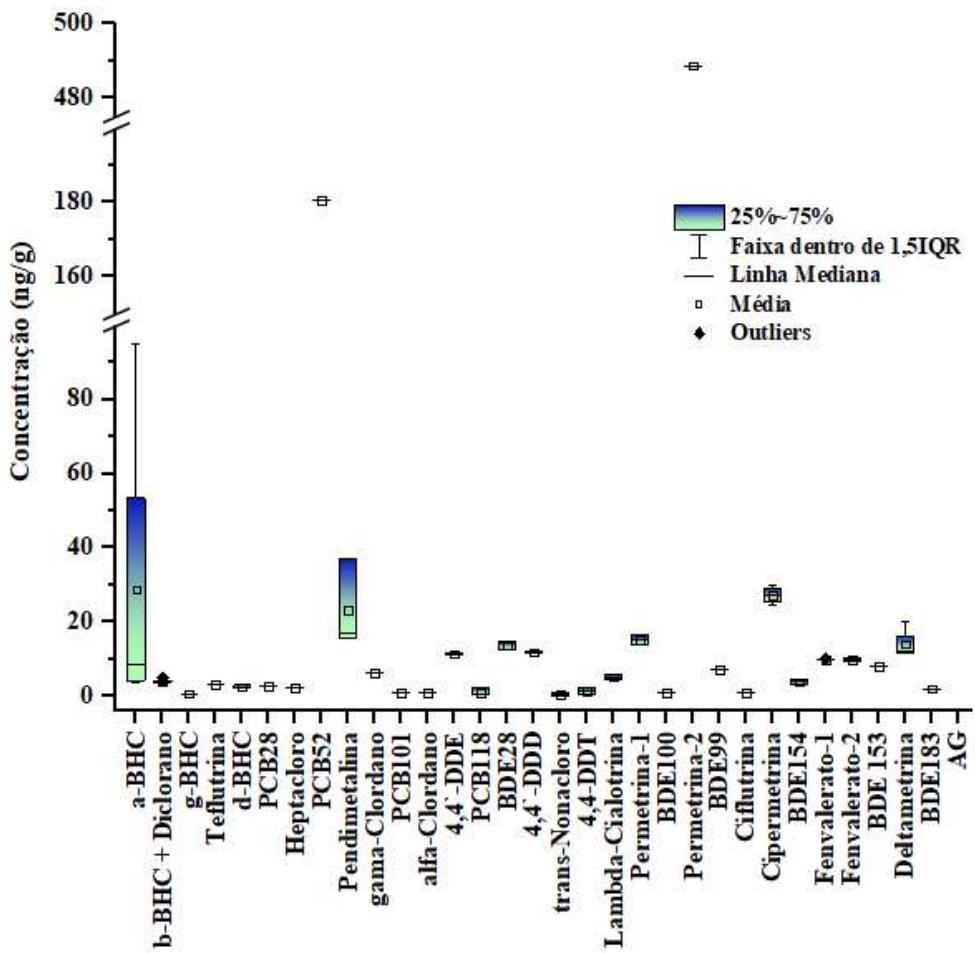
A amostragem apresentou para os organoclorados uma faixa de 24,17 a 130,80 ng g<sup>-1</sup>, já para os PCBs a faixa se estendeu de 0,31 a 185,45 ng g<sup>-1</sup>. Os PBDEs permaneceram nas dezenas indo de 12,52 a 33,32 ng g<sup>-1</sup> e, por último, os piretróides que tiveram os maiores valores saindo da soma de 42,97 a 600,86 ng g<sup>-1</sup> devido a algumas amostras de Crateús que continham acentuadas quantidades de Permetrina-2 (338,97 e 488,67 ng g<sup>-1</sup>). Os gráficos 2, 3, 4, 5, 6 e 7 abaixo mostram as concentrações, em ng g<sup>-1</sup>, encontradas nas matrizes biológicas processadas. Além disso, os gráficos contêm o intervalo interquartílico (IQR) (25% a 75% dos dados) que é uma forma de análise de dispersão representando uma faixa em que existe a metade central dos dados, é interessante pois é uma medida resistente a outliers já que foca no meio da distribuição. De maneira geral, os valores encontrados dos contaminantes são preocupantes pois para alguns como os organoclorados já existem restrições e proibições enquanto para outros como os piretróides ainda não há avaliação dos danos a longo prazo com a utilização exacerbada das substâncias que chegam à ordem de ppm, como foi obtido na análise deste trabalho.

Gráfico 2 – Concentrações ( $\text{ng g}^{-1}$ ) dos contaminantes encontradas em amostras de peixe Bodó (*Hipostomus pleocostus*) na região de Ibiapaba em Crateús



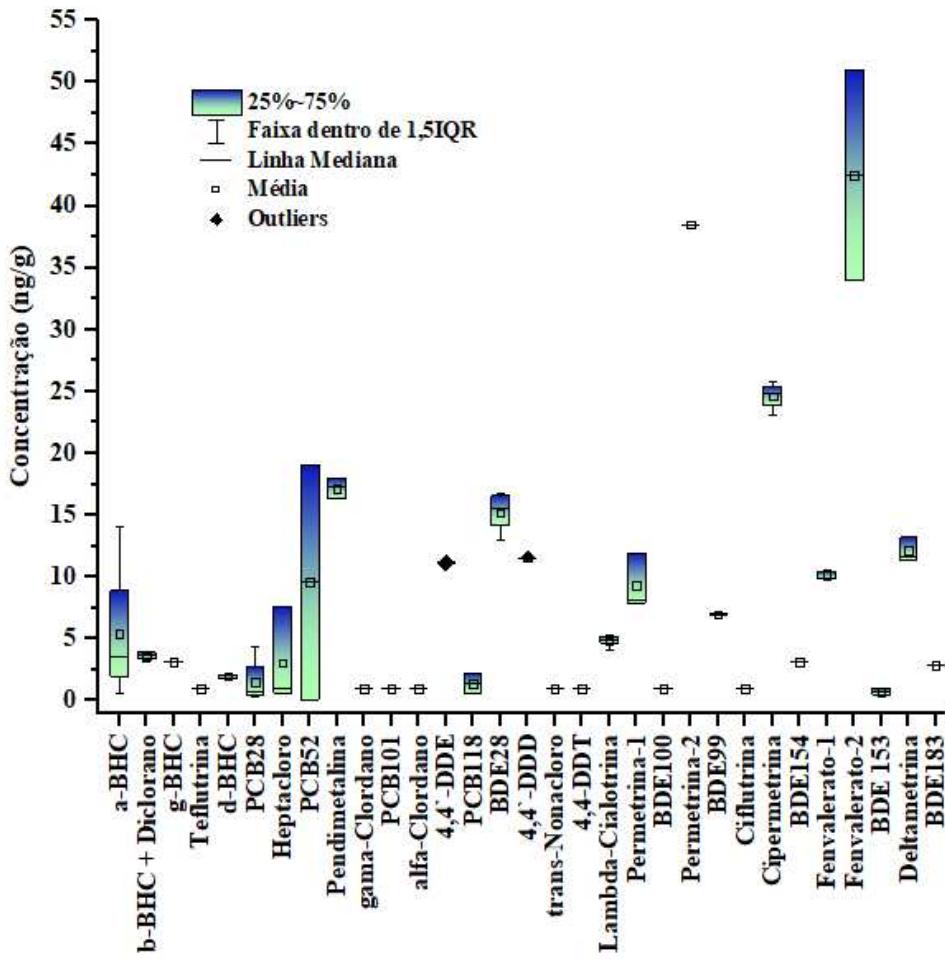
Fonte: Elaborado pela autora.

