

Universidade de Brasília
Instituto de Química - IQ

Maria Amélia Albergaria Estrela

**Desenvolvimento de metodologia para determinar cloreto derivado
de pesticidas acumulados em matrizes biológicas.**

Orientador: Prof. Dr. Jurandir Rodrigues de Souza

Brasília, 2010

Universidade de Brasília
Instituto de Química - IQ

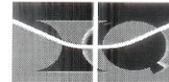
**Desenvolvimento de metodologia para determinar cloreto derivado
de pesticidas acumulados em matrizes biológicas.**

Tese apresentada ao Instituto de Química
da Universidade de Brasília como parte
dos requisitos necessários à obtenção do
título de Doutor em Química.

Maria Amélia Albergaria Estrela

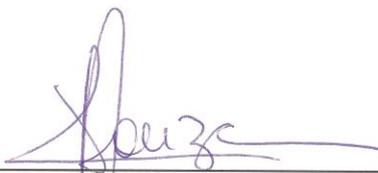
Orientador: Prof. Dr. Jurandir Rodrigues de Souza

Brasília, 2010

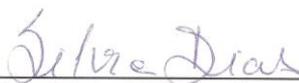


COMUNICADO

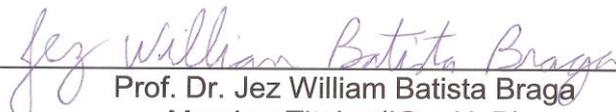
Comunicamos a aprovação da Defesa de Tese de Doutorado da aluna Maria Amélia Albergaria Estrela, intitulada “**DESENVOLVIMENTO DE METODOLOGIA PARA DETERMINAR CLORETO DERIVADO DE PESTICIDAS ACUMULADOS EM MATRIZES BIOLÓGICAS**”, apresentada no Instituto de Química da Universidade de Brasília em 12 de JULHO de 2010.



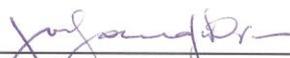
Prof. Dr. Jurandir Rodrigues de Souza
Presidente (IQ – UnB)



Prof.ª Dr.ª Silvia Cláudia Loureiro Dias
Membro Titular (IQ – UnB)



Prof. Dr. Jez William Batista Braga
Membro Titular (IQ – UnB)



Prof. Dr. José Garrofe Dórea
Membro Titular (FS – UnB)



Prof. Dr. Olaf Malm
Membro Titular (IBCCF – CCS – UFRJ)

Brasília, 12 de julho de 2010.

Agradecimentos

Ao Professor Jurandir pela orientação e pela confiança em mim depositada na realização de mais um trabalho.

À Universidade de Brasília, FAP-DF/PRONEX, CNPq/Universal pelo apoio financeiro e material.

Aos Professores Sílvia Cláudia Loureiro Dias e José Garrofe Dórea pelas valiosas contribuições e pela participação na banca de qualificação.

Aos membros da banca pelas contribuições, especialmente ao Professor Jez Willian.

À Central Analítica do Instituto de Química: ao Professor Júlio Macedo, Patrícia Sobral e Luciana Diniz pelas análises de EDX e DRX.

Ao Laboratório de Espectrometria de Massa (LEM) do Núcleo Temático de Biotecnologia da EMBRAPA – Recursos Genéticos e Biotecnologia onde foram feitas as análises de GC/MS.

A todos os amigos do Laboratório de Química Analítica e Ambiental, pela convivência e amizade.

Ao Jorge, pelo carinho, incentivo, apoio e paciência em todos os momentos, e pelas análises no GC/MS.

Aos meus filhos, Ana e Rafael, pelo carinho e compreensão.

A todos aqueles que de alguma forma contribuíram para a realização desse trabalho.

Obrigada!

Resumo

Compostos organoclorados possuem elevada estabilidade química, são lipofílicos, podendo assim acumular-se na cadeia alimentar e no tecido adiposo. Embora a produção e o uso desses compostos tenham sido proibidos na maioria dos países, ainda são utilizados, em alguns outros, para controle de vetores de doenças. Isto tem levado a uma preocupação com a presença desses compostos no ambiente. De modo geral, as análises de resíduos de agrotóxicos, embora sensíveis e específicas, constituem-se em processos comumente trabalhosos, caros, e que demandam muito tempo. O objetivo deste estudo é determinar resíduos de DDT através de um procedimento analítico sem necessidade de equipamentos especializados. A determinação de íons cloreto provenientes de DDT foi realizada após a reação de dechlorinação usando um sistema bimetálico Pd/Mg 0,27% (m/m). A reação acontece em temperatura ambiente por 10 minutos. Íons cloreto foram quantificados por Potenciometria com eletrodo íon-seletivo. O limite de detecção foi de $0,695 \mu\text{g mL}^{-1}$. O método mostrou uma eficiência de 92% na determinação de íons cloreto provenientes de DDT. O sistema bimetálico Pd/Mg pode ser reutilizado até três vezes com uma eficiência de 90%. Estudos mostraram que Pd é lixiviado com o reuso do catalisador.

Abstract

Organochlorine compounds are highly stable, lipophilic and bioaccumulative in animal and human food webs. Although the production and use of these have been banned in most countries, it still can be used in sanitation programs to combat vectors that transmit diseases. This has led governments and researchers to be concerned with its presence in the environment. Specific and sensitive analytical procedures for many chlorinated insecticides are available, but they are expensive and time consuming. The purpose of this study is to evaluate DDT residues using an analytical procedure requiring no specialized equipment. Determination of chlorine ions of DDT was performed after dechlorination reaction using a palladium/magnesium system 0.27% (wt/wt). The reaction happens at room temperature for 10 minutes. Chlorine ions were quantified by Potentiometry with ion-specific electrode. The detection limit was of $0.695 \mu\text{g mL}^{-1}$. This method showed an efficiency of 92% in determining chlorine ions derived from DDT. The bimetallic system can be reused up to three times with an efficiency of 90%. Studies have shown that Pd is leached with the reuse of the catalyst.

Índice

CAPA

Folha de rosto.	i
Folha de aprovação.	ii
Agradecimentos.	iii
Resumo.	iv
Abstract.	v
Índice.	vi
Lista de Abreviaturas e Acrônimos.	x
Lista de Tabelas.	xii
Lista de Figuras.	xiii

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO & OBJETIVOS

1.1 Introdução.	2
1.1.1 Compostos Organoclorados.	2
1.1.2 Diclorodifeniltricloroetano, DDT.	4
1.1.2.1 Identificação e Propriedades físico-químicas.	4
1.1.2.2 Produção, uso e fontes de exposição.	7
1.1.2.3 Transporte, distribuição e transformação no meio ambiente.	13
1.1.2.4 Toxicidade do DDT.	15
1.1.2.5 Avaliação da exposição Humana.	18
1.1.3 Catálise.	21
1.1.4 Potenciometria.	35

1.2 Objetivos do trabalho.	41
1.2.1 Objetivo Geral.	41
1.2.2 Objetivo Específico.	41

CAPÍTULO 2

EXPERIMENTAL

2. Metodologia.	43
2.1 <i>Reagentes utilizados.</i>	43
2.2 <i>Equipamentos utilizados.</i>	43
2.3 <i>Coleta e condicionamento das amostras.</i>	44
2.4 <i>Desenvolvimento de um método de separação de cloreto de compostos organoclorados.</i>	44
2.4.1 <i>Preparação do sistema bimetálico Pd/Mg.</i>	44
2.4.2 <i>Reação de dechlorinação.</i>	45
2.5 <i>Curva de Calibração, Curva Analítica e Limite de Detecção.</i>	48
2.6 <i>Avaliação da eficiência da reação catalítica em soluções de DDT.</i> ..	
.....	49
2.7 <i>Extração de compostos organoclorados em músculo de peixes dopados.</i>	50
2.8 <i>Quantificação de DDT: catálise e análise potenciométrica.</i>	52
2.9 <i>Reutilização do sistema bimetálico.</i>	52
2.10 <i>Caracterização do sistema Pd/Mg por difração de raios-X (DRX).</i> ..	
.....	53
2.11 <i>Caracterização do sistema Pd/Mg por fluorescência de raios-X (EDX).</i>	53

2.12 Confirmação da reação de dechlorinação por GC/MS: identificação do difeniletano.....	54
---	----

CAPÍTULO 3

RESULTADOS & DISCUSSÃO

3. Resultados e Discussão.....	57
3.1 Separação de cloreto de compostos organoclorados.....	57
3.2 Avaliação da resposta do eletrodo em soluções após a reação catalítica.....	59
3.3 Estudo da quantidade de catalisador empregado na reação catalítica.....	62
3.4 Curva de Calibração, Curva Analítica e Limite de detecção.	63
3.5 Avaliação da eficiência da reação catalítica em soluções de DDT..	65
3.6 Extração de compostos organoclorados em músculo de peixes dopado, quantificação de DDT usando catálise e análise potenciométrica.	67
3.7 Avaliação da reutilização do sistema Pd/Mg.	68
3.8 Caracterização do sistema Pd/Mg por difração de raios-X (DRX).70	
3.9 Caracterização do sistema Pd/Mg por fluorescência de raios-X (EDX).	74
3.10 Confirmação da reação de dechlorinação por GC/MS: identificação do difeniletano.....	77
3.11 Mecanismo proposto para a reação catalítica.....	81

CAPÍTULO 4

CONCLUSÕES

4. Conclusões.	82
4.1 Conclusões.	83
4.2 Perspectivas.	86
REFERÊNCIAS.	87
ANEXO A	91
ANEXO B.	94
ANEXO C.	101

Lista de Abreviaturas e Acrônimos

(ordem alfabética)

ANVISA – Agência Nacional de Vigilância Sanitária.

ASAP – Analisador de Área Superficial e Porosimetria.

CAESB – Companhia de Saneamento Ambiental do Distrito Federal.

CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente.

DDD – 1,1-dicloro-2,2-(bis(p-clorofenil)dieno.

DDE – 1,1-dicloro-2,2-(bis(p-clorofenil)etileno.

DDT - 1,1,1-tricloro-2,2-bis(4-clorofenil)etano.

DRX – Difração de raios-X.

DTA – Análise térmica diferencial.

ECD – Detector de captura de elétron.

EDX – Fluorescência de raios-X por energia dispersiva.

EMBRAPA – Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária.

FID – Flame Ionization Detector.

GC – Cromatografia gasosa.

IBAMA – Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e Recursos Naturais Renováveis.

ISA – Ionic Strength Adjuster.

LEM – Laboratório de Espectrometria de Massa.

MDIC – Ministério do Desenvolvimento, Indústria e Comércio.

MS – Espectrômetro de massa.

PCB – Bifenila policlorada.

PCDD – dibenzo – p dioxinas policloradas.

POP – Poluentes orgânicos persistentes.

RDC – Resolução de Diretoria Colegiada.

SNAD – Secretaria Nacional de Defesa Agropecuária do Ministério da Agricultura.

TG – termogravimetria.

UHT – ultra-high temperature.

USEPA – United States Environmental Protection Agency.

Lista de Tabelas

Tabela 1: Propriedades físico-químicas do DDT, DDE e DDD.	6
Tabela 2: Comércio de DDT no Brasil – importação.	12
Tabela 3: Comércio de Dicofol no Brasil.	12
Tabela 4: Classes toxicológicas dos agrotóxicos.	15
Tabela 5: Trabalhos publicados: determinação de DDT e seus metabólitos em diferentes amostras.	19
Tabela 6: Resumo dos trabalhos propostos para dechlorinação de compostos organoclorados usando catálise.	23
Tabela 7: Condições experimentais e recuperação da reação de dechlorinação do DDT.	58
Tabela 8: Recuperação da reação de dechlorinação do DDT com a variação da quantidade de catalisador.	62
Tabela 9: Dados e resultados obtidos para as análises em triplicata.	65
Tabela 10: Recuperação do analito adicionado (determinação potenciométrica de íon cloreto).	67
Tabela 11: Resultados obtidos para a reutilização do sistema bimetálico.	68

Lista de Figuras

Figura 1: Fórmula estrutural do p,p'-DDT.	4
Figura 2: fórmula estrutural dos metabólitos do DDT.	5
Figura 3: Fórmula estrutural da piretrina I.	8
Figura 4: Fórmula estrutural do dicofol.	9
Figura 5: Síntese do dicofol.	9
Figura 6: DDT em peixes da região Amazônica (1990-2002).	17
Figura 7: Estrutura das dibenzo-p-dioxinas policloradas (PCDD).	21
Figura 8: Mecanismo de dechlorinação de DDT por Mg^0/Pd^{4+} ..	29
Figura 9: Mecanismo de degradação de DDT por Ni/Fe.	31
Figura 10: Mecanismo proposto para corrosão do sistema bimetálico Pd / Mg para dechlorinação de PCBs.	33
Figura 11: Curva de calibração do sinal analítico (Potencial do Eletrodo) em função da concentração de íons cloreto.	39
Figura 12: <i>Fotografia do pH-metro/plón digital OAKTON, modelo pH 1100/2100.</i> ..	46
Figura 13: Fluxograma da metodologia.	47
Figura 14: Fluxograma da metodologia de extração de compostos organoclorados em músculo de peixe dopado.	50
Figura 15: Fotografia do sistema de extração Soxhlet.	51
Figura 16: Fotografia do sistema de rota evaporação (QUIMIS).	51
Figura 17: <i>Fotografia do cromatógrafo (SHIMADZU-GCMS-QP2010).</i>	54
Figura 18: Fluxograma da metodologia de identificação do difeniletano por GC/MS.	55

Figura 19: <i>Varição da resposta do eletrodo com o tempo. As reações aconteceram em temperatura ambiente em 10, 20 e 30 minutos, reagindo uma solução acetona/água (1:1) contendo 100 µg DDT com um sistema 0,27% p/p Pd/Mg. O rendimento das reações foi 100%.</i>	60
Figura 20: <i>Varição da resposta do eletrodo com o tempo. As reações aconteceram em temperatura ambiente por 10 minutos, reagindo uma solução acetona / água (1:1) contendo 100 µg DDT com um sistema Pd/Mg 0,27%, 0,1% e 0,05% p/p.</i>	61
Figura 21: <i>Curva de Calibração mostrando o Limite de detecção.</i>	63
Figura 22: <i>Curva analítica do sinal analítico (concentração de íons cloreto) em função da quantidade de analito (DDT).</i>	66
Figura 23: <i>Reutilização do catalisador e porcentagem de dechlorinação.</i>	69
Figura 24: <i>Difratograma do magnésio.</i>	70
Figura 25: <i>Difratograma do sistema paládio/magnésio (0,27%) novo.</i>	71
Figura 26: <i>Difratograma do sistema paládio/magnésio (0,27%) usado uma vez.</i>	72
Figura 27: <i>Difratograma do sistema paládio/magnésio (0,27%) usado duas vezes.</i>	72
Figura 28: <i>Difratograma do sistema paládio/magnésio (0,27%) usado três vezes.</i>	73
Figura 29: <i>Espectro de fluorescência de raios X do sistema Pd/Mg 0,27% novo.</i>	75
Figura 30: <i>Espectro de fluorescência de raios X do sistema Pd/Mg 0,27% usado.</i>	75
Figura 31: <i>Espectro de fluorescência de raios X da solução após a catálise com o sistema Pd/Mg 0,27%.</i>	76
Figura 32: <i>Cromatograma do DDT antes da reação de dechlorinação.</i>	78
Figura 33: <i>Espectro de massa do DDT antes da reação de dechlorinação e resultado da comparação com a biblioteca de espectros do equipamento.</i>	78
Figura 34: <i>Cromatograma do DDT após a reação de dechlorinação.</i>	79

- Figura 35:** Espectro de massa do DDT após a reação de dechlorinação e resultado da comparação com a biblioteca de espectros do equipamento. **80**
- Figura 36:** Mecanismo proposto para a reação catalítica de dechlorinação do DDT com o sistema bimetálico Pd / Mg. **81**

Introdução & Objetivos

1.1 Introdução

1.1.1 Compostos Organoclorados

Compostos organoclorados são hidrocarbonetos clorados sintetizados pelo homem e fazem parte de um grupo de compostos classificados como poluentes orgânicos persistentes (POPs). A persistência desses compostos ocorre em função de sua baixa degradação por processos bióticos e abióticos levando a uma elevada meia-vida no ambiente.^{1, 2, 3, 4, 5} Possuem baixa solubilidade em água e alta lipossolubilidade. São distribuídos globalmente. A resistência natural à degradação química e biológica faz com que esses compostos possam ser transportados para lugares distantes de sua fonte emissora.^{2, 3, 4, 6}

A persistência ambiental e lipofilicidade possibilitam esses compostos a serem absorvidos facilmente pelos organismos, o que resulta em bioacumulação e biomagnificação na cadeia alimentar.⁶ Durante esse processo, é possível que os organismos que se encontram no topo da cadeia alimentar acumulem quantidades dos compostos que podem ser fatais, muito embora a dose aplicada inicialmente não representasse perigo aparente imediato.⁸ Isso faz dos compostos organoclorados um grupo de substâncias químicas de particular interesse, em nível global, para a agricultura, a indústria, a saúde pública e o meio ambiente.⁶

O diclorodifeniltricloroetano (DDT) é o mais conhecido dentre os inseticidas organoclorados.⁷ Durante a Segunda Guerra Mundial as tropas estavam sujeitas a uma série de doenças transmitidas por insetos como a malária, doença-do-sono e dengue. Com isso, pesquisas foram realizadas no sentido de encontrar inseticidas mais eficientes no controle das pragas transmissoras dessas doenças, o que resultou no desenvolvimento de vários compostos ainda em uso nos dias atuais.⁸

O DDT foi sintetizado em 1874 pelo químico alemão Zeidler, mas suas propriedades inseticidas foram descobertas apenas em 1939 por Paul Müller.⁷ Atua sobre o sistema nervoso dos insetos, causando superestímulo nos neurônios, convulsão seguida de coma e morte.^{8, 9} Age por simples contato, é especialmente tóxico para mosquitos, mas é eficiente também contra centenas de várias outras espécies de insetos, sendo bastante utilizado na Segunda Grande Guerra para prevenção de tifo, contra os mosquitos transmissores da malária e febre amarela.^{7, 8}

A acentuada atividade inseticida e o custo baixo fizeram com que seu uso rapidamente se expandisse nos programas de saúde pública para combater vetores transmissores de doenças e no controle de pragas na agricultura. ⁶ Sua eficácia evitou grandes perdas de colheita e a conseqüente fome em países em desenvolvimento, tanto que Muller recebeu o Prêmio Nobel de Medicina em 1948. ⁷

Com os resultados fantásticos alcançados pelo uso de DDT no controle de insetos, empreendeu-se uma corrida pela descoberta de novos pesticidas sintéticos e, desde então, centenas de novos compostos clorados, fosforados e nitrogenados têm sido desenvolvidos. ⁸

1.1.2 DDT

1.1.2.1 Identificação e Propriedades físico-químicas

Sinônimos: DDT; p,p'-DDT; 4,4'-DDT; diclorodifeniltricloroetano; 1,1,1-tricloro-2,2-bis(4-clorofenil)etano.

