



UNIVERSIDADE FEDERAL DO NORTE DO TOCANTINS  
CENTRO DE CIÊNCIAS INTEGRADAS  
CURSO DE LICENCIATURA EM QUÍMICA

Sérgio Williams Ferreira De Sousa

Otimização e Validação do Método QuEChERS-CG/EM  
para Análise de Dieldrin em Peixe

Araguaína/TO

2025

Sérgio Williams Ferreira De Sousa

Otimização e Validação do Método QuEChERS-CG/EM  
para Análise de Dieldrin em Peixe

Monografia apresentada à Universidade Federal do Norte do Tocantins (UFNT), Centro de Ciências Integradas (CCI), para obtenção do título de licenciado em Química.

Orientador: Prof. Dr. Daniel Barbosa Alcântara

Araguaína/TO

2025

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)  
Sistema de Geração de Ficha Catalográfica SGFC-UFNT  
**Gerado automaticamente mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)**

D278o de Sousa, Sérgio Williams Ferreira.

Otimização e Validação do Método QuEChERS-CG/EM para  
Análise de Dieldrin em Peixe / Sérgio Williams Ferreira de  
Sousa. - Centro de Ciências Integradas - CCI, TO, 2025.  
57 f.

Monografia Graduação (Graduação - em Química) --  
Universidade Federal do Norte do Tocantins, 2025.

Orientador: Daniel Barbosa Alcântara.

1. Organoclorado. 2. Tilápia. 3. Cromatografia em fase  
gasosa acoplada a espectrometria de massa (CG-EM).

**CDD 540**

TODOS OS DIREITOS RESERVADOS – A reprodução total ou parcial, de  
qualquer forma ou por qualquer meio deste documento é autorizado desde  
que citada a fonte. A violação dos direitos do autor (Lei nº 9.610/98) é crime  
estabelecido pelo artigo 184 do Código Penal.

Sérgio Williams Ferreira De Sousa

Otimização e Validação do Método QuEChERS-CG/EM  
para Análise de Dieldrin em Peixe

Monografia apresentada à Universidade Federal do Norte do Tocantins (UFNT), Centro de Ciências Integradas (CCI), curso de Licenciatura em Química. Foi avaliado para a obtenção do título de licenciado em Química e aprovado em sua forma final pelo orientador e pela banca examinadora.

Data de aprovação: 21 / 02 / 2025

Banca examinadora:

---

Prof. Dr. Daniel Barbosa Alcântara, UFNT

---

Prof. Dra. Renata Ferreira Lins da Silva, UFNT

---

Pesq. MSc. Carlos Rodrigo Lima Pinheiro, Halex Istar Ind. Farmac. S/A

*Dedico este trabalho com eterna gratidão à*  
*JOANA RODRIGUES ALHO*

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço à minha família pelo apoio incondicional, aos meus amigos pela companhia nos momentos desafiadores e ao Prof. Dr. Daniel Barbosa Alcantara (orientador) pela orientação e dedicação ao longo deste trabalho. Também sou grato(a) a todos que, de alguma forma, contribuíram para a realização deste TCC, em especial aos professores e técnicos de laboratórios.

A conclusão da graduação foi possível graças ao Prof. Dr Matheus Pereira Lobo, o qual proporcionou meios que possibilitou realizar as demandas exigida pela graduação além do incentivo a crescer a buscar sempre o melhor.

A jornada de aprendizagem foi ampliada graças a Anna Flávia Martins Duarte, que com sua compreensão e apoio me motivou.

## RESUMO

Após a síntese dos organoclorados, no período da Segunda Guerra Mundial, houve uma aplicação em larga escala devido a diversos incentivos de uso, pois apresentavam alta eficácia no extermínio de pragas em plantações e vetores de doenças, como malária e dengue, em que países tropicais, incluindo o Brasil, sofriam com epidemias. Porém, não eram conhecidos os efeitos secundários que vinham a afetar a fauna e a flora, pois os organoclorados sofrem biotransformações para moléculas bioacumuláveis promotoras de diversos cânceres e distúrbios no sistema endócrino. Hoje estão na classe de produtos altamente perigosos, tornando-se banidos globalmente devido à estabilidade molecular dos organoclorados, que proporciona contaminações até os dias de hoje e em diversos lugares do mundo. Logo, podem ser encontrados nos tecidos adiposos de diversos seres, principalmente os aquáticos, sendo os peixes uma das principais formas de alimento ao homem. Diante disso, é justificada a otimização e validação de um método que possa identificar e quantificar o organoclorado dieldrin em matriz de peixe utilizando o QuEChERS junto à técnica de cromatografia a gás acoplada ao espectrômetro de massas. A otimização nas configurações dos parâmetros da corrida cromatográfica resultou em um tempo de retenção do dieldrin aceitável. Consequente da plotagem da curva de calibração, com dieldrin em acetonitrila junto à sobreposição da matriz, comprovando o efeito matriz de -21% que é proporcionado pela variedade de compostos complexos orgânicos presentes na amostra. A plotagem ainda mostra que valores acima do valor de LQ de  $50 \mu\text{g L}^{-1}$  podem ser a faixa linear de trabalho com alta confiança, devido às práticas serem realizadas e validadas pelas normas dispostas pela ANVISA.

**Palavras-chaves:** Organoclorado. Pesticida. Tilápia. CG-EM. Agricultura. Efeito Matriz

## ABSTRACT

Following the synthesis of organochlorines during World War II, there was a large-scale application due to various usage incentives, as they were highly effective in exterminating pests on plantations and disease vectors, such as malaria and dengue, with which tropical countries, including Brazil, suffered epidemics. However, the secondary effects that would affect fauna and flora were not known, as organochlorines undergo biotransformations into bioaccumulative molecules that promote various cancers and endocrine system disorders. Today, they are in the class of highly dangerous products, becoming globally banned due to the molecular stability of organochlorines, which causes contamination to this day and in various places around the world. Therefore, they can be found in the adipose tissues of various beings, especially aquatic ones, with fish being one of the main forms of food for humans. Given this, the optimization and validation of a method that can identify and quantify the organochlorine dieldrin in fish matrix using QuEChERS with gas chromatography coupled to mass spectrometry is justified. The optimization of the chromatographic run parameter configurations resulted in an acceptable dieldrin retention time. Following the plotting of the calibration curve, with dieldrin in acetonitrile along with the matrix overlay, confirming the matrix effect of -21% that is provided by the variety of complex organic compounds present in the sample. The plot also shows that values above the LOQ value of 50  $\mu\text{g L}^{-1}$  can be the linear working range with high confidence, due to the practices being carried out and validated by the standards set by ANVISA.

**Keywords:** Organochlorine. Pesticide. Tilapia. GC-MS. Agriculture. Matrix Effect.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1: Estrutura química de alguns organoclorados.....	21
Figura 2: Produtos de biotransformação do aldrin. ....	27
Figura 3: Tilápia.....	29
Figura 4: Representação de um cromatógrafo a gás (CG). ....	36
Figura 5: Técnica de cromatografia a gás e espectrometria de massa ssas.....	37
Figura 6: Espectrômetro de massas .....	38
Figura 7: vials com as soluções para curva.....	41
Figura 8: Rampa de temperatura otimizada .....	42
Figura 9: Amostra de peixe triturado. ....	42
Figura 10: Processo do método QuEChERS. ....	43
Figura 11: Concentrações com amostra.....	44
Figura 12: Cromatograma do dieldrin com condições da Tabela 5.....	45
Figura 13 : Comparação entre $m/z$ da amostra com a disposta na NIST .....	45
Figura 14: Íons de identificação do dieldrin .....	46
Figura 15: Redução do tempo de retenção do dieldrin. Condições da Figura 8 .....	46
Figura 16: Curva de calibração do dieldrin .....	47
Figura 17: Padrão com $100 \mu\text{g L}^{-1}$ de dieldrin no extrato da matriz no modo Scan.....	48
Figura 18: Compostos presentes na matriz.....	49
Figura 19: Matriz com $1500 \mu\text{g L}^{-1}$ .....	50
Figura 20: Gráfico da correção linear do dieldrin em ACN e dieldrin no extrato da matriz. ...	51

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Classificação de pesticidas .....	22
Tabela 2: Parâmetros de organoclorados da portaria MS 2914 / 2011 .....	22
Tabela 3: Versões do QuEChERS.....	31
Tabela 4: Uso de sorvente na limpeza.....	32
Tabela 5: Configuração de temperatura de forno.....	40
Tabela 6: Configuração 2 de forno. ....	41

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ACGIH	Conferência Americana de Higienistas Industriais Governamentais.
ACN	Acetonitrila.
ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária.
atm	Medida de pressão: atmosfera.
C18	Cadeia de carbono com 18 átomos (octadecil silano).
CG-EM	Cromatografia em fase gasosa acoplada a espectrometria de massa.
DDE	Dicloro-Difenil-Dicloroetileno.
DDT	Dicloro-Difenil-Tricloroetano.
DL <sub>50</sub>	Dose letal para matar 50% de ratos e camundongos machos adultos.
d-SPE	Dispersive Solid Phase Extraction (Extração em Fase Sólida Dispersiva).
ECD	Detector por captura de elétrons.
EM	Espectômetro de massas.
EMR	Enhanced Matrix Removal (Remoção Melhorada de Matriz).
EPI	Equipamentos de Proteção Individual.
eV	Elétron volts.
FID	Ionização em chama.
FPD	Detector fotométrico de chama.
Full Scan	Varredura completa.
GC-MS	Gas Chromatography-Mass Spectrometry.
GCB	Graphitized Carbon Black (Carbono Negro Grafitizado).
g cm <sup>-3</sup>	Densidade: grama por centímetro cúbico.
g mol <sup>-1</sup>	Gramas por mol.
HCH	Hexacloroetano.
IBAMA	Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis.
IE	Ionização por impacto de elétrons.
IQ	Ionização química.
IUPAC	União Internacional de Química Pura e Aplicada.
LCD, Hall	detector por condutividade eletrônica de hall.
LD	Limites de Detecção.
LQ	Limite de Quantificação.

MAE	Microwave-Assisted Extraction (Extração assistida por micro-ondas).
MAPA	Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento.
MASE	Microwave-Assisted Solvent Extraction.
mg m <sup>-3</sup>	Miligrama por metro cubico.
MS	Detector por espectrometria de massas.
MSPD	Matrix Solid-Phase Dispersion (Dispersão em fase sólida da matriz).
<i>m/z</i>	Massa/Carga.
mg/ Kg /dia	Miligrama por Quilograma por dia.
mm Hg	Pressão: milímetros de mercúrio.
ng ml <sup>-1</sup>	Nanograma por mililitro.
NIOSH	Instituto Nacional de Segurança Ocupacional e Saúde.
NPD	Detector de nitrogênio e fósforo.
OCP	Pesticidas Organoclorados.
pH	Medida de acidez.
PID	Detector por fotoionização.
PLE	Pressurized Liquid Extraction (Extração com líquido pressurizado).
ppb	Partes por bilhão.
ppm	Partes por milhão
POP	Poluentes Orgânicos Persistentes.
PSA	Primary Secondary Amine (Amina Primária Secundária).
Pa	Pressão: pascal.
QuEChERS	Quick, Easy, Cheap, Rugged and Safe
R <sup>2</sup>	Coeficiente de Determinação.
SIM	Selected Ion Monitoring (Monitoramento de Íons Seleccionados).
SPME	Solid-Phase Microextraction (Microextração em fase sólida).
TCD	Detector por condutividade térmica.
TIC	Total Ion Current (Corrente Iônica Total).
VMP	Valor Máximo Permitido.
Z-Sep <sup>+</sup>	Material baseado em sílica modificado com zircônia.
°C	Temperatura: Graus Celsius.
µg L <sup>-1</sup>	Micrograma por litro.

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b>	<b>14</b>
<b>2</b>	<b>OBJETIVO</b>	<b>17</b>
2.1	Objetivo Geral	17
2.2	Objetivo Especifico	17
<b>3</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b>	<b>18</b>
3.1	Agricultura e Produtos Químicos	18
3.2	Organoclorados	20
3.3	Riscos à Saúde	23
3.4	Aldrin (CAS 309-00-2)	24
3.5	Dieldrin (CAS 60-57-1)	26
3.6	Tilápia	28
3.7	QuEChERS	30
3.8	Efeito Matriz	32
3.9	Validação	34
3.10	CG-EM	34
<b>4</b>	<b>PARTE EXPERIMENTAL</b>	<b>39</b>
4.1	Sistema Cromatográfico e Condições Cromatográficas	39
4.2	Preparo do Padrão Analítico	40
4.3	Otimização da Corrida	41
4.4	Preparação da Amostra com QuEChERS	42
4.5	Preparo dos Padrões com o Extrato da Matriz	43
<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b>	<b>44</b>
5.1	Detecção do Dieldrin e Otimização da Corrida	44
5.2	Curva de Calibração do Dieldrin	47
5.3	Cromatograma da Matriz	48
5.4	Análise do Efeito Matriz	50
5.5	Validação	51
<b>6</b>	<b>CONSIDERAÇÕES FINAIS</b>	<b>53</b>
6.1	Perspectivas futura	53
<b>7</b>	<b>REFERÊNCIAS</b>	<b>54</b>

## 1 INTRODUÇÃO

O surgimento da agricultura como ciência solucionou um problema que se tornava cada vez mais presente nas décadas passadas. A realidade da época indicava que, em pouco tempo, a demanda por alimento superaria a produção, o que levaria a uma crise mundial de alimento. A agricultura pôde reverter essa previsão, visando o benefício de melhorar o aproveitamento de terra por área plantada. No entanto, esse feito só foi possível graças à descoberta de diversos produtos químicos capazes de controlar ou exterminar espécies indesejadas nas plantações (Carpanezzi, 2018). Essa descoberta ocorreu no período da Segunda Guerra Mundial, quando pesquisadores encontraram um produto capaz de eliminar os piolhos que infestavam as tropas norte-americanas, o que levou vários soldados a óbito. Nesse cenário, o DDT (Dicloro Difenil Tricloroetano) se destacou, pois tinha uma alta eficácia. Logo, provou ser eficiente na eliminação de diversos outros insetos vetores e também contra pragas nas plantações (Campani, Camilotti, 2023).

Diversos outros produtos da mesma categoria do DDT, que são os organoclorados (OCP), foram sintetizados para combater a epidemia que diversos países tropicais, incluindo o Brasil, vinham sofrendo, principalmente com os vetores da malária e dengue (Maine et al., 2022). A Organização Mundial de Saúde (OMS) estima que mais de 25 milhões de pessoas foram salvas com o uso desses produtos (Sociedade Brasileira de Química, 2024). Chegou a ser visto como um produto de referência, com diversos incentivos de uso, tanto na agricultura como para fins sanitários (Solvo, 2022). Por consequência, as plantações tiveram um salto gigantesco na colheita, pois a perda para pragas havia reduzido tragicamente.

O uso em larga escala de organoclorados levou diversos pesquisadores da época a questionarem sobre as consequências desses produtos na fauna e flora, pois não se conheciam os efeitos secundários, bem como a persistência em solo e água (Frois; Pereira, 2020). O desaparecimento de diversas espécies, que não eram alvo do pesticida, foi relacionado com o uso intensivo dos organoclorados. E, assim que comprovada sua toxicidade para diversos seres, incluindo o ser humano, imediatamente foram banidos e não podendo ser produzidos, comercializados e usados por diversos países. Já em outros países, como o Brasil, tiveram o banimento tardio (D'Amato et al., 2002), justificando que estariam em fase de desenvolvimento.