Gráfico 3 – Concentrações ( $\text{ng g}^{-1}$ ) dos contaminantes encontradas em amostras de peixe Piranha (*Serrasalmus rhombeus*) na região de Oiticica em Crateús



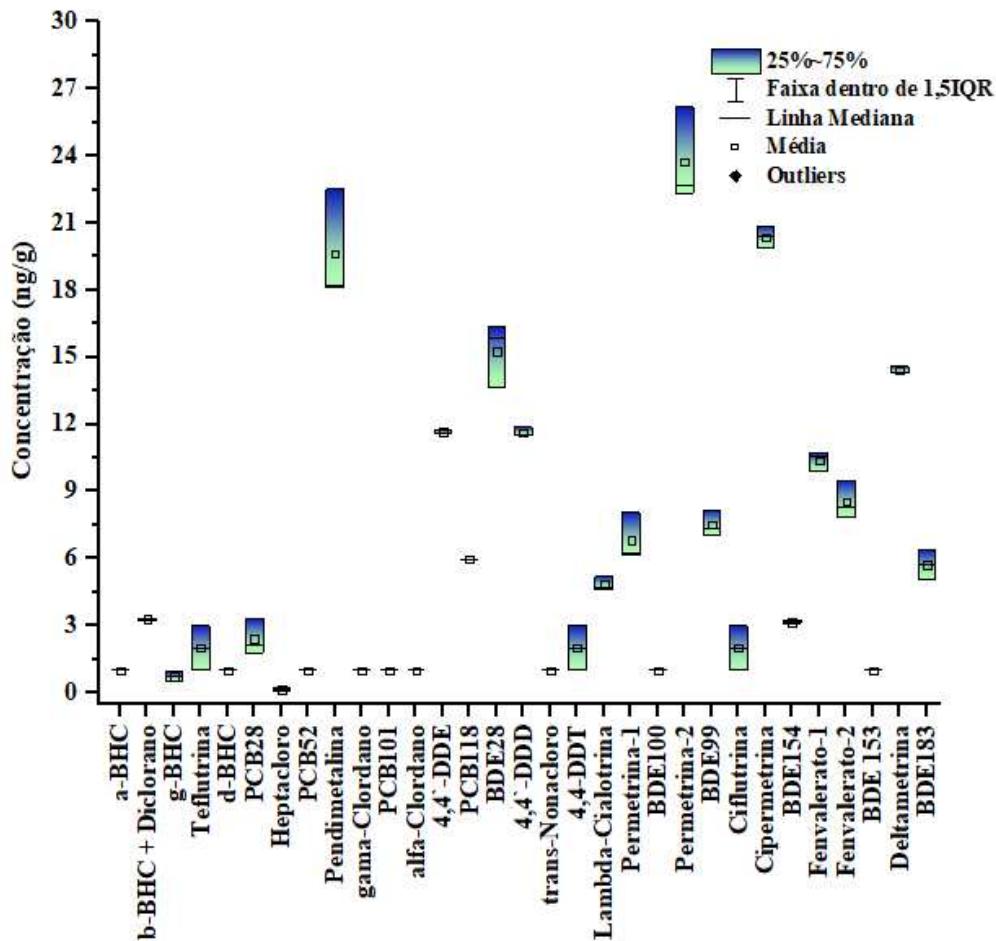
Fonte: Elaborado pela autora.

Gráfico 4 – Concentrações ( $\text{ng g}^{-1}$ ) dos contaminantes encontradas em amostras de peixe Bodó (*Hipostomus pleocostus*) na região de Oiticica em Crateús



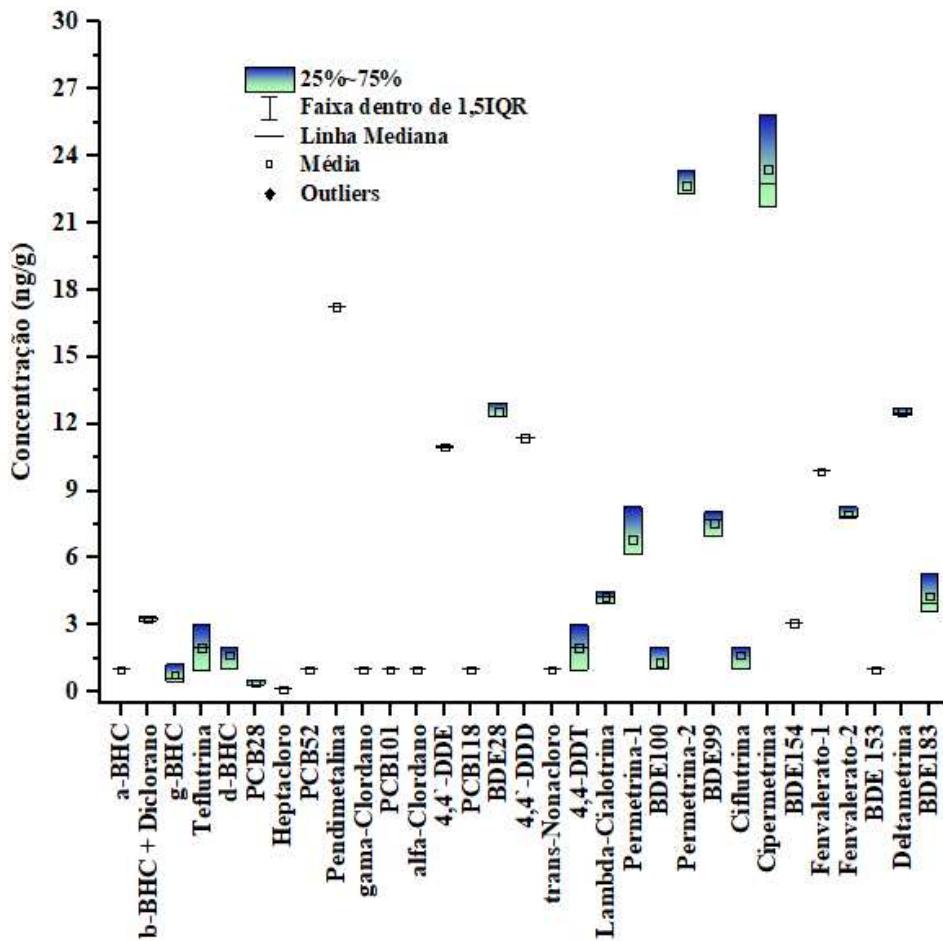
Fonte: Elaborado pela autora.