A fórmula estrutural do DDT é representada na figura 1:

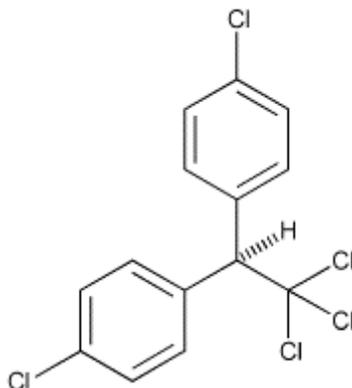
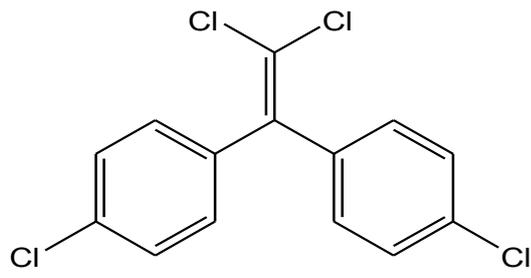


Figura 1: Fórmula estrutural do p,p'-DDT.

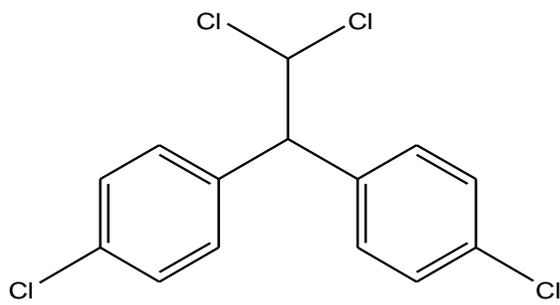
DDT e seus isômeros são sólidos brancos, cristalinos, insípidos e quase inodoros. Tem fórmula empírica $C_{14}H_9Cl_5$ e massa molecular de 354,5 g/mol.¹⁰

A exposição humana e animal não ocorrem apenas ao DDT, mas sim a uma mistura de três compostos: DDT, DDE e DDD. DDE (1,1-dicloro-2,2-(bis(p-clorofenil)etileno) e DDD (1,1-dicloro-2,2-(bis(p-clorofenil)dieno) são produtos de degradação ambiental e são produzidos no processo de biotransformação do DDT.^{2, 6} O DDT pode ser degradado por radiação UV ou por microorganismos, mas seus principais metabólitos, DDE e DDD, também são persistentes e tóxicos.³ Ao contrário do DDD, que degrada facilmente, DDE é bastante estável e facilmente retido no tecido adiposo.¹¹

DDT e seus metabólitos podem existir, cada um deles, sob três formas isoméricas. O isômero predominante desses compostos no ambiente é o p,p'-isômero.² A fórmula estrutural dos metabólitos do DDT está representada na Figura 2:



p,p'-DDE



p,p'-DDD

Figura 2: Fórmula estrutural dos metabólitos do DDT.

As propriedades físico-químicas do DDT, DDE e DDD estão descritas na Tabela 1.

Tabela 1: Propriedades físico-químicas do DDT, DDE e DDD ⁶.

Propriedades	DDT	DDE	DDD
Fórmula molecular	C ₁₄ H ₉ Cl ₅	C ₁₄ H ₈ Cl ₄	C ₁₄ H ₁₀ Cl ₄
Peso molecular (g/mol)	355,49	318,03	320,05
Ponto de fusão (°C)	108-109	88,4-90	109-110
Ponto de ebulição (°C)	260	–	–
Densidade	0,98-0,99g/cm ³	–	1,385g/m ³
Solubilidade: água	insolúvel	0,12 mg/L a 25°C	insolúvel

A taxa de degradação e a mobilidade dos compostos organoclorados nos solos, por exemplo, dependem das suas propriedades físico-químicas, como solubilidade em água e polaridade, e também da sua composição química.⁸

DDT é solúvel em solventes orgânicos (g/100 mL): benzeno, 106; ciclohexanona, 100; clorofórmio, 96; éter de petróleo, 10; etanol, 1,5. É insolúvel em água e muito solúvel em gordura animal.^{7, 10}

Outra importante característica desse composto é a sua estabilidade. Um parâmetro importante utilizado para avaliar a persistência de um composto no ambiente é a meia-vida, que corresponde ao tempo necessário para que metade do composto seja degradado. No caso do DDT, esse tempo é de pelo menos oito anos⁸, e para seu metabólito DDE, esse tempo pode chegar até 10 anos¹². Isso mostra que, uma vez liberado no ambiente, ele continuará causando efeitos tóxicos por muito tempo.⁸

1.1.2.2 Produção, uso e fontes de exposição

O DDT grau técnico contém aproximadamente 85% do p,p'-DDT, 15% do o,p'-DDT e traços do o,o'-DDT.^{6, 12} É produzido pela condensação de hidrato de cloral com clorobenzeno em ácido sulfúrico concentrado. Embora sintetizado em 1874, suas propriedades inseticidas só foram conhecidas em 1939. Foi primeiramente usado durante a Segunda Guerra Mundial para controlar uma epidemia de tifo.^{6, 7, 13, 14}

A produção em grande escala iniciou-se em 1945. Desde então foi muito utilizado na agricultura e em programas de saúde pública para combater vetores transmissores de doenças.^{6, 7} No Brasil, a introdução de agrotóxicos organossintéticos teve início em 1943.⁹ Com o uso intensivo de DDT algumas populações de insetos tornaram-se resistentes à sua ação diminuindo a sua eficácia como inseticida. Isso levou ao uso de quantidades cada vez maiores dessa substância e, como resultado, a concentração desses compostos no meio ambiente elevou-se rapidamente.⁹

Em 1962, o livro "Primavera Silenciosa", da escritora e pesquisadora Rachel Carson, foi considerado a primeira manifestação ecológica contra o uso indiscriminado do DDT.^{7, 8} Em seu livro, a bióloga sugeriu que o amplo uso de DDT poderia ser a principal causa da redução populacional de algumas aves de topo de cadeia alimentar como o falcão peregrino e a águia calva.^{7, 15, 16} No início dos anos 70, o poder residual do DDT começou a ser visto como um problema de grande significado ecológico, pois acarretou a contaminação de praticamente todo o meio ambiente.^{2, 6} Devido à sua capacidade de bioacumulação, o DDT é considerado um dos poluentes ambientais mais perigosos.⁶ A Suécia proibiu seu uso em 1970. Desde então, diversos países têm banido ou restringido sua utilização de forma rigorosa.^{6, 7, 14, 17} O uso agrícola do DDT nos Estados Unidos foi proibido em 1973, mas continuou sendo produzido em outros países.⁶

No Brasil, em 1985, por meio da Portaria nº 329 do Ministério da Agricultura, proibiram-se em todo território nacional, a comercialização, o uso e a distribuição de produtos organoclorados destinados à agropecuária.^{2, 7} Essa portaria permite exceções para o uso desses compostos em campanhas de saúde pública e o uso emergencial na agricultura a critério da Secretaria Nacional de Defesa Agropecuária

do Ministério da Agricultura - SNAD. ¹⁷ Desde 1993, o governo recomenda a substituição de DDT pelo piretróide deltametrina. ² Os piretróides são derivados químicos das piretrinas, inseticidas naturais de plantas (Figura 3). ¹⁹ Esses derivados sintéticos são fotoestáveis e mais potentes como inseticidas que os produtos naturais. O desenvolvimento e comercialização de alguns piretróides como a deltametrina ocorreram na década de 1970, quando muitos organoclorados tiveram seu uso banido em diversos países. ⁸ Segundo Barbosa (2004), os piretróides são um dos grupos de substâncias que apresentam menor toxicidade aguda para mamíferos. ⁸

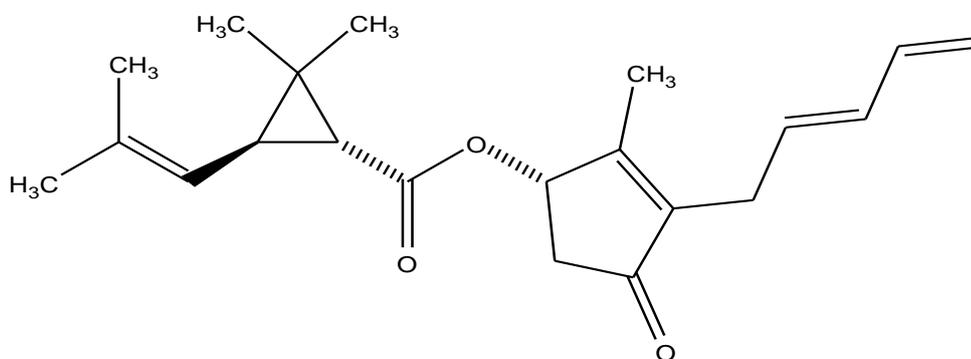


Figura 3: Fórmula estrutural da piretrina I.

Atualmente, o uso global de DDT para o controle de vetores transmissores de doenças é de 4.000 a 5.000 t de ingrediente ativo por ano. Os maiores produtores são a Índia, a China e a Coreia do Norte. ²⁰ A produção de DDT na China começou no início dos anos 50. Até 1983, quando o governo chinês proibiu a utilização deste pesticida, um total de 270.000 t de DDT havia sido produzido. ²¹ Contudo, após a proibição do uso de DDT na agricultura em 1983, a China continuou produzindo este pesticida. ²⁰ Atualmente, cerca de 80% da produção anual média é usada como intermediário na produção de dicofol, 1% como aditivo em tintas anti-incrustantes e o restante é exportado para o controle da malária. ²⁰

O Dicofol (2,2,2-tricloro-1,1-bis(4-clorofenil)etanol) é um acaricida usado para controlar uma série de ácaros que ataca uma ampla variedade de árvores frutíferas, vegetais, plantas ornamentais e campos de algodão. ^{21, 22, 23, 24} . No Brasil, seu

principal uso é na cultura de cítrus, maçã e algodão.^{19, 25} A fórmula estrutural do dicofol é apresentada na Figura 4.

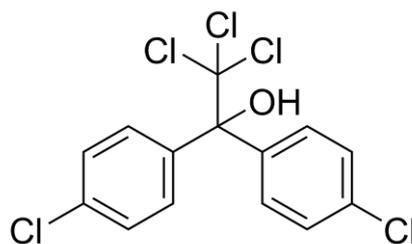


Figura 4: Fórmula estrutural do dicofol.

O dicofol é sintetizado a partir de DDT através de cloração seguida pela hidrólise conforme descrito na reação apresentada na Figura 5, e consiste de cerca de 80% e 20% de isômeros p-p' e o-p', respectivamente.^{21, 22} Após a síntese, DDT e o intermediário Cl-DDT podem permanecer no produto como impurezas.^{21, 26}

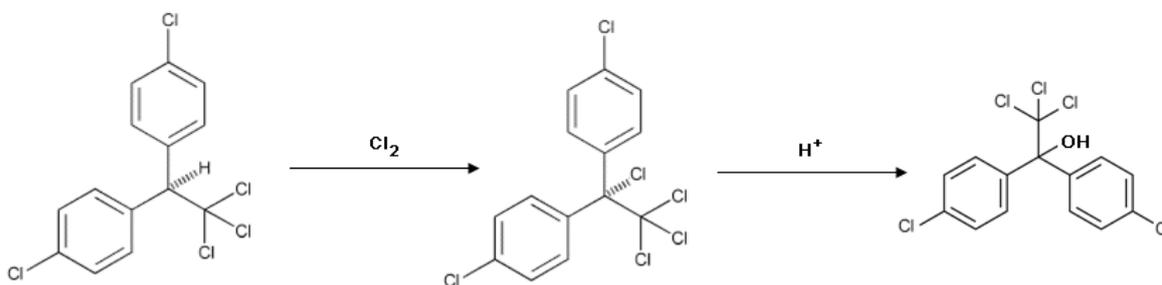


Figura 5: Síntese do dicofol.

Em algumas formulações de dicofol foi detectado cerca de 5-10% de DDT.²¹ Devido ao alto teor de DDT, o dicofol foi proibido temporariamente nos Estados Unidos pela EPA (Environmental Protection Agency) em 1983 até essa quantidade ser reduzida para menos que 0,1%.²¹ Atualmente, o limite máximo permitido de DDT em formulações de dicofol é de 1000 mg Kg⁻¹.^{25 27} No final dos anos 70, a China começou a produzir e utilizar dicofol. Entre 1988 e 2002, 97.000 t de DDT técnico foram produzidos, dos quais 54.000 t foram utilizados para fabricar cerca de 40.000 t de dicofol.²¹ A China é o maior consumidor desse pesticida, especialmente em cultivos de algodão, vegetais e chá.^{23, 26}

Dicofol com impurezas de DDT acima das normas nacionais ainda se encontra disponível no mercado chinês. Grandes aplicações de dicofol na prática da agricultura chinesa, especialmente no cultivo de algodão, resultaram em grave poluição ambiental. Estudos sobre a concentração atmosférica revelam que as concentrações de DDT e metabólitos na China são muito maiores do que em outras partes da Ásia Oriental.²⁶ Os resultados dos estudos indicaram que a poluição por DDT na China tem uma contribuição histórica do DDT usado na agricultura antes de 1983 e, principalmente, do atual uso de dicofol. Altas concentrações de DDT também foram detectadas em diferentes itens alimentares como frutos do mar, ovos e produtos vegetais.²³ A utilização de dicofol foi proibida no cultivo de chás e alguns vegetais na China.²⁶ No Brasil são raros os registros de estudos sobre a contaminação ambiental por DDT originado de impurezas de dicofol.

A utilização generalizada de dicofol não se limita à China. Foram quantificadas emissões do pesticida para 46 países europeus em 2000. A Espanha teve a mais elevada emissão (12.500 Kg ano⁻¹) seguida pela Itália (9.524 Kg ano⁻¹) e Turquia (2.476 Kg ano⁻¹).²⁶

A reavaliação toxicológica do ingrediente ativo dicofol estabelecida pela RDC da ANVISA nº 135 de 17 de maio de 2002 determina a apresentação pelas empresas registrantes, de laudos de impurezas de DDT e metabólitos em cada partida produzida ou importada de produto técnico. Para os produtos importados a apresentação do laudo deve ser prévia à internalização do produto no país. O registro dos produtos que não apresentarem as análises de DDT ou que demonstrarem não estar com os teores de DDT dentro dos limites estabelecidos são suspensos.²⁷

No Brasil, em maio de 2009, O presidente da República sancionou a [Lei nº 11.936/09](#), que proíbe a fabricação, importação, exportação, manutenção em estoque, comercialização e o uso de DDT no Brasil.²⁷ De acordo com a lei assinada pelo presidente, todos os estoques de DDT deverão ser incinerados. Além disso, o governo deve realizar, em dois anos, estudo de avaliação do impacto ambiental causado pelo uso de DDT, para controle de seus efeitos.²⁷

O Brasil possui uma legislação específica sobre agrotóxicos, que regulamenta seu uso em todo território nacional. As empresas devem apresentar um dossiê toxicológico e ecotoxicológico do agrotóxico no processo de registro ou renovação de registro. Nesse devem constar testes de toxicidade aguda e crônica, as vias de biodegradação, tipos de resíduos gerados, persistência ambiental, toxicidade para organismos terrestres e aquáticos, entre outros. Essas informações possibilitam avaliar seu potencial de periculosidade ao homem e ao meio ambiente.¹⁹ O Ministério da Saúde é o órgão registrante. O processo de registro está completo após as avaliações de eficácia agrônômica, de toxicidade à saúde humana e de periculosidade ao meio ambiente pelo Ministério da Agricultura, Ministério da Saúde e Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e Recursos Naturais e Renováveis (IBAMA), respectivamente.¹⁹

A principal fonte de informação, desde 1986 até os dias de hoje, sobre importação e exportação de DDT e outras substâncias tóxicas persistentes é o endereço eletrônico do Ministério do Desenvolvimento, Indústria e Comércio – MDIC.¹⁸ Os dados do comércio de DDT e dicofol no Brasil são mostrados nas Tabelas 2 e 3.

Tabela 2: Comércio de DDT no Brasil – importação.

Período	Peso líquido (Kg)
01/1989 até 12/1995	3.200.004
01/1996 até 07/2009	7.057

Tabela 3: Comércio de Dicofol no Brasil.

Período	Importação	Exportação
	Peso líquido (Kg)	Peso líquido (Kg)
01/1989 até 01/1996	3.029.317	0
01/1996 até 07/2009	3.149.202	23.744

1.1.2.3 Transporte, distribuição e transformação no meio ambiente

O DDT e seus metabólitos podem ser transportados de um meio para outro no ambiente por processos de solubilização, adsorção, bioacumulação ou volatilização.⁶ Resíduos de pesticidas organoclorados estão presentes nas áreas mais remotas da Terra.^{7, 19, 28} Podem alcançar a atmosfera através da evaporação dos resíduos presentes no solo e na água durante as aplicações no controle de vetores transmissores de doenças. Na atmosfera, as partículas podem ser transportadas pelos ventos para longe da fonte emissora.⁶

Grande parte do DDT presente na água encontra-se ligado a partículas do solo sendo depositado no leito de rios e mares. Sua baixa hidrossolubilidade faz com que seja adsorvido quimicamente (interação entre pares de elétrons do cloro com os hidrogênios dos grupos hidroxilas de átomos metálicos e semi-metálicos, por exemplo, silício) pelos sedimentos onde estará disponível para ingestão dos organismos aquáticos.⁶ Quando aplicado diretamente no solo, liga-se fortemente aos sedimentos e sofre ação de lixiviação e contaminação de águas, volatilização e contaminação do ar ou são absorvidos por microorganismos, vegetais ou animais, podendo ser transferidos para níveis tróficos mais elevados através da cadeia alimentar.^{6, 7, 29}

As propriedades físico-químicas e biológicas do DDT e seus metabólitos resultam em bioacumulação, onde os níveis presentes nos organismos excedem aqueles encontrados no ambiente circundante. As taxas de acumulação variam entre as espécies, de acordo com o tempo de exposição, a concentração e as condições ambientais.^{6, 7, 8}

Os inseticidas organoclorados são absorvidos diretamente a partir do meio circundante ou pelos alimentos. Em organismos aquáticos a absorção ocorre principalmente a partir do meio, enquanto que para a fauna terrestre o alimento é a via principal.^{10, 30}

Denomina-se bioconcentração a absorção da substância diretamente do meio resultando em uma concentração da substância no organismo maior que no meio circundante.⁷ Bioacumulação é a absorção da substância pelo organismo do meio biótico ou abiótico, podendo ou não a concentração exceder a da fonte.⁶

Quando presente na água, o DDT é bioconcentrado no plâncton marinho e de água doce, em insetos, moluscos e peixes. Como estes se tornam parte da cadeia alimentar, uma progressiva biomagnificação dos resíduos pode resultar em altas concentrações nos organismos presentes nos níveis tróficos mais altos. ^{4, 5, 6, 29, 31} Por isso, a análise feita somente em água é insuficiente como medida da qualidade ambiental, fazendo-se necessário analisar também o material biológico. Na cadeia alimentar estabelecida nas águas os peixes representam o elo final e servem para indicar a contaminação do meio.

1.1.2.4 Toxicidade do DDT

A toxicidade aguda dos agrotóxicos é expressa em termos de valor da Dose Letal 50% (Lethal Dose 50% ou LD₅₀), que é a dose única de uma substância química que provoca a morte de, pelo menos, 50% das espécies estudadas quando administrada pela mesma via. É representada em mg da substância por Kg de massa corporal da espécie (mg/Kg).^{8, 9} A Tabela 4 mostra a LD₅₀ oral para ratos para formulações sólidas de DDT.

Os produtos comerciais são enquadrados em função da LD₅₀ inerente a cada substância. Assim, o Ministério da Saúde divide os agrotóxicos em 4 classes toxicológicas (Tabela 5).⁹ A identificação dos rótulos desses produtos é feita por meio de faixas coloridas.⁸ O DDT se enquadra na classe III.

Tabela 4: Classes toxicológicas dos agrotóxicos.