Ao entrar no organismo, seja via digestiva, respiratória ou dérmica, é metabolizado gerando os chamados metabólitos. Essas moléculas possuem propriedades físico-químicas diferentes da molécula oriunda, potencializando os efeitos prejudiciais à saúde. Também são considerados produtos promotores de diversos cânceres, se acumulam nos tecidos adiposos de diversas espécies e afetam diretamente o cérebro. A persistência no solo e na água torna os OCPs ainda mais perigosos, pois podem ter o tempo de meia-vida que ultrapassa 4 décadas. Consequentemente, a chuva leva à contaminação lagos e rios, o vento espalha para os mais diversos locais do planeta, e outra característica é a resistência à percolação, contaminando grande volume das águas subterrâneas (CETESB, 2008).

Um exemplo de OCP é o aldrin, cujo principal metabólito é o dieldrin, que apresenta um tempo de meia-vida biológica no homem de cerca 9 a 12 meses, sendo maior que o do aldrin. Os efeitos acometidos na saúde variam de acordo com o local de acúmulo. É apontado como promotor de câncer de mama, desregulação do sistema endócrino e sistema nervoso central, comprometendo funções básicas como a respiração (Suassuna, 2001). A bioacumulação ocasiona a persistência ao longo da cadeia alimentar, sendo os peixes a principal forma de exposição ao ser humano por serem uma das maiores fontes de alimento.

O grupo da tilápia se destaca por ter grande resistência a diversas variações dos parâmetros de qualidade da água. Com mais de 22 espécies cultivadas pelo mundo, a produção global no ano de 2020 foi de 4,4 milhões de toneladas. Nesse mesmo ano, o Brasil foi produtor de 486.155 toneladas (Pereira, 2023). Dessa forma, amostras de peixes são ótimos bioindicadores de contaminação ao dieldrin e outros organoclorados, e para isso o método de extração deve ser feito adequadamente.

O método de extração QuEChERS (Quick, Easy, Cheap, Rugged and Safe), publicado em 2003, se destaca na determinação de resíduos de defensivos agrícolas em diversos tipos de matrizes, seja em meios ácidos, básicos ou neutros. Podendo ser variado do QuEChERS original para QuEChERS acetato ou QuEChERS citrato. Esse método é dividido nas etapas de extração, partição e limpeza, promovendo maior confiabilidade nos resultados da corrida cromatográfica (Saibt et al., 2022).

Uma das técnicas mais usadas para identificação de pesticidas é a Cromatografia em fase gasosa acoplada à espectrometria de massa (CG-EM). O CG é um equipamento que

arrasta os componentes da amostra com auxílio de um gás inerte através de uma coluna, que tem a espessura de um fio de cabelo e comprimento variado. A interação das moléculas da amostra com a fase estacionária dentro da coluna permite a separação de compostos com diferentes propriedades físico-químicas (Garcia, 2021). Sendo dividido em três partes principais: injetor, forno e coluna cromatográfica. Já o EM recebe a amostra com as moléculas separadas no CG, fragmentando-as em íons carregados, resultando em diferentes razões massa/carga ( $m/z$ ) que são aferidas pelo detector. O EM é constituído pelas partes principais: fonte de íons, analisador de massas e sistema de detecção. A junção dessas técnicas CG e EM gera um equipamento de alta sensibilidade, podendo identificar e quantificar compostos presentes em diversas matrizes (De Carvalho et al., 2024; Garcia, 2021).

Portanto, faz-se necessário o surgimento de mais pesquisas que monitorem a presença dos organoclorados ainda persistentes no solo e na água. Assim que constatada a presença de organoclorados, deve-se promover meios de prevenção contra danos que afetam diretamente o equilíbrio da fauna e flora, e também o bem-estar do ser humano, evitando doenças por contaminações. E foi visando isso que esse trabalho propõe um método de identificação do dieldrin em matriz de peixe, seguindo as normas de validação dispostas pela ANVISA, descrita na Resolução RDC Nº 166, de 24 de julho de 2017.

## **2 OBJETIVO**

### **2.1 Objetivo Geral**

- Desenvolver um método de análise que possa identificar e quantificar o pesticida dieldrin em matriz de peixe, com o uso do equipamento de cromatografia a gás acoplado ao espectrômetro de massas.

### **2.2 Objetivo Específico**

- Fazer uma revisão de conteúdos dispostos na literatura, que sejam de grande importância para o conhecimento do dieldrin, da aplicação do QuEChERS e técnica do CG-EM.
- Otimizar as condições cromatográficas para a detecção e quantificação do dieldrin;
- Aplicar e avaliar o método QuEChERS para a extração do dieldrin em matriz de peixe;
- Validar o método QuEChERS-CG/EM para a análise de dieldrin em peixes.

### **3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

#### **3.1 Agricultura e Produtos Químicos**

No período neolítico, os primeiros grupos sociais notaram que as práticas de plantio e colheita tinham mais vantagens para a sobrevivência. Devido a isso, deixaram de ser nômades e passaram a aprimorar técnicas de cultivo em solo com a intenção de ser sua principal fonte de alimento (Carpanezi, 2018). Logo, o homem soube lidar com as condições climáticas e os períodos adequados para o plantio e colheita, seguindo as estações do ano. Porém, mesmo com as técnicas de cultivo desenvolvidas, notavam-se diversos empecilhos que resultaram no esgotamento de seus plantios antes mesmo da colheita, causados por pragas e doenças. Acreditava-se que eram maldições ou castigos divinos por não haver formas de detecção.

Por volta de 12 mil anos atrás, durante a pré-história, é que se deu o início da agricultura, para compreender o que ocorria com os plantios. Então, a agricultura surge como ciência que estuda as plantas e o solo para melhor aproveitamento de terra e maior rendimento da colheita, permitindo que o homem tenha grandes resultados na prática da monocultura. A agricultura como ciência trouxe soluções para um problema que se tornava cada vez mais presente, que era o crescente número da população mundial. Houve a necessidade de aumentar a produção agrícola, pois a tendência mostrava que gerações futuras não teriam o que comer em pouco tempo (Carpanezi, 2018).

Na década de 40, compostos orgânicos começaram a ser sintetizados em laboratório, sempre com o intuito de beneficiar a agricultura ou guerra (Braibante; Zappe, 2012). Na década de 70, houve um grande avanço na síntese de produtos orgânicos, principalmente para o uso como inseticida. Logo, se mostraram mais potentes, mais específicos e com efeito imediato se comparados com as substâncias naturais usadas nesse período (Santos et al., 2007). Nessa década, o plantio teve um aumento significativo com os avanços da tecnologia e novas práticas incluídas na agricultura. O uso de fertilizantes é um ponto a ser destacado, além de máquinas de plantar e colher. Já no século XIX, estudos passaram a focar ainda mais o uso de compostos químicos no controle de pragas e doenças. Foram também sintetizados diversos compostos e misturas como enxofre e cal, cobre e cal, arsênio e cobre, sulfato ferroso, floreto de sódio, entre outros, todos para o controle de insetos. No mesmo período, a utilização de

compostos extraídos de plantas tomou força, como a nicotina da planta do fumo e a rotenona isolada das raízes de *Derris elliptica* (Braibante; Zappe, 2012).

Souza (2015) mostra que 51% dos produtos químicos utilizados na agricultura são herbicidas, apontando as plantas daninhas como sendo o maior problema nas produções agrícolas, tendo como única alternativa o uso de substâncias para o controle e/ou extermínio dessas espécies. Em 2008, o Brasil ganhou o título de maior consumidor de defensivos agrícolas, justificando-se pelo desenvolvimento do agronegócio desde a década de 60. Esses defensivos são classificados de acordo com a função de combate como: herbicidas, pesticidas, inseticidas, rodenticidas e outros. Dessa forma, o uso correto diminui os danos na fauna e flora, afetando principalmente as espécies indesejáveis em plantações. Esses compostos também podem ser categorizados de acordo com o grupo químico como: organofosforados, clorofosforados, piretróides, organoclorados, carbamatos, entre outros. Para a liberação de uma substância química, ela deve ser visionada e aprovada por três órgãos no Brasil, que são: Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA), Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA) e o Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis (IBAMA). A ANVISA inspeciona os compostos avaliando os riscos à saúde, o IBAMA avalia os riscos ao meio ambiente, e o MAPA avalia as eficiências na função destinada à agricultura e eficiência agrônômica. Caso um dos três órgãos reprove, a substância é proibida de ser fabricada e utilizada no Brasil (Larangote, 2020).

A LEI Nº 14.785, DE 27 DE DEZEMBRO DE 2023, discorre sobre os agrotóxicos e dispõe normas relacionadas à pesquisa, à experimentação, à produção, à embalagem, à rotulagem, ao transporte, ao armazenamento, à comercialização, à utilização, à importação, à exportação, ao destino final dos resíduos e das embalagens, ao registro, à classificação, ao controle, à inspeção e à fiscalização, de produtos de controle ambiental, de seus produtos técnicos e afins. Esta Lei define no Art. 2º no inciso XXVI os agrotóxicos como sendo:

Produtos e agentes de processos físicos, químicos ou biológicos destinados ao uso nos setores de produção, no armazenamento e no beneficiamento de produtos agrícolas, nas pastagens ou na proteção de florestas plantadas, cuja finalidade seja alterar a composição da flora ou da fauna, a fim de preservá-las da ação danosa de seres vivos considerados nocivos (Brasil, 2023).

Essa Lei de 2023 atualiza a Lei muito citada nos trabalhos anteriores a esta data que abordam o tema agrotóxico, sendo atualizada a LEI Nº 7.802, DE 11 DE JULHO DE 1989, e posteriores.

A dificuldade para encontrar produtos químicos para fins agrícolas representa um dos maiores desafios da atualidade. Isso se dá pelo fato de que nem toda substância capaz de eliminar uma espécie indesejada pode ser usada ou produzida em larga escala. Diversos fatores que devem ser minuciosamente analisados, tais como: o preço de produção, a fácil manipulação e aplicação, a fácil obtenção, a sua eficácia em baixas concentrações, o tempo de degradação, os produtos secundários, não acúmulo no solo nem na água, o deslocamento pelo ar e água, a não apresentar toxicidade a animais ou seres humanos e nem o acúmulo em tecido adiposo do ser humano ou animais domésticos (Viegas Júnior, 2003; Souza, 2015). Se for encontrada uma substância com essas características positivas, este seria um defensivo agrícola ideal.

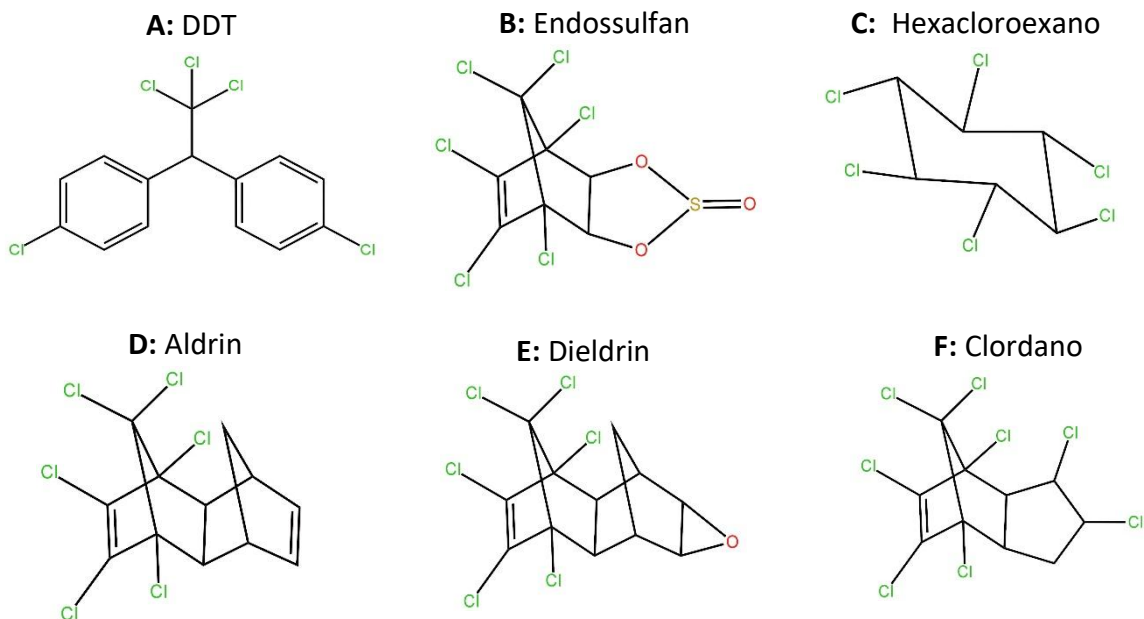
### 3.2 Organoclorados

Na década de 30, muitas doenças e mortes eram ocasionadas por vetores, e para prevenção, estudos no ano de 1939 trouxeram um marco na descoberta do 1, 1, 1-tricloro-2, 2-di(p-clorofenil)etano, conhecido como DDT (Figura 1 A). Porém, só foi usado no ano de 1943, durante a Segunda Guerra Mundial, para combater os piolhos que infestavam as tropas norte-americanas, devido ao fato de serem vetores de doenças como tifo exantemático. Devido à eficácia, tornaram-se produtos de referência (Campani, Camilotti, 2023). Desde então, diversos outros organoclorados foram produzidos das mais diversas composições, a fim de aprimorar e ampliar os efeitos que estavam proporcionando, principalmente em controle químico de espécies.

Os pesticidas organoclorados (OCPs) são compostos orgânicos sintetizados pelo homem, possuindo átomos de cloro substituindo alguns hidrogênios dos hidrocarbonetos. Devem conter ao menos uma estrutura cíclica, podendo ser anel aromático ou não, possuem baixa massa molecular, são pouco solúveis em água, porém são solúveis em solventes orgânicos (Frois; Pereira, 2020; Prates, Gebara, 2011). Os organoclorados mais comuns são: **DDT** (Figura 1 A), **Endossulfan** (Figura 1. B) contém um átomo de enxofre, **Hexacloroexano** (lindano ou HCH) (Figura 1 C) que possui seis átomos de cloro em um ciclohexano; **Aldrin**

(Figura 1 D) possui seis átomos de cloro em um biciclo, ambos com pontes e com insaturação; **Dieldrin** (Figura 1 E), similar ao aldrin com o acréscimo de um átomo de oxigênio no lugar da insaturação mais distante dos cloros; **Clordano** (Figura 1 F), também é um biciclo com oito átomos de cloro, e um dos dois biciclos possui ponte. O primeiro a ser sintetizado foi o DDT, no ano de 1874 (Santos et al., 2007).

Figura 1: Estrutura química de alguns organoclorados



Fonte: Autor 2025, via KinDraw.

Esses compostos atravessam facilmente tecidos quitinosos de insetos. Em humanos, apresentam dificuldade em permear a pele, pelo fato de que os organoclorados são lipossolúveis. No entanto, são absorvidos com facilidade quando inalados ou ingeridos. São facilmente absorvidos pelo trato digestivo e acumulam-se com facilidade em tecidos adiposos (D'Amato et al., 2002).

A normativa do IBAMA de 15 de 1996 faz uma classificação dos agrotóxicos, fazendo relação com o seu potencial de periculosidade ambiental, separando-os em 4 classes: Classe I - Produtos altamente perigosos; Classe II - Produtos muito perigosos; Classe III - Produtos perigosos; Classe IV - Produtos pouco perigosos. Em seguida, no ano de 2016, a ANVISA estabelece uma classificação segundo o grau de toxicidade aguda associado com padrão de cores, o qual deve vir no rótulo dos produtos (Sabedra et al. 2020), conforme ilustrado na Tabela 1.