Gráfico 5 – Concentrações ( $\text{ng g}^{-1}$ ) dos contaminantes encontradas em amostras de ostras (*Crassostrea rhizophorae*) do rio Jaguaribe



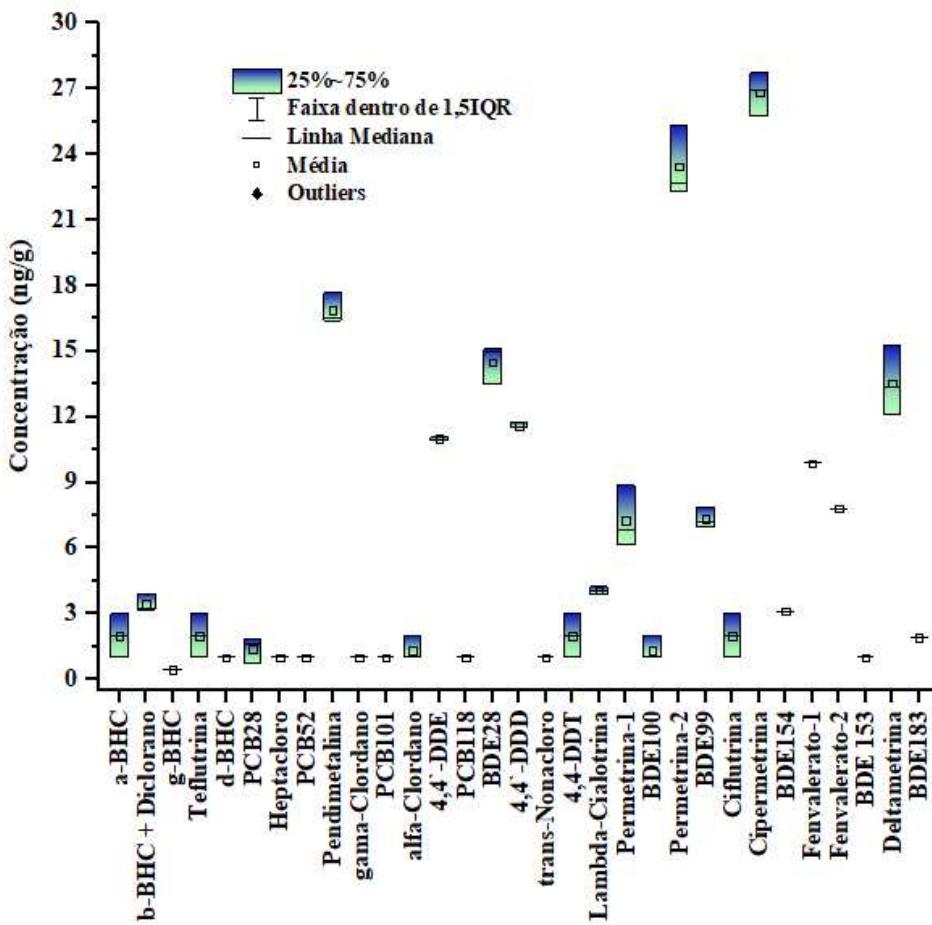
Fonte: Elaborado pela autora.

Gráfico 6 – Concentrações ( $\text{ng g}^{-1}$ ) dos contaminantes encontradas em amostras de caranguejo (*Ucides cordatus*) do rio Jaguaribe



Fonte: Elaborado pela autora.

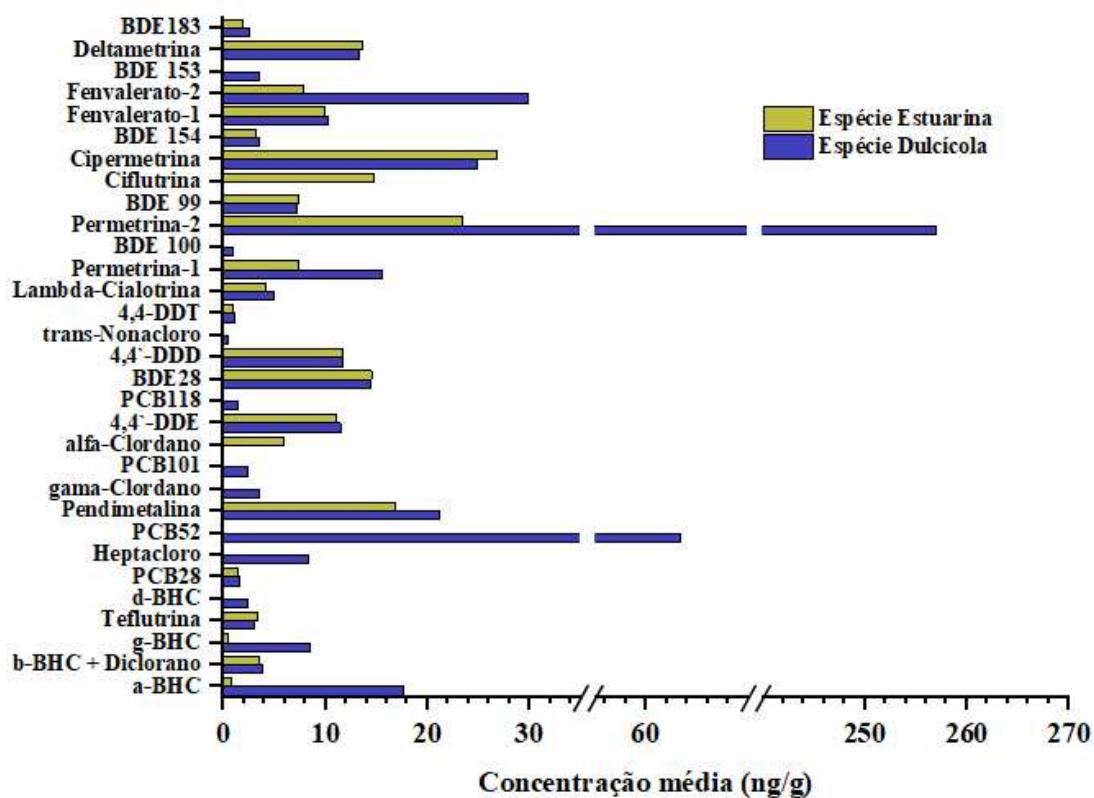
Gráfico 7 – Concentrações ( $\text{ng g}^{-1}$ ) dos contaminantes encontradas em amostras de peixe Bagre (*Scia des herzbergii*) do rio Jaguaribe



Fonte: Elaborado pela autora.

Ainda comparando as espécies de peixe estuarinas e dulcícolas, o Gráfico 8 apresenta altas concentrações em espécies de água doce, em que os valores de permetrina-2, PCB 52, BDE 100, BDE 99, e a-BHC, são bem maiores em comparação com a espécie estuarina. Os compostos com concentrações semelhantes para ambas as espécies foram fenvalerato-2, cipermetrina, e BDE 28 enquanto os compostos como BDE183, deltametrina, d-BHC, e vários clordanos aparecem em concentrações muito baixas. Além disso, a alta quantidade de piretróides (como permetrina, cipermetrina) indicam maior exposição a inseticidas, possivelmente por uso agrícola em áreas de água doce. Ou seja, o gráfico mostra que as espécies dulcícolas estão mais expostas a poluentes e que as espécies de peixe de água salgada apresentam níveis mais baixos, porém ainda sim indicam impacto direto.

Gráfico 8 – Comparação dos níveis dos contaminantes entre espécies de peixes estuarinas e dulcícolas



Fonte: Elaborado pela autora.

## 4 CONCLUSÃO

O estudo e o desenvolvimento de um método instrumental por meio da cromatografia gasosa acoplada ao detector de captura de elétrons (CG-DCE) para a identificação e quantificação de contaminantes clássicos e emergentes ocorreu através de vários testes experimentais objetivando a melhor separação e resolução dos picos cromatográficos. Após estabelecer os melhores parâmetros de forno, injeção e fluxo, o método foi analisado conforme critérios para a validação analítica. Neste trabalho, utilizou-se o órgão regulador INMETRO como norteador para aceitabilidade dos resultados. A validação do método analítico cromatográfico estabeleceu-se com os parâmetros de seletividade, precisão, limites de detecção e quantificação e pela exatidão. A seletividade foi avaliada por brancos de equipamentos e solventes que não geraram respostas significativas enquanto as precisões dos compostos possuíram valores menores que 30% considerando uma análise na ordem de partes por bilhão. Os limites de detecção e quantificação obtidos foram todos próximos aos menores pontos utilizados para os cálculos, com as faixas de 0,01 a 3,93 ng mL<sup>-1</sup> para o LD e 0,02 a 11,91 ng mL<sup>-1</sup> para LQ e a exatidão foi avaliada por meio de ensaios de recuperação que também mostram números satisfatórios (40% a 120%). Em resumo, houve validação do método CG-DCE para os analitos alvo abordados neste trabalho, em que se confere confiabilidade e precisão em relação a quantificação na análise de amostras reais em que se emprega o método desenvolvido.