Classe Toxicológica	LD ₅₀ oral (mg/Kg)	Toxicidade	Cor da faixa
Classe I	LD ₅₀ ≤ 5	Extremamente tóxico	Vermelha
Classe II	5 < LD ₅₀ ≤ 50	Altamente tóxico	Amarela
Classe III	50 < LD ₅₀ ≤ 5000	Medianamente tóxico	Azul
Classe IV	LD ₅₀ > 5000	Pouco tóxico	Verde

Devido a sua alta lipossolubilidade, o DDT e seus metabólitos são eficientemente absorvidos, distribuídos e armazenados no tecido adiposo dos organismos. A via digestiva é a mais importante via de entrada do DDT no organismo humano pelo consumo de alimentos, especialmente laticínios, carnes, peixes e frutos do mar.^{3, 6, 7, 30}

Segundo Sarcinelle e colaboradores, estudos indicam que a exposição a compostos organoclorados entre a população geral ocorre principalmente através da dieta.⁵ A absorção acontece principalmente no intestino. Uma vez absorvidos, distribuem-se rapidamente para os tecidos, armazenando-se de acordo com seu conteúdo lipídico.⁶

Compostos organoclorados têm sido detectados no tecido adiposo, sangue, leite e sangue do cordão umbilical de mães, indicando que esses compostos são transferidos da mãe para o feto.^{11, 32, 33, 34, 35} O metabolismo materno é fisiologicamente programado para acumular gordura durante a gravidez e para mobilizá-la durante a lactogênese.¹¹ O conteúdo lipídico no leite (3 a 5%) e o grande fluxo de sangue no tecido mamário conduzem a um acúmulo considerável dessas substâncias quando comparado a outros tecidos. O DDT e seus metabólitos podem ser excretados no leite e, dessa forma, passar da mãe para o filho via aleitamento materno e do animal para o homem via produtos lácteos.⁶ O aleitamento materno é potencialmente a atividade mais significativa na redução do organoclorado estocado no corpo humano. Isso foi evidenciado pela observação da redução desses compostos durante o seu curso.³⁵ Segundo Grisolia, a presença de compostos organoclorados no leite materno pode atuar negativamente num período crítico do desenvolvimento do sistema neurológico da criança sob amamentação, causando danos irreversíveis.¹⁹

Torres e colaboradores (2009) avaliaram a contaminação ambiental por substâncias tóxicas persistentes na Amazônia através da análise de amostras coletadas desde 1990. O grupo de pesquisa observou que a contaminação por DDT em peixes tem diminuído (Figura 6), mas ainda é muito alta em leite materno.³⁵

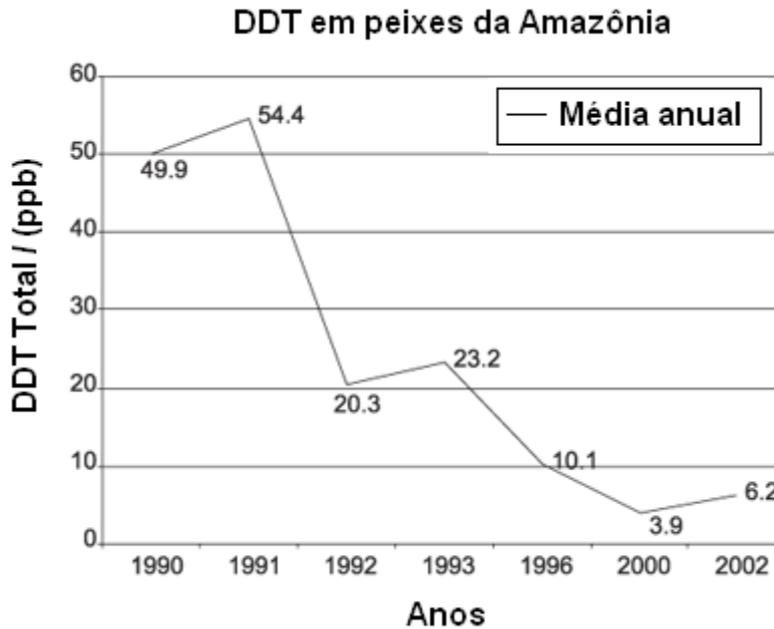


Figura 6: DDT em peixes da região Amazônica (1990-2002)³⁵

Devido ao elevado consumo de peixe pelas populações ribeirinhas tradicionais na Amazônia, o leite materno pode representar uma importante fonte de exposição ao DDT para os recém-nascidos. Segundo os autores, há evidência suficiente que a presença do DDT e seus metabólitos nas amostras de leite analisadas é devido a dietas ricas em peixes, considerando que o consumo de alimento contaminado representa uma importante fonte de pesticidas organoclorados para o homem.³⁵

Heck e colaboradores avaliaram a exposição de crianças a compostos organoclorados através do leite (cru, pasteurizado e UHT) consumido no Rio Grande do Sul. Segundo os autores, animais produtores de leite podem acumular resíduos de pesticidas através do alimento contaminado. Neste trabalho, não houve indicação de risco à saúde associado com o consumo de leite pelas crianças no Rio Grande do Sul.³⁴

Os principais efeitos acarretados pelo DDT num organismo biológico incluem neurotoxicidade, hepatotoxicidade, imunotoxicidade, disfunção hormonal, efeitos metabólicos, efeitos reprodutivos e câncer.^{5, 6, 14, 17, 36}

1.1.2.5 Avaliação da exposição Humana

A população está continuamente exposta ao DDT e seus metabólitos como resultado da ingestão de pequenas quantidades presentes nos alimentos. A exposição humana resulta principalmente da ingestão de carnes, peixes, frutos do mar, raízes e vegetais folhosos. ⁶

A baixa solubilidade em água e a eficiência dos métodos padrões de tratamento de água quanto à eliminação dos resíduos de DDT e DDE, torna a ingestão dessas substâncias negligenciável. ⁶

No Brasil, o Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) estabelece os limites de 0,002 µg/L de DDT em água destinada ao abastecimento doméstico; 1,0 µg/L em água destinada à irrigação de culturas e à dessedentação de animais e 0,05 mg/L de compostos organoclorados totais em efluentes. ⁶

Um importante reservatório de DDT e outros compostos organoclorados no ambiente é a biota aquática. Os organismos de nível trófico mais elevado, como os peixes carnívoros, são geralmente organismos de vida longa e seus níveis elevados de compostos organoclorados são adquiridos devido à bioacumulação e à biomagnificação que estes compostos sofrem ao longo da cadeia alimentar. ⁷ Segundo D'Amato e colaboradores as concentrações de DDT e seus metabólitos em peixes considerados perigosos para a saúde pública é de 2 mg/Kg. ⁷

Resíduos de DDT e seus metabólitos podem ser medidos em diferentes amostras (água, sedimento, solo, leite, sangue, peixes) por métodos que utilizam principalmente a técnica de Cromatografia Gasosa (GC) e detectores de captura de elétrons (ECD). Essa metodologia é a mais empregada e pode diferenciar os isômeros e detectá-los em concentrações da ordem de partes por milhão (ppm) e partes por bilhão (ppb). ⁶ Diferentes tipos de amostras têm sido objeto de estudo para avaliar a contaminação do meio por compostos organoclorados. A Tabela 5 mostra alguns trabalhos publicados envolvendo a determinação de DDT e seus metabólitos em diferentes amostras e a técnica utilizada.

Tabela 5: Trabalhos publicados: determinação de DDT e seus metabólitos em diferentes amostras.

Região	Amostra	Técnica	Referência
Singapura	Frutos do mar	GC - MS	30
África	Tubarão branco (<i>Carcharodon carcharias</i>)	GC - ECD	31
Espanha	Plantas	GC - ECD	17
Coréia	Peixes	GC - ECD	37
Tailândia	Ostras e mexilhões	GC - ECD	29
China	Águas fluviiais, sedimentos e peixes	GC - ECD	38
África	Peixes (músculo)	GC - ECD	39
Brasil / Pantanal	Água e sedimento	GC - MS	40
Brasil / Pantanal	Sedimento	GC - MS	41
Brasil / Amazônia	Solo e peixe	GC - ECD	15
Brasil/Distrito Federal	Peixes, sedimentos e água	GC - ECD	42
Brasil Cubatão / SP	Sangue (moradores de aterro a céu aberto)	GC - ECD	43
Brasil Ribeirão Preto / SP	Leite humano	GC - ECD	32
Brasil Mato Grosso	Solo	GC - ECD	13
Brasil Rio Grande do Sul	Leite (cru, pasteurizado, UHT)	GC - ECD	34

Tabela 5: Trabalhos publicados: determinação de DDT e seus metabólitos em diferentes amostras (continuação).

Região	Amostra	Técnica	Referência
Brasil / Rio de Janeiro	Solo, sedimento, ovos de galinha	GC - ECD	3
Brasil / Rio de Janeiro	Plasma (gestantes) e cordão umbilical	GC - ECD	5
Brasil	Atum (<i>Katsuwonus pelamis</i>) - fígado	GC - ECD	44
Brasil	Golfinhos (<i>Sotalia fluviatilis</i>)	GC - ECD	45
Singapura	Sedimentos	GC - MS	28
Brasil	Golfinhos	GC - ECD	36
Brasil / Rio de Janeiro	Leite humano	GC - ECD	33
Brasil / Amazônia	Solo, peixe, leite materno, golfinhos (<i>Inia geoffrensis</i>)	GC - ECD	35

1.1.3 Catálise

Como resultado da sua dificuldade de degradação, o DDT é considerado um dos poluentes ambientais mais nocivos devido à capacidade de bioacumulação. Por isso a importância do desenvolvimento de produtos de menor impacto ambiental (efeito residual) e ação mais seletiva, de tecnologias eficientes de descontaminação e monitoramento dos resíduos já existentes.⁶

Devido à grande estabilidade química, os compostos organoclorados são substâncias de difícil destruição. O procedimento mais comum para eliminação de grandes quantidades desses poluentes é a incineração, mas existe a possibilidade da formação de compostos secundários altamente tóxicos.^{46, 47} Além do processo de incineração têm sido desenvolvidas metodologias alternativas para a destruição desses compostos com o mínimo de poluição secundária como tratamento biológico, reações fotoquímicas e catálise utilizando metais.^{14, 48}

Segundo Grittini e colaboradores, a incineração de solos contendo PCBs em temperaturas abaixo de 700°C resulta na formação de compostos voláteis perigosos como as dioxinas (dibenzo-p-dioxinas policloradas, PCDD) (Figura 7). Temperaturas muito maiores são necessárias para a decomposição completa de PCBs sem a formação de compostos intermediários.⁴⁹

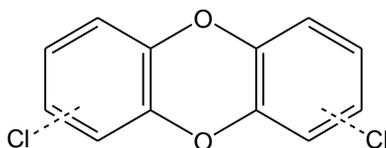


Figura 7: Estrutura das dibenzo-p-dioxinas policloradas (PCDD).

A biodegradação aeróbica e anaeróbica desses compostos organoclorados em solo com vários tipos de microorganismos são realizadas em laboratório, mas essas reações requerem meses e dependem da capacidade dos microorganismos sobreviverem em sistemas contendo compostos organoclorados. Da mesma forma, os métodos químicos requerem temperaturas elevadas e um longo tempo de reação.⁴⁹

Segundo Wafo e colaboradores, nas últimas décadas vários métodos têm sido propostos para remediação desses compostos no ambiente. Além da incineração, processos microbiológicos, métodos eletroquímicos, de cloração fotoquímica, utilização de metais alcalinos, de cloração catalítica e hidrogenação catalítica têm sido sugeridas para destruição de compostos organoclorados.⁴⁸

Segundo Gautam e colaboradores, o principal fator que contribui para a toxicidade do DDT é a presença de átomos de cloro que resistem a reações biológicas degradativas.¹⁴

Ao longo das duas últimas décadas uma série de métodos para a degradação do DDT foram desenvolvidos incluindo os tratamentos biológicos, reações fotoquímicas e reações catalisadas por metais.⁵⁰ Uma tecnologia emergente é o uso de metais e sistemas bimetálicos para de cloração de poluentes.¹⁴

A remoção de halogênios de compostos organoclorados por de cloração catalítica é um procedimento eficaz para diminuir a toxicidade e, por esse método, resíduos orgânicos podem ser incinerados sem a formação de compostos mais tóxicos, como as dioxinas.^{51, 52}

A Tabela 6 resume alguns métodos propostos de de cloração de compostos organoclorados usando a catálise.

Tabela 6: Resumo dos trabalhos propostos para decolorinação de compostos organoclorados usando catálise.

Catalisador utilizado	Comentários / observações	Referência
Ferro metálico	Decoloração de PCB (78%) a bifenila em 10 minutos de reação a 400°C e atmosfera inerte. A água é a doadora de prótons.	49 (1995)
Sistema bimetálico Pd/Fe	Completa decoloração de PCB a bifenila em solução metanol/água/acetona em aproximadamente 10 minutos, temperatura ambiente.	53 (1995)
Ferro metálico	Decoloração de DDT (90%) em 20 dias, temperatura ambiente, condições anaeróbicas.	54 (1997)
Sistema bimetálico Pd/Zn	Decoloração de PCB em meio aquoso e ácido acético, temperatura de 85°C, conduzida na presença de O ₂ , após 2 horas de reação a bifenila é o produto principal.	48 (1997)
Sistema bimetálico Pd/Fe ou Pd/Mg	Decoloração de PCB a bifenila em 2-propanol/água, em 10 (±2) minutos, temperatura ambiente, na presença de O ₂ . Quantificação de bifenila por HPLC.	55 (1998)
Sistema bimetálico Pd/Mg	Decoloração de PCB e DDT, em temperatura ambiente, pressão atmosférica, solvente metanol/acetona/2-propanol/água, 30 minutos de reação. Quantificação dos produtos finais por GC-FID.	56 (2000)
Sistema bimetálico Pd/Mg	Completa decoloração de DDT, 10 minutos de reação, temperatura ambiente, presença de O ₂ , produto final difeniletano.	57 (2001)
Sistema bimetálico Pd/Fe e Pd/Mg	Decoloração simultânea de PCB e DDT, 2,5 horas de reação, temperatura ambiente, presença de O ₂ , quantificação dos produtos finais por GC-FID.	58 (2003)

Tabela 6: Resumo dos trabalhos propostos para dechlorinação de compostos organoclorados usando catálise (continuação).

Catalisador utilizado	Comentários / observações	Referência
Pd/C	Dechlorinação de dieldrin e DDT.	46 (2005)
Sistema bimetálico Pd/Mg	Dechlorinação de DDT, DDE e DDD.	59 (2006)
Pd/C-Et ₃ N	Degradação catalítica de DDT usando o sistema Pd suportado em carbono ativado - trietilamina em atmosfera de hidrogênio.	60 (2006)
Pd/C	Dechlorinação completa de DDT, DDE e DDD em 15 minutos a 40°C, em uma mistura de 2-propanol/metanol 99:1 (v:v) com excesso de NaOH em temperatura ambiente.	61 (2008)
Pd/C-Et ₃ N	Degradação catalítica de PCBs usando o sistema Pd suportado em carbono ativado - trietilamina em atmosfera de hidrogênio.	62 (2008)
Ni-Mo/C	Hidrodechlorinação de DDT sobre catalisador Ni-Mo suportado em carbono; a dechlorinação completa acontece em 200°C, em temperaturas mais baixas (120-170°C) há formação de DDD e DDE.	47 (2009)
Sistema bimetálico Ni/Fe	Degradação de DDT em solução aquosa usando nanopartículas bimetálicas Ni/Fe (1 : 3,5) e o efeito do pH sobre a degradação. Em valores extremos de pH (pH ≤ 4 e pH ≥ 10) a degradação de DDT é inibida sobre este sistema bimetálico.	50 (2009)
Sistema bimetálico Pd/Mg	Estudo da dechlorinação de PCB.	63 (2007)

Chuang e colaboradores usaram ferro metálico para a reação de decloração de PCBs. No entanto, a reação requer temperaturas de aproximadamente 400°C com formação de bifenila (cerca de 78% de conversão) e, pelo menos, 1 hora de reação para conversão completa. A reação requer atmosfera inerte.⁴⁹

Sayles e colaboradores usaram ferro metálico para decloração de DDT. A reação acontece em condições anaeróbicas, em temperatura ambiente, com 90% de decloração em 20 dias. O curso da reação foi seguido por GC - FID.⁵⁴

Grittini e colaboradores desenvolveram um método rápido e completo para decloração de PCB. A reação ocorre em temperatura ambiente sobre a superfície de um sistema bimetálico Pd/Fe. Uma solução de hexacloropaldato de potássio (K_2PdCl_6 , 99%) foi usada para depositar Pd sobre a superfície de ferro. Segundo os autores, a superfície Pd/Fe pode ser usada repetidamente para a reação de decloração, especialmente se for lavada com ácido após ter sido usada 3 ou 4 vezes.⁵³ A reação aconteceu à temperatura ambiente em cerca de 10 minutos reagindo uma solução metanol/água/acetona (1:3:1) contendo PCBs com um sistema Pd/Fe (0,05%*m/m*). O produto da reação, bifenila, foi identificado por GC – MS. Nenhum traço de PCB foi identificado. Experimentos paralelos foram realizados apenas com partículas de ferro (sem Pd) e nenhuma bifenila foi detectada.⁵³ Segundo os autores, a uma concentração fixa de PCB, a velocidade da reação depende da quantidade do catalisador Pd/Fe usada, da porcentagem *p/p* de Pd depositado sobre as partículas de ferro e da porcentagem *v/v* de água na solução metanol/água/acetona.⁵¹

Em 1998, Doyle e colaboradores quantificaram PCB total pela decloração a bifenila usando os sistemas bimetálicos Pd/Fe e Pd/Mg. A reação acontece em 10 minutos, em temperatura ambiente, na presença de O_2 . A análise de bifenila foi conduzida por GC – FID.⁵⁵ Os autores compararam os dois sistemas usados na reação de decloração. O rendimento da decloração foi idêntico para os dois sistemas, no entanto, a preparação de Pd/Mg, segundo os autores, é muito mais simples e mais rápida que o sistema Pd/Fe.⁵⁵

O método desenvolvido por Engelmann, Doyle e Cheng em 2001 é baseado no potencial de redução de magnésio metálico associado com a atividade catalítica de pequenas quantidades de paládio. A reação de decloração por Pd/Mg acontece na presença de O₂ e não requer pré-tratamento da superfície. Esse sistema reduz o composto orgânico clorado em seu esqueleto carbônico: ⁵⁷



Em 1997 Cheng e colaboradores propuseram um mecanismo detalhado para explicar o papel do Pd no processo de hidrodecloração. Ele é baseado na capacidade do Pd em intercalar hidrogênio, que por sua vez atua como um poderoso agente redutor na interface Pd/Metal, onde compostos orgânicos clorados são provavelmente adsorvidos. Este modelo inclui a presença de prótons em solução e, portanto requer solventes aquosos ou solventes mistos (orgânicos/aquosos). Em solventes mistos, a adição de pequenas quantidades de um ácido fraco aumenta a disponibilidade de próton para a hidrogenação. ⁵⁷

A reação desenvolvida por Engelmann começa com a adição de DDT em um recipiente contendo Mg metálico e hexacloropáldato de potássio sólido. A mistura foi diluída em acetona/água e foi adicionado um ácido fraco. O recipiente foi agitado vigorosamente por alguns segundos e a pressão liberada para escapar gás hidrogênio. A deposição de Pd sobre Mg seguiu espontaneamente após adição do componente aquoso. Após 10 minutos, o produto da reação, 1,1-difeniletano, foi extraído em hexano e analisado por GC – FID, GC – ECD e GC – MS. ⁵⁷ Segundo os autores, este foi o primeiro caso em que a decloração de DDT não produz intermediários DDD e DDE como produto final em condições brandas. O sistema bimetalico Pd/Mg desalogena o DDT de forma rápida e completa até difeniletano. ⁵⁷

Em outra publicação, Engelmann e colaboradores determinaram simultaneamente PCBs e DDT pela decloração com Fe/Pd e Mg/Pd e detecção dos esqueletos carbônicos por GC – FID. ⁵⁸

Segundo Gautam, as reações de dechlorinação são tipicamente iniciadas pela ionização do metal (0):

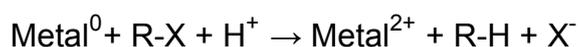


Na etapa seguinte, elétrons são capturados por prótons para gerar hidrogênio molecular que, por sua vez, é suposto sofrer reação dissociativa com o metal catalítico (Pd, Ni, Co ou Pt), para produzir o hidreto metálico correspondente.

O composto alvo reage rapidamente com o hidreto metálico e é redutivamente dechlorinado. As reações descritas acima são representadas pelas seguintes equações:



A reação global na presença de Pd como catalisador é:



Segundo Gautam e colaboradores há quatro fatores maiores que influenciam a velocidade e extensão de dechlorinação por sistemas metálicos:

- i. Potencial de ionização e E^0 do metal;
- ii. Solubilidade do hidróxido metálico formado;
- iii. Presença de oxigênio;
- iv. Disponibilidade de prótons;
- v. Solubilidade do composto alvo.

Segundo Engelmann (2001) e Gautam (2007), Mg^0 oferece vantagens por apresentar menor potencial de redução ($E^{\circ}_{Mg^{2+}/Mg^0} = -2,372 V$) em comparação com o potencial de redução para Fe^{2+}/Fe^0 ($E^{\circ}_{Fe^{2+}/Fe^0} = -0,4 V$). Além disso, hidróxido de magnésio é muito mais solúvel quando comparado ao hidróxido de ferro.

Devido a maior solubilidade, a deposição do hidróxido de magnésio sobre os grânulos de Mg e sua passivação é relativamente lenta. Mg^0 possui também a vantagem de poder ser usado na presença de O_2 . No entanto, segundo Morales e colaboradores (2002) o sistema bimetálico preparado para armazenamento a longo prazo pode ter a superfície oxidada, diminuindo a eficiência da reação. Segundo o autor, sistemas bimetálicos estocados são muito menos ativos na eficiência de dechlorinação que sistemas recém-preparados. O armazenamento a longo prazo é viável se forem tomados cuidados para excluir o O_2 .⁵²

Um meio ácido garante a disponibilidade de prótons para geração de hidrogênio. Além disso, um pH ácido reduz a passivação do metal por aumentar a solubilidade do seu hidróxido. Finalmente, compostos como DDT requerem solventes apropriados para aumentar sua solubilidade e transferir massa para o catalisador.¹⁴

Gautam (2006) propôs o mecanismo de dechlorinação de DDT em solo pelo sistema bimetálico Mg^0/Pd^{4+} (Figura 8).⁵⁹

Segundo o autor, magnésio é oxidado a Mg^{2+} e libera elétrons. Esses elétrons são capturados por prótons e há produção de hidrogênio molecular que, por sua vez, é adsorvido dissociativamente pelo catalisador, Pd^0 , para gerar hidrogênio

atômico. Este catalisa a dechlorinação redutora de DDT para difeniletano. O meio ácido fornece prótons suficiente para gerar hidrogênio molecular e impede a passivação do grânulo de magnésio pela deposição de $Mg(OH)_2$. Os esqueletos carbônicos são estáveis á dehidrogenação catalítica.

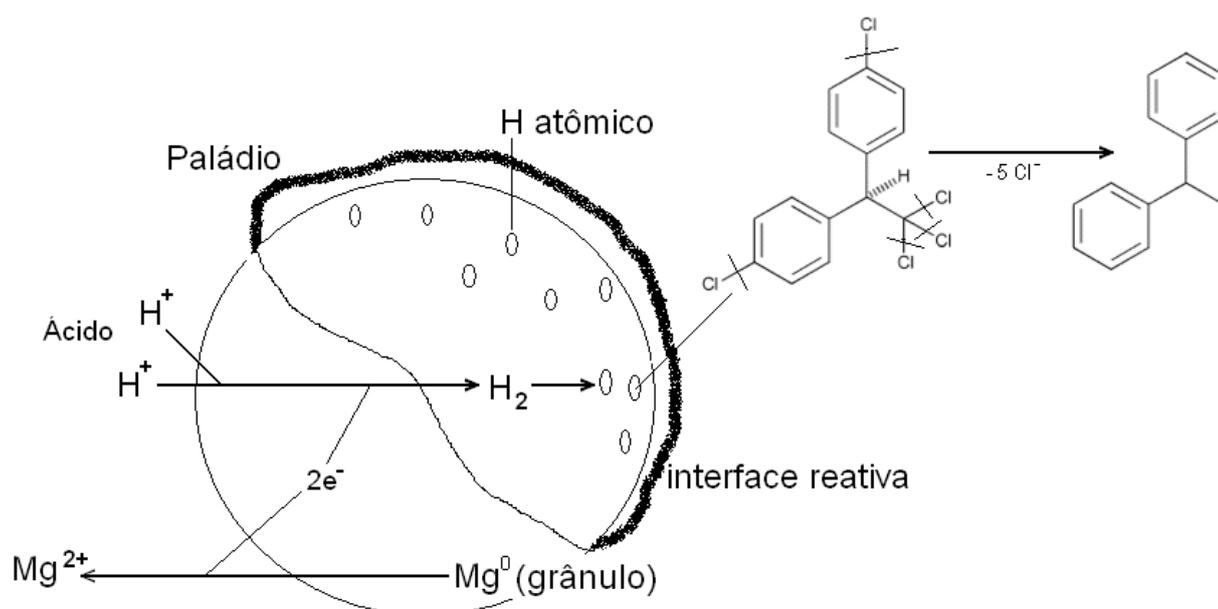
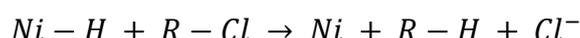
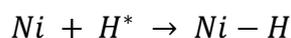
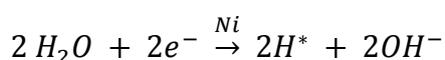
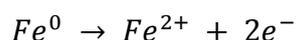


Figura 8: Mecanismo de dechlorinação de DDT por Mg^0/Pd^{4+} .⁵⁹

Em 2009, Tian e colaboradores ⁵⁰, estudaram o efeito do pH sobre a degradação de DDT em solução aquosa usando Ni/Fe. O trabalho propõe que o Ni catalítico aumenta a formação de hidrogênio atômico ou hidreto sobre a superfície e altera as propriedades eletrônicas do ferro. Assim, a ligação C-Cl do composto clorado é quebrada na superfície da nanopartícula Ni/Fe e o átomo de cloro é substituído por hidrogênio.

O processo da reação pode ser representado da seguinte forma:



Isso indica que o valor de pH é um parâmetro crucial que afeta a velocidade de degradação do composto organoclorado. Em pHs maiores, menos H* ou hidreto na superfície do catalisador atacam as moléculas cloradas para substituir o átomo de cloro e formar a molécula declorinada e íon cloreto. Além disso, íons ferrosos e hidroxila formam Fe(OH)₂ e precipita podendo causar passivação, impedindo o transporte de moléculas cloradas e bloqueando os sítios reativos sobre Ni/Fe diminuindo a velocidade global da reação (Figura 9).⁵⁰

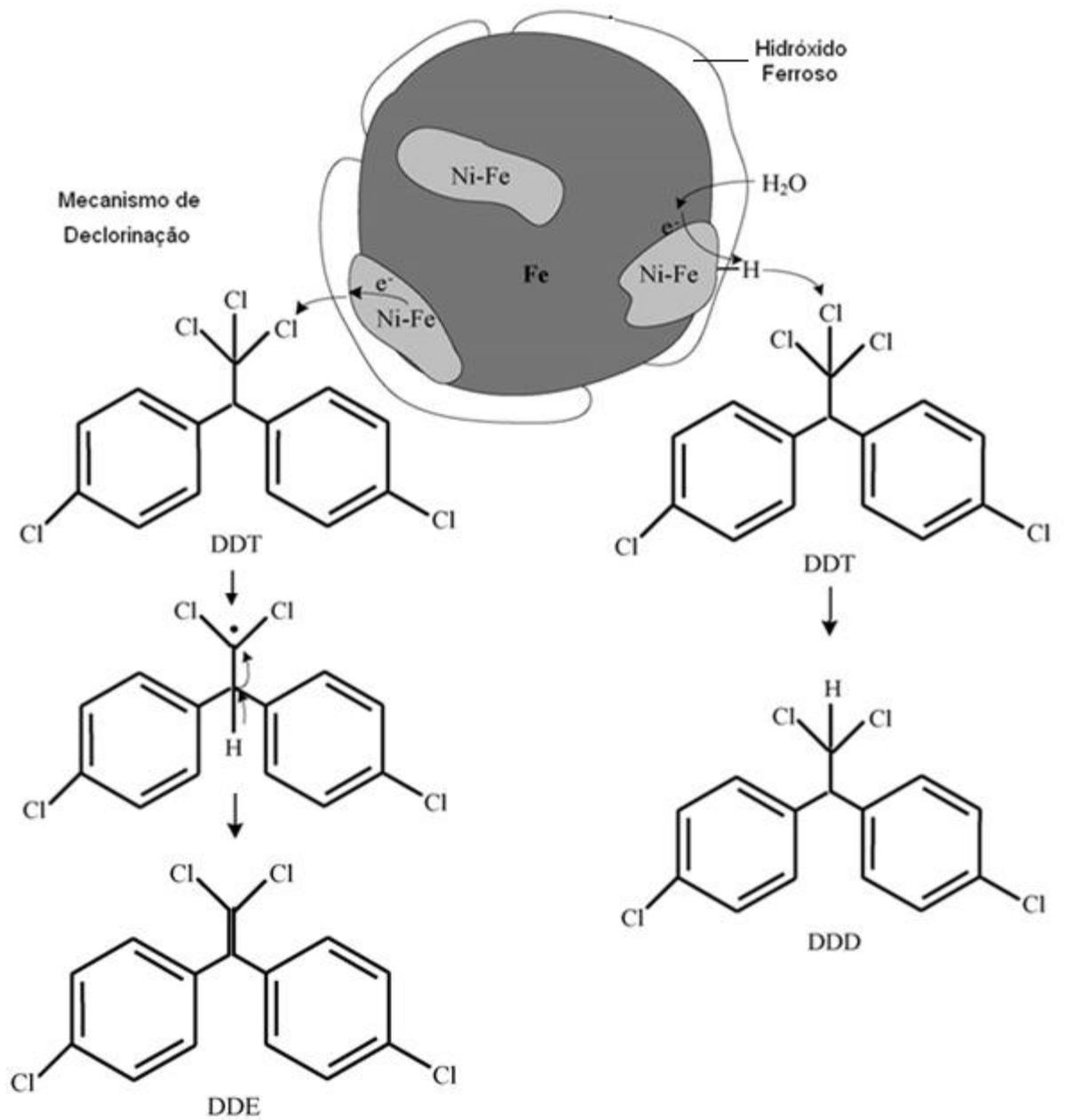
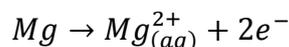


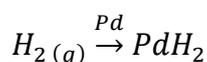
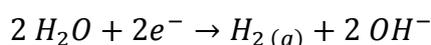
Figura 9: Mecanismo de degradação de DDT por Ni/Fe.⁵⁰

Em 2007, Agarwal e colaboradores propuseram um mecanismo para a dechlorinação de PCBs usando o sistema bimetálico Pd / Mg (Figura 10) baseado nas seguintes equações:

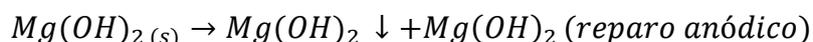
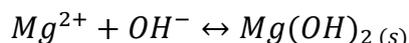
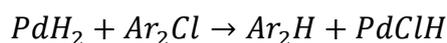
Corrosão de Mg no anodo, $E^0 = -2,372 V$



Eletrólise da água, $E^0 = -0,8277V$ e intercalação de $H_{2(g)}$ na malha de Pd no catodo



Hidrodechlorinação de compostos organoclorados na interface bimetálica



A superfície Mg forma parcialmente um filme ou camada protetora de $Mg(OH)_2$ devido a oxidação. Ao ser imerso em água, parte do óxido que forma a camada protetora é dissolvido rapidamente saturando a água com o hidróxido pouco solúvel e elevando o pH a um valor constante próximo de 10,5.

Nas partículas bimetálicas, Pd/Mg, o Pd atua como catodo facilitando a oxidação e rompendo a camada protetora. Mg começa a oxidar e há geração de íons hidroxila favorecendo a formação de $Mg(OH)_2$, parte do qual vai reparar a camada de óxido protetora. Isso significa que a oxidação pede reparação da camada protetora fazendo o sistema auto-regulado.

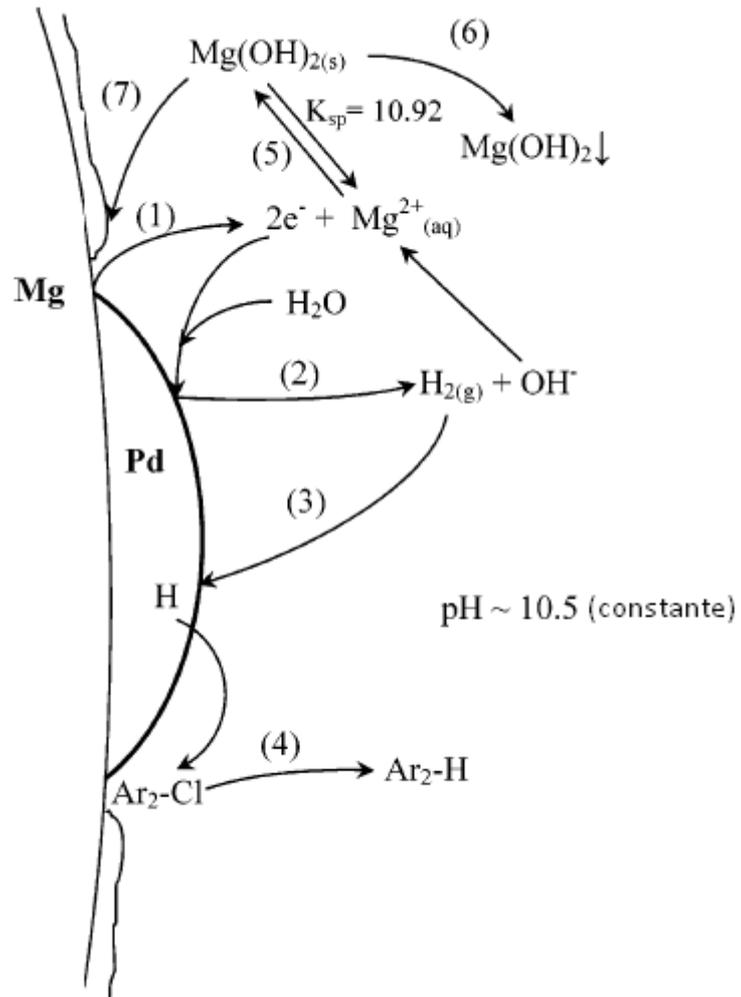


Figura 10: Mecanismo proposto para corrosão do sistema bimetálico Pd / Mg para dechlorinação de PCBs.⁶³

A solubilidade do DDT é um parâmetro crítico que influencia a transferência de massa e conseqüentemente a eficácia da reação de dechlorinação.¹⁴

Gautam e colaboradores estudaram o efeito da variação da razão água/acetona sobre a eficiência de dechlorinação do DDT pelo sistema Mg/Pd. Segundo os autores a maior conversão de DDT (86%) foi obtida usando a proporção 1:1 água/acetona, enquanto que para uma proporção de 19:1 foi observado apenas 40% de perda de DDT.

Os autores compararam a extensão da reação de dechlorinação pelo uso dos sistemas Mg/Pd-alumina e Mg/Pd⁴⁺. Os resultados mostraram que em 30 minutos com o sistema Mg/Pd a reação alcançou >99% de eficiência, enquanto o sistema Mg/Pd-alumina alcança 42%. Para um tempo maior de reação (2 horas), a eficiência de dechlorinação do DDT pelo sistema Mg/Pd-alumina aumenta para 90%.

Os autores estudaram ainda a eficiência da reação com o reuso de Pd-alumina. Após o primeiro ciclo de reação o sistema Mg/Pd-alumina foi simplesmente coletado, lavado com acetona, seco e reutilizado em um segundo ciclo de reação. Nos dois primeiros ciclos o tempo foi de 2 horas e nos outros três ciclos o tempo de reação foi de 6 horas. A eficiência alcançada variou de 90 a 99% nos quatro primeiros ciclos de reação. No último ciclo, a eficiência foi menor que 70%. Segundo os autores, tempos de reação muito longos resultam na dissolução de Mg, por isso a importância de, nos dois primeiros ciclos, o tempo de reação não ultrapassar 2 horas, podendo o sistema assim ser reutilizado. Segundo os autores o custo dos sais de paládio é alto e o reuso de Pd-alumina pode oferecer vantagens econômicas em relação aos sais desse metal.¹⁴

Grittini e colaboradores usaram um sistema bimetálico Fe/Pd na reação de dechlorinação de PCBs. Segundo os autores, a superfície pode ser usada repetidamente para a reação de dechlorinação, especialmente se for lavada com ácido após ter sido usada três ou quatro vezes.⁵³

1.1.4 Potenciometria

A química eletroanalítica compreende um conjunto de métodos analíticos quantitativos baseados nas propriedades elétricas de uma solução do analito. Esses métodos relacionam medidas elétricas quantitativas de corrente, potencial ou carga com parâmetros químicos.⁶⁴

Os processos eletroquímicos ocorrem na interface entre a superfície de um eletrodo e a camada de solução adjacente a essa superfície e são chamados métodos interfaciais. Os dois principais tipos de métodos interfaciais são os chamados potenciostáticos e potenciométricos. A diferença entre eles está baseada no tipo de sinal elétrico usado para a quantificação.⁶⁵

Os métodos potenciostáticos ou de potencial controlado estão baseados em situações dinâmicas (corrente $\neq 0$). Nesse caso, o potencial do eletrodo é usado para conduzir uma reação de transferência de elétrons e a corrente resultante é medida. A corrente obtida está diretamente relacionada com a concentração do analito.

Nos métodos potenciométricos ou estáticos (corrente = 0) a informação sobre a composição da amostra é obtida através da medida do potencial originado através de um eletrodo.

O equipamento necessário para os métodos potenciométricos inclui um eletrodo de referência, um eletrodo indicador e um dispositivo de medida de potencial.

Um eletrodo de trabalho ou indicador é empregado em conjunto com o eletrodo de referência. Os eletrodos indicadores podem ser metálicos ou de membrana.

Os eletrodos indicadores de membrana ou eletrodos íon-seletivos (ISE, Íon Selective Electrode) são eletrodos capazes de medir seletivamente a atividade de uma espécie iônica particular. Um eletrodo íon-seletivo ideal tem resposta rápida e reprodutível a variações na atividade do íon que está sendo analisado.

O eletrodo íon-seletivo é preenchido com uma solução (solução interna) que contém o íon de interesse com uma atividade constante.

A membrana deve possuir solubilidade mínima nas soluções do analito (soluções aquosas), exibir condutividade elétrica, mesmo que pequena (ocorre na

forma de migração de íons com carga unitária dentro da membrana), ser mecanicamente estável.

A composição da membrana é projetada para produzir um potencial que é principalmente devido ao íon de interesse (via processo de ligação seletiva que ocorre na interface membrana-solução).

O potencial produzido através da membrana corresponde à variação de energia livre associada com o gradiente de atividade (dos íons analito, nas soluções externa e interna). Tal potencial surge se a membrana separa duas soluções de diferentes atividades iônicas.

O potencial resultante do eletrodo íon-seletivo que reflete a distribuição desigual do íon na interface é geralmente monitorado em relação ao potencial de um eletrodo de referência. Desde que o potencial do eletrodo de referência é fixo, o potencial medido reflete o potencial do ISE e está relacionado com a atividade do íon.⁶⁵

Idealmente, a resposta do ISE deve obedecer à equação de Nernst:

$$E = K + \left(\frac{2,303 RT}{z_i F} \right) \log a_i$$

onde E é o potencial e z_i e a_i são a carga e a atividade do íon de interesse. A constante K depende de vários fatores, como por exemplo, da temperatura, do produto de solubilidade, K_{PS} , e outros (influenciados pelo propósito específico do ISE).

De acordo com a equação o potencial do eletrodo é proporcional ao logaritmo da atividade do íon monitorado.

O termo atividade é usado para denotar a concentração efetiva do íon. A diferença entre concentração e atividade surge devido a interações iônicas. A atividade de um íon i em solução, a_i , está relacionada com a sua concentração, C_i , pela equação

$$a_i = f_i \times C_i$$

onde f_i é o coeficiente de atividade. O coeficiente de atividade depende das espécies de íons presentes e da força iônica total da solução. O coeficiente de atividade é dado pela equação de Debye-Huckel:

$$\log f_i = \frac{-0,51 \times Z_i^2 \sqrt{\mu}}{1 + \sqrt{\mu}}$$

válida para $0,01 < \mu < 0,09$, onde μ é a força iônica, definida como:

$$\mu = \frac{1}{2} \times \sum (C_i \times Z_i^2)$$

onde C_i é a concentração do íon i , Z_i é a carga do íon i e Σ é a soma de todos os tipos de íons em solução.

No caso de força iônica elevada constante e relativa à concentração do íon medido, o coeficiente de atividade, f_i , é constante e a atividade, a_i , é diretamente proporcional à concentração. O coeficiente de atividade aproxima-se da unidade em soluções muito diluídas.

A equação é escrita assumindo-se que o eletrodo responde somente ao íon de interesse, i . Na prática nenhum eletrodo responde exclusivamente ao íon especificado.

A resposta real do eletrodo em uma mistura binária de íon principal (i) e íon interferente (j) é dada pela equação de Nikolskii-Eisenman:

$$E = K + \left(\frac{2,303 RT}{Z_i F} \right) \log \left(a_i + k_{ij} \times a_j^{Z_i/Z_j} \right)$$

onde k_{ij} corresponde ao coeficiente de seletividade, uma medida quantitativa da capacidade de um ISE distinguir entre diferentes íons na mesma solução.

A contribuição de todos os íons interferentes presentes na solução $\left(\sum k_{ij} \times a_j^{Z_i/Z_j} \right)$ deve ser incluída na equação de Nikolskii-Eisenman.

Um ISE mostra uma resposta seletiva quando a atividade do íon principal é muito maior que a contribuição de todos os íons interferentes presentes na solução

$$\left(a_i \gg \sum k_{ij} \times a_j^{Z_i/Z_j} \right).$$

A resposta do eletrodo está relacionada à atividade e não à concentração do analito. A determinação da concentração a partir de medidas potenciométricas requer dados de coeficientes de atividade. Na maioria dos casos, os coeficientes de atividade não estão disponíveis porque a força iônica da solução é desconhecida ou porque a equação de Debye-Huckel não se aplica.

Para ajustar a força iônica para um valor elevado e constante, adiciona-se uma grande quantidade de um eletrólito inerte na amostra e nos padrões. Esse eletrólito inerte adicionado é conhecido como TISAB (Total Ionic Strength Adjusting Buffer) ou simplesmente ISA (Ionic Strength Adjusting).

Um modo de corrigir medidas potenciométricas para obter resultados em termos de concentração é fazer uso de uma curva de calibração empírica.

A curva de calibração empírica fornece resultado em termos de concentração. Teoricamente, a curva fornece uma linha reta com uma inclinação de aproximadamente $59/z_i$ mV (resposta Nernstiana). Normalmente os dispositivos usados para medições de potenciais de ISE fornecem também o valor da concentração.⁶⁵

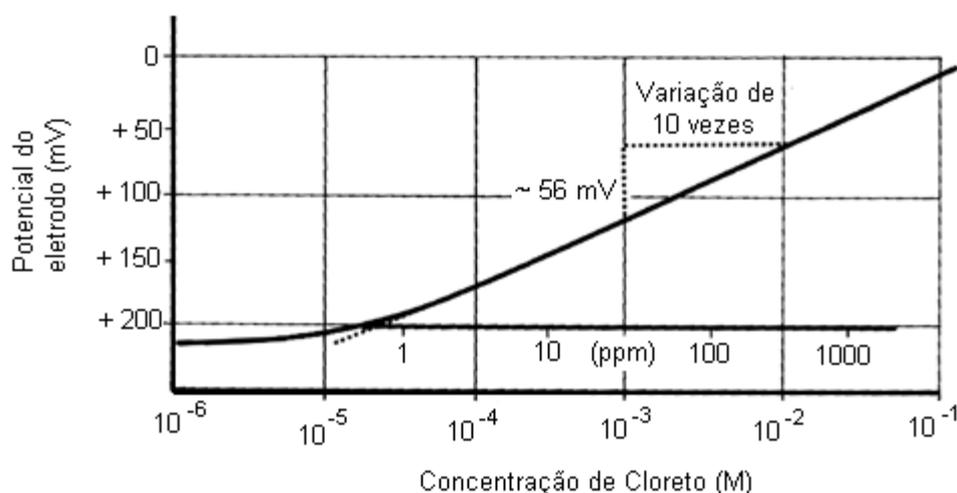


Figura 11: Curva de calibração do sinal analítico (Potencial do Eletrodo) em função da concentração de íons cloreto.

Os eletrodos íon-seletivos respondem linearmente ao logaritmo da atividade do analito em até seis ordens de grandeza. O desvio da linearidade é normalmente observado em baixas concentrações (10^{-5} - 10^{-6} M), conforme apresentado na Figura 11.

Os eletrodos indicadores de membrana (ISEs) são classificados em: cristalinos de membrana homogênea, cristalinos de membrana heterogênea, não cristalinos de matriz rígida e não cristalinos com carregador móvel (membrana líquida).

Os eletrodos cristalinos de membrana homogênea podem ser constituídos de um composto iônico simples (monocristal de LaF_3 para F^- , por exemplo) ou uma mistura homogênea de compostos ($\text{AgCl}/\text{Ag}_2\text{S}$ para Cl^- , por exemplo).

A maioria dos cristais iônicos é isolante e não apresenta condutividade elétrica suficiente à temperatura ambiente para atuar como eletrodos de membrana. Aqueles que são condutores são caracterizados por terem um íon pequeno e carga unitária que é móvel na fase sólida.⁶⁵

Membranas preparadas de monocristais ou discos prensados de vários haletos de prata são seletivas com relação a íons haleto e prata. Se os sais de prata são misturados com sulfeto de prata cristalino a uma razão molar de 1:1, o disco resultante apresenta boa condutividade elétrica devido à mobilidade intrínseca do íon prata na matriz do sulfeto. O comportamento de eletrodos de membrana do tipo $\text{Ag}_2\text{S} - \text{AgX}$ (onde $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{SCN}$) é determinado pelo produto de solubilidade envolvido. Os produtos de solubilidade relativos de vários íons com Ag^+ dita a seletividade desses eletrodos ($k_{ij} = K_{PS(\text{Ag}i)} / K_{PS(\text{Ag}j)}$). Conseqüentemente, eletrodo íon-seletivo para iodeto (membrana cristalina de $\text{Ag}_2\text{S}/\text{AgI}$) mostra alta seletividade sobre Br^- e Cl^- . Já o ISE para íon cloreto (membrana $\text{Ag}_2\text{S}/\text{AgCl}$) mostra grande interferência de íons Br^- e I^- . O eletrodo de cloreto é um eletrodo íon-seletivo no qual a membrana é um material cristalino preparado a partir de uma mistura homogênea de compostos como cloreto de prata e sulfeto de prata ($\text{AgCl}/\text{Ag}_2\text{S}$). Quando a membrana está em contato com uma solução contendo íons cloreto, um potencial de eletrodo se desenvolve através da membrana. Esse potencial é medido contra um potencial constante de referência usando um potenciômetro ou pñon.

As técnicas cromatográficas são as mais utilizadas na análise de resíduos de pesticidas nos mais diversos meios (Tabela 3). É uma técnica precisa e sensível para a caracterização e quantificação de analitos de interesse em matrizes complexas. No entanto, as etapas iniciais para preparação das amostras consomem um longo tempo, utiliza-se grandes quantidades de reagentes, além da instrumentação geralmente dispendiosa, o que eleva o custo final da análise. Por isso há a necessidade de desenvolvimento de técnicas mais rápidas, menos dispendiosas e, preferencialmente, tão sensíveis quanto às técnicas cromatográficas.

Galli e colaboradores apontaram as vantagens das técnicas eletroanalíticas frente às cromatográficas na análise de resíduos de pesticidas em alimentos. Segundo os autores, as principais técnicas de detecção eletroquímica utilizadas na determinação de pesticidas são voltametria, amperometria, potenciometria e condutimetria. Os pesticidas apresentam diferentes grupos eletroativos, os quais definem o material do eletrodo indicador utilizado no desenvolvimento da metodologia de análise.⁶⁸

1.2 Objetivos

É desejável ter métodos simples e rápidos para detectar a presença de pesticidas em tecidos gordurosos, onde tendem a se acumular. Os procedimentos específicos e sensíveis para muitos pesticidas estão disponíveis, mas são demorados e dispendiosos. A quantificação de halogênios derivados de pesticidas acumulados em matrizes biológicas pode ser usada para prever a contaminação ambiental e é importante para ampliar e contribuir para um banco de dados que permita a realização de estudos de monitoramento da água e da população de peixes.

1.2.1 Objetivo Geral

- Desenvolver um método simples e rápido para determinar a concentração de cloreto derivados de pesticidas acumulados em matrizes biológicas.

1.2.2 Objetivos Específicos

- Desenvolver um método de separação de cloreto de compostos organoclorados.
- Propor mecanismo para a reação catalítica.
- Otimizar o método de separação de cloreto de compostos organoclorados.
- Otimizar os métodos de extração de compostos organoclorados em matrizes biológicas.
- Aplicar a metodologia proposta em matrizes biológicas.

Metodologia

2. Metodologia

2.1 Reagentes utilizados

- Cloreto de sódio, NaCl, pureza $\geq 99,5\%$, Vetec;
- Magnésio grânulos, 20-230 mesh, pureza $\geq 98\%$, Aldrich;
- Hexacloropaladato (IV) de potássio, K_2PdCl_6 , pureza $\geq 99\%$, Aldrich;
- Ácido acético concentrado, CH_3COOH , pureza $\geq 99,9\%$, Aristar;
- Nitrato de sódio, $NaNO_3$, pureza $\geq 99,5\%$, Merck;
- Sulfato de sódio anidro, Na_2SO_4 , pureza $\geq 99,0\%$, Vetec;
- 1,1,1-tricloro-2,2-bis(4-clorofenil)etano (DDT), $C_{14}H_9Cl_5$, pureza: 88,1% p,p', 10,6% o,p', Aldrich;
- Acetona, $(CH_3)_2CO$, pureza $\geq 99,4\%$, J. T. Baker;
- Hexano, $CH_3(CH_2)_4CH_3$, pureza $\geq 95\%$, J. T. Baker;
- Água tridestilada (água quartex);

2.2 Equipamentos utilizados

- pH-metro/píon digital OAKTON, modelo pH 1100/2100.
- Eletrodo Seletivo para Cloreto conjugado COLE-PARMER, modelo 27502-12.
- Agitador.
- Balança METTLER, modelo AG204.
- Micropipetas de volume variável FINNPIPETTE de 0,5 – 10 μL , 10 – 100 μL , 100 – 1000 μL e de 1,0 a 5,0 mL.
- Estufa.
- Sistema de rota evaporação QUIMIS.
- Difratorômetro Bruker modelo D8 Focus.
- Espectrômetro de Fluorescência de Raios-X por Energia Dispersiva SHIMADZU, modelo EDX-720.
- Cromatógrafo SHIMADZU modelo GC-2010 com injeção manual acoplado a um espectrômetro de massa SHIMADZU modelo GCMS QP2010.

2.3 Coleta e condicionamento das amostras

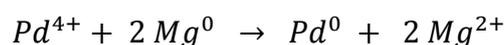
Dos peixes, coletados no Lago Paranoá, foram retirados o fígado, o intestino e cerca de 100 gramas de filé. As amostras foram empacotadas em sacos plásticos, etiquetadas e armazenadas em freezer para serem analisadas no Laboratório de Química Analítica e Ambiental do Instituto de Química da Universidade de Brasília.

2.4 Desenvolvimento de um método de separação de cloreto de compostos organoclorados

Nesta etapa, propõe-se o uso de um sistema bimetálico (Pd/Mg) para dechlorinação do DDT. A etapa inclui a preparação do sistema bimetálico (catalisador), a reação de dechlorinação e a determinação de cloreto com eletrodo seletivo.

2.4.1 Preparação do sistema bimetálico Pd/Mg

0,5 g de partículas de magnésio (20 – 230 mesh) foram lavadas com acetona antes do uso para remover algum composto orgânico adsorvido. Uma solução de hexacloropaldato de potássio (K_2PdCl_6 , 99%) foi usada para depositar paládio sobre a superfície de magnésio (cobertura 0,27% p/p Pd) pela reação:



A solução de K_2PdCl_6 é agitada com o Mg por 1 hora. O sistema Pd / Mg foi então enxaguado várias vezes com água quartex e em seguida levado à estufa (140°C) por 1 hora.

2.4.2 Reação de decloração

Após esfriar, 0,25 g do catalisador é colocado em um béquer de 50 mL. Foi adicionado ao béquer, sob agitação, cerca de 5 mL de solução acetona / água (50% v/v), 50 µL de solução contendo 100 µg de DDT em acetona e 50 µL de ácido acético concentrado. O béquer foi tampado com vidro de relógio e a reação prosseguiu por 10 minutos em temperatura ambiente.

A solução foi filtrada, com auxílio de funil e lã de vidro, e transferida quantitativamente com pequenas porções da mistura acetona/água para um balão volumétrico com capacidade de 10 mL. O balão foi completado com a mesma solução acetona / água. Foi feito paralelamente um branco. O conteúdo do balão foi transferido para um béquer juntamente com 200µL de solução ajustadora de força iônica (ISA), NaNO₃ 5 mol / L.

O béquer foi colocado em um agitador. Utilizou-se um pión (pH-metro/pión digital OAKTON, modelo pH 1100/2100) com eletrodo seletivo (Eletrodo Seletivo para Cloreto conjugado COLE-PARMER, modelo 27502-12) previamente calibrado para quantificar íons cloreto, um dos produtos da reação (Figura 12). A reação de decloração do DDT ocorre em temperatura ambiente sobre a superfície de um sistema bimetálico Pd / Mg. Os produtos da reação são 1,1-difeniletano e íons cloreto. Estes últimos são quantificados por eletrodo seletivo. O catalisador, após ter sido usado, foi lavado com água quartex e acetona e levado à estufa para secar para testes posteriores de reutilização. O fluxograma da metodologia é mostrado na Figura 13.



Figura 12: Fotografia do pH-metro/plón digital OAKTON, modelo pH 1100/2100.

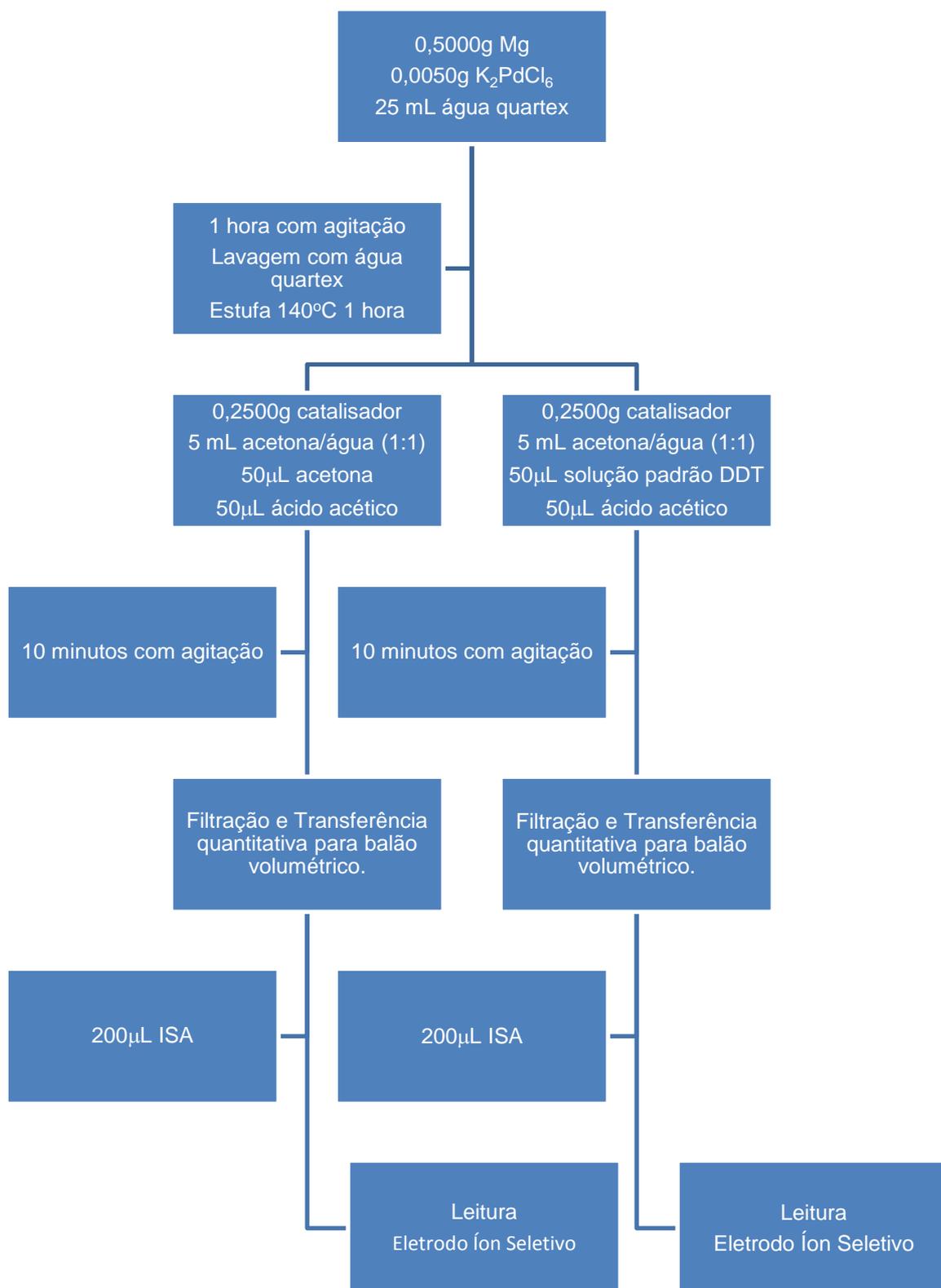


Figura 13: Fluxograma da metodologia.

2.5 Curva de Calibração, Curva Analítica e Limite de Detecção.

O limite de detecção, expresso em termos de concentração ou quantidade de massa, é definido como a menor medida de sinal que pode ser detectado com razoável certeza em um dado procedimento analítico e que seja diferente do sinal do branco.⁷¹

Na prática, para se obter o limite de detecção, deve-se construir uma curva de calibração próxima ao limite de detecção. Através das equações das retas obtidas por regressão linear obtém-se o limite de detecção.

A preparação da curva de calibração e determinação do limite de detecção para o íon cloreto foi efetuada da seguinte forma:

- ✓ Preparou-se uma bateria de soluções com diferentes concentrações de cloreto em 50 mL do solvente acetona/água (1:1). As concentrações das soluções preparadas foram: 1×10^{-6} mol/L, $2,5 \times 10^{-6}$ mol/L, 5×10^{-6} mol/L, $7,5 \times 10^{-6}$ mol/L, 1×10^{-5} mol/L, 5×10^{-5} mol/L, 1×10^{-4} mol/L, 5×10^{-4} mol/L, 1×10^{-3} mol/L, 5×10^{-3} mol/L, 1×10^{-2} mol/L, 5×10^{-2} mol/L e 1×10^{-1} mol/L.
- ✓ As soluções foram transferidas para béqueres e, em cada uma, foram adicionados 1000 μ L de ajustador de força iônica;
- ✓ Cada uma das soluções foi colocada sobre um agitador;
- ✓ Obteve-se o sinal analítico de cada uma das soluções com eletrodo seletivo (píon previamente calibrado com soluções padrão de cloreto);
- ✓ Construiu-se uma curva analítica (sinal analítico em mV *versus* logaritmo negativo da concentração) e obteve-se as equações das retas;
- ✓ Calculou-se o limite de detecção a partir das equações da reta da curva analítica e da reta obtida para as soluções padrões de concentrações fora da resposta linear do eletrodo.

2.6 Avaliação da eficiência da reação catalítica em soluções de DDT

Após estabelecer as melhores condições para a reação de dechlorinação foram feitas curvas obtendo-se o sinal de resposta em mV como uma função da concentração conhecida do analito (DDT).

Inicialmente foi preparada uma solução padrão de DDT em acetona (2 mg/mL) usada para preparar as soluções que seriam submetidas à reação catalítica. Os volumes da solução padrão adicionados para cada ponto da curva (duplicata) foram 20, 40, 60 e 80 μ L, o que corresponde, respectivamente a 40, 80, 120 e 160 μ g de DDT.

As medidas foram realizadas em duplicata e para cada realizada de acordo com o seguinte procedimento: um béquer contendo 0,25 g do catalisador e cerca de 5,0 mL de solvente acetona/água (1:1) foram colocados sobre agitador magnético. A esse sistema, sob agitação, adicionou-se um volume definido da solução padrão de DDT e 50 μ L de ácido acético. O béquer foi tampado com vidro de relógio e a reação prosseguiu por 10 minutos. A solução foi filtrada e transferida quantitativamente com pequenas porções da mistura acetona/água para um balão volumétrico com capacidade de 10 mL. O balão foi completado com a mesma solução acetona/água.

O conteúdo do balão foi transferido para um béquer contendo 200 μ L de ajustador de força iônica. O sistema foi colocado sobre agitador magnético e a leitura do sinal analítico foi feita com eletrodo seletivo. O plón foi previamente calibrado com padrões de cloreto. Obteve-se uma curva de calibração (três pontos), e a partir da equação da reta obtida converteu-se o sinal analítico obtido de cada ponto em concentração. Assim foi possível obter uma correlação entre a quantidade de cloreto em função da quantidade de DDT. Para uma amostra desconhecida pode-se determinar a quantidade de DDT a partir da concentração de cloreto na amostra obtida por uma reação de dechlorinação e quantificação com eletrodo íon seletivo. 1 mol de DDT (354,49g) tem 5 mols de Cl ($5 \times 35,453 = 177,265$ g) o que corresponde a uma relação DDT:Cl de 2:1.

2.7 Extração de compostos organoclorados em músculo de peixes dopados.

A extração foi realizada em extrator Soxhlet, por um período de 12 horas com 120 mL de uma mistura de n-hexano e acetona (1:1) (v/v). Esses solventes têm sido empregados na extração de compostos organoclorados em tecidos animais. Na escolha do solvente levou-se em consideração também a composição do solvente utilizado na catálise.

Nesta metodologia (Figura 14) foi realizada a seguinte bateria de amostras: (1) Branco, (2) Amostra réplica A, (3) Amostra réplica B, (4) Amostra adicionada A, (5) Amostra adicionada B. No branco foram extraídos 2,5 g de sulfato de sódio anidro (Na_2SO_4). Nas amostras (réplicas A e B) foi extraído um macerado de 2,0 g de sulfato de sódio anidro e 2,0 g de músculo de peixe. Nas amostras adicionadas (réplicas A e B), além do macerado, também colocou – se 0,0040 g de padrão de DDT. Após a extração, as amostras foram concentradas a um volume final de 5,0 mL (balão volumétrico) em evaporador rotativo. Destes 5,0 mL, 100 μL foram usados na catálise.

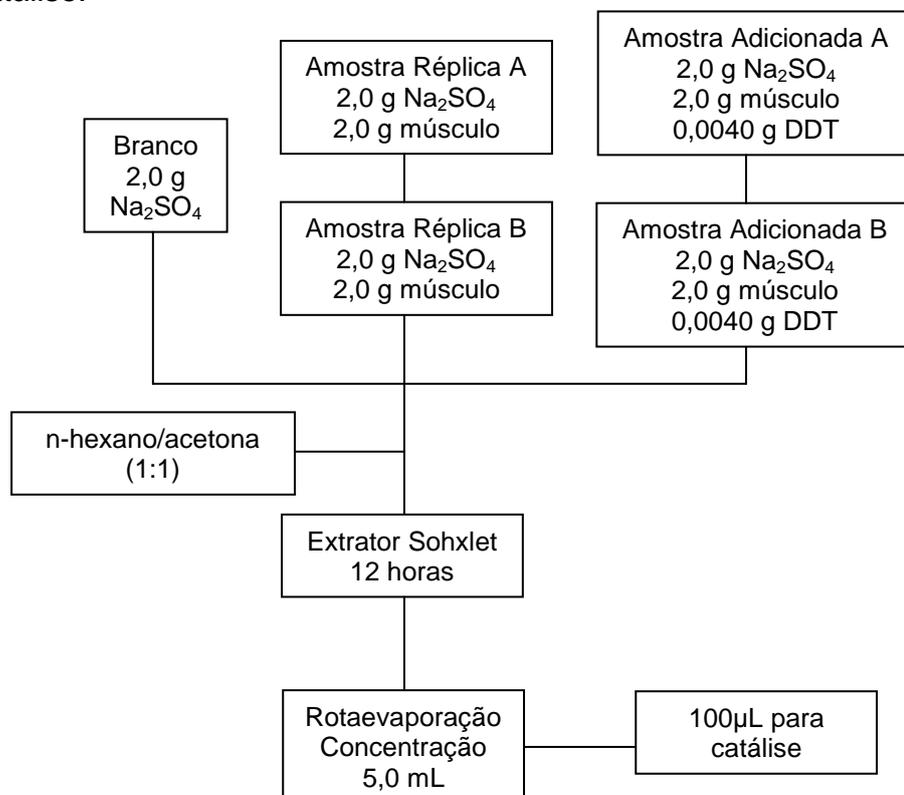


Figura 14: Fluxograma da metodologia de extração de compostos organoclorados em músculo de peixe dopado.



Figura 15: Fotografia do sistema de extração Soxhlet.



Figura 16: Fotografia do sistema de rota evaporação (QUIMIS).

2.8 Quantificação de DDT: catálise e análise potenciométrica.

0,25 g do catalisador (sistema 0,27% Pd / Mg) é colocado em um béquer de 50 mL. Foi adicionado ao béquer, sob agitação, cerca de 5 mL de solução acetona / água (50% v/v), 100 µL do extrato obtido anteriormente e 50 µL de ácido acético concentrado. O béquer foi tampado com vidro de relógio e a reação prosseguiu por 10 minutos em temperatura ambiente. A solução foi transferida quantitativamente com pequenas porções da mistura acetona/água para um balão volumétrico com capacidade de 10 mL. O balão foi completado com a mesma solução acetona / água. O conteúdo do balão foi transferido para um béquer juntamente com 200µL de solução ajustadora de força iônica (ISA), NaNO₃ 5 mol / L. O béquer foi colocado em um agitador. Utilizou-se o pñon previamente calibrado para quantificar íons cloreto.

Os resultados foram analisados em relação à recuperação do analito adicionado (determinação indireta). Assim, obteve-se a recuperação subtraindo os resultados da amostra adicionada e amostra.

2.9 Reutilização do sistema bimetálico

Após a reação de dechlorinação o catalisador foi lavado com a mistura de solvente acetona:água (1:1), acetona e em seguida seco em estufa por 1 hora a 140°C para ser reutilizado em uma nova reação de dechlorinação. Esse procedimento foi repetido quatro vezes.

2.10 Caracterização do sistema Pd/Mg por difração de raios-X (DRX)

Os dados de DRX foram adquiridos no Laboratório de DRX, na Central Analítica do Instituto de Química da Universidade de Brasília. Os espectros de DRX foram obtidos com um difratômetro Bruker modelo D8 Focus com radiação Cu-K α de 1.5518Å (40kV e 30mA). A faixa de varredura do ângulo de Bragg variou de 5 a 90° com uma taxa de 1°min⁻¹ e incremento de 0,05°.

Foram obtidos difratogramas do Magnésio e do sistema Pd/Mg (0,27%) novo e Pd/Mg (0,27%) usado uma vez, duas vezes e três vezes.

2.11 Caracterização do sistema Pd/Mg por fluorescência de raios-X (EDX)

Os dados de EDX foram adquiridos na Central Analítica do Instituto de Química da Universidade de Brasília. Os espectros de raios X foram obtidos com um Espectrômetro de Fluorescência de Raios X por Energia Dispersiva da marca SHIMADZU, modelo EDX-720, tubo de raios X: alvo de Rh (ródio), faixa de elementos Ti-U e Na-Sc, tempo de análise de cada faixa: 100 segundos, análise quali-quantitativa.

Foram obtidos os espectros de raios X do sistema Pd/Mg (0,27%) novo, do Pd/Mg (0,27%) usado e da solução após a catálise.

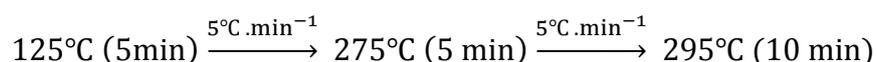
2.12 Confirmação da reação de dechlorinação por GC/MS: Identificação do difeniletano

Os dados de GC/MS foram adquiridos no Laboratório de Espectrometria de Massa (LEM) do Núcleo Temático de Biotecnologia da EMBRAPA – Recursos Genéticos e Biotecnologia. Foi utilizado um sistema cromatográfico SHIMADZU modelo GC-2010 com injeção manual acoplado com um sistema SHIMADZU-GCMS-QP2010 (espectrômetro de massa). Modo de operação SCAN e TIC (Total Ion Current). A separação cromatográfica foi realizada com uma coluna capilar de sílica fundida Rtx[®]-5MS (Restek), cujas dimensões são 30m de comprimento x 0,25 mm de diâmetro interno x 0,25 μ m de espessura do filme e fase estacionária constituída de 5% difenil e 95% dimetilpolisiloxano. O gás de arraste usado foi o Hélio (pureza 99,995%). Modo de injeção: split; temperatura do injetor: 125°C.



Figura 17: Fotografia do cromatógrafo (SHIMADZU-GCMS-QP2010).

Programa de temperatura da coluna:



Foram otimizadas as condições descritas por Nardelli e colaboradores ⁷⁰, Gautam e colaboradores ^{14, 54} e Ukisu ⁶².

O padrão de DDT foi pesado e diluído para uma concentração de 1mg/mL em acetona e armazenado em geladeira. 100 µL da solução padrão foram diluídos no sistema de solvente água/acetona (1:1) para um volume final de 10 mL; 1000 µL dessa solução foram diluídos em acetona na proporção 1:1; 2 µL dessa solução foram injetados no GC-MS. 100µL da solução padrão de DDT foram catalisados e levados a um volume final de 10 mL; 1000 µL da solução catalisada foi diluída em acetona na proporção 1:1; 2 µL dessa solução foram injetados no GC-MS. O fluxograma da metodologia é mostrado na Figura 18.

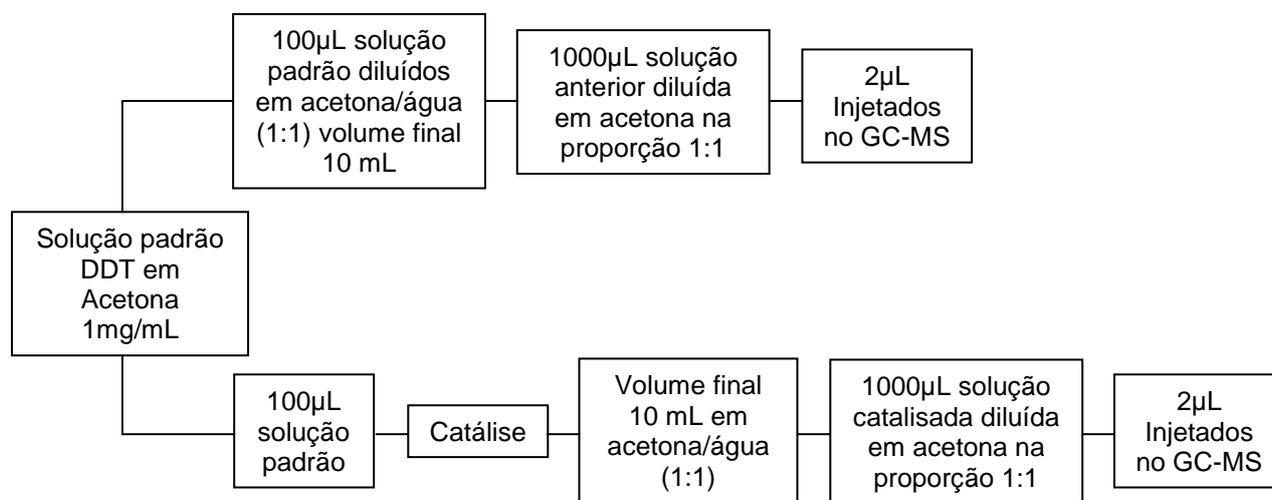


Figura 18: Fluxograma da metodologia de identificação do difeniletano por GC/MS.

Resultados & Discussão

3. Resultados e Discussão

3.1 Separação de cloreto de compostos organoclorados

Conforme o levantamento bibliográfico realizado, a catálise na superfície de sistemas bimetálicos é um método rápido e completo para declorinação de PCBs e DDT ^{34, 38} Esse sistema reduz o composto organoclorado em seu esqueleto carbônico e íons cloreto. A reação acontece à temperatura ambiente em alguns minutos. Neste trabalho, propõe-se o uso do sistema bimetálico Pd/Mg para a completa declorinação do DDT onde foram otimizadas as concentrações de Pd e Mg no sistema bimetálico e o tempo de reação.

Em testes preliminares, cuja metodologia foi descrita (Seção 2.3), a reação de declorinação foi bem sucedida e aconteceu à temperatura ambiente em 10 minutos, reagindo uma solução acetona / água (1:1) contendo DDT com um sistema 0,27% p/p Pd/Mg (0,25g do catalisador). Os testes preliminares, baseados em trabalhos desenvolvidos por outros pesquisadores, foram adaptados em relação ao procedimento analítico já que os objetivos deste trabalho são diferentes daqueles citados.

Para a otimização da metodologia de separação de íons cloreto de DDT, foi verificado a porcentagem de Pd depositado sobre as partículas de Mg e o tempo de reação que resultasse em uma maior eficiência da reação de declorinação

A uma concentração de DDT fixa verificou-se a velocidade em relação ao tempo de reação e à porcentagem m/m de Pd⁰ depositado sobre as partículas de Mg. É importante destacar que neste trabalho a granulometria do magnésio utilizado foi de 20-230 mesh. Em outros trabalhos, que usam o mesmo sistema Pd/Mg, a granulometria do Mg usado é de 20 mesh. Os resultados são apresentados na forma de Tabela (Tabela 7).

Tabela 7: Condições experimentais e recuperação da reação de dechlorinação do DDT.

Exp. nº	DDT (µg)	% catalisador	Tempo de reação (min)	Solvente (50% v/v)	Rendimento %
1	200	0,27	10	Acetona/água	100
2	100	0,27	10	Acetona/água	100
3	100	0,27	20	Acetona/água	100
4	100	0,27	30	Acetona/água	100
5	100	0,05	10	Acetona/água	80
6	100	0,1	10	Acetona/água	80

A reação foi feita em temperatura ambiente.

Os resultados obtidos mostram que as melhores condições para a reação de dechlorinação são: uma solução acetona / água (1:1) contendo uma quantidade fixa de DDT reagindo com um sistema 0,27% Pd/Mg em temperatura ambiente por 10 minutos.

3.2 Avaliação da resposta do eletrodo em soluções após a reação catalítica

O tempo necessário para alcançar 99% de estabilidade na leitura do potencial do eletrodo íon-seletivo, tempo de resposta do eletrodo, pode variar de vários segundos em soluções muito concentradas a vários minutos em soluções com concentrações próximas ao limite de detecção.

Após a reação, a resposta do eletrodo variou com o tempo e a estabilização foi alcançada em poucas horas. Os gráficos (Figuras 18 e 19) mostram a variação da resposta do eletrodo com o tempo em diferentes condições experimentais.

A Figura 19 mostra a variação da resposta do eletrodo com o tempo. As reações de dechlorinação aconteceram em temperatura ambiente, por 10, 20 e 30 minutos, reagindo uma solução acetona/água (1:1) contendo 100 µg DDT com um sistema 0,27% m/m Pd/Mg.

A Figura 19 mostra que para 10 minutos de reação de dechlorinação, a resposta do eletrodo variou com o tempo alcançando estabilização em um valor correspondente a 5,0 ppm de íons cloreto (rendimento 100%), apenas após 210 minutos. Para 20 e 30 minutos, a resposta do eletrodo alcançou estabilização 180 minutos após o final da reação com rendimento de 100% (correspondente a 5,0 ppm de cloreto). Em todas as reações, após a estabilização do eletrodo, o sinal analítico manteve-se estável por pelo menos sete dias.

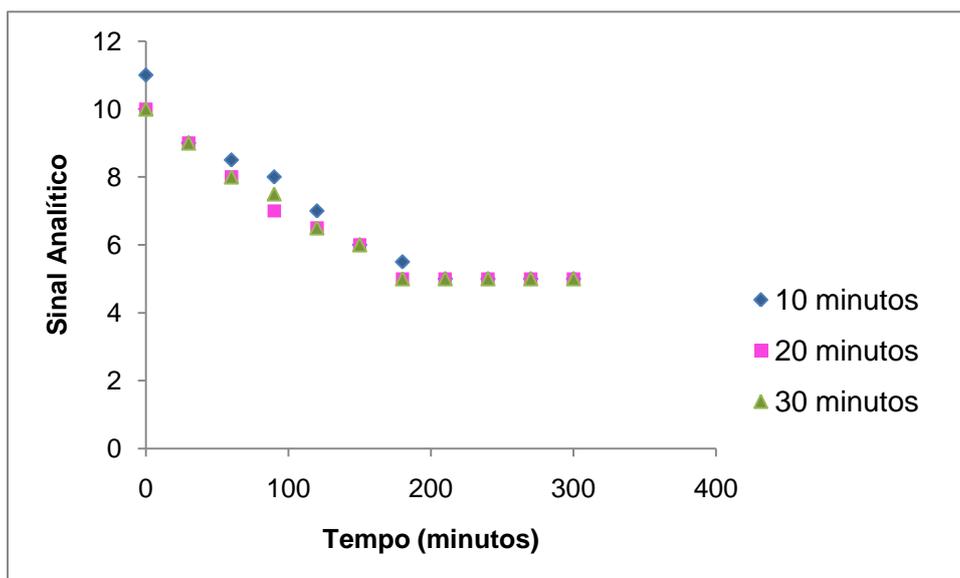


Figura 19: Variação da resposta do eletrodo com o tempo. As reações aconteceram em temperatura ambiente em **10, 20 e 30 minutos**, reagindo uma solução acetona / água (1:1) contendo 100 µg DDT com um sistema 0,27% m/m Pd/Mg. O rendimento das reações foram 100%.

A Figura 20 mostra a variação da resposta do eletrodo com o tempo. As reações de dechlorinação aconteceram em temperatura ambiente, durante 10 minutos, reagindo uma solução acetona/água (1:1) contendo 100 µg DDT com um sistema Pd/Mg 0,27%, 0,1% e 0,05% m/m.

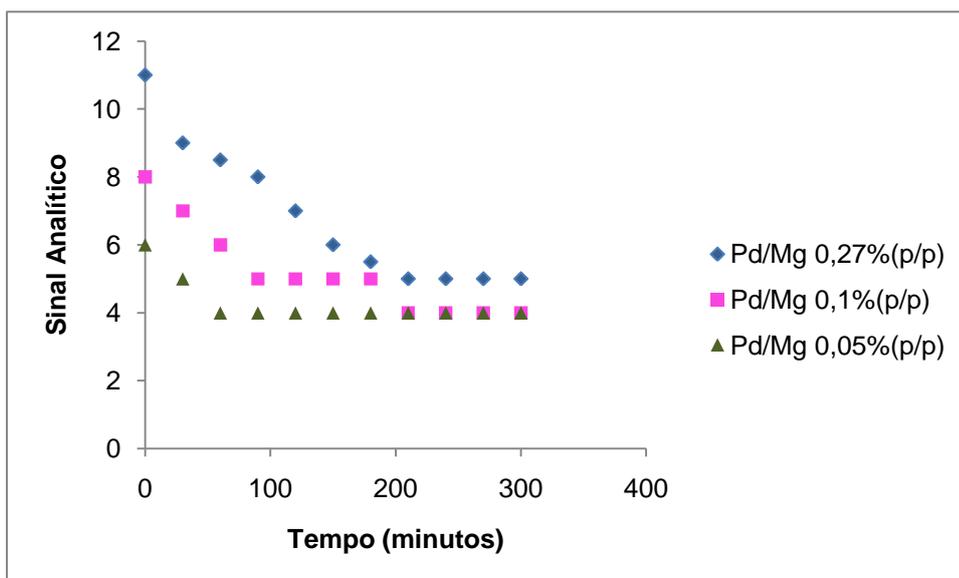


Figura 20: Variação da resposta do eletrodo com o tempo. As reações aconteceram em temperatura ambiente por 10 minutos, reagindo uma solução acetona / água (1:1) contendo 100 µg DDT com um sistema Pd/Mg **0,27%**, **0,1%** e **0,05%** m/m.

A Figura 20 mostra que a resposta do eletrodo variou com o tempo alcançando estabilização em um valor correspondente a 4,0 ppm de íons cloreto (rendimento 80%), 60 minutos após o final da reação com um sistema 0,05% m/m Pd/Mg. O mesmo rendimento, 80%, foi obtido com um sistema 0,1% p/p Pd/Mg, mas somente 210 minutos após o final da reação. Obteve-se 100% de rendimento na reação de dechlorinação, reagindo 100µg de DDT com um sistema Pd/Mg 0,27% m/m, por 10 minutos, em uma solução acetona/água (1:1). Em todas as reações, o sinal analítico manteve-se estável por pelo menos sete dias.

Conclui-se, então, que as melhores condições para a reação são: uma solução acetona/água (1:1) contendo DDT reagindo um sistema 0,27% Pd/Mg em temperatura ambiente por 10 minutos. A estabilização do sinal analítico acontece 3,5 horas após o final da reação e mantém-se estável por, pelo menos, 7 dias. Sugere-se um estudo para explicar a demora de estabilização do sinal do eletrodo. Entre os fatores que podem estar levando a esse longo tempo para a estabilização do eletrodo pode-se citar: (1) a continuação da reação catalítica de dechlorinação, causada por partículas do catalisador que não tenham sido retidas no processo de filtração; e (2) falta de estabilidade do eletrodo íon seletivo em soluções acetona:água (1:1).

3.3 Estudo da quantidade de catalisador empregado na reação catalítica.

Neste estudo foram adotadas as condições já otimizadas e apresentadas anteriormente: uma solução acetona / água (1:1) contendo uma quantidade fixa de DDT reagindo com um sistema 0,27% Pd/Mg em temperatura ambiente por 10 minutos. Variou-se a quantidade de catalisador utilizado. Os resultados são mostrados na Tabela 8:

Tabela 8: Recuperação da reação de dechlorinação do DDT com a variação da quantidade de catalisador.

Exp. nº	Quantidade do catalisador	Recuperação %
1	0,2000g	100
2	0,2000g	100
3	0,2000g	100
4	0,1500g	100
5	0,1500g	100
6	0,1500g	100
7	0,1000g	80
8	0,1000g	80
9	0,1000g	70

De acordo com os resultados apresentados na Tabela 8 foi observado que para 0,1000g do catalisador a reação não é completa (76,7%), além disso a resposta do eletrodo alcançou estabilização em tempo muito superior aos resultados mostrados para uma quantidade de 0,2500g de catalisador.

O mesmo foi observado para as quantidades de 0,2000g e 0,1500g de catalisador apesar da recuperação de 100%.

Conclui-se, então, que as melhores condições para a reação são: uma solução acetona / água (1:1) contendo DDT reagindo com 0,25g de um sistema 0,27% Pd/Mg em temperatura ambiente por 10 minutos.

3.4 Curva de Calibração, Curva Analítica e Limite de Detecção.

A figura 21 mostra a curva de calibração do eletrodo íon seletivo a cloreto, indicando o limite de detecção.

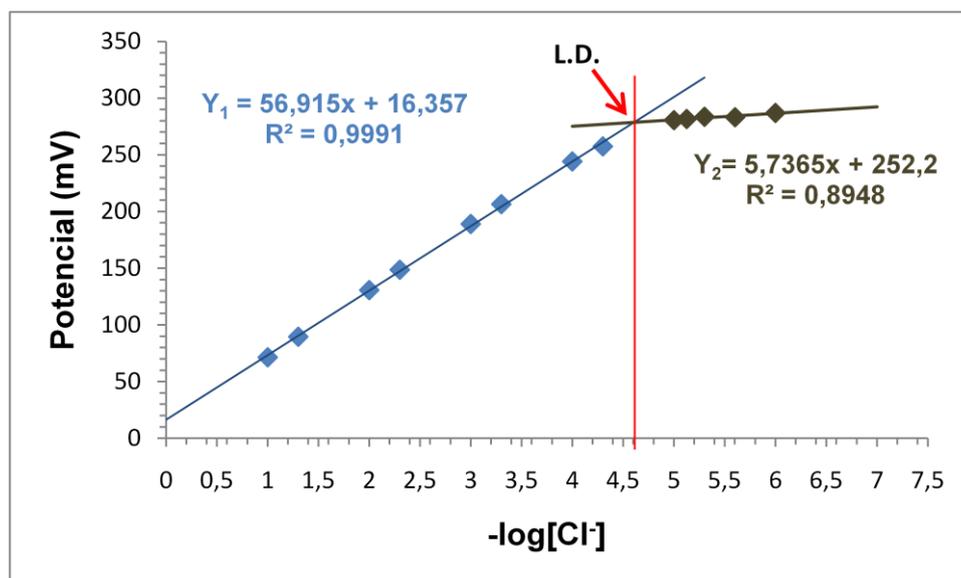


Figura 21: Curva de Calibração mostrando o Limite de detecção.

$$Y_1 = 56,915 X + 16,357$$

$$[Cl^-] = 10^{-4,608}$$

$$Y_2 = 56,915 X + 16,357$$

$$L. D. = 0,02465 \text{ mmol/L}$$

$$Y_1 = Y_2$$

$$MM(Cl) = 35,453 \text{ g/mol}$$

$$56,915 X + 16,357$$

$$L. D. = 0,695 \text{ mg/L}$$

$$= 56,915 X + 16,357$$

$$51,179X + = 235,843$$

$$X = 4,608$$

$$-\log[Cl^-] = 4,608$$

O limite de detecção foi de 0,695 mg/L para cloreto e 1,39 mg/L para DDT. Esse limite de detecção é apropriado para amostras ambientais e dosagem de DDT

em produtos comerciais já que as análises são feitas pela subtração do sinal analítico em mV da amostra pelo sinal analítico em mV do branco.

Observa-se que a curva de calibração (ou curva analítica) apresenta boa linearidade, evidenciada pelo alto coeficiente de correlação obtido. Com base nesse resultado, todas as curvas de calibração utilizadas para a avaliação da resposta do eletrodo, otimização das condições da reação, avaliação da eficiência da reação e análise de amostras de tecidos animais foram construídas com base em apenas três soluções padrões de cloreto nas concentrações de 0,0282 mol/L (1 mg/L), 0,282 mol/L (10 mg/L) e 2,82 mol/L (100 mg/L).

3.5 Avaliação da eficiência da reação catalítica em soluções de DDT

Para cada análise o plón foi calibrado com três soluções padrão de cloreto, construiu-se uma curva de calibração, como a da Figura 21 apresentada na seção 3.4, e obteve-se a equação de regressão. Uma quantidade conhecida de DDT foi declorinada, e da solução resultante obteve-se o sinal analítico (Potencial, em mV) usando o plón previamente calibrado. O sinal analítico obtido foi convertido em concentração de íons cloreto a partir da equação de regressão.

A Tabela 9 mostra os dados e resultados obtidos para soluções de DDT de concentrações conhecidas, utilizadas para avaliar a eficiência da reação de declorinação.

Tabela 9: Dados e resultados obtidos para as análises em triplicata.

Volume de solução padrão de DDT (2 mg/mL) (μ L) (Catálise)	Quantidade de DDT adicionado (μ g) (Catálise)	Concentração de DDT para volume final de 10 mL (μ g/mL)	Concentração de cloreto (μ g/mL) correspondente à quantidade de DDT declorinado para volume final de 10 mL.	Concentração de cloreto (μ g/mL) determinada. Média e desvio-padrão
20	40	4	2	2,18 \pm 0,41
40	80	8	4	4,24 \pm 0,20
60	120	12	6	6,14 \pm 0,12
80	160	16	8	7,95 \pm 0,23

A Figura 22 mostra a curva obtida e a reta de regressão linear correspondente ($R^2 = 0,9991$). Esse resultado reflete a reprodutibilidade da reação de declorinação.

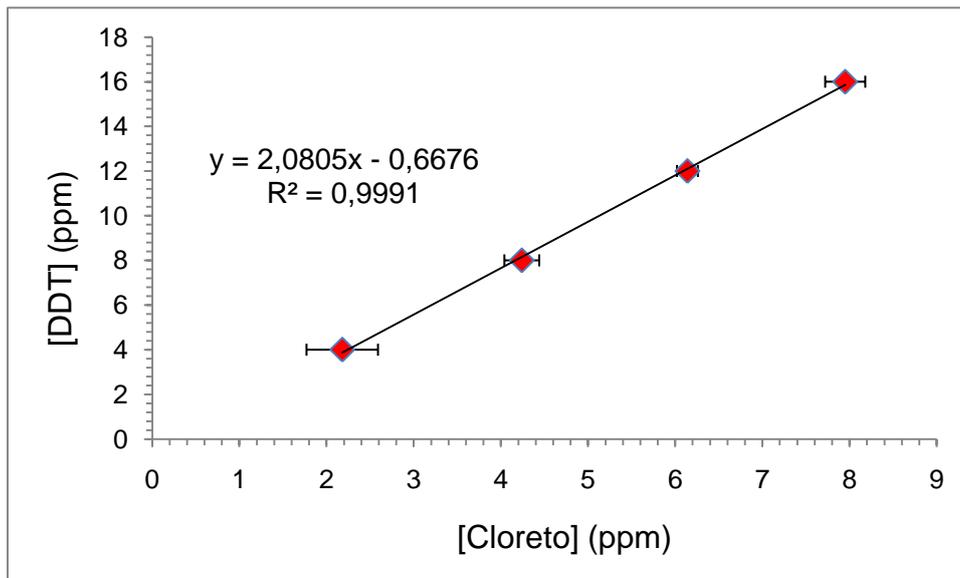


Figura 22: Correlação entre a concentração de íons cloreto em função da quantidade de analito (DDT).

3.6 Extração de compostos organoclorados em músculo de peixes dopado, quantificação de DDT usando catálise e análise potenciométrica.

Os resultados apresentados na Tabela 10 mostram a recuperação do DDT a partir da concentração de cloreto correspondente à quantidade de DDT adicionado e declorinado. As concentrações de cloreto foram 3,67, 4,33, 4,67 e 4,00 µg/mL, o que representa a recuperação média de 91,75, 108,25, 116,75 e 100,00%, respectivamente, para o DDT em músculo de peixe.

Tabela 10: Recuperação do analito adicionado (determinação potenciométrica de íon cloreto).

Amostra de peixe do lago Paranoá dopadas (espécie)	Quantidade de DDT adicionada (g)	Concentração de cloreto (µg/mL) correspondente à quantidade de DDT adicionado e declorinado para volume final de 10 mL	Concentração de cloreto determinada (µg/mL) após a catálise Média e desvio-padrão	Recuperação média %
<i>Hoplias malabaricus</i>	0,0040	4,0	3,67 ± 0,33	91,75
<i>Cyprinos carpio</i>	0,0040	4,0	4,33 ± 0,33	108,25
<i>Hoplias malabaricus</i>	0,0040	4,0	4,67 ± 0,33	116,75
<i>Cyprinos carpio</i>	0,0040	4,0	4,33 ± 0,33	108,25
<i>Cichla temensis</i>	0,0040	4,0	4,33 ± 0,33	108,25
<i>Hoplias malabaricus</i>	0,0040	4,0	4,00 ± 0,00	100,00

As análises foram feitas em triplicata.

3.7 Avaliação da reutilização do sistema Pd/Mg

Após a reação de dechlorinação o catalisador foi lavado com a mistura de solvente acetona:água (1:1), acetona e em seguida seco em estufa por 1 hora a 140°C para ser reutilizado em uma nova reação de dechlorinação. Esse procedimento foi repetido quatro vezes e o resultado mostrado na Tabela 11 e na Figura 23.

Tabela 11: Resultados obtidos para a reutilização do sistema bimetálico.

Número de vezes utilizado	Concentração de cloreto ($\mu\text{g/mL}$) correspondente à quantidade de DDT adicionado e dechlorinado para volume final de 10 mL	Concentração de cloreto determinada ($\mu\text{g/mL}$) após a catálise Média e desvio-padrão	% de dechlorinação
1	5,0	$5,07 \pm 0,45$	101,4
2	5,0	$4,40 \pm 0,31$	88
3	5,0	$4,35 \pm 0,20$	87
4	5,0	$3,84 \pm 0,08$	76,8
5	5,0	$2,79 \pm 0,02$	55,8

As análises foram feitas em triplicata.

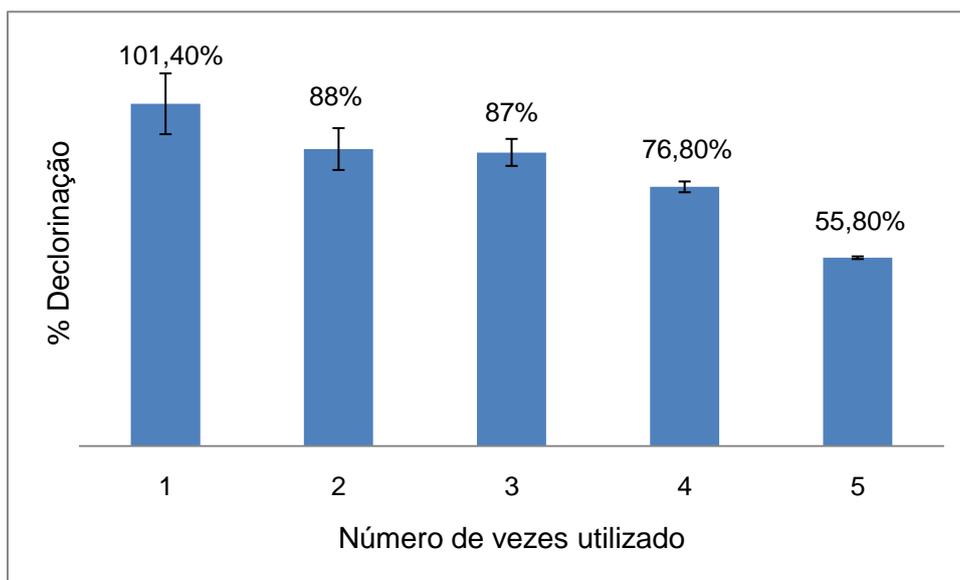


Figura 23: Resultados obtidos para a reutilização do catalisador e porcentagem de decloração.

O resultado sugere que o sistema pode ser reutilizado até três vezes com um rendimento de cerca de 90% de decloração. Para um melhor rendimento da reação sugere-se que o sistema bimetálico deva ser regenerado para reuso. Uma das formas de regeneração, de modo a manter a atividade em torno de 90%, sugere-se, seria um tratamento térmico com atmosfera redutora de hidrogênio de modo a reduzir qualquer paládio que tenha sido oxidado no processo.

3.8 Caracterização do sistema Pd/Mg por difração de raios-X (DRX)

Agarwal (2007) usou a difração de raios X para calcular a proporção relativa de paládio depositado em magnésio através da intensidade relativa de seu pico na região 2θ próximo aos 40 graus.⁶³

Os difratogramas do Magnésio e do sistema Pd/Mg (0,27%) novo e Pd/Mg (0,27%) usado uma vez, duas vezes e três vezes são apresentados nas Figuras 24 a 28.

Em todos os difratogramas observa-se a presença de sinais intensos na região 2θ entre 30 e 40 graus e próximo de 48, 57, 63, 68 e 70 graus, todos relacionados ao magnésio metálico, referentes, respectivamente, aos planos cristalográficos: [100], [002], [101], [102], [110], [103], [112], [201].

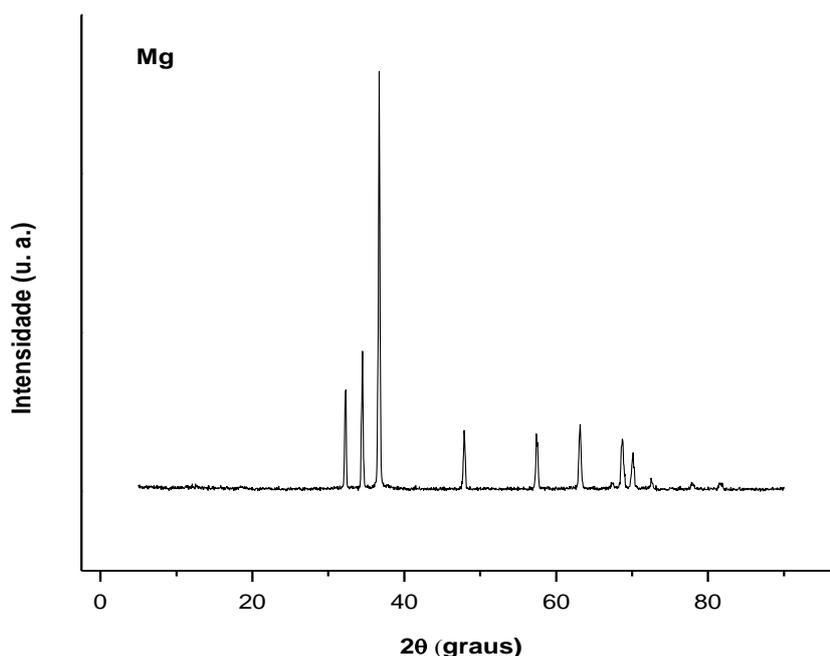


Figura 24: Difratograma do magnésio.

No difratograma do sistema paládio/magnésio novo (Figura 25) observa-se a presença de picos na região 2θ entre 10 e 20 graus e em $2\theta = 38$ graus, relacionados, provavelmente, ao paládio.⁶³

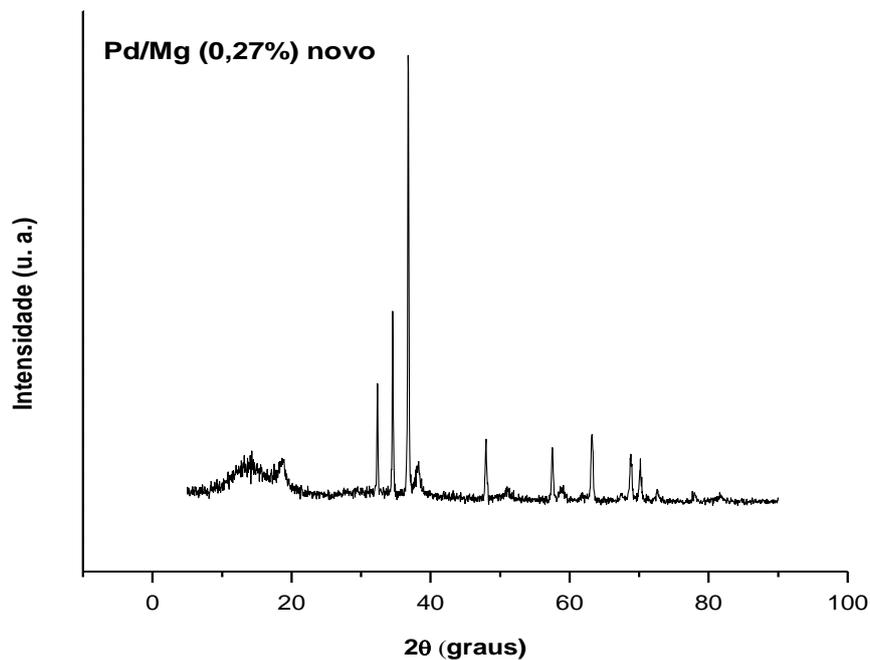


Figura 25: Difratoograma do sistema paládio/magnésio (0,27%) novo.

Nos difratogramas dos sistemas Pd/Mg usados uma, duas e três vezes, mostrados nas Figuras 26, 27 e 28, observa-se acentuada redução na intensidade dos picos relacionados ao paládio. Isso acontece, possivelmente, devido a lixiviação desse metal.

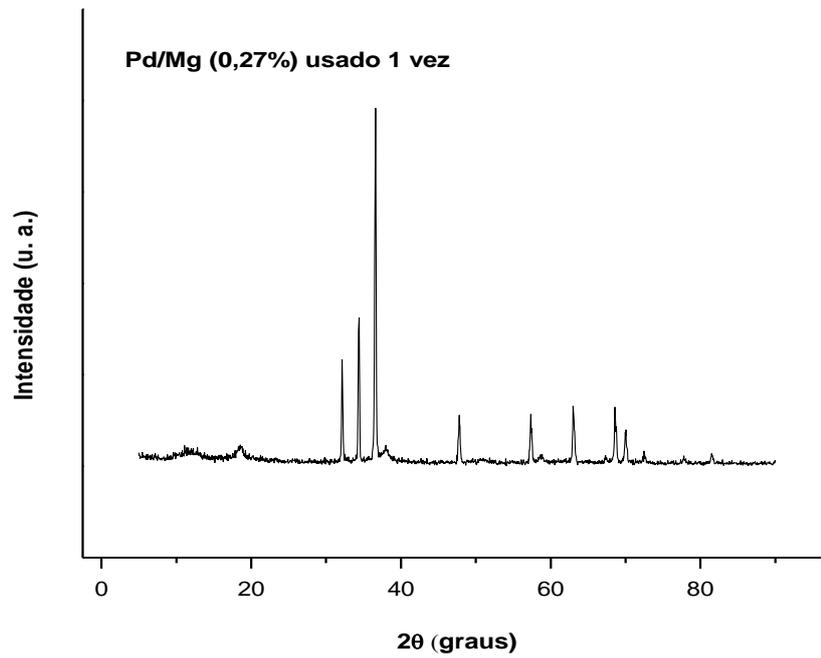


Figura 26: Difratoograma do sistema paládio/magnésio (0,27%) usado uma vez.

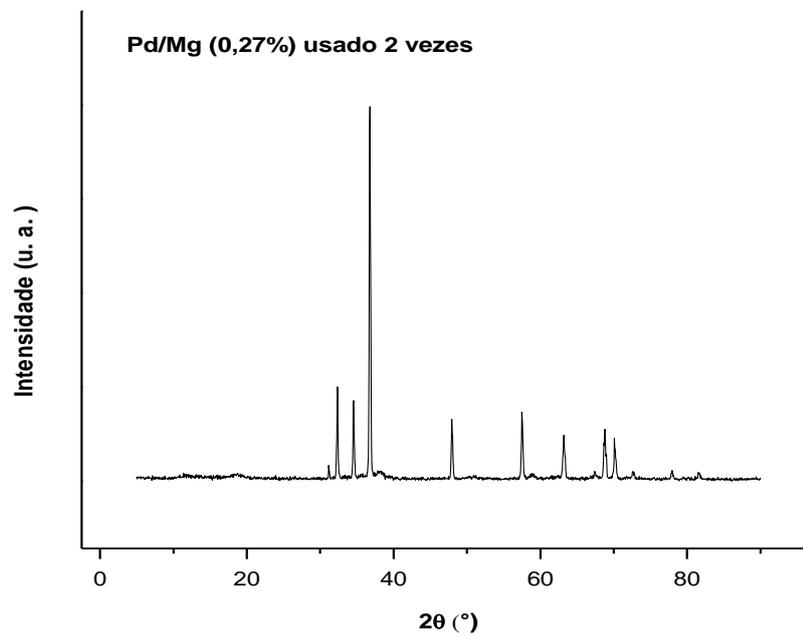


Figura 27: Difratoograma do sistema paládio/magnésio (0,27%) usado duas vezes.

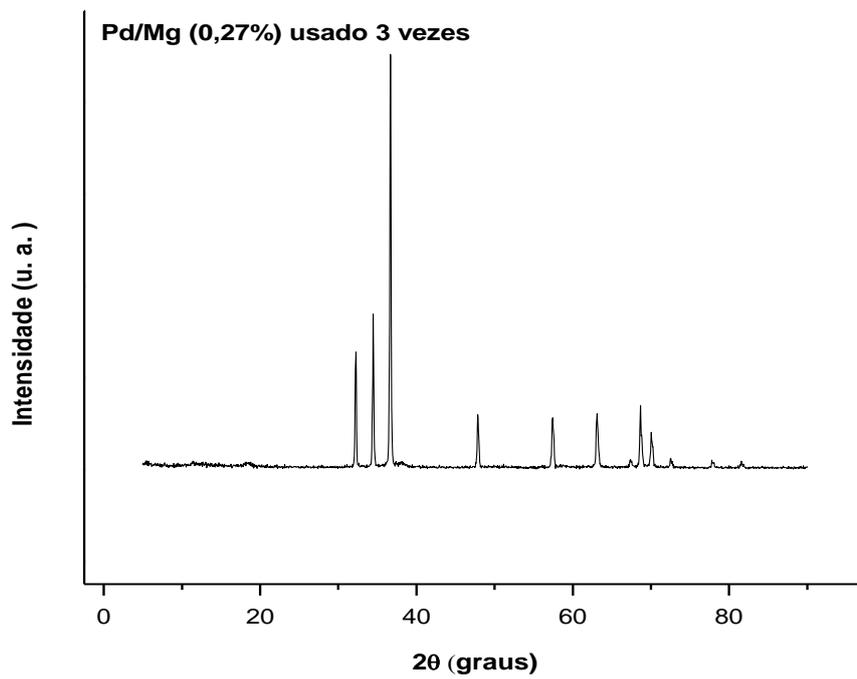


Figura 28: Difratoograma do sistema paládio/magnésio (0,27%) usado três vezes.

3.9 Caracterização do sistema Pd/Mg por fluorescência de raios-X (EDX)

A técnica de EDX é muito utilizada para estimar a composição atômica dos elementos constituintes de um determinado material. Foram feitos experimentos com fluorescência de raios X do sistema Pd/Mg novo, usado e da solução após a catálise.

Os espectros de fluorescência de raios X do sistema Pd/Mg (0,27%) novo, do Pd/Mg (0,27%) usado e da solução após a catálise são apresentados nas Figuras 29, 30 e 31.

Os resultados dos experimentos com EDX mostraram que houve uma redução do sinal referente ao paládio no sistema Pd/Mg usado (Figura 30) em relação ao sistema Pd/Mg novo (Figura 29) implicando uma possível lixiviação desse metal. Isso foi comprovado pelo espectro de fluorescência de raios X da solução após a catálise com o sistema bimetálico (Figura 31), que indica a presença de paládio na solução. Isso explica então o decréscimo de intensidade dos sinais referentes ao paládio nos difratogramas nas regiões entre 2θ de 10 e 25 e a 40 graus (Figuras 25 a 28).

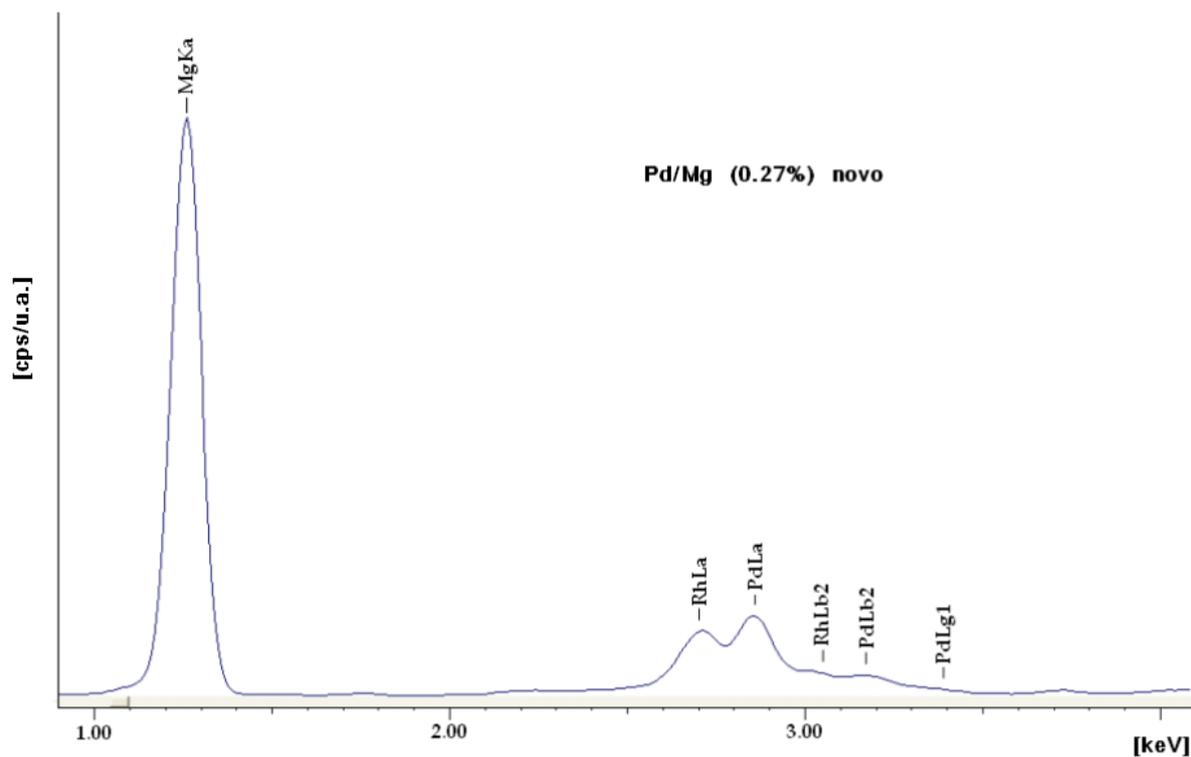


Figura 29: Espectro de fluorescência de raios X do sistema Pd/Mg 0,27% novo.

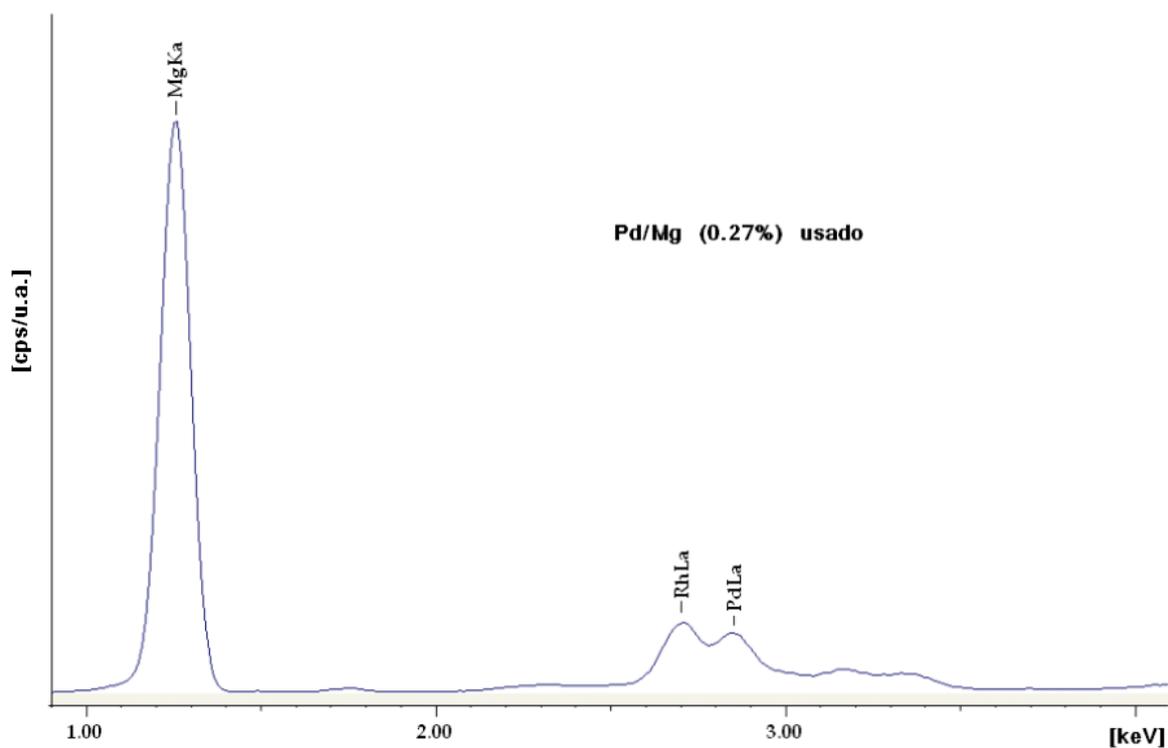


Figura 30: Espectro fluorescência de raios X do sistema Pd/Mg 0,27% usado.

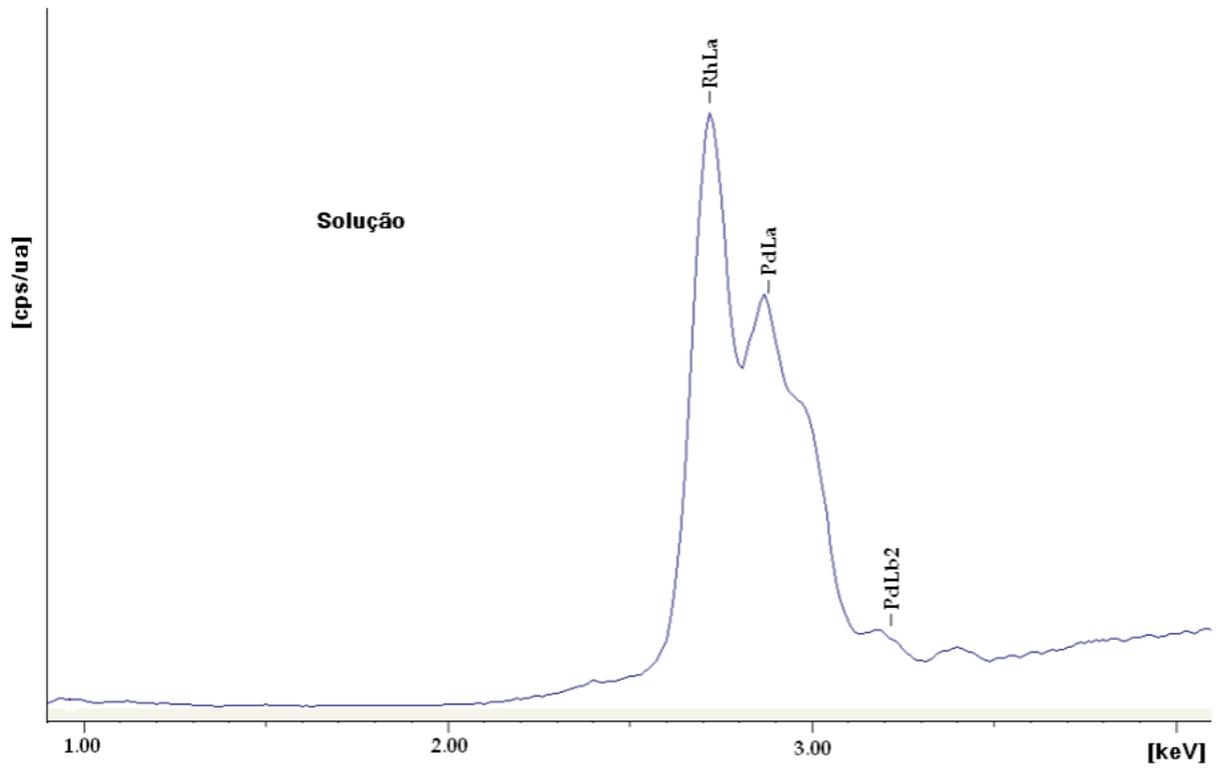


Figura 31: Espectro de fluorescência de raios X da solução após a catálise com o sistema Pd/Mg 0,27%.

3.10 Confirmação da reação de dechlorinação por GC/MS: Identificação do difeniletano

Os produtos da reação completa de dechlorinação do DDT são difeniletano e íons cloreto. Estes últimos foram quantificados por eletrodo íon seletivos. Para confirmar a presença do outro produto da reação de dechlorinação do DDT, o difeