



OTIMIZAÇÃO DE MÉTODO POR CROMATOGRAFIA A GÁS ACOPLADA À ESPECTROMETRIA DE MASSAS PARA ANÁLISE DO PESTICIDA DIELDRIN.

SOUSA, SÉRGIO WILLIAM FERREIRA¹; ALCÂNTARA, Daniel Barbosa²

RESUMO

O produto com maior destaque, na década de 70, foram os organoclorados (OCPs). Por conta da sua aplicação em massa, os danos na fauna e flora se mostraram rapidamente. Devido sua persistência e bioacumulação nos tecidos adiposos, diversos países baniram seu uso e produção. No entanto, mesmo anos após a sua proibição diversas pesquisas mostram a presença de OCPs em diversos níveis que variam de moderados e quantidade acima de DL50. Por tanto, este trabalho objetivou otimizar um método de cromatografia a gás acoplado ao espectrômetro de massas (CG-EM), para quantificação do dieldrin. O padrão analítico usado tem pureza > 99% para fazer soluções e cálculo da curva de calibração. O valor de R^2 obtido foi igual a 0,9976. Sendo as concentrações dentro da faixa linear de trabalho. Dessa forma, dados obtidos irão contribuir com a aplicações futuras na análises futuras com matriz de peixe.

Palavras-chave: Organoclorado; CG-EM, Validação.

I. INTRODUÇÃO/JUSTIFICATIVA

¹ Discente do curso de Química. Universidade Federal do Norte do Tocantins (UFNT), Centro de Ciências Integradas (CCI). sergio@ufnt.edu.br.

² Docente do curso de Química. Universidade Federal do Norte do Tocantins (UFNT), Centro de Ciências Integradas (CCI). daniel.alcantara@ufnt.edu.br.



Devido ao grande uso de pesticidas nos últimos anos, diversos estudos se prontificaram em estudar a fundo os efeitos desses compostos. Chegando a conclusão que os OCPs e outros apresentam riscos à saúde humana e desequilíbrio na fauna e flora. O método mais usado nesses estudos foi a cromatografia a gás acoplada à espectrometria de massas. Tem uma amplamente aplicabilidade na área da analítica, buscando analisar e quantificar compostos que apresentam características físico químicas. Por esse motivo é que melhorias no método devem ser minuciosamente verificadas e testadas. Portanto, esse trabalho se faz importante na identificação do dieldrin mostrando otimização do método cromatográfico, com a alteração de configurações da corrida. Sendo testadas no equipamento CG-EM disponibilizado pelo curso de química da UFNT. Futuramente em amostras reais usando matriz de peixe com o intuito de avaliar se a persistência desses compostos se faz presente até os dias atuais, alertando sobre possíveis riscos à saúde.

II. BASE TEÓRICA

Os pesticidas organoclorados, são compostos orgânicos sintetizados pelo homem que possuem átomos de cloro substituindo alguns hidrogênios de hidrocarbonetos, devem conter ao menos uma estrutura cíclica, podendo ser anel aromático ou não (FROIS; PEREIRA, 2020). Os organoclorados mais comuns são: DDT, Endossulfan, Hexacloroexano, Aldrin, Dieldrin e Clordano. O primeiro a ser sintetizado foi o DDT no ano de 1874 (SANTOS et al., 2007).

Figura 1.1: DDT

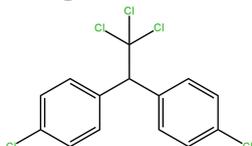


Figura 1.2: Dieldrin

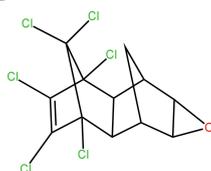
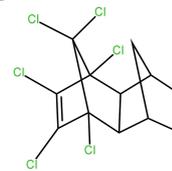


Figura 1.3: Aldrin



Fonte: Prates, Gebara (2011) adaptado pelo autor via KingDraw.



Na década de 70, muitos países tropicais enfrentaram epidemias causadas por vetores como *Anopheles darlingi*, espécie vetor da malária, *Ae. aegypti* vetor da dengue (NJAINÉ, et al, 2022). A Organização Mundial de Saúde (OMS) estima que mais de 25 milhões de vidas foram salvas com o uso deste produto, por conta da eficácia contra esses vetores (SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA, 2024). Porém seu uso do DDT foi ligado à diminuição populacional de aves, em um livro escrito por Rachel Carson no ano de 1962. Desde então, diversos países proibiram seu uso e sua fabricação. Um estudo, na área da química analítica, realizado 40 anos após a proibição do DDT, feito por D'Amato et. al (2002), apontou a presença de DDT e outros organoclorados em níveis que variam de moderado à quantidade que apresentam riscos para as espécies e biomas analisados.