Por fim, houve a aplicação do método em amostras reais de organismos aquáticos de alto valor comercial, como peixes, caranguejos e ostras para a avaliação dos níveis dos contaminantes trabalhados. Os resultados mostram preocupação em relação a exposição atual dos poluentes ao ecossistema devido as características bioacumulativas que alcançam os seres humanos, níveis que chegam à ordem de partes por milhões. Além disso, este trabalho contribui na exposição científica e até mesmo na mídia o quanto preocupante é a atividade antrópica sobre a saúde humana e animal além dos efeitos sobre o meio ambiente considerando exposição crônica e aguda, e não somente local já que são substâncias persistentes com possibilidade de transporte. Espera-se também que por meio das informações obtidas dos níveis das substâncias contribuam para melhorar legislações sobre os resíduos das atividades agrícolas além de remediação de áreas contaminadas.

## REFERÊNCIAS

AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA (ANVISA). Resolução da Diretoria Colegiada – RDC nº 166, de 24 de julho de 2017. *Diário Oficial da União: seção 1*, Brasília, DF, 25 jul. 2017.

AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY (ATSDR). *Toxicological profile for polychlorinated biphenyls (PCBs)*. Atlanta, U.S.: Department of Health and Human Services, Public Health Service, 2000.

AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY (ATSDR). *Toxicological profile for pyrethrins and pyrethroids*. Atlanta, U.S.: Department of Health and Human Services, Public Health Service, 2003.

AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY (ATSDR). *Toxicological profile for polybrominated diphenyl ethers (PBDEs)*. Atlanta, U.S.: Department of Health and Human Services, Public Health Service, 2017.

AHAMAD, Ayaz; KUMAR, Jitendra. Pyrethroid pesticides: an overview on classification, toxicological assessment and monitoring. *Journal of Hazardous Materials Advances*, v. 10, p. 100284, 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.hazadv.2023.100284>. Acesso em: 10 jan. 2024.

ALBANO, Giusy Daniela *et al.* Extracellular vesicles from PBDE-47 treated M(LPS) THP-1 macrophages modulate the expression of markers of epithelial integrity, EMT, inflammation and muco-secretion in ALI culture of airway epithelium. *Life Sciences*, v. 322, p. 121616, 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.1183/13993003.congress-2023.PA2708>. Acesso em: 21 fev. 2024.

ASHESH, Akriti *et al.* Organochlorine pesticides in multi-environmental matrices of India: a comprehensive review on characteristics, occurrence, and analytical methods. *Microchemical Journal*, v. 177, p. 107306, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.microc.2022.107306>. Acesso em: 13 jan. 2024.

ATTFIELD, Kathleen R. *et al.* Longitudinal study of age of menarche in association with childhood concentrations of persistent organic pollutants. *Environmental Research*, v. 176, p. 108551, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.envres.2019.108551>. Acesso em: 13 jan. 2024.

BAO, Wei *et al.* Association between exposure to pyrethroid insecticides and risk of all-cause and cause-specific mortality in the general US adult population. *JAMA Internal Medicine*, v. 180, n. 3, p. 367–374, 2020. Disponível em: [doi:10.1001/jamainternmed.2019.6019](https://doi.org/10.1001/jamainternmed.2019.6019). Acesso em: 10 jan. 2024.

BURNS, Carol J.; PASTOOR, Timothy P. Pyrethroid epidemiology: a quality-based review. *Critical Reviews in Toxicology*, v. 48, n. 4, p. 297–311, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1080/10408444.2017.1423463>. Acesso em: 10 jan. 2024.

CARSON, Rachel. *Silent spring*. London: Readers Union, Hamish Hamilton, 1962.

CASTILLO, María V. *et al.* Structural study and vibrational assignments of FT-IR and FT-Raman spectra of powerful pesticide 2,4'-DDT. Its comparison with 4,4'-DDT. *Journal of Molecular Structure*, v. 1228, p. 129795, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2020.129795>. Acesso em: 02 jun. 2024.

CAVALCANTE, Rivelino M. *et al.* *Contaminantes orgânicos em ambientes aquáticos*. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2020. Disponível em: <http://repositorio.ufc.br/handle/riufc/55985>. Acesso em: 10 jan. 2024.

CHANG, Simon *et al.* DDT exposure in early childhood and female breast cancer: evidence from an ecological study in Taiwan. *Environment International*, v. 121, p. 1106–1112, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.envint.2018.10.023>. Acesso em: 02 jun. 2024.

CHENG, Zhiyuan *et al.* Serum polychlorinated biphenyl (PCB) levels and risk of testicular germ cell tumors: a population-based case-control study in Connecticut and Massachusetts. *Environmental Pollution*, v. 273, p. 116458, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2021.116458>. Acesso em: 02 jan. 2025.

CHUI, Queenie S. H. *et al.* Qualidade de medições em química analítica: estudo de caso: determinação de cádmio por espectrofotometria de absorção atômica com chama. *Química Nova*, v. 24, p. 374–380, 2001. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/S0100-40422001000300014>. Acesso em: 02 jan. 2025.

COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO (CETESB). *Stockholm Convention: Poluentes Orgânicos Persistentes (POPs)*. 2024. Disponível em: <https://cetesb.sp.gov.br/centroregional/a-convencao/poluentes-organicos-persistentes-pops/>. Acesso em: 30 abr. 2024.

CUADROS-RODRÍGUEZ, Luis *et al.* Calibration in chemical measurement processes. II. A methodological approach. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, v. 20, n. 11, p. 620–636, 2001. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0165-9936\(01\)00111-X](https://doi.org/10.1016/S0165-9936(01)00111-X). Acesso em: 02 jan. 2025.

DEPARTMENT OF ENERGY & ENVIRONMENTAL PROTECTION. *Contaminants of emerging concern*. 2023. Disponível em: <https://portal.ct.gov/DEEP/Remediation--Site-Clean-Up/Contaminants-of-Emerging-Concern/Contaminants-of-Emerging-Concern>. Acesso em: 15 dez. 2024.

EPA'S OFFICE OF SUPERFUND REMEDIATION AND TECHNOLOGY INNOVATION (OSRTI). CLU-IN: contaminants > *Persistent Organic Pollutants (POPs)*. Disponível em: [https://clu-in.org/contaminantfocus/default2.focus/sec/Persistent\\_Organic\\_Pollutants\\_\(POPs\)/cat/Overview/](https://clu-in.org/contaminantfocus/default2.focus/sec/Persistent_Organic_Pollutants_(POPs)/cat/Overview/). Acesso em: 10 dez. 2024.

ERICKSON, Mitchell D.; KALEY, Robert G. Applications of polychlorinated biphenyls. *Environmental Science and Pollution Research*, v. 18, p. 135–151, 2011. Disponível em: DOI 10.1007/s11356-010-0392-1. Acesso em: 10 dez. 2024.