Tabela 1: Classificação de pesticidas

	Classe I e classe II
	Classe III
	Classe IV

Fonte: adaptado de Sabedra et al. 2020.

No Brasil e em grande parte do mundo, os organoclorados são proibidos por serem produtos com elevados graus de toxicidade e estabilidade, persistindo a contaminação por décadas, prejudicando todas as espécies do meio. A classificação de alguns OCPs segundo a ANVISA e o IBAMA pode ser vista na Tabela 2, junto ao seu valor máximo permitido (VMP) (Sabedra et al. 2020).

Tabela 2: Parâmetros de organoclorados da portaria MS 2914 / 2011

OCP	Classe	Classificação Toxicológica	VMP* (µg/L)
Clordano (cis + trans)	Inseticida	I	0,02
DDT DDD DDE	Inseticida	I	1,0
Diuron	Herbicida	III	90,0
Eldrin	Inseticida	I	0,6
Aldrin Dieldrin	inseticida	I	0,03
Metolacoloro	Herbicida	III	10,0
Dodecacloro	Formicida	II	0,001
Endossulfan (a + b + sulfato)	inseticida	I	20,0
Lidano (HCH)	Inseticida	I	2,0
2,4,6 triclorofenol	Inseticida	III	0,2

VMP\* para água potável

Fonte: Brasil, 2011.

Uma das maiores problemáticas no uso de produtos químicos da classe OCPs são os produtos secundários e os metabólitos. Um exemplo é o dieldrin como sendo um produto secundário do aldrin, esta conversão pode ser biológica ou não.

### 3.3 Riscos à Saúde

Os organoclorados são considerados tóxicos devido à sua estrutura molecular pesada e resistente à degradação biológica ou química. Essas substâncias podem ser facilmente dispersas, ampliando o seu poder de contaminação, afetando não só a espécie-alvo, mas também a fauna e flora. No organismo, gera diversos outros produtos secundários e acumulativos, este foi um dos principais motivos para a sua proibição, outro motivo é o dano irreversível ao equilíbrio ecológico. Desde então, diversos estudos evidenciam a periculosidade para a saúde humana e para diversas outras espécies, como o estudo feito apontando OCPs, principalmente o DDT, sendo o principal fator para o enfraquecimento de cascas de ovos em aves. Outros estudos indicam que são cancerígenos e carcinogênicos, podem provocar partos prematuros, causam danos neurológicos, afetam o sistema respiratório e cardiovascular, também aumentam as chances de tumores e promovem uma série de complicações nos filhos cujas mães, gestantes ou lactantes, tiveram contato com OCPs (Frois; Pereira, 2020).

Nos EUA, o Instituto Nacional de Segurança Ocupacional e Saúde (NIOSH) recomenda que o nível seguro de exposição ponderada no tempo médio é de  $0,5 \text{ mg m}^{-3}$ , enquanto a Conferência Americana de Higienistas Industriais Governamentais (ACGIH) destaca o valor limite como sendo de  $1 \text{ mg m}^{-3}$ . A forma de contaminação direta pode ocorrer em lugares com manipulação ou preparo. Por se tratar de um produto volátil, é inalado facilmente quando não são usados os EPIs adequados. Outra forma de contaminação é a indireta, ou seja, pelo contato com água contaminada, alimentos, pulverização, alimentos contaminados acidentalmente, no solo e outras formas (Meneses et al., 2022).

Os organoclorados são facilmente absorvidos pelo trato gastrointestinal, com quadro de intoxicação aguda sob dose oral de 11-30 mg/Kg/dia. Após ser metabolizado, gera produtos secundários, como o dieldrin, que é um dos metabólitos do aldrin. Os OCPs possuem efeitos desreguladores endócrinos, ou seja, afetam a secreção, transporte, ligação, síntese, ação e eliminação hormonal e de outras partes, trazendo diversos efeitos sobre a saúde do organismo contaminado, promovendo também efeitos na sua descendência, pois afetam as células germinativas (Meneses et al., 2022). A autora aborda como o DDE (Dicloro-Difenil-Dicloroetileno) está relacionado com doenças como: “obesidade, diabetes mellitus, síndrome

metabólica, alterações sexuais, reprodutivas, cardiovasculares e modificações neurológicas, além de variações na proliferação celular e carcinogênese”.

D’Amato et al. 2002 mostram que os OCPs podem ter efeito direto no sistema nervoso central, enfatizando o DDT, podendo resultar na perda sensorial, movimentos involuntários, alterações comportamentais, e dificuldade de coordenar movimentos naturais involuntários como a respiração ou o bater do coração. Porém, seu maior efeito está relacionado à atuação da bomba sódio/potássio. A contaminação por organoclorados está relacionada com o aumento de tumores hepáticos, mesmo não sendo o causador, é um grande promotor, ou seja, potencializa a divisão celular de células neoplásicas existentes. Ainda tem relação com 6 tipos de cânceres, sendo então considerado carcinogênico, por favorecer a distorção da sinalização celular.

D’Amato mostra a exposição de bebês lactantes, devido à eliminação de organoclorados ocorrer também pelo leite. O autor mostra dados levantados em Porto Alegre e Rio Grande do Sul nos anos de 1987 e 1988, em que encontraram OCPs e seus metabólitos acima da quantidade 1,2 ppm em 73% das amostras colhidas de leite materno, variando de 0,32 ppm e chegando a 12,4 ppm, e só para o metabolito DDE, 95% das amostras tinham concentrações média de 2,53 ppm. Já estudos recentes realizados por Meneses et al. (2022) reuniram diversas outras pesquisas que apontam a relação dos OCPs e seus metabólitos com diversas doenças, como o aumento no risco de câncer de mama em mulheres cujas mães apresentam níveis de o,p’DDT acima de 0,78 ng ml<sup>-1</sup> no perinatal, também foi relacionado ao aumento no número de casos de mulheres com câncer de mama com idade entre 50 a 54 que foram expostas ao p,p’DDT no período pós-menopausa.

### **3.4 Aldrin (CAS 309-00-2)**

O aldrin é um organoclorado classificado na toxicológica de classe I, ou seja, altamente perigoso, por também ter propriedade cumulativa em tecido adiposo de seres humanos, aves e outros mamíferos. Trata-se de um sólido cristalino de cor branca. Foi produzido nos primeiros anos de descoberta do DDT, na década de 1930, com amplo uso nas décadas de 50 a 70. Inicialmente foi usado em proteção de sementes e solos, depois ficou restrito ao controle de cupins (CETESB, 2008). Sua detecção é difícil por ser rapidamente convertido em dieldrin nos animais e em plantas (Suassuna, 2001). Sua estrutura é composta por 2 anéis de seis

átomos de carbono, cada anel possui uma insaturação, os cloros estão substituindo seis hidrogênios de apenas um anel, devido ao cloro ser o 4º elemento mais eletronegativo, este fica com uma região com densidade negativa ainda maior. A fórmula química bruta é  $C_{12}H_2Cl_6$  e a massa molar é de  $364,9 \text{ g mol}^{-1}$ . Seu nome químico segundo a IUPAC é 1, 2, 3, 4, 10, 10-hexacloro-1, 4, 4, 5, 8, 8a-hexaidro-exo-1, 4-endo-5, 8-dimetanonaftaleno (Sousa et al. 1995; Sousa, Peixoto e Toledo, 1995).

As propriedades físico-químicas do aldrin são: por se tratar de um sólido cristalino, seu ponto de fusão é de  $104 \text{ }^\circ\text{C}$ , e seu ponto de ebulição é de  $145 \text{ }^\circ\text{C}$  a  $2 \text{ mm Hg}$  ( $0,003 \text{ atm}$ ), sendo este o mesmo ponto de degradação. Sua solubilidade em água é de  $27 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$  (pouco solúvel), porém é muito solúvel na maioria dos solventes orgânicos e em água com estes solventes. A pressão de vapor a  $20 \text{ }^\circ\text{C}$  é de  $8,6 \times 10^{-3} \text{ Pa}$ , sua densidade é de  $1,54 \text{ g cm}^{-3}$  em grau técnico, ou seja, não tem 100% de pureza. Essas características do aldrin mostram o motivo de sua persistência no solo e na água, sendo rapidamente retido pelo solo e resistindo ao movimento das águas até águas subterrâneas, movimento de percolação, contaminando grandes áreas dos lençóis freáticos (CETESB, 2008).

A dose letal para matar 50% de ratos e camundongos machos adultos ( $DL_{50}$ ) via oral é de 39 a  $70 \text{ mg Kg}^{-1}$ , e 100 a  $200 \text{ mg Kg}^{-1}$  por via dérmica, ou seja, contato com a pele. Após a aplicação ou ingestão, é epoxidado e convertido em dieldrin (Sousa et al. 1995), ele apresenta mais resistência à biotransformação e à degradação biótica do que o aldrin. Essa conversão pode ser de forma luminosa, devido à radiação da luz natural do sol, ou via bactérias. No solo, o aldrin é eliminado principalmente por evaporação lenta e pela oxidação, tendo como produto o dieldrin. Em países com clima temperado como EUA, 75% do aldrin é convertido em dieldrin em apenas 1 ano (CETESB, 2008).

A toxicidade do Aldrin se deve à rapidez em ser absorvido pela pele, trato gastrointestinal e pulmões. A quantidade que de fato é absorvida por um organismo via oral é difícil de quantificar devido ao ácido entero-hepático, porém é estimado a quantidade de 50% do valor desta exposição. Um estudo apontou que 7 a 8% é absorvido quando estiver em contato com a pele, e 20 a 50% é absorvido se inalado. Assim que absorvido, é rapidamente distribuído por diferentes órgãos, fazendo uma troca contínua entre os tecidos expostos, como: massa branca do cérebro, tecido adiposo, massa cinzenta do cérebro, fígado e sangue, com maior concentração no tecido adiposo, em uma relação com o sangue de 1:136 partes.

No organismo, o fígado é o principal tecido que converte rapidamente o aldrin para dieldrin. Um experimento em ratos mostrou que 2 horas após a exposição ao aldrin, tecidos do fígado já apresentavam o dieldrin, e com o passar das horas, a concentração de aldrin decai cada vez mais, esta conversão é mediada por monoxigenases (citocromo P-450) chamada de aldrin epoxidases (CETESB, 2008).

A intoxicação aguda por aldrin apresenta sintomas como: dor de cabeça, tontura, náusea, mal-estar e vômitos, seguidos de contração muscular, abalos mioclônicos e convulsões. A alta exposição ao aldrin e dieldrin está relacionada com um aumento significativo de câncer de fígado e da vesícula biliar. No entanto, o estudo que aponta esta relação não apresenta dados quantitativos sobre esta exposição ocupacional das pessoas ao aldrin e dieldrin (Suassuna, 2001). Diversos estudos realizados em camundongos mostraram a relação de tumores hepáticos benignos e malignos com a exposição ao aldrin, sendo as fêmeas mais sensíveis do que os machos (CETESB, 2008).

### **3.5 Dieldrin (CAS 60-57-1)**

O dieldrin é um pesticida organoclorado de classificação toxicológica I, teve grande uso como inseticida, mesmo podendo eliminar grande parte dos insetos, teve foco em cupim. Esse composto é um metabolito do aldrin, ou seja, é um resultado de processo químico natural ou biológico, que resulta na adição de um átomo de oxigênio na estrutura do aldrin. Tendo como formas de obtenção natural mais comuns por meio da luz solar, bactérias e por processos metabólicos, como já citado. O dieldrin pode também ser usado para quantificar a exposição ao aldrin, pois a identificação do aldrin só é possível pouco tempo após a sua utilização (Suassuna, 2001).

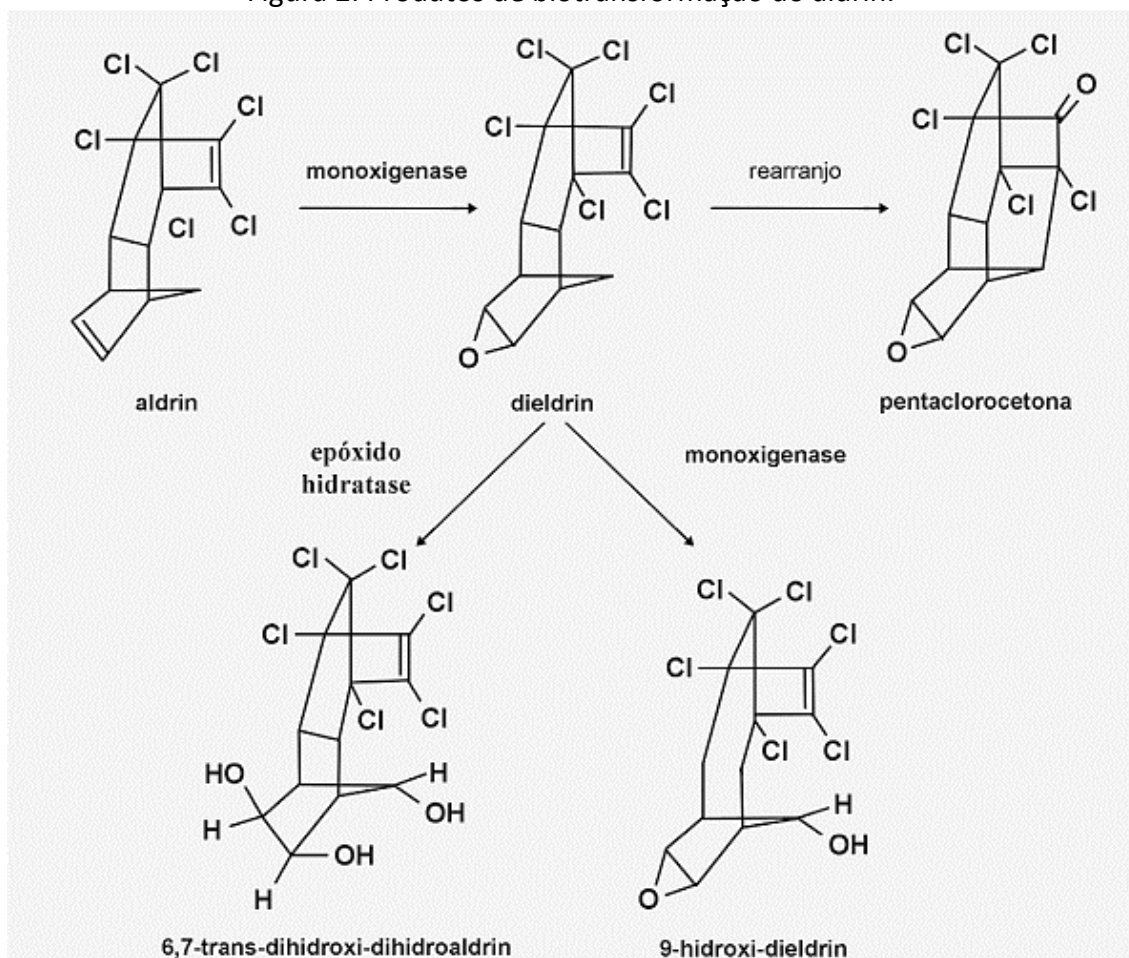
A Portaria GM/MS Nº 888, de 4 de maio de 2021, dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade, estabelecendo que quantidades superiores a  $0,03 \mu\text{g L}^{-1}$  de dieldrin representam risco à saúde humana (Brasil, 2021).