Uma das maiores problemáticas no uso de produtos químicos da classe OCPs, são os produtos secundários e seus metabólitos, um exemplo são os derivados do DDT como: DDE, DDD, DDMU, DDMS, DDNU, DDOH, DDA. O único eliminado facilmente pela urina é o DDA por não ser lipossolúvel. Já o DDE tem maior duração nos organismos. Sendo este usado para quantificar o tempo de exposição de um organismo ao DDT (FROIS; PEREIRA, 2020).

Estudos que possam investigar a presença de OCPs na fauna e flora como este apresentado, são de grande relevância para a sociedade, visto que, são moléculas estáveis persistindo por décadas em solo, e pelo fato de que os OCPs são facilmente absorvidos pelo trato gastrointestinal, com quadro de intoxicação aguda sob dose oral de 11-30 mg/K/dia. Após ser metabolizado gera produtos secundários. Esses produtos têm implicações em muitas partes do corpo. O DDT possui efeitos desreguladores endócrinos, ou seja, afeta a secreção, transporte, ligação, síntese, ação e eliminação hormonal e outras partes, trazendo diversos



efeitos sobre a saúde do organismo e também efeitos na sua descendência devido seu poder sobre as células germinativas (MENESES, et al, 2022).

III. OBJETIVOS

Objetivou-se neste trabalho desenvolver e validar método cromatográfico otimizado para análise do pesticida dieldrin.

IV. METODOLOGIA

Todas as práticas foram realizadas no laboratório de cromatografia (LabCron), do curso de licenciatura em química da Universidade Federal do Norte do Tocantins (UFNT). O equipamento usado foi CG-EM pertencente ao curso. O CG sendo do modelo 7890B, e o EM 5977B. O gás de arraste foi o gás hélio (99,99%) na vazão de $1,24 \text{ mL min}^{-1}$. A coluna capilar HP5-S da Agilent com dimensões de $30 \text{ m} \times 0,25 \text{ mm}$ de diâmetro interno e $0,25 \text{ }\mu\text{m}$ de espessura de filme da fase estacionária com composição 5% fenil e 95% polidimetilsiloxano. injetor foi do modo *splitless*. A Fragmentação foi do tipo ionização por impacto de elétrons a 70 eV.

Padrão do dieldrin (pureza > 99 %) da sigma aldrich foi cedido pelo Laboratório de Análise de Traços da Universidade Federal do Ceará, no qual foi preparada uma solução estoque de 10 mg L^{-1} . Utilizou-se uma pipeta de precisão, para retirar as alíquotas da solução estoque para preparar as soluções nas concentrações de $50 \text{ }\mu\text{g L}^{-1}$, $100 \text{ }\mu\text{g L}^{-1}$, $300 \text{ }\mu\text{g L}^{-1}$, $600 \text{ }\mu\text{g L}^{-1}$, $1000 \text{ }\mu\text{g L}^{-1}$, $1500 \text{ }\mu\text{g L}^{-1}$ e $2000 \text{ }\mu\text{g L}^{-1}$. As soluções foram solubilizadas em ACN, e depositadas em vials de 1,5 mL, ideais para o CG.

O padrão analítico de 2 mg L^{-1} foi injetado no CG-EM no modo SCAN, com delay de 4 min, e faixa entre 40 m/z a 500 m/z. Assim poder analisar todos os fragmentos ionizados, além de avaliar possíveis degradações. Outras três corridas



foram realizadas, com a mesma solução, para otimização do método cromatográfico. Alterando a programação da temperatura do forno como indicado na tabela 1. Mostrando os melhores parâmetros para a molécula do dieldrin.

Tabela 1: Configuração temperatura otimizada.

	Rate °C min	Value °C	Hold Time	Run Time min
(initial)	-	65	0	0
Ramp 1	15	200	0	9
Ramp 2	35	280	1	12.286

Fonte: Autor

Em seguida, todas as soluções foram injetadas no modo SIM em triplicata para a obtenção da curva de calibração. Analisando os os fragmentos de m/z 78,1 e 81,2. O tratamento dos dados obtidos do CG-EM foram tratados pelo excel junto à plotagem do gráfico.

V. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A corrida cromatográfica otimizada teve duração de 12,28 min. A molécula do dieldrin teve tempo de retenção (RT) em média 11.77 minutos. A corrida apresentou fragmentos de massa mais intensos nos valores de 81,2 m/z e 79,1 m/z . Comprovando que se trata do analito estudado. O espectro no modo SCAN pode ser visto na figura 2.

Figura 2: Cromatografia do dieldrin otimizada.

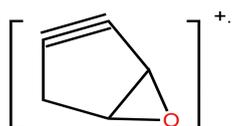




Fonte: Autor via software Enhanced Data Analysis

O fragmento de massa mais intenso foi o de 79,1 m/z, uma proposta de fragmento ionizado é dado pela molécula C_5H_3O (figura 3), cuja massa molecular é de 79.08 u

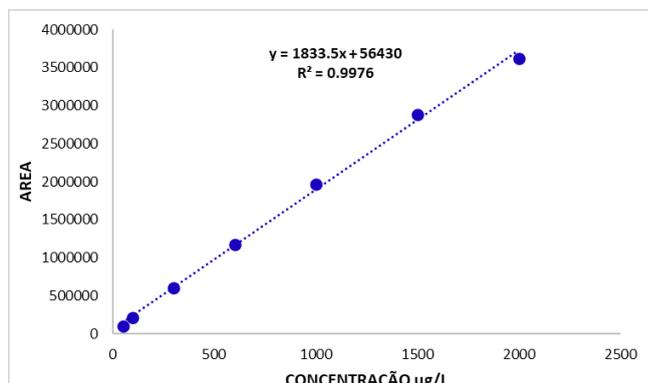
Figura 3: Proposta de molécula fragmento para pico de 79,1 m/z



Fonte: Autor via KingDraw

Esses valores de m/z junto ao RT são os valores de referência para encontrar esse composto em amostras. A figura 4 mostra a relação entre área e a concentração das amostras padrões.

Figura 4 : Plotagem dos valores obtido do CG-MS



Fonte: Autor via excel



A regressão linear dos valores tratados para o dieldrin resulta na equação do 1º grau $y=1833.5x + 56430$. O coeficiente de determinação (R^2) mostra uma relação de desvios em uma regressão linear que varia de 0 a 1, quanto mais próximo de 1 maior a correlação entre área e concentração, mostrando que os dados tiveram poucos desvios. Para o experimento, obteve-se o valor 0.9976, muito próximo de 1. Devido ao pouco desvio pode-se considerar que a concentração de $50 \mu\text{g L}^{-1}$ a $2000 \mu\text{g L}^{-1}$ estão dentro da faixa linear de trabalho (FLT), e a solução de $50 \mu\text{g L}^{-1}$ está acima de LD e LQ. O último ponto se mostra próximo ao valor limite de FLT, pois ao retirar do gráfico o valor de R^2 muda para 0,9998, ainda mais de 1. Em perspectivas futuras, será feita análise com concentrações inferiores a de $50 \mu\text{g L}^{-1}$ para estimar o valor de LD e LQ.

VI. CONSIDERAÇÕES FINAIS

É de grande importância que pesquisas investiguem as concentrações desses compostos presentes na fauna e flora nos dias atuais. Para isso, a utilização da corrida cromatográfica com o uso do CG-EM, apresentou dados adequados para que possa ser avaliadas as concentrações do dieldrin, que podem ser encontradas avaliando os mais diversos tipos matrizes de pesquisas como: animais, águas, solo, plantas e etc. Por tanto, pretende-se ainda otimizar o preparo de amostra (QuEChERS) para a análise do dieldrin em matriz de peixe, realizar um estudo de exatidão e aplicar o método em amostras reais.

VII. REFERÊNCIAS

- MENESES, Tatiana Mota Xavier de et al. Exposição ao dicloro-difenil-tricloroetano (DDT), seus isômeros e metabólitos em diferentes fases da vida e o risco de câncer de mama: uma revisão sistemática de estudos observacionais. 2022.
- FROIS, Ana Clara França; PEREIRA, Saulo Gonçalves. QUALIDADE DA ÁGUA DO RIO PARANAÍBA NA REGIÃO DE PATOS DE MINAS-MG: organoclorados e metais pesados



e a sua relação com saúde pública e coletiva. *Scientia Generalis*, v. 1, n. 3, p. 54-99, 2020.

SANTOS, Viviane Martins Rebello dos et al. Compostos organofosforados pentavalentes: histórico, métodos sintéticos de preparação e aplicações como inseticidas e agentes antitumorais. *Química Nova*, v. 30, p. 159-170, 2007.

NJAIME, Fabio Castelo Branco Fontes Paes et al. Revisão dos manuais do ministério da saúde visando o controle de *Aedes aegypti*: levantamento de lacunas técnicas, sugestão de atualização de conteúdos e proposta de uso racional de metodologias e/ou tecnologias em planos de contingência para controle de mosquitos vetores de arboviroses urbanas. 2022. Tese de Doutorado.

SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA. DDT, C₁₄H₉Cl₅. Disponível em: <https://qnint.sbq.org.br/novo/index.php?hash=molecula.461>. Acesso em: 19 ago. 2024.

D'AMATO, Claudio; TORRES, João PM; MALM, Olaf. DDT (dicloro difenil tricloroetano): toxicidade e contaminação ambiental-uma revisão. *Química Nova*, v. 25, p. 995-1002, 2002.

VIII. AGRADECIMENTOS

Agradecer instituição ou curso de química de ceder o LabCrom;