EU REFERENCE LABORATORIES FOR RESIDUES PESTICIDES. Analytical quality control and method validation procedures for pesticide residues analysis in food and feed.

Document No. SANTE/11312/2021 (V2), 01 jan. 2024. Disponível em: [https://www.eurl-pesticides.eu/docs/public/tmplt\\_article.asp?CntID=727](https://www.eurl-pesticides.eu/docs/public/tmplt_article.asp?CntID=727). Acesso em: 10 dez. 2024.

EU. Bis(pentabromophenyl) ether. *European Union Risk Assessment Report*. Luxembourg: Office for Official Publications of the European Communities, EINECS No. 214-604-9, 1–279. 2002.

EU. Diphenyl ether, octabromo derivative. *European Union Risk Assessment Report*. Luxembourg: Office for Official Publications of the European Communities, 1–279. 2003.

FENG, Weiying *et al.* Systematic review of contaminants of emerging concern (CECs): distribution, risks, and implications for water quality and health. *Water*, v. 15, n. 22, p. 3922, 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/w15223922>. Acesso em: 17 fev. 2024.

FREITAS, Fabrício de L. *et al.* Contaminants of emerging concern (CECs): assessment of health and dietary risk in the consumption of *Plagioscion squamosissimus* in one of the largest rivers in a semi-arid region (Rio São Francisco, Brazil). *Chemosphere*, v. 363, p. 142889, 2024. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2024.142889>. Acesso em: 19 jan. 2025.

GUO, Jiehong; LI, An. Trends in sample preparation and analysis of current use pesticides in abiotic environmental matrices. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, p. 117605, 2024. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.trac.2024.117605>. Acesso em: 10 fev. 2024.

GUO, Wenjing *et al.* Persistent organic pollutants in food: contamination sources, health effects and detection methods. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, v. 16, n. 22, p. 4361, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/ijerph16224361>. Acesso em: 10 fev. 2024.

HOOD, Robert B. *et al.* Pesticide residue intake from fruits and vegetables and alterations in the serum metabolome of women undergoing infertility treatment. *Environment International*, v. 160, p. 107061, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/toxics10070365>. Acesso em: 10 fev. 2024.

INSTITUTO NACIONAL DE METROLOGIA, NORMALIZAÇÃO E QUALIDADE INDUSTRIAL (INMETRO). *Orientação sobre validação de métodos analíticos*. DOQ-CGC-008, Revisão 09. Rio de Janeiro, 2020. Disponível em: [http://inmetro.gov.br/credenciamento/organismos/doc\\_organismos.asp?torganismo=calibensai os](http://inmetro.gov.br/credenciamento/organismos/doc_organismos.asp?torganismo=calibensai os). Acesso em: 10 fev. 2024.

INTERNATIONAL COUNCIL FOR HARMONISATION. ICH Q2 (R2) guideline on validation of analytical procedures. 2024. Disponível em: <https://www.ema.europa.eu/en/ich-q2r2-validation-analytical-procedures-scientific-guideline>. Acesso em: 10 fev. 2024.

JAYARAJ, Ravindran; MEGHA, Pankajshan; SREEDEV, Puthur. Organochlorine pesticides, their toxic effects on living organisms and their fate in the environment. *Interdisciplinary Toxicology*, v. 9, n. 3–4, p. 90–100, 2016. Disponível em: doi: 10.1515/intox-2016-0012. Acesso em: 10 fev. 2024.

JIANG, Liujiangshan *et al.* Advanced understanding of the polybrominated diphenyl ethers (PBDEs): insights from total environment to intoxication. *Toxicology*, p. 153959, 2024. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.tox.2024.153959>. Acesso em: 03 jul. 2024.

KAMALESH, Tamilselvan *et al.* An insights of organochlorine pesticides categories, properties, eco-toxicity and new developments in bioremediation process. *Environmental Pollution*, p. 122114, 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2023.122114>. Acesso em: 08 mar. 2024.

KESWANI, Chetan *et al.* Global footprints of organochlorine pesticides: a pan-global survey. *Environmental Geochemistry and Health*, p. 1–29, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s10653-021-00946-7>. Acesso em: 23 jul. 2024.

KHAN, Shamshad *et al.* Emerging contaminants of high concern for the environment: current trends and future research. *Environmental Research*, v. 207, p. 112609, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.envres.2021.112609>. Acesso em: 03 jul. 2024.

KRITHIGA, Thangavelu *et al.* Persistent organic pollutants in water resources: fate, occurrence, characterization and risk analysis. *Science of The Total Environment*, v. 831, p. 154808, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.154808>. Acesso em: 11 maio 2024.

LAAJIMI, Hela *et al.* Experimental methods in chemical engineering: gas chromatography—GC. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, v. 100, n. 11, p. 3123–3144, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/cjce.24395>. Acesso em: 11 maio 2024.

LAMBERT, Faith N. *et al.* Relationships between aquatic toxicity, chemical hydrophobicity, and mode of action: Log Kow revisited. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, v. 83, n. 4, p. 326–338, 2022. Disponível em: DOI: 10.1007/s00244-022-00944-5. Acesso em: 08 mar. 2024.

LIU, Qiongqiong *et al.* Toxic effects of detected pyrethroid pesticides on honeybee (*Apis mellifera ligustica* Spin and *Apis cerana cerana* Fabricius). *Scientific Reports*, v. 12, n. 1, p. 16695, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1038/s41598-022-20925-x>. Acesso em: 01 maio 2024.

LONGO, Valeria *et al.* 2,2',4,4'-Tetrabromodiphenyl ether (PBDE-47) modulates the intracellular miRNA profile, SEV biogenesis and their miRNA cargo exacerbating the LPS-induced pro-inflammatory response in THP-1 macrophages. *Frontiers in Immunology*, v. 12, 664534, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.3389/fimmu.2021.664534>. Acesso em: 26 nov. 2024.

LOURENÇO, Rafael A.; BIAZON, Tássia O. Poluentes orgânicos persistentes: do milagre à ameaça invisível. *Ciência Hoje*, Rio de Janeiro, nov. 2023. Disponível em: <https://cienciahoje.org.br/artigo/poluentes-organicos-persistentes-do-milagre-a-ameaca-invisivel/>. Acesso em: 01 maio 2024.

LUCERO, Boris; MUÑOZ-QUEZADA, María T. Neurobehavioral, neuromotor, and neurocognitive effects in agricultural workers and their children exposed to pyrethroid

pesticides: a review. *Frontiers in Human Neuroscience*, v. 15, p. 648171, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.3389/fnhum.2021.648171>. Acesso em: 12 out. 2024.

MANDAL, Swagata *et al.* Review of extraction and detection techniques for the analysis of pesticide residues in fruits to evaluate food safety and make legislative decisions: challenges and anticipations. *Journal of Chromatography B*, v. 1215, p. 123587, 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jchromb.2022.123587>. Acesso em: 28 dez. 2024.

MANSOURI, El H.; REGGABI, Mohamed. Association between type 2 diabetes and exposure to chlorinated persistent organic pollutants in Algeria: a case-control study. *Chemosphere*, v. 264, p. 128596, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.128596>. Acesso em: 01 out. 2024.

MAPA. *Manual de validação, verificação/confirmação de desempenho, estimativa da incerteza de medição e controle de qualidade intralaboratorial*. Brasília: Rede de Laboratórios Nacionais Agropecuários – LANAGRO, Divisão de Ensaios Químicos e Coordenação Geral de Apoio Laboratorial, 2014.

MARTINS, Maria Eugénia Graça; RODRIGUES, J. F. Coeficiente de correlação amostral. *Revista de Ciência Elementar*, v. 2, n. 2, p. 34–36, 2014. Disponível em: [doi.org/10.24927/rce2014.042](https://doi.org/10.24927/rce2014.042). Acesso em: 26 nov. 2024.

MELLO, Luiza C. *et al.* Assessment of cancer and dietary risks in commercially valuable marine organisms in coast of a region of future exploration (Equatorial South Atlantic). *Journal of Environmental Management*, v. 367, p. 121991, 2024. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2024.121991>. Acesso em: 10 jan. 2025.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. *Convenção de Estocolmo sobre poluentes orgânicos persistentes*. 2024. Disponível em: <https://antigo.mma.gov.br/seguranca-quimica/convencao-de-estocolmo.html>. Acesso em: 01 maio 2024.

MONTANO, Luigi *et al.* Polychlorinated biphenyls (PCBs) in the environment: occupational and exposure events, effects on human health and fertility. *Toxics*, v. 10, n. 7, p. 365, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/toxics10070365>. Acesso em: 12 out. 2024.

MORAIS, Pollyana C. V. de *et al.* Emerging and traditional organic markers in areas with multiple anthropogenic activities: development of an analytical protocol and its application in environmental assessment studies. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, v. 102, p. 66–76, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s00128-018-2475-5>. Acesso em: 26 out. 2024.

NASCIMENTO, Ronaldo F. do *et al.* *Cromatografia gasosa: aspectos teóricos e práticos*. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2018. Disponível em: <http://repositorio.ufc.br/handle/riufc/39260>. Acesso em: 01 maio 2024.

NEGRETE-BOLAGAY, Daniela *et al.* Persistent organic pollutants: the trade-off between potential risks and sustainable remediation methods. *Journal of Environmental Management*, v. 300, p. 113737, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2021.113737>. Acesso em: 01 maio 2024

OTHMAN, Naffisah *et al.* A review of polychlorinated biphenyls (PCBs) pollution in the air: where and how much are we exposed to? *International Journal of Environmental Research and Public Health*, v. 19, n. 21, p. 13923, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/ijerph192113923>. Acesso em: 01 maio 2024.

PANOVSKA, Ana Poceva *et al.* Quantification using GC/ECD: challenges and pitfalls. *Macedonian Pharmaceutical Bulletin*, v. 66, n. 3, 2020. Disponível em: DOI: 10.33320/maced.pharm.bull.2020.66.03.090. Acesso em: 15 dez. 2024.

PARADA, Humberto Jr. *et al.* Plasma levels of polychlorinated biphenyls (PCBs) and breast cancer mortality: The Carolina Breast Cancer Study. *International Journal of Hygiene and Environmental Health*, v. 227, p. 113522, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ijheh.2020.113522>. Acesso em: 02 out. 2024.

PARK, Eun Y. *et al.* Serum concentrations of persistent organic pollutants and colorectal cancer risk: a case-cohort study within Korean National Cancer Center Community (KNCCC) cohort. *Chemosphere*, v. 271, p. 129596, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.129596>. Acesso em: 14 abril 2024.

PHILIPPE, Verger *et al.* Occurrence of pesticide residues in fruits and vegetables for the Eastern Mediterranean Region and potential impact on public health. *Food Control*, v. 119, p. 107457, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.foodcont.2020.107457>. Acesso em: 10 maio 2024.

PINHO, Gevany P. *et al.* Efeito de matriz na quantificação de agrotóxicos por cromatografia gasosa. *Química Nova*, v. 32, p. 987–995, 2009. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/S0100-40422009000400030>. Acesso em: 14 abril 2024.

RAVULA, Anandha R.; YENUGU, Suresh. Pyrethroid based pesticides – chemical and biological aspects. *Critical Reviews in Toxicology*, v. 51, n. 2, p. 117–140, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1080/10408444.2021.1879007>. Acesso em: 10 maio 2024.

RENZELLI, Valerio *et al.* Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) and human health: effects on metabolism, diabetes and cancer. *Cancers*, v. 15, n. 17, p. 4237, 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/cancers15174237>. Acesso em: 14 abril 2024.

RFI. 'Atlas dos agrotóxicos' aponta excessos do Brasil e da América do Sul, destaca jornal francês. *G1*, 16 maio 2023. Disponível em: <https://g1.globo.com/economia/agronegocios/noticia/2023/05/16/atlas-dos-agrotoxicos-aponta-excessos-do-brasil-e-da-america-do-sul-destaca-jornal-frances.ghtml>. Acesso em: 01 maio 2024.

RIBANI, Marcelo *et al.* Validação em métodos cromatográficos e eletroforéticos. *Química Nova*, v. 27, p. 771–780, 2004. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/S0100-40422004000500017>. Acesso em: 26 jan. 2024.

SALATI, Paula. Liberação de agrotóxicos cai no Brasil em 2023, após sete anos seguidos de alta. *G1*, 10 jan. 2024. Disponível em: <https://g1.globo.com/economia/agronegocios/noticia/2024/01/10/liberacao-de-agrotoxicos-cai-no-brasil-em-2023-apos-sete-anos-seguidos-de-alta.ghtml>. Acesso em: 01 maio 2024.

SEIBERT, Daiana *et al.* Occurrence, statutory guideline values and removal of contaminants of emerging concern by electrochemical advanced oxidation processes: a review. *Science of The Total Environment*, v. 748, p. 141527, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.141527>. Acesso em: 10 maio 2024.

SHERIFF, Ishmail; DEBELA, Sisay Abebe; MANS-DAVIES, Aruna. The listing of new persistent organic pollutants in the Stockholm Convention: its burden on developing countries. *Environmental Science & Policy*, v. 130, p. 9–15, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.envsci.2022.01.005>. Acesso em: 21 set. 2024.

SOUZA, Marília C. O. *et al.* Legacy and emerging pollutants in Latin America: a critical review of occurrence and levels in environmental and food samples. *Science of The Total Environment*, v. 848, p. 157774, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.157774>. Acesso em: 21 maio 2024.

SUGIHARTO, Yurika *et al.* Comparison of gas chromatography detectors and its application in food analysis. *Journal of Food and Agricultural Product*, v. 2, n. 1, p. 23–36, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.32585/jfap.v2i1.2250>. Acesso em: 24 set. 2024.

TEONATA, Natasya *et al.* An introduction to different types of gas chromatography. *Jurnal Sains dan Terapan Kimia*, v. 15, n. 1, p. 8–17, 2021. Disponível em: DOI: 10.20527/jstk.v15i1.8621. Acesso em: 11 ago. 2024.

THOMPSON, Lesa A. *et al.* Environmental chemical contaminants in food: review of a global problem. *Journal of Toxicology*, v. 2019, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1155/2019/234528>. Acesso em: 24 set. 2024.

TURNER, Andrew. PBDEs in the marine environment: sources, pathways and the role of microplastics. *Environmental Pollution*, v. 301, p. 118943, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2022.118943>. Acesso em: 11 ago. 2024.

TYAGI, Himanshi *et al.* Recent-enhancements in visible-light photocatalytic degradation of organochlorines pesticides: a review. *Materials Today: Proceedings*, v. 49, p. 3289–3305, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.12.1036>. Acesso em: 01 fev. 2025.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (EPA). Disposal of polychlorinated biphenyls (PCBs): final rule. *Federal Register*, v. 63, p. 35384–35474, 1998.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (EPA). *CompTox Chemicals Dashboard: PCBs, PBDEs e organoclorados*. Disponível em: <https://comptox.epa.gov/dashboard/>. Acesso em: 21 jan. 2024.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (USEPA). *Common mechanism grouping for the pyrethrins and synthetic pyrethroids*. EPA-HQ-OPP-2011-0746-0003. Washington, DC: USEPA, 2013a.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (USEPA). *Synthetic pyrethroids: summary of Hazard and Science Policy Council (HASPOC) meeting on July 25,*

2013: recommendations on data requirement for immunotoxicity studies for synthetic pyrethroid pesticides. Washington, DC: USEPA, 2013b.

WANG, Yanfeng *et al.* Metabolomics insights into the prenatal exposure effects of polybrominated diphenyl ethers on neonatal birth outcomes. *Science of The Total Environment*, v. 836, p. 155601, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.155601>. Acesso em: 21 set. 2024.

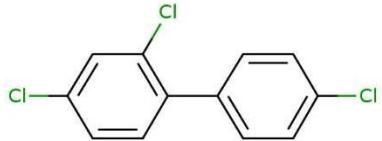
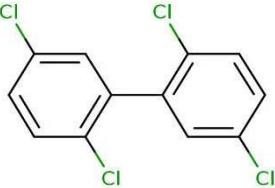
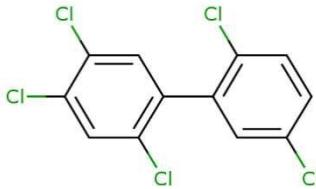
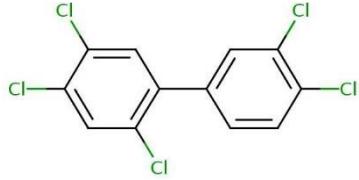
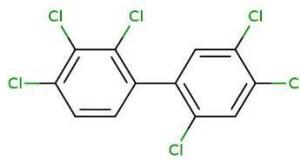
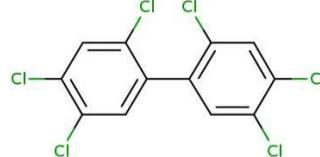
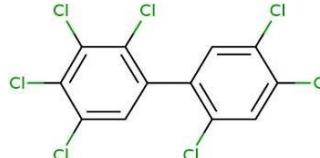
WORLD HEALTH ORGANIZATION (WHO). *Cancers*. Disponível em: <https://www.who.int/news-room/fact-sheets/detail/cancer>. Acesso em: 5 jan. 2025.

XUE, Qingping *et al.* Association between pyrethroid exposure and cardiovascular disease: a national population-based cross-sectional study in the US. *Environment International*, v. 153, p. 106545, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.envint.2021.106545>. Acesso em: 01 fev. 2025.

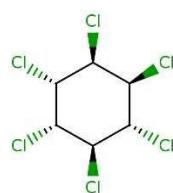
YADAV, Deepak *et al.* Environmental and health impacts of contaminants of emerging concerns: recent treatment challenges and approaches. *Chemosphere*, v. 272, p. 129492, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.129492>. Acesso em: 21 set. 2024.

## APÊNDICE A – MATERIAL SUPLEMENTAR

Tabela 14 – Lista de todos os compostos com a classe, nome, estrutura e número CAS

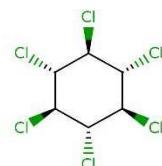
<b>Classes e Compostos</b>	<b>Estrutura</b>	<b>Nº CAS</b>
<b>Bifenilas Policloradas</b>		
PCB 28		7012-37-5
PCB 52		35693-99-3
PCB 101		37680-73-2
PCB 118		31508-00-6
PCB 138		35065-28-2
PCB 153		35065-27-1
PCB 180		35065-29-3
<b>Organoclorados</b>		

a-BHC



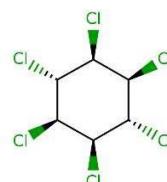
319-84-6

b-BHC



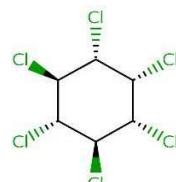
319-85-7

g-HCH



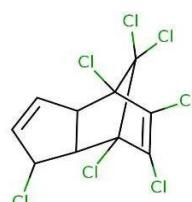
58-89-9

d-BHC



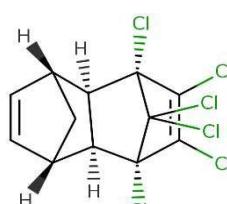
319-86-8

Heptacloro



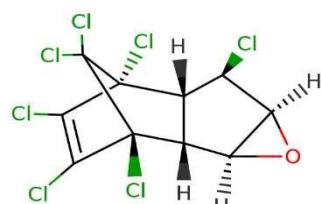
76-44-8

Aldrina

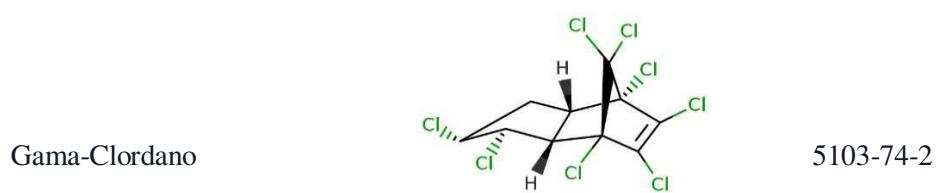


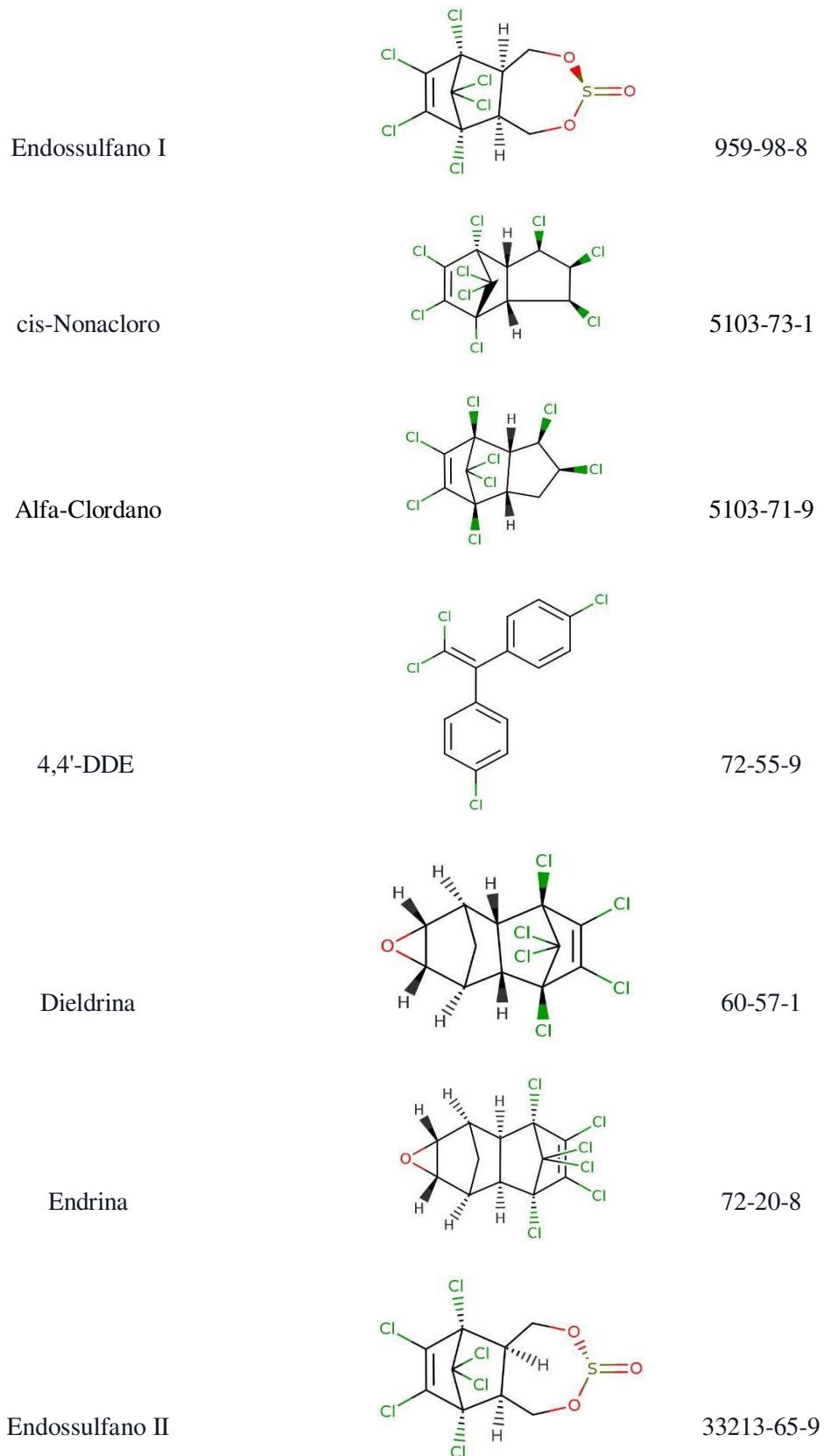
309-00-2

Epóxido de Heptacloro

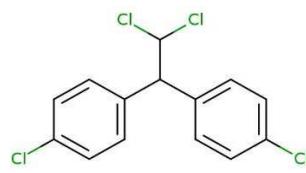


1024-57-3



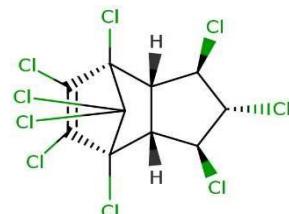


4,4'-DDD



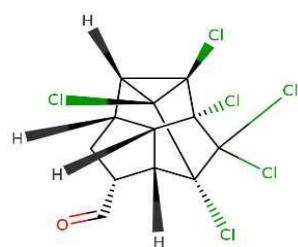
72-54-8

trans-Nonacloro



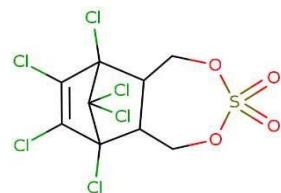
39765-80-5

Aldeído de Endrina



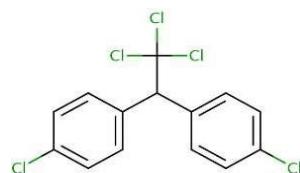
7421-93-4

Sulfato de Endossulfano



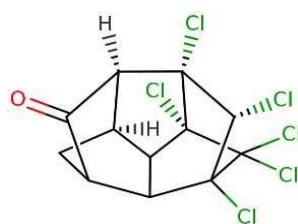
1031-07-8

4,4'-DDT



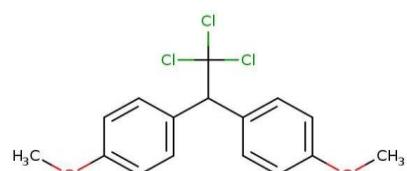
50-29-3

Cetona de Endrina



53494-70-5

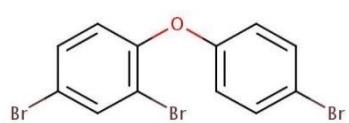
Metóxicloro



72-43-5

### Éteres Difenil Polibromados

BDE 28

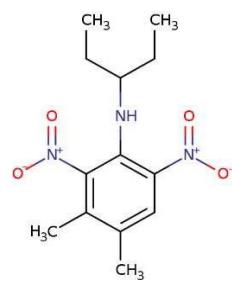


41318-75-6

BDE 47		5436-43-1
BDE 99		60348-60-9
BDE 100		189084-64-8
BDE 153		68631-49-2
BDE 154		207122-15-4
BDE 183		207122-16-5

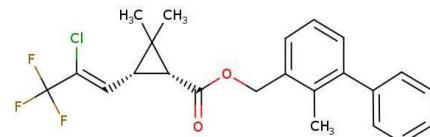
### Piretroides

Diclorano		99-30-9
Teflutrina		79538-32-2



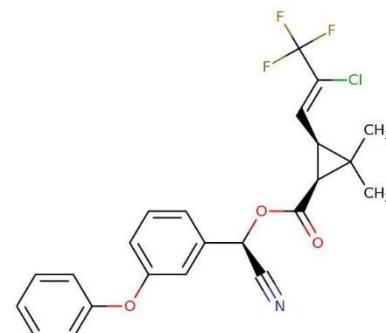
Pendimetalina

40487-42-1



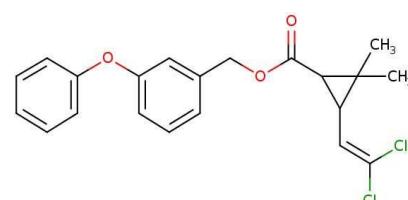
Bifentrina

82657-04-3



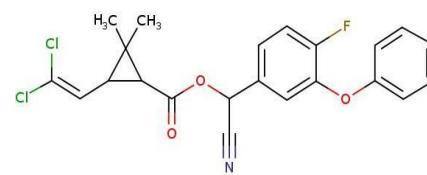
Lambda-Cialotrina

91465-08-6



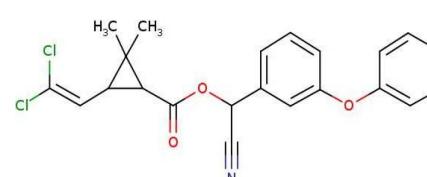
Permetrina

52645-53-1



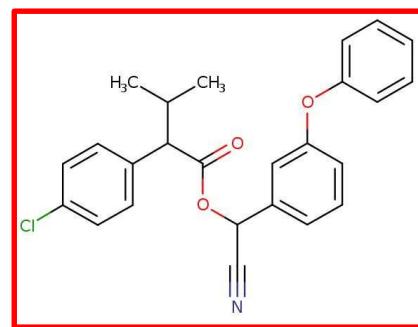
Ciflutrina

68359-37-5



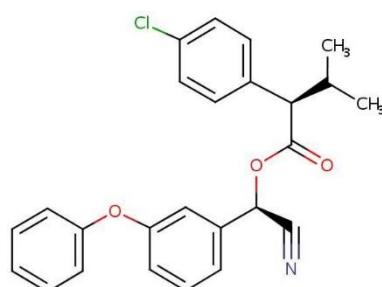
Cipermetrina

52315-07-8



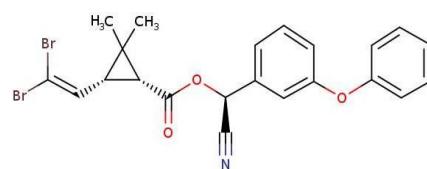
Fenvalerato

51630-58-1



Deltametrina

52918-63-5



---

Fonte: Elaborada pela autora.