O dieldrin hoje é comercializado restritamente apenas para pesquisas, pois se sabe do seu grande poder contaminante, sendo muito resistente à percolação, contamina águas subterrâneas. Grande parte do dieldrin usado nas décadas passadas ainda está adsorvido nos constituintes do solo, e devido à sua grande estabilidade, pode ser transportado por longas

distâncias. Por esse motivo, já foi detectada sua presença no ar, água, solo e em diversos seres vivos, principalmente os aquáticos. A evaporação é lenta e depende da temperatura do solo, porém a quantidade que chega à atmosfera é convertida em fotodieldrin (CAS 13366-73-9), que é um dos produtos de degradação do dieldrin quando exposto à luz ultravioleta do sol (CETESB, 2008).

A conversão do aldrin em dieldrin em mamíferos segue por duas principais vias de biotransformação, sendo a oxidação direta (citocromo oxidases), que resulta em 9-hidroxi-dieldrin, este é encontrado na forma livre em fezes, e na urina é detectado conjugado ao ácido glicurônico ou também na forma livre; a outra forma de conversão é a abertura do anel (epóxido por epóxido hidratases), este resulta em 6,7-transdiidroxihidroaldrin, que pode ser oxidado em ácido dicarboxílico de aldrin, que na urina de ratos fêmeas foi principalmente detectado biotransformado em pentaclorocetona (CETESB, 2008). A Figura 2 representa os metabólitos do aldrin e algumas enzimas envolvidas.

Figura 2: Produtos de biotransformação do aldrin.



Fonte: CETESB, 2008.

O acúmulo do dieldrin no organismo é lento. À medida que a concentração de dieldrin aumenta nas células hepáticas, a atividade da enzima microsomal hepática também aumenta, assim como a concentração a ser excretada. Dessa forma, o acúmulo nos tecidos e no sangue ocorre em quantidades menores até que a quantidade armazenada se iguale à quantidade de exposição diária ingerida e excretada. A tempo de meia-vida biológica do dieldrin no homem fica entre 9 a 12 meses (CETESB, 2008).

O dieldrin tem como fórmula molecular  $C_{12}H_8OCl_6$ , seu nome segundo a IUPAC é 1, 2, 3, 4, 10, 10-hexacloro-6, 7-epoxi-1, 4, 4a, 5, 6, 7, 8, 8a-octaidro-endo-1, 4-exo-5, 8-dimetanonaftaleno, sua massa molar é de  $380,9 \text{ g mol}^{-1}$ , seu ponto de fusão é de  $175-176 \text{ }^\circ\text{C}$  (puro) e com ponto de ebulição  $330 \text{ }^\circ\text{C}$ , sendo o mesmo valor para sua degradação, com solubilidade em água de  $186 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$  e com solubilidade moderada em solventes orgânicos como: hidrocarbonetos, parafínicos e aromáticos e HC clorados, éteres, ésteres, cetonas (grau técnico), sua pressão de vapor a  $20 \text{ }^\circ\text{C}$  é de  $0,4 \times 10^{-3} \text{ Pa}$  (CETESB, 2008).

A toxicidade do dieldrin segue a do aldrin, com os valores de  $DL_{50}$  muito próximos para a maioria das espécies, e sua taxa de bioacumulação também tem os valores próximos. Os mais afetados são insetos aquáticos, sendo o grupo dos invertebrados os mais sensíveis a esses compostos. Isso contribui para a bioacumulação ao longo da cadeia alimentar, pois diversos peixes se alimentam de insetos aquáticos, como o grupo da tilápia, que apresenta ampla variedade de alimento em sua dieta.

### 3.6 Tilápia

Tilápia é um termo comum usado para diversas espécies de peixes que compartilham muitas semelhanças. De Oliveira (2007) descreve que são no total 77 espécies de tilápia distribuídas basicamente nos três gêneros: *Tilapia*, *Sarotherodon* e *Oreochromis*. São peixes de água doce, onívoros com origem africana, sendo o segundo maior grupo de peixe cultivado no mundo. Este grupo de peixes se destaca dos demais por sua alta resistência aos mais diversos parâmetros aquáticos, dando uma facilidade no cultivo. Sua criação é tão abundante e popular que recebe o nome de tilapicultura. Com mais de 22 espécies cultivadas no mundo, destaca-se a espécie *O. niloticus* (tilápia-do-nilo), seguida por *O. mossambicus*, *O. aureus* e *O. macrochir*. As principais características que levaram a tilápia a se tornar o grupo de peixe tão cultivado pelo mundo são: seu desenvolvimento em uma ampla faixa de temperatura, sendo

de 24 °C a 32 °C; suportam níveis altos de amônia, suportam baixos níveis de oxigênio; têm um crescimento acelerado; ganho de peso rápido; resistência à salinidade; proteção da prole; aceitação de diversos tipos de ração; reprodução tardia (após o ganho de peso) entre outras características (Pereira, 2023). Ainda são peixes com dimorfismo sexual, podendo diferenciar facilmente os machos das fêmeas, diferindo em quantidades de orifícios, tamanho e coloração (De OLIVEIRA, 2007). Uma foto da tilápia pode ser vista na Figura 3.

Figura 3: Tilápia



Fonte: De Oliveira, 2007.

Presente em mais de 100 países, a tilápia foi introduzida no Brasil em 1951 e, posteriormente, em 1971, a espécie *O. niloticus* foi trazida pelo Departamento Nacional de Obras Contra a Seca, usufruindo dos avanços tecnológicos voltados para a tilapicultura, se tornando a espécie mais cultivada. A produção mundial no ano de 2020 foi de 4,4 milhões de toneladas, sendo do Brasil, neste mesmo ano, 486.155 toneladas, sendo liderado na produção nacional o estado do Paraná (Pereira, 2023). A tilápia representa 98% das exportações da piscicultura no Brasil no 3º trimestre do ano de 2024, tendo um aumento de 173% em relação ao mesmo período do ano de 2023 (Peixe BR, 2024).

Grande produção de peixe no Brasil é em cativeiro, onde as condições são controladas e rigorosamente medidas, porém uma parte é dos rios e lagos, onde a exposição de poluentes persistentes se torna ainda maior. Devido a isso, diversos estudos iniciaram pesquisas em diversos frutos do mar, mostrando a presença de OCPs e outros poluentes orgânicos persistentes (POPs), fazendo destas espécies serem ótimas para biomonitoramento. A acumulação de organoclorados nos peixes possibilita avaliar substâncias preocupantes para o

bem-estar do ser humano, da própria espécie e das espécies que os cercam, além de avaliar o meio em que se encontram. Assim, possibilita avaliar contaminações em regiões distintas e danos causados por estas substâncias ou possíveis ameaças. Uma vez detectados por meio de uma espécie, medidas de intervenções e de minimização de impactos ambientais devem ser previstas, como descrito pelo Programa das Nações Unidas para o Meio Ambiente (Santos, 2018). No entanto, esse processo de identificação e análise de poluentes persistentes, no que tange aos organoclorados, deve focar principalmente na forma de preparo da matriz, e o método de preparo que se destaca para esses químicos é o método QuEChERS, devido à sua eficiência e versatilidade.

### **3.7 QuEChERS**

O método de preparo da amostra é sem dúvida uma das partes mais importantes para uma pesquisa de análise qualitativa e quantitativa. Nos últimos anos, surgiram diversos métodos de preparo de amostras, principalmente para análise de pesticidas em alimentos, com a finalidade de melhorar as pesquisas e substituir os métodos tradicionais (Prestes et al., 2011). Para que uma dada espécie seja analisada de forma mais precisa, o método de preparo deve ser adequado de acordo com as características físico-químicas do analito e quantidade da amostra disponível. Esse preparo deve ser de tal forma que o mesmo deve ser capaz de analisar quantidade muito baixa do analito, e ser capaz de purificar a amostra, removendo interferentes (Prestes, 2009). Na década de 90, destacam-se a criação dos métodos: MAE (Extração assistida por micro-ondas), PLE (Extração com líquido pressurizado), MSPD (Dispersão em fase sólida da matriz), SPME (Microextração em fase sólida) entre outros, como citado no trabalho feito de Prestes et al. (2011), o qual mostra as vantagens e desvantagens de cada e onde melhor pode ser aplicado.

O método QuEChERS, do inglês Quick, Easy, Cheap, Rugged and Safe, mostra com a tradução direta Rápido, Fácil, Econômico, Robusto e Seguro. Teve seu primeiro trabalho publicado em 2003 por Anastassiades e colaboradores, trazendo esse nome para o preparo de amostras, com o principal intuito de superar as limitações do método multirresíduos da época. Usado principalmente na determinação de resíduos de agrotóxicos em alimentos, proporcionando ótimos resultados em diversos tipos de analitos, sejam ácidos, básicos ou neutros (Saibt et al., 2022).

Variações do método QuEChERS foram criadas utilizando tampões com a finalidade de uma melhor recuperação para compostos dependentes do pH. Lehotay e colaboradores, em 2005, notaram que o QuEChERS-acetato tinha um efeito tamponante (pH 4,8) com a adição de acetato de sódio e adição de ácido acético à acetonitrila. Anastassiades e colaboradores, em 2007, usaram o método QuEChERS-citrato, que apresentava um efeito tamponante (pH 5,0 - 5,5) na utilização de uma mistura de citrato de sódio di e sesquiidratados (Saibt et al., 2022). A tabela a seguir (Tabela 3) mostra as principais versões do método QuEChERS e as principais diferenças nas partes.

Tabela 3: Versões do QuEChERS

	QuEChERS (original)	QuEChERS (acetato)	QuEChERS (citrato)
EXTRAÇÃO	10 g amostra 10 mL acetonitrila	15 g da amostra 15 mL acetonitrila	10 g amostra 10 mL acetonitrila
PARTIÇÃO	4 g MgSO <sub>4</sub> <sup>[1]</sup> 1 g NaCl <sup>[2]</sup>	6 g MgSO <sub>4</sub> <sup>[1]</sup> 1,5 g CH <sub>3</sub> COONa <sup>[3]</sup>	4 g MgSO <sub>4</sub> <sup>[1]</sup> 1 g NaCl <sup>[2]</sup> 1 g C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> Na <sub>3</sub> O <sub>7</sub> .H <sub>2</sub> O <sup>[4]</sup> 0,5 g C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> Na <sub>2</sub> O <sub>7</sub> .H <sub>2</sub> O <sup>[5]</sup>
LIMPEZA	1 mL sobrenadante 150 mg MgSO <sub>4</sub> <sup>[1]</sup> 25 mg PSA	1 mL sobrenadante 150 mg MgSO <sub>4</sub> <sup>[1]</sup> 50 mg PSA	1 mL sobrenadante 150 mg MgSO <sub>4</sub> <sup>[1]</sup> 25 mg PSA

Fonte: Saibt et al., 2022.

[1] - Sulfato de magnésio      [2] - Cloreto de sódio

[3] - Acetato de sódio      [4] - Citrato de sódio monohidratado

[5] - Citrato disódio monohidratado

A ampla variedade, complexidade e quantidade dos componentes presentes nas amostras de alimento ocasionam uma grande dificuldade na detecção e quantificação dos agrotóxicos. Por esse motivo, o método QuEChERS é dividido em três partes: (1) Extração; (2) Partição; (3) Limpeza, além de facilitar a detecção, ainda prolonga o tempo de vida dos equipamentos, como o do sistema cromatográfico (Prestes et al., 2011).

Na etapa de extração, usa-se acetonitrila, pois diminui as chances de extração de interferentes provenientes da amostra, como ceras, gorduras e pigmentos, além de promover a extração de grande parte dos analitos polares.

Na etapa de partição, são adicionados os sais na intenção de se obter o efeito de “salting out”, ou seja, diminuir a solubilidade de compostos orgânicos por meio de uma precipitação, fazendo a separação da fase orgânica da fase aquosa, obtendo uma solução chamada de extrato primário.

Na etapa de limpeza (clean-up) do extrato, é usada para promover uma melhor confiabilidade nos resultados obtidos pela cromatografia. A criação da limpeza do tipo extração em fase sólida dispersiva (d-SPE) reduz a presença de água residual enquanto promove a limpeza do extrato de forma rápida e eficiente. O sorvente usado nessa etapa retém os interferentes da matriz. A tabela a seguir (Tabela 4) mostra os tipos de sorventes que podem ser usados e sua principal finalidade de aplicação para obtenção do extrato limpo (Saibt et al., 2022).

Tabela 4: Uso de sorvente na limpeza

Sorvente	Coextrativos Removidos
PSA	Açúcares, ácidos graxos, ácidos orgânicos e pigmentos
C18	Lipídeos e coextrativos apolares
GCB	Pigmentos, esteróis e coextrativos apolares
Z-Sep+	Lipídeos e pigmentos
EMR	Lipídeos

Fonte: Saibt et al., 2022.

Sabendo da complexidade dos compostos presentes na matriz, o sinal do analito pode ser aumentado ou suprimido por diversos fatores. Essa interferência é aceitável e devem ser discutidos os motivos, desde o método de preparo até as partes do equipamento em que a amostra será analisada. A faixa de interferência entre -20 a 20% é considerada valores aceitáveis, porém o efeito matriz apresenta uma relação proporcional com o aumento da complexidade da matriz. Por consequência, diversos compostos apresentaram efeito matriz fora da faixa aceitável, chegando à faixa de -79 a 87% (Saibt et al., 2022).

### 3.8 Efeito Matriz

O efeito matriz é descrito na literatura como o efeito que os componentes presentes em uma amostra, principalmente de origem orgânica, afetam na detecção do analito, causando alterações no resultado esperado. O principal efeito é gerar porcentagens de recuperação superiores a 100% e também pode mascarar o pico do analito, causado principalmente pela perda do mesmo no sistema de injeção, proporcionando um falso negativo; falso positivo do composto alvo, devido aos componentes da amostra apresentarem propriedades físico-químicas similares ao do soluto no equipamento, acarretando a identificação errônea da espécie química quando na verdade o mesmo não está presente na amostra; aumento do sinal no detector, isso ocorre quando impurezas voláteis são eluídas junto ao analito e com tempo de retenção similar, e outras diversas formas de interferências. Mesmo sendo muito conhecido o efeito matriz entre os analistas que trabalham com amostras em cromatografia, ainda se tem uma carência de trabalhos que descrevem sobre os diversos casos de efeitos da matriz, pois há uma ampla variedade de formas como a amostra contrafaz o analito. O número de trabalhos reduz significativamente quando buscado na literatura brasileira (Pinho, 2009).

A verificação do efeito matriz foi primeiramente proposta por Matuszewski e colaboradores em 2006, que fizeram a comparação entre as inclinações das curvas dos padrões no solvente (ACN) com a inclinação obtida das soluções do extrato, usando o cálculo de orientação como visto na Equação 1.

$$\text{Efeit Matriz(\%)} = \frac{x_1 - x_2}{x_2} \times 100 \quad \text{Equação 1}$$

Em que  $x_1$  é a inclinação da reta obtida com a solução analítica do analito preparado a partir da extração da matriz, enquanto  $x_2$  é a inclinação da reta da solução do analito preparado com acetonitrila (Cabrera, 2012).

O efeito matriz é amplamente visto em amostras complexas como frutas, vegetais, mel, sucos, vinhos, óleo de oliva, tecidos animais, leite humano, solos etc. Mesmo sendo conhecido, não existe um método capaz de eliminar ou minimizar completamente. Para isso, é importante que o especialista conheça todos os componentes do equipamento e compreenda seu funcionamento a fim de adotar medidas que possam prever a interferência do efeito matriz e visar meios corretivos para obter ótimos resultados (Pinho, 2009). Devido a

isso, é indispensável abordar as partes do equipamento CG-EM, para prever possíveis efeitos matriz nesta pesquisa.

### **3.9 Validação**

É importante que todos os cálculos e procedimentos realizados sejam validados. Para isso, a ANVISA dispõe de normas e critérios de validação de métodos analíticos empregados para insumos farmacêuticos, medicamentos e produtos biológicos em todas as suas fases de produção. Na Resolução RDC Nº 166, de 24 de julho de 2017, descrevem-se pericialmente os parâmetros de validação como: seletividade, linearidade, intervalo, exatidão, precisão, limites de detecção e quantificação (LD e LQ), robustez, além de prever o efeito matriz para matrizes complexas (Brasil, 2017).

Sendo que a seletividade consiste na capacidade de identificar ou quantificar o analito mesmo na presença de componentes da amostra; a linearidade é a capacidade de obter a respostas do analito diretamente proporcional à concentração do analito na amostra; o intervalo é a repetibilidade sob mesmas condições e mesmo instrumento, com no mínimo 9 determinações de concentrações, sendo três baixas, três médias e três altas; a exatidão é o grau de concordância entre o valor obtido do analito com o valor dado como verdadeiro; a precisão é dada pela dispersão dos resultados, calculando o desvio padrão relativo conforme a fórmula " $DPR=(DP/CMD)X100$ ", em que DP é o desvio padrão e CMD, a concentração média determinada; o limite de detecção é a menor quantidade que pode ser detectada do analito presente na amostra, porém não necessariamente a sua quantificação, visando os valores do sinal/ruído; o limite de quantificação é a menor concentração do analito que pode ser quantificado com precisão e exatidão; a robustez é a capacidade de resistir pequenas variações das condições analíticas (Brasil, 2017).

### **3.10 CG-EM**

Cromatografia em fase gasosa acoplada a espectrometria de massa (CG-EM), do inglês *Gas Chromatography-Mass Spectrometry* (GC-MS). Consiste em duas técnicas amplamente usadas em análises de diversas áreas que envolvam a determinação e quantificação de espécies (Prestes et al., 2011). A primeira parte é o Cromatógrafo a Gás (CG), que pode ser encontrado na literatura também como “cromatografia a gás”, “cromatografia de fase gasosa”

ou “cromatografia gasosa”. É uma das técnicas mais utilizadas para análise qualitativa e quantitativa de espécies orgânicas voláteis ou volatilizáveis e que sejam termicamente estáveis (Garcia, 2021).

A amostra é injetada no equipamento por meio do injetor que pode ser do tipo on-column, split ou splitless, entre outros. Este trabalho usa apenas o injetor splitless, chamado também de técnica de injeção sem divisão de fluxo, no qual a amostra é injetada em uma câmara aquecida de vaporização por meio de uma seringa, geralmente de 10 µL. Essa técnica de injeção permite que a maior parte da amostra vaporizada seja transferida para a coluna cromatográfica. No processo de injeção, devem-se avaliar os parâmetros da temperatura do injetor, volume injetado, velocidade de injeção, natureza do solvente, entre outros, para que seja mais favorável a detecção dos analitos (André, 2021).

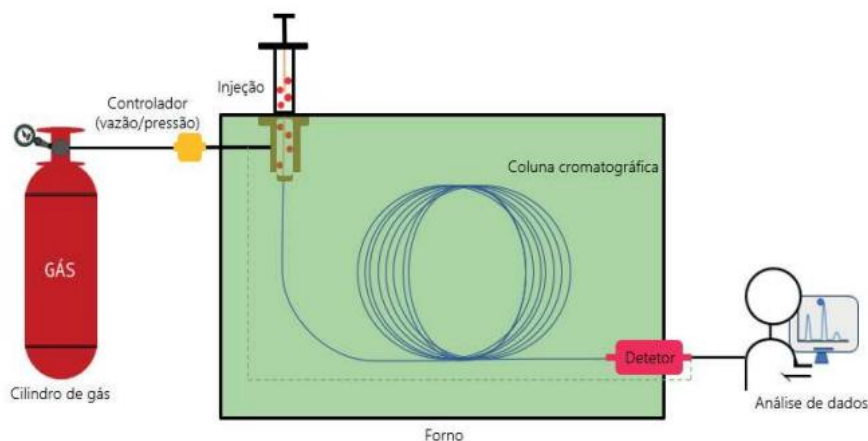
O CG consiste em uma fase móvel e uma fase estacionária. A fase móvel é um gás inerte com alta pureza, geralmente hélio, hidrogênio ou nitrogênio, tendo 99,999% de pureza, e tem como principal função arrastar o analito pela coluna cromatográfica, não tendo interação com as substâncias a serem analisadas, ou seja, faz apenas a eluição dos compostos (Garcia, 2021). A pressão exercida por esse gás junto à variação de temperatura da coluna cromatográfica faz com que as moléculas, de diferentes propriedades físico-químicas, sejam separadas e arrastadas pela coluna, tendo tempos de retenção distintos.

A fase estacionária do CG é um material, sólido ou líquido, que reveste o interior de um tubo com espessura de um fio de cabelo, tendo 0,10 a 0,75 mm de diâmetro, este chamado de coluna cromatográfica ou de coluna capilar. A fase estacionária tende a interagir com as moléculas da amostra. Cada componente na amostra apresenta afinidade diferente com a fase estacionária. Por consequência, cada substância se move em uma velocidade diferente na coluna cromatográfica, ficando retido por um certo tempo (TEIXEIRA et al., 2024; Garcia, 2021).

A coluna capilar tem comprimento que varia de 2 a 100 metros, atua em conjunto com o forno cuja temperatura é ajustada de acordo com as propriedades do analito, que pode ser constante por toda a corrida cromatográfica, ou pode ter a temperatura como rampa, fazendo um gradiente de temperaturas e pausas, conforme o estabelecido pelo analista (Skoog et al., 2008; Garcia, 2021). As principais partes do CG são: cilindro de gás com alta pureza, filtro de

gás, bico injetora, forno, coluna cromatográfica e detector. Uma representação pode ser vista na figura a seguir (Figura 4).

Figura 4: Representação de um cromatógrafo a gás (CG).



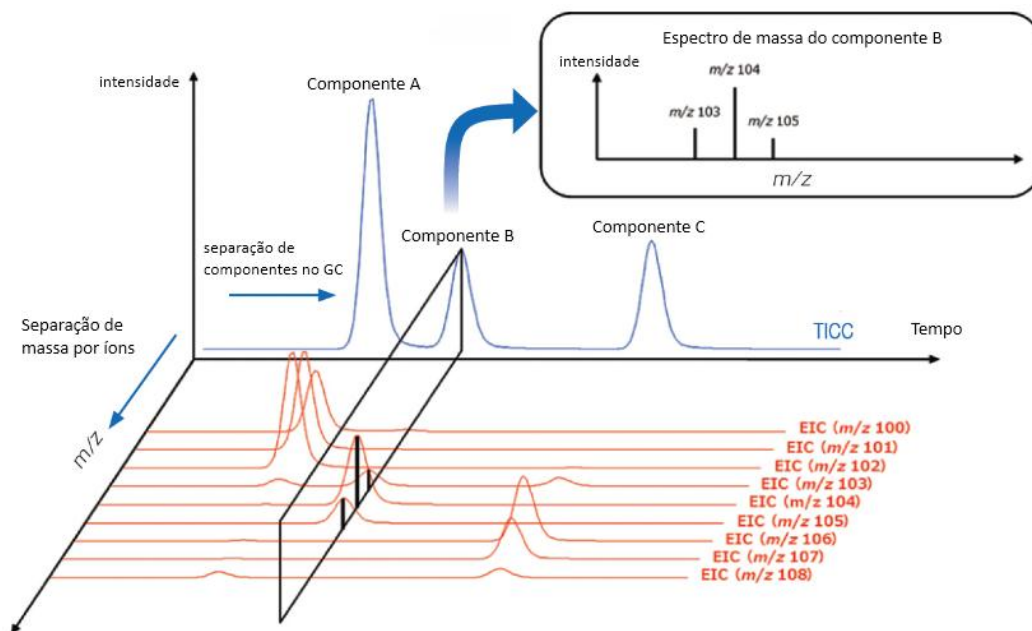
Fonte: Garcia, 2021.

A segunda parte é o espectrômetro de massas (EM), do inglês Mass Spectrum (MS), que é uma técnica muito utilizada como detector em análises por cromatografia. Com os avanços, surgiram diversos tipos de detectores, porém não com a finalidade de substituição, e sim de complementar as técnicas de análise. Os principais incluem: ionização em chama (FID); detector por condutividade térmica (TCD); detector por captura de elétrons (ECD); detector de nitrogênio e fósforo (NPD); detector por fotoionização (PID); detector fotométrico de chama (FPD); detector por condutividade eletrônica de Hall (LCD, Hall) e o detector por espectrometria de massas (MS), entre outros. Os detectores são nomeados conforme a propriedade físico-química do analito que é mensurada para sua detecção (Garcia, 2021).

Após a separação no CG, as moléculas são enviadas ao espectrômetro de massas por meio da parte do equipamento denominada interface, que opera na faixa de temperatura de 250 a 320 °C. O detector do Espectrômetro de Massas tem como principal função identificar os constituintes presentes da amostra. Porém, deve ter uma “sensibilidade adequada, boa estabilidade e reprodutibilidade, tempo de resposta curto e facilidade de utilização”. Contudo, a técnica espectrometria de massa baseia-se na separação de moléculas carregadas/ionizadas, produzidas por um método de ionização, deixando a espécie analisada, após ionização, íntegra ou fragmentada, fazendo relação entre massa/carga desses íons no detector (De Carvalho et al., 2024; Garcia, 2021). A Figura 5 mostram a forma como as técnicas

empregadas no CG-EM nos mostra os gráficos referentes à cromatografia a gás e ao espectro de massas, fazendo a relação entre ambos.

Figura 5: Técnica de cromatografia a gás e espectrometria de massa



Fonte: Adaptado de <https://www.jeol.com/products/science/gcms.php> pelo auto, 2025.

O espectrômetro de massas é constituído por três partes: fonte de íons, analisador de massas e sistema de detecção. A fonte de íons ou fonte de ionização é usada para converter espécies moleculares em íons positivos ou negativos em um sistema de vácuo, com diferentes técnicas como: termo-ionização, plasma, impacto de elétron e impacto de íon.

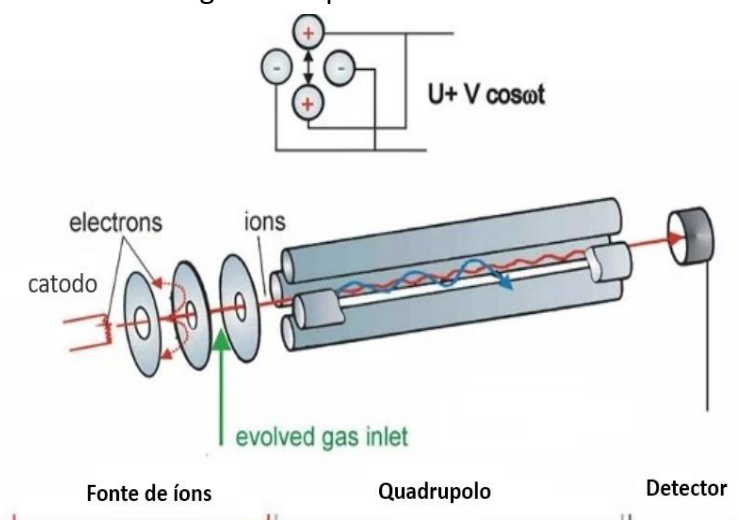
Na fonte de ionização por impacto de elétron, os elétrons produzidos em um filamento são acelerados e atraídos para uma placa com o campo elétrico positivo que pode ser nos valores de 60 a 100 V. Estes elétrons acelerados colidem com os componentes da amostra, gerando íons que são acelerados em direção ao analisador de massas (Sato, Kawashita, 2002).

No analisador de massas, usa-se o quadrupolo (Q), que são 2 polos negativos e 2 polos positivos simétricos e flutuantes. Os íons acelerados pelo campo produzido no quadrupolo movem-se em forma helicoidal. Geralmente, é utilizado um ou três quadrupolos em sequência. Quando há apenas um quadrupolo no sistema, este recebe o nome de single quadrupolo, já quando possui três, este é chamado de triplo quadrupolo. Q1 e Q3 são analisadores de massas e isolam os íons precursores, e Q2 é uma cela de colisões e fragmentações dos íons que saem de Q1 para prosseguirem para Q3. O quadrupolo permite

trabalhar no modo de operação FULL SCAN, que permite configurar uma faixa de  $m/z$  dentre os presentes na amostra. O outro modo de operar é o modo SIM (Selected Ion Monitoring), que permite ser informado sobre  $m/z$  específicos que se desejam monitorar, geralmente íons característicos do analito desejado (Sato, Kawashita, 2002; Prata, 2018).

O sistema de detecção tem a função detectar os diferentes íons e suas intensidades, convertendo em sinal elétrico para enviar para um sistema de processamento. Os mais comuns são: Lente de retardo, Detector “Daly”, detector MSC e Multiplicador de elétrons acoplado ao contador de íons, entre outros. O multiplicador de elétrons ou diodos multiplicadores de elétrons tem seu funcionamento no conjunto de diodos à base de Cu-Be polarizados com tensão entre 1 e 3 KV. Os íons que chegam têm alta velocidade e intensidade inferior a  $10^{-14}$  A, e quando colidem com o primeiro diodo, arrancam X quantidade de elétrons, essa quantidade depende da tensão de polarização. Estes elétrons são projetados para o segundo diodo, arrancam  $X^2$  elétrons, e novamente projetados para o terceiro, arrancando  $X^3$  elétrons. Portanto, a quantidade que chegar ao contador de íons se dá pela progressão de  $X^N$  em que N é a quantidade de diodos no sistema (Sato, Kawashita, 2002; Skoog et al., 2008). Uma representação das partes do espectrômetro de massa pode ser vista na Figura 6.

Figura 6: Espectrômetro de massas



Fonte: Adaptado de netsch pelo autor, 2025.

O acoplamento do CG ao EM resulta em uma técnica poderosa para analisar e quantificar amostras. O CG-EM permite a separação das moléculas de uma amostra com muito mais precisão, mesmo em quantidades extremamente pequenas, devido à sua alta

sensibilidade. Essa é sua principal vantagem em comparação com técnicas tradicionais, além de proporcionar resultados qualitativos e quantitativos com mais rapidez e clareza (Garcia, 2021).

#### **4 PARTE EXPERIMENTAL**

O desenvolvimento deste trabalho consistiu na otimização de um método para a identificação de resíduos do pesticida dieldrin em matriz de peixe do grupo tilápia, e sua validação, com a utilização da técnica de cromatografia a gás acoplada à espectrometria de massas (CG-EM). Primeiramente, foram otimizados os parâmetros da corrida cromatográfica para se adequarem à identificação e quantificação do analito em questão, seguido da plotagem da curva de calibração, feita com os dados obtidos na corrida cromatográfica das diluições feitas com o padrão analítico de alta pureza do dieldrin. Esses dados também permitiram a determinação do LQ. O extrato da matriz foi preparado usando o método de extração QuEChERS original. Os padrões analíticos do dieldrin foram diluídos com o extrato e novamente plotado o gráfico relacionando concentrações e áreas dos cromatogramas.

##### **4.1 Sistema Cromatográfico e Condições Cromatográficas**

O equipamento utilizado está disponível no laboratório central analítico (LabCrom) do curso de Química Licenciatura na Universidade Federal do Norte do Tocantins (UFNT). Portanto, foi utilizado o sistema de cromatografia gasosa modelo 7890B acoplado ao espectrômetro de massa 5977B, sendo o equipamento CG-EM/Agilent Technologies. Para a injeção dos analitos, utilizou-se o injetor no modo splitless com injeção de 1 µL, operando a uma temperatura de 240 °C e com pressão de 11,157 psi. A amostra é evaporada e introduzida na coluna cromatográfica com o auxílio do gás de arraste, sendo o gás de hélio com 99,999% de pureza, com vazão de 1,24 mL min<sup>-1</sup>. A coluna capilar usada é do modelo HP5-MS da Agilent, a qual tem dimensões de 30 m x 250 µm de diâmetro interno e 0,25 µm de espessura de filme da FE, que tem a composição 5% fenilmetilsiloxano. O forno foi configurado para operar no modo rampa, com variação de temperatura entre 50 a 280 °C. Esses valores foram baseados no trabalho de Sousa et al. (2025), adaptando-os para a corrida de análise do dieldrin e estão descritos na Tabela 5.

Tabela 5: Configuração de temperatura de forno

	Taxa °C min	Valor °C	T. de espera	tempo de execução
(inicial)	-	50	0	0
Rampa 1	15	180	3	11.667
Rampa 2	35	200	2	14.238
Rampa 3	35	280	0	16.524

Fonte: Adaptado de Sousa et. at. (2025) pelo autor, 2025.

O tempo da corrida, para essas configurações, apontou ser de 16,52 minutos, como visto na Tabela 5. Posteriormente, será discutida a otimização da rampa de temperatura.

A linha de transferência ou interface de acoplamento entre o CG e o EM operou a temperatura de 250 °C. O espectrômetro de massa usado tem como fonte de ionização do tipo por impacto de elétrons com 70 eV, o analisador quadrupolo simples com a temperatura de 150 °C operou no modo Full Scan na varredura da faixa entre 40 a 500  $m/z$ . Já no modo SIM, operou detectando os íons 81,2 e 79,1  $m/z$ , sendo este o íon de quantificação, e aquele, o íon de confirmação para o dieldrin. O tempo de corte da corrida foi de 4 minutos, pois o solvente geralmente tem o ponto de ebulição baixo, como o ACN por volta de 81 °C, e a sua alta quantidade promove ruídos exacerbados e acima dos limites de detecção do EM, gerando distorções no cromatograma.

A utilização do equipamento CG-EM requer um software especializado para enviar os parâmetros de configurações para o equipamento e suas partes. O software usado foi o MassHunter, o qual ajustou todos os valores adequados de acordo com a necessidade do analito e para melhor operabilidade do equipamento.

#### 4.2 Preparo do Padrão Analítico

O padrão analítico utilizado do dieldrin tem concentração igual a 100 mg L<sup>-1</sup>, e foi preparado a partir do padrão em pó do composto da marca Sigma-Aldric, cuja pureza é maior que 99,9%.

A princípio, foi preparada a solução estoque de 10 mg L<sup>-1</sup> em um balão de 10 mL, a partir da solução do padrão analítico, usando como solvente acetonitrila (ACN). Sendo este um solvente orgânico translúcido e inflamável, também chamado de cianeto de metila, com

ponto de fusão e ebulição igual a -45 e 81,6 °C, respectivamente (Bracht, 2011), é muito utilizado em soluções ou analitos orgânicos que serão analisados no CG.

Nesse preparo, por se tratar de alíquotas de volume muito baixo, foi utilizada uma pipeta de precisão com o valor máximo de 0,5 mL. Da solução estoque preparada (10 mg L<sup>-1</sup>) foram retiradas alíquotas para fazer as demais soluções para a curva de calibração, nos valores de 1000, 1500 e 2000 µg L<sup>-1</sup>, e para as soluções de 50, 100, 300, 600 µg L<sup>-1</sup>, por serem muito baixas, foram retiradas alíquotas da solução de 1000 µg L<sup>-1</sup>, todas usando o solvente ACN para as diluições. Em seguida, foram acondicionadas adequadamente em vials de 1,5 mL, como visto na Figura 7, e resfriadas para manter as propriedades e evitar degradações do dieldrin.

Figura 7: vials com as soluções para curva.



Fonte: Autor, 2025.

#### 4.3 Otimização da Corrida

Em primeiro momento, a injeção do dieldrin foi no modo Full Scan com as configurações mostradas na Tabela 5. No entanto, notou-se que as configurações do forno poderiam ser melhoradas. Portanto, a rampa de temperatura foi adequada para as configurações vistas na Tabela 6.

Tabela 6: Configuração 2 de forno.

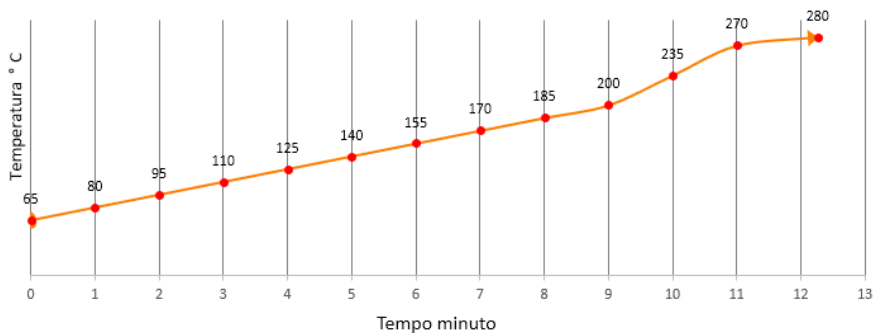
	Taxa °C min	Valor °C	T. de espera	tempo de execução
(inicial)	-	65	0	0
Rampa 1	15	200	0	9
Rampa 2	35	280	3	14.286

Fonte: Autor, 2025.

Ainda se pôde notar que pequenos ajustes poderiam ser feitos a fim de reduzir o tempo de detecção do analito sem degradar o mesmo e diminuir o tempo total da corrida.

Com o objetivo de prospectar melhores condições de análise, a rampa de temperatura foi otimizada e pode ser vista na forma de gráfico na Figura 8, reduzindo o tempo para 12 min e 16 seg., sendo esses parâmetros adotados para todas as corridas neste trabalho.

Figura 8: Rampa de temperatura otimizada

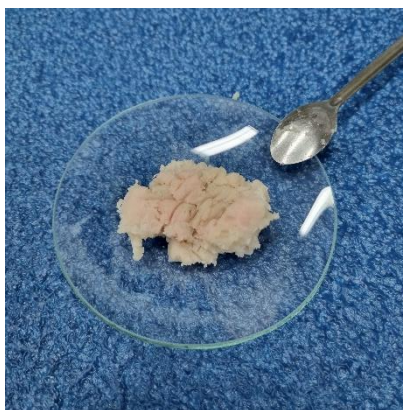


Fonte: Autor, 2025.

#### 4.4 Preparação da Amostra com QuEChERS

O grupo do peixe escolhido foi a tilápia, pelos motivos abordados anteriormente. O filé congelado da tilápia foi comprado em um supermercado na cidade de Araguaína-TO. O filé de tilápia foi processado em um triturador de alimentos, para ser armazenado em um recipiente condicionado e congelado para o uso posterior. A amostra triturada pode ser vista na Figura 9.

Figura 9: Amostra de peixe



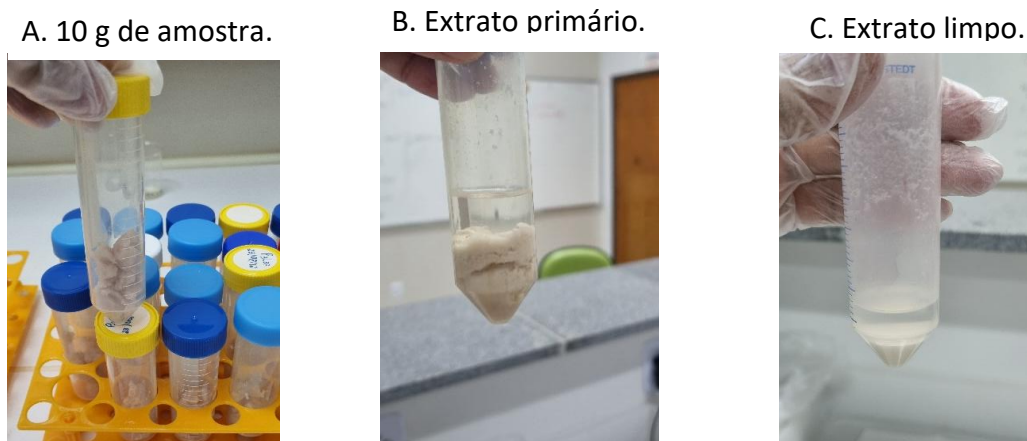
Fonte: Autor, 2025.

O método para o preparo foi o QuEChERS original, e para isso, foram pesados, em tubos de ensaio de 50 mL, 4 g de  $MgSO_4$  anidro junto a 1 g de NaCl, esses são os sais de

partição, e em outros tubos foram pesados 0,150 g de  $\text{MgSO}_4$  com 0,025 g de PSA, esses são os sais de limpeza.

Como já citado, o método de extração QuEChERS é dividido nas 3 etapas: Extração, na qual a amostra triturada do filé de tilápia foi pesada em 10 g e misturada ao ACN no tubo de ensaio de 50 mL (Figura 10 A), seguido de 10 minutos de vórtex para misturar e solubilizar a amostra. **Partição**, após o vórtex, foram adicionados os sais de partição ( $\text{MgSO}_4$  anidro e NaCl), seguido de 1 minuto de vórtex, finalizando com 10 minutos de centrifuga. Dessa forma, é obtido o extrato primário (Figura 10 B) descrito pelo método utilizado. Após a centrifuga, um precipitado é formado no fundo dos tubos, e toda a parte líquida é mensurada e transferida para outros tubos. A **limpeza** utilizada consiste em adicionar os sais de limpeza ( $\text{MgSO}_4$  e PSA) ao extrato primário, seguido de 1 minuto de vórtex, e novamente, 10 minutos de centrifuga. Nessa etapa, é obtido o extrato limpo (Figura 10 C) descrito pelo método QuEChERS.

Figura 10: Processo do método QuEChERS.



Fonte: Autor, 2025.

#### 4.5 Preparo dos Padrões com o Extrato da Matriz

Após a extração dos componentes da matriz via método QuEChERS, novamente foram preparadas as concentrações nos valores de: 50, 100, 300, 600, 1000, 1500, 2000  $\mu\text{g L}^{-1}$  de dieldrin, agora para a curva do analito por sobreposição na matriz, ou seja, as alíquotas do padrão do dieldrin, feitas na etapa anterior, foram diluídas usando o extrato da matriz. E para evitar que partículas de algum sal usado possam permanecer na solução e danificar o equipamento, as soluções foram filtradas com filtro de seringa PTFE (Politetrafluoretileno) de

0,45 micrômetros. Por fim, cada solução foi depositada em frascos condicionados e identificados para injeção posterior (Figura 11).

Figura 11: Concentrações com amostra.



Fonte: Autor, 2025.

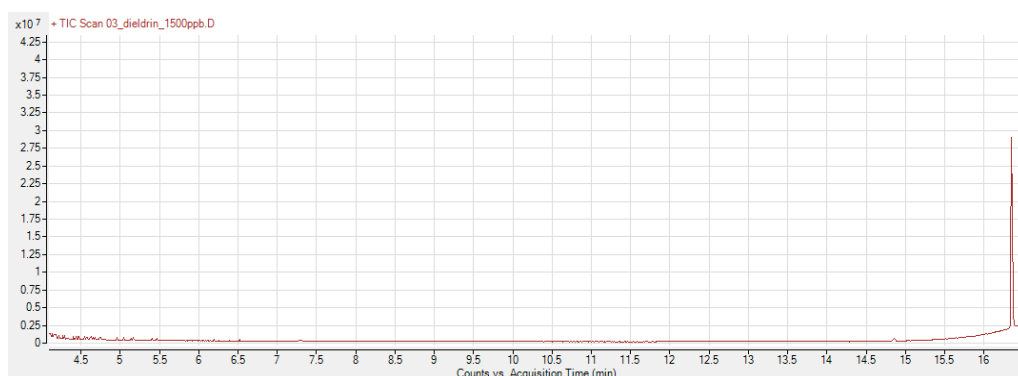
Desses frascos, retirou-se aproximadamente 0,8 mL e foram transferidos para os vials, adequados para a injeção no CG, similar aos da Figura 7. E, para essa injeção no CG-EM, foi utilizado o método otimizado na etapa anterior que estabeleceu as melhores configurações de tempo e temperatura.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Detecção do Dieldrin e Otimização da Corrida

O padrão analítico na concentração de  $1500 \mu\text{g L}^{-1}$  em ACN foi injetado no modo Full Scan para constatar a presença do dieldrin ou possíveis interferentes no padrão analítico provenientes de degradação por tempo ou outros fatores. Esta primeira corrida também permitiu encontrar as configurações adequadas para a análise do dieldrin, sem que haja um tempo excessivo da corrida ou temperaturas elevadas, em tempos curtos, que possam vir a degradar o analito. Tendo como primeiras configurações de forno os valores expressos na Tabela 5, junto ao tempo da corrida cromatográfica e o gradiente de temperatura. O cromatograma de resposta desta corrida pode ser visto na Figura 12: Cromatograma do dieldrin.

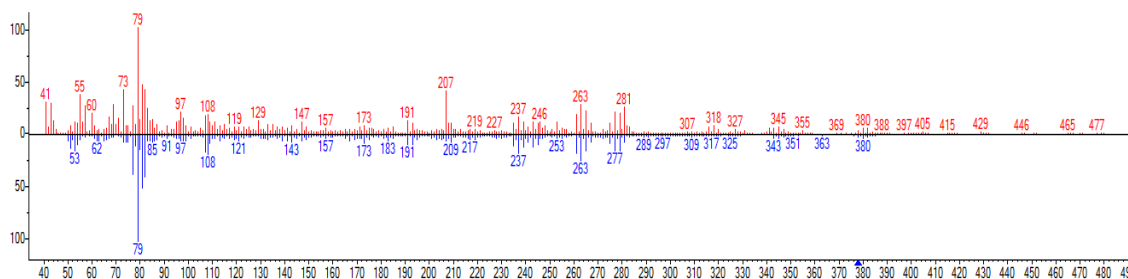
Figura 12: Cromatograma do dieldrin com condições da Tabela 5



Fonte: Autor via MassHunter, 2025.

O cromatograma teve um pico acentuado e baixo ruído. Para confirmar que se trata do analito em questão, usou-se a biblioteca NIST para comparar os íons presentes nesse pico, cuja quantidade é representada pela sua intensidade no cromatograma. Assim, podendo comparar o espectro de massas disposto nesse pico. A biblioteca fez as comparações entre as  $m/z$  da corrida e as dispostas nesta biblioteca, como mostra a Figura 13, no qual o espectro em vermelho é o da corrida, e o azul é o da biblioteca NIST.

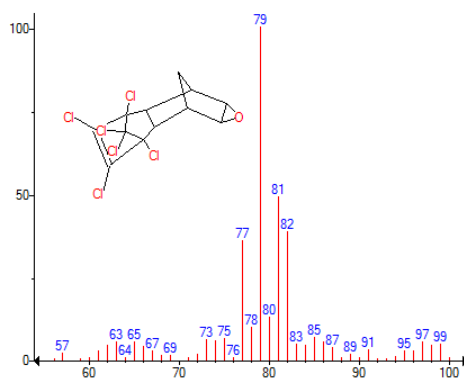
Figura 13 : Comparação entre  $m/z$  da amostra com a disposta na NIST



Fonte: Autor via NIST, 2025.

O cruzamento dos dados das relações  $m/z$  da amostra com os da biblioteca NIST retornou uma probabilidade de 89,7% de que se trata da molécula do dieldrin. Este composto teve o tempo de retenção igual a 16,78 minutos, como visto no cromatograma da Figura 12. Os íons mais intensos foram os 79 e 81  $m/z$ . Assumindo que o íon 79  $m/z$  é usado para quantificação do analito, enquanto que 81  $m/z$  é usado para confirmação, valores estes usados para operar em modo SIM. A Figura 14 mostra os valores de íons mais intensos.

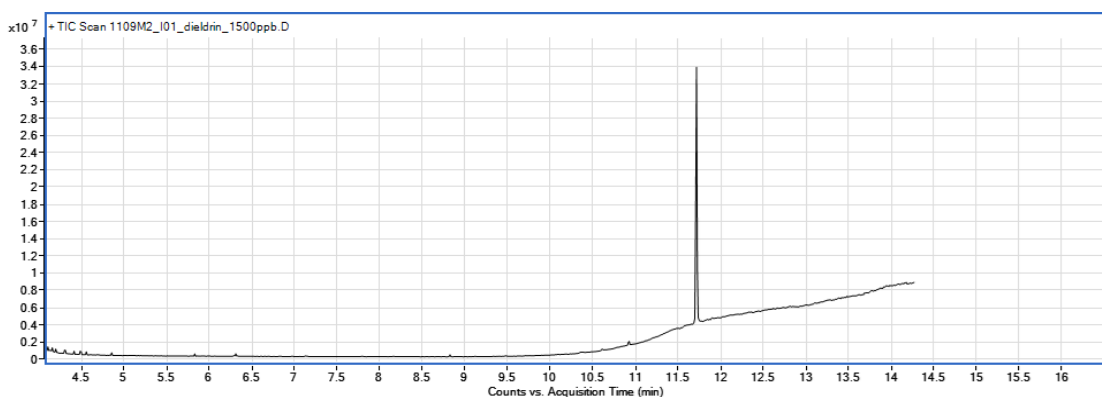
Figura 14: Íons de identificação do dieldrin



Fonte: Autor via NIST, 2025.

Após a otimização do método cromatográfico, onde obteve as condições da rampa expressa na Figura 8, a corrida posterior foi injetada no modo SIM com destaque nos íons 79 e 81  $m/z$ , a fim de enfatizar a resolução do analito no cromatograma. Essas configurações melhoradas ocasionaram a redução do tempo de retenção do dieldrin, antes no tempo de 16,78 minutos, como visto no cromatograma da Figura 12, e indo para 11,72 minutos. Essa diferença expressa uma redução total de 30% no tempo de retenção. Essa configuração também se mostrou eficaz, pois aumenta a intensidade do pico referente aos íons do dieldrin de  $2,81 \times 10^7$  para  $3,4 \times 10^7$ , considerando a mesma concentração injetada, proporcionando um aumento de aproximadamente 16,4% na quantificação, como visto no cromatograma na Figura 15.

Figura 15: Redução do tempo de retenção do dieldrin. Condições da Figura 8



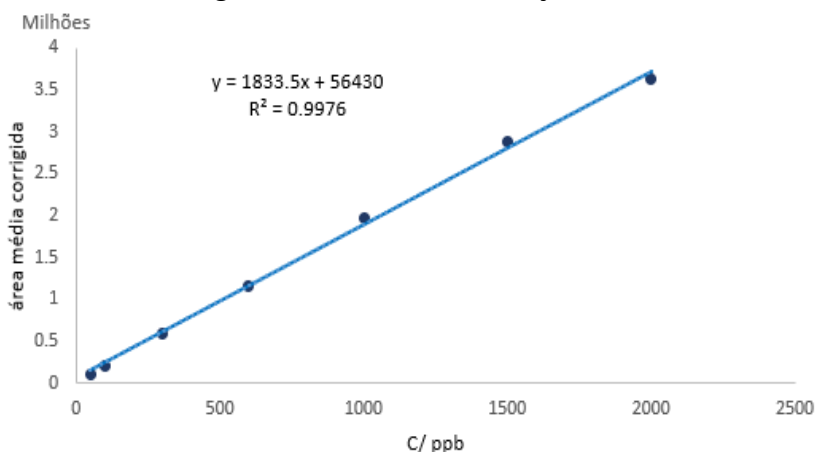
Fonte: Autor, 2025.

Estas configurações para a corrida no modo SIM mostraram ótimos resultados, pois os sinais de ruídos são mais baixos e, além de não apresentar sinais interferentes, houve ganho na intensidade da detecção do dieldrin.

## 5.2 Curva de Calibração do Dieldrin

Assim que identificado o analito e melhorados os parâmetros da corrida, a curva de calibração pode então ser feita. As concentrações preparadas nos valores de 50, 100, 300, 600, 1000, 1500 e 2000  $\mu\text{g L}^{-1}$ , descritas no tópico preparo do padrão analítico deste trabalho, foram injetadas no CG-EM, em três repetições, no modo SIM, verificando os íons do dieldrin (79 e 81  $m/z$ ). Sabendo o tempo de retenção do dieldrin, foi obtido o valor de área de todos os cromatogramas de cada corrida referente a cada concentração. Para cada valor de área das concentrações dos analitos, foi subtraído o valor referente ao valor do branco. Assim se tem o valor no eixo Y, e para o eixo X são os valores das concentrações injetadas em  $\mu\text{g L}^{-1}$ . O gráfico plotado com os valores obtidos pode ser visto na Figura 16.

Figura 16: Curva de calibração do dieldrin



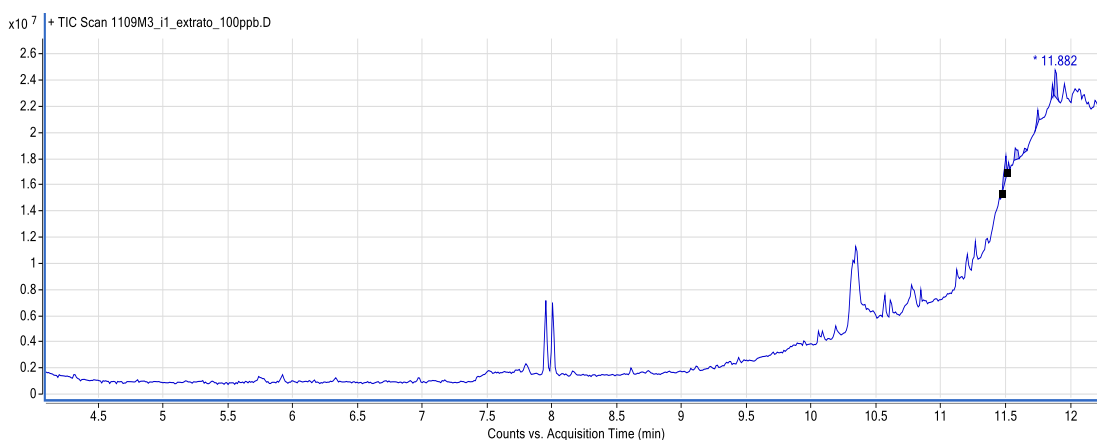
Fonte: Autor via Excel, 2025.

Dessa forma, é possível fazer uma relação entre a área e a concentração do analito. A equação referente à reta é dada pela regressão linear é  $y = 1833,5x + 56430$ , e o valor do Coeficiente de Determinação ( $R^2$ ) é igual a 0,9976. O valor próximo da unidade mostra que os pontos têm pouca dispersão sobre uma reta de regressão linear. Estes cálculos foram feitos usando as funções dispostas no Excel para análise estatística de dados, usando essas funções para a plotagem dos gráficos, cálculo da regressão linear e para o valor de  $R^2$ .

### 5.3 Cromatograma da Matriz

A princípio, foi injetado no modo Full Scan uma concentração de  $100 \mu\text{g L}^{-1}$  de dieldrin no extrato da matriz (descrito no tópico preparo do padrão matriz), a fim de identificar compostos presentes na amostra do filé de tilápia, possíveis contaminantes e constatar a presença do analito nesta concentração. Além disso, buscou-se verificar a qualidade da amostra e dos compostos presentes na matriz. Os parâmetros da corrida cromatográfica foram os otimizados na etapa anterior. O gráfico da corrida pode ser visto na Figura 17.

Figura 17: Padrão com  $100 \mu\text{g L}^{-1}$  de dieldrin no extrato da matriz no modo Scan.

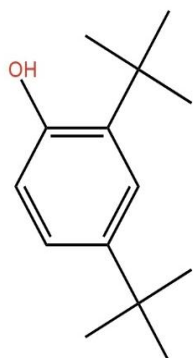


Fonte: Autor via MassHunter, 2025.

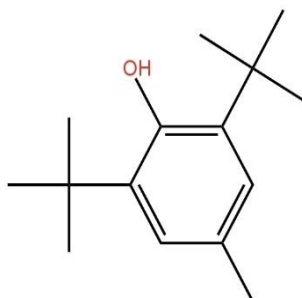
Alguns picos se destacam no cromatograma, como os do tempo próximo a 8 e 10,5 minutos. No entanto, a maioria dos picos vistos tem valores de probabilidade abaixo de 50%, segundo a biblioteca NIST, como o pico intenso em 10,30 min. Porém, entre os que têm probabilidade acima de 50%, destacam-se os vistos na Figura 18, em que A e B são compostos referentes aos dois picos próximos de 8 minutos, e a Figura 18 C mostra o composto referente ao pico em 10,63 min.

Figura 18: Compostos presentes na matriz.

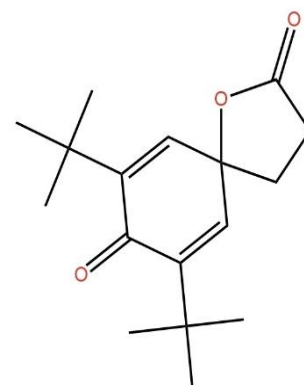
A. Composto em 7,96 min.



B. Composto em 7,96



C. Composto em 10,63



Fonte: Adaptado da biblioteca NIST pelo autor, 2025.

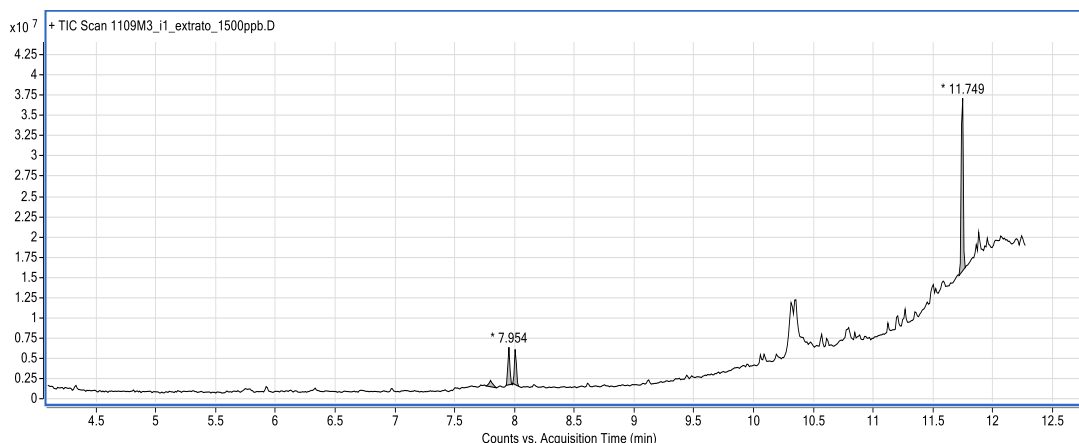
O composto A, é conhecido como 2,4-Di-tert-butylphenol (CAS 96-76-4), é um subproduto de processos químicos. É usado em matéria-prima de antioxidantes, combustível, aditivos e misturas de combustível, aditivos de plástico e borracha. Considerado nocivo ao ser humano e ao meio ambiente, pois em experimento provou causar toxicidade hepática e renal em ratos (Martinez, 2020).

O composto da Figura 18 B é o Butilado Hidroxitolueno (BHT) (CAS 128-37-0) é um antioxidante sintético que prove proteção na reação de oxidação dos óleos e gorduras, também é usado como aditivo de alimentos (Silva, 2024).

O composto Figura 18 C 7, 9-di-tert-butyl-1-oxaspiro (4, 5)deca-6, 9-diene-2, 8-dione (CAS 82304-66-3) é de origem sintética, é um lixiviável de plástico. Este composto é de caráter preocupante, pois há um aumento na detecção em águas (Moschet, 2018).

Uma vez identificados os compostos presentes sob baixa concentração do dieldrin, outra injeção, também no modo Full Scan, com a concentração de  $1500 \mu\text{g L}^{-1}$ , foi realizada para verificar se o tempo de retenção do dieldrin sofre algum tipo de deslocamento proporcionado pela matriz, ou algum outro tipo de interferência visivelmente no cromatograma. O resultado cromatográfico da corrida pode ser visto na Figura 19.

Figura 19: Matriz com 1500  $\mu\text{g L}^{-1}$ .



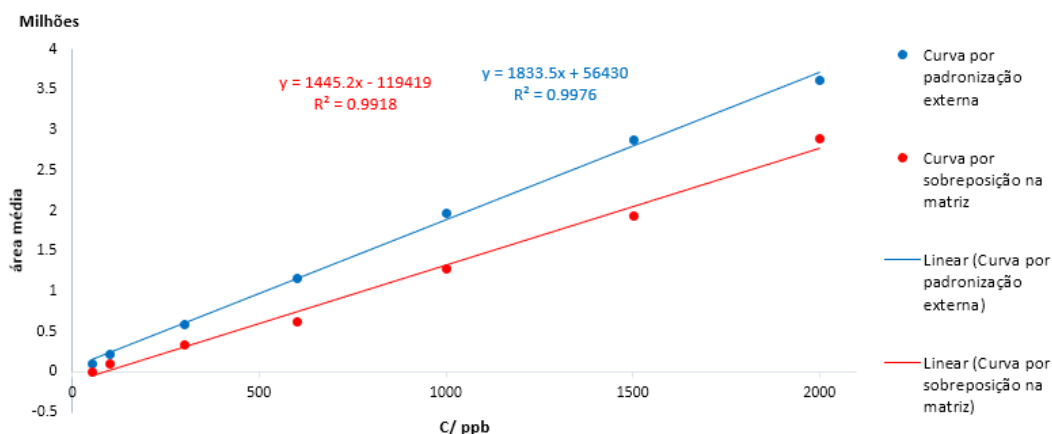
Fonte: Autor, 2025.

Neste cromatograma, pode ser notado o pico mais intenso no tempo de 11,75 minutos, sendo este o tempo de retenção do dieldrin, que é confirmado pelos íons descritos anteriormente de 79 e 81  $m/z$ . Portanto, a matriz não proporciona deslocamento do tempo de retenção do dieldrin. Para constatar o efeito da matriz, os dados obtidos do espectrômetro de massas foram submetidos aos cálculos descritos no tópico 3.8 Efeito Matriz, isso é discorrido no tópico a seguir.

#### 5.4 Análise do Efeito Matriz

As concentrações, no extrato da matriz, foram injetadas no CG-EM com modo de operação SIM, em triplicata, para realizar novamente os cálculos e a plotagem do gráfico. Logo, de posse dos dados referentes a cada área de cada pico, no tempo de retenção do dieldrin (11,75 min), foi subtraído o valor de base, referente à amostra com concentração 0  $\mu\text{g L}^{-1}$  de dieldrin (branco), e feita a média para correlacionar com as concentrações. A plotagem do gráfico é vista na Figura 20, já comparando com o gráfico do padrão analítico do dieldrin em ACN (em azul).

Figura 20: Gráfico da correção linear do dieldrin em ACN e dieldrin no extrato da matriz.



Fonte: autor, 2025.

Para o gráfico das concentrações com o extrato (vermelho), foi obtida a equação  $y = 1445,2x - 119419$ . O valor de  $R^2$  igual a 0,9918 demonstra uma boa relação linear entre os eixos. A equação referente à regressão linear de cada gráfico nos deu os valores de cada coeficiente angular, permitindo calcular a existência do efeito matriz, como já mencionado. O resultado da equação foi de -21,17% para o efeito matriz, sendo um valor aceitável por se tratar de uma matriz complexa, mesmo que fora do intervalo de -20 a 20%, pode ser usada a curva na matriz para análises quantitativas. O valor negativo indica que componentes presentes na matriz interferem na detecção do analito, suprimindo seu sinal, resultando em uma área menor no cromatograma do que a área esperada na mesma concentração.

## 5.5 Validação

ANVISA dispõe das normas e dos critérios de validação de métodos analíticos, como já citado. Portanto, este trabalho pôde confirmar a seletividade na identificação do dieldrin com o extrato da matriz e sem o extrato, em diferentes concentrações, ainda diferenciando de outros compostos presentes na matriz. A linearidade foi confirmada mediante a plotagem dos gráficos, com e sem a matriz, provando a relação entre a área dos picos no cromatograma com as concentrações preparadas, mostrando uma tendência linear de aumento da área proporcional ao aumento da concentração, com pouca dispersão dos pontos. Portanto, pode expressar com confiança a faixa linear de trabalho dentro desta linearidade (faixa de trabalho), resultando em valores aceitáveis de sensibilidade e confiança. O intervalo é confirmado por

meio das triplicatas, sendo sete concentrações diferentes do analito, seja com o extrato da matriz ou com ACN, todos com as mesmas condições, configurações e no mesmo equipamento. A precisão foi confirmada com base no cálculo do desvio padrão relativo, o qual obteve-se o valor médio de 2,2% para a curva de calibração do padrão analítico do dieldrin em ACN, e para as concentrações do dieldrin no extrato o desvio padrão relativo teve o valor de 4,8%. Um valor abaixo de 20% é considerado aceitável, e valores abaixo de 5% são considerados ótimos. O limite de quantificação (LQ) foi obtido por meio de diversas diluições, tendo o valor de  $50 \mu\text{g L}^{-1}$  para o pesticida dieldrin, podendo a partir desse valor ser a faixa linear de trabalho com alta confiança no valor obtido para a concentração. A robustez é um parâmetro opcional para validação de método, e não foi aplicado neste trabalho. Por fim, pretende-se dar continuidade a este trabalho verificando a exatidão e o limite de detecção (LD) em estudos futuros, além de aplicar o método em análises quantitativas de amostras comerciais.

## 6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Mediante os procedimentos aqui realizados, conclui-se que a técnica de cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas é uma técnica muito precisa na identificação e quantificação do organoclorado dieldrin. Além disso, a otimização da técnica mediante a configuração dos parâmetros de temperatura do forno do cromatograma. Obteve-se ótimos resultados no tempo de corrida, tempo de retenção e resolução do cromatograma. Evidenciado pela linearidade da curva de calibração do padrão analítico. Esse gráfico corresponde à correlação entre a área e concentração, resultando no valor de  $R^2$  igual a 0,9976. O procedimento descrito neste trabalho só foi possível devido à utilização do método de extração de amostra QuEChERS original. Ele se mostrou eficiente para a detecção do dieldrin na matriz de peixe. Ainda permitiu a identificação e quantificação com precisão do dieldrin dentro da faixa linear de trabalho.

Comparando a curva do dieldrin em ACN e a curva no extrato de peixe, comprovou-se que a amostra proporciona o efeito matriz com o valor de -21%, ou seja, a matriz interfere na detecção do dieldrin. Isso se deve à vasta quantidade e complexidade dos constituintes orgânicos da matriz. Havendo então supressão das moléculas do dieldrin ao longo da corrida cromatográfica. O valor de LQ estimado é um valor muito próximo de  $50 \mu\text{g L}^{-1}$ , estimando o início da faixa linear de precisão, tendo o valor máximo  $2000 \mu\text{g L}^{-1}$ . Isso implica que qualquer faixa dentro desse intervalo pode ser usada como a faixa linear de trabalho com alta confiança. E para chegar nessa confiança, todo procedimento foi validado seguindo as normas dispostas pela ANVISA para validação de método. As normas dispõem sobre a seletividade, linearidade, intervalo, exatidão, precisão, limite de detecção, limite de quantificação e robustez (opcional).

### 6.1 Perspectivas futura

- Determinação de LD por diluições sucessivas utilizando o solvente e o extrato da matriz.
- Estimar a exatidão por meio dos testes de recuperação.
- Aplicação do método em amostras reais de rios.

## 7 REFERÊNCIAS

ANDRÉ, J. F. G. **Validação e implementação de um método de determinação de hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (PAHs) em sedimentos marinhos**. 2021. Tese (Mestrado em química) - Universidade de Lisboa, Lisboa, 2021.

BRACHT, F. ACETONITRILA (CAS No. 75-05-8). **Revista Virtual de Química**, v. 3, n. 1, p. 51-52, 2011.

BRAIBANTE, M. E. F.; ZAPPE, J. A. **A química dos agrotóxicos**. *Química Nova na Escola*, v. 34, n. 1, p. 10-15, 2012.

BRASIL. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. **Resolução RDC n.º 166, de 24 de julho de 2017**. Dispõe sobre a validação de métodos analíticos. Diário Oficial da União: seção 1, Brasília, DF, 25 jul. 2017. Disponível em: [https://www.in.gov.br/materia/-/asset\\_publisher/Kujrw0TZC2Mb/content/id/19194581/do1-2017-07-25-resolucao-rdc-n-166-de-24-de-julho-de-2017-19194412](https://www.in.gov.br/materia/-/asset_publisher/Kujrw0TZC2Mb/content/id/19194581/do1-2017-07-25-resolucao-rdc-n-166-de-24-de-julho-de-2017-19194412). Acesso em: 02 dez 2024

BRASIL. **Lei nº 14.785, de 27 de dezembro de 2023**. Dispõe sobre a pesquisa, a experimentação, a produção, a embalagem, a rotulagem, o transporte, o armazenamento, a comercialização, a utilização, a importação, a exportação[...]. Diário Oficial da União: seção 1, Brasília, DF, 28 dez. 2023. Disponível em: [https://www.planalto.gov.br/ccivil\\_03/\\_ato2023-2026/2023/lei/l14785.htm](https://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2023-2026/2023/lei/l14785.htm). Acesso em: 02 dez 2024

BRASIL. Ministério da Saúde. **Portaria GM/MS nº 888, de 4 de maio de 2021**. Estabelece os padrões de qualidade para água potável e seu controle e vigilância. Diário Oficial da União: seção 1, Brasília, DF, 7 maio 2021. Disponível em: <https://www.in.gov.br/en/web/dou/-/portaria-gm/ms-n-888-de-4-de-maio-de-2021-318461562>. Acesso em: 02 dez 2024

BRASIL. Ministério da Saúde. **Portaria nº 2.914, de 12 de dezembro de 2011**. Dispõe sobre os procedimentos de controle e vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade. Diário Oficial da União: seção 1, Brasília, DF, 14 dez. 2011. Disponível em: [https://bvsms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/gm/2011/prt2914\\_12\\_12\\_2011.html](https://bvsms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/gm/2011/prt2914_12_12_2011.html). Acesso em: 02 dez 2024

CABRERA, L. C. et al. **Estudo do efeito matriz na determinação de agrotóxicos em diferentes tipos de arroz pelo método QuEChERS modificado e LC-MS/MS**. 2012. Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2012.

CAMPANI, D. B.; CAMILOTTI, A. **Efeitos do uso de inseticidas e óleos essenciais no controle de mosquitos na saúde humana e ambiente**. In: Congresso Internacional de Tecnologias para o Meio Ambiente (7.: 2023: Bento Gonçalves). Trabalhos técnicos. Caxias do Sul: UCS, 2023.

CARPANEZZI, L. et al. História e evolução da mecanização. **Revista Científica Eletrônica Agronomia**, Garça, v. 1, n. 25, p. 45-51, 2018.

CETESB. **Valores de Referência de Toxicidade para a Saúde Humana: ALDRIN, DIELDRIN E ENDRIN**. Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental, São Paulo, 2008.

CORDOVIL, E. S.; FRANCEZ, P. A. Desafios analíticos na identificação de drogas sintéticas NBOMe e NBOH no contexto forense: uma revisão bibliográfica. **Revista Brasileira de Criminalística**, v. 13, n. 1, p. 168-175, 2024.

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

DE CARVALHO, E. M.; DA SILVA, L. L. C.; MUÑOZ, J. A. H. Métodos e Processos para Estudos em Metabolômica de Plantas Mediciniais: aplicações da ressonância magnética nuclear e da espectrometria de massa. In: LÓPEZ, R. E. S.; SILVA, L. L. C. (orgs.). **Saberes, Ciências e Plantas Mediciniais: uma abordagem multidisciplinar**. Rio de Janeiro: Farmanguinhos/Fiocruz, 2024. p. 289-321.

DE OLIVEIRA, E.G. et al. **Produção de tilápia: mercado, espécie, biologia e recria**. Embrapa Meio-Norte, 2007.

FROIS, A. C. F.; PEREIRA, S. G. **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.

GARCÍA, Y. M. et al. Extração e análise de compostos orgânicos voláteis por SPME-HS e GC-MS—um breve referencial teórico. In: MELO, JOF (org.). **Ciências agrárias: o avanço da ciência no Brasil**. Guarujá-São Paulo: Editora Científica, 2021. v. 1.

LARANGOTE, G. P. **Novo marco regulatório de classificação dos agrotóxicos no Brasil: padrão internacional GHS**. ANÁPOLIS-GO, 2020.

MENESES, T. M. X. 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**. Rio de Janeiro, 2022.

MOSCHET, C. et al. Household dust as a repository of chemical accumulation: new insights from a comprehensive high-resolution mass spectrometric study. **Environmental Science & Technology**, v. 52, n. 5, p. 2878-2887, 2018.

PEIXE, B.R. **Anuário brasileiro da piscicultura**. PEIXE BR, 2024. Disponível em: <https://www.peixebr.com.br>. Acesso em: 15 dez 2024.

PEREIRA, W. V. **Estreptococose em Tilápia (Oreochromis spp.): Revisão da literatura**. Trabalho de conclusão de curso (graduação em Medicina Veterinária) – Faculdade de Medicina Veterinária e Zootecnia, Campus de Botucatu, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Botucatu, 2023

PINHO, G. P. et al. Efeito de matriz na quantificação de agrotóxicos por cromatografia gasosa. **Química Nova**, v. 32, p. 987-995, 2009.

PRATA, M. J. **Determinação de opiáceos em sangue total com recurso a sistemas de microextração e cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massa triplo quadrupolo.** 2018. Tese (Doutorado) – Universidade Da Beira Interior, Covilhã, 2018.

PRATES, C. B.; GEBARA, S. S.; RÉ-POPPI, N. Análise de pesticidas organoclorados em água usando a microextração em fase sólida por headspace com cromatografia gasosa e espectrometria de massas. **Química Nova**, v. 34, p. 1260-1264, 2011.

PRESTES, O. D. et al. QuEChERS: Um método moderno de preparo de amostra para determinação multirresíduo de pesticidas em alimentos por métodos cromatográficos acoplados à espectrometria de massas. **Química Nova**, v. 32, p. 1620-1634, 2009.

PRESTES, O. D.; ADAIME, Martha Bohrer; ZANELLA, Renato. QuEChERS: possibilidades e tendências no preparo de amostra para determinação multirresíduo de pesticidas em alimentos. **Scientia Chromatographica**, v. 3, n. 1, p. 51-64, 2011.

REYES MARTINEZ, Yol Poksical Monica. **Exposure to synthetic antioxidants disrupt early development in the frogs *Silurana tropicalis* and *Lithobates pipiens*.** 2020. Tese (Doutorado) – Université d'Ottawa/University of Ottawa, Ottawa, 2020

SABEDRA, C. A. L. F. et al. **Qualidade das águas do Rio Santa Maria no município de Dom Pedrito-RS.** Bélem-PA: RFB Editora, 2020.

SAIBT, N. et al. **Determinação multirresíduo de agrotóxicos em abelha (*Apis mellifera*) empregando mini-QuEChERS e UHPLC-MS/MS.** 2022. Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2022

SANTOS, I. C. **Análise exploratória para biomonitoramento ambiental de praguicidas organoclorados em peixes na baía de Guanabara.** Rio de Janeiro. 2018.

SANTOS, V. M. R. 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.

SATO, K.; KAWASHITA, K. **Espectrometria de massas em geologia isotópica.** Geologia USP. Série Científica, v. 2, p. 57-77, 2002.

SCBT. **Dieldrin (60-57-1).** Disponível em: <https://www.scbt.com/pt/p/dieldrin-60-57-1>. Acesso em: 1 jan. 2025.

SILVA, E. T. **Determinação do fator de proteção de biodiesel B100 em misturas de antioxidantes sintéticos TBHQ, BHT e BHA.** Londrina, 2016

SKOOG, D. A. et al. **Fundamentos de Química Analítica.** 8. ed. São Paulo: Cengage Learning, 2008.

SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA. **DDT, C<sub>14</sub>H<sub>9</sub>Cl<sub>5</sub>.** Disponível em: <https://qnint.s bq.org.br/novo/index.php?hash=molecula.461>. Acesso em: 19 ago. 2024.

SOUSA, J. S. I.; PEIXOTO, A. M.; TOLEDO, F. F. **Enciclopédia Agricultura Brasileira**. 1. ed. São Paulo: Editora da Universidade Federal de São Paulo, 1995.

SUASSUNA, K. DE SUBSTÂNCIAS, **Campanha. Contaminação em Paulínia por aldrin, dieldrin, endrin e outros compostos tóxicos produzidos e descartados pela Shell do Brasil SA**. São Paulo, 2001.

TEIXEIRA, D. F.; MARQUES, A. M.; SILVA, L. L. C.; TELLIS, C. J. M. Isolamento, purificação e caracterização de metabólitos secundários vegetais. In: LÓPEZ, R. E. S.; SILVA, L. L. C. (orgs.). **Saberes, Ciências e Plantas Medicinais: uma abordagem multidisciplinar**. Rio de Janeiro: Farmanguinhos/Fiocruz, 2024. p. 253-288.

VIEGAS JÚNIOR, C. Terpenos com atividade inseticida: uma alternativa para o controle químico de insetos. **Química Nova**, v. 26, p. 390-400, 2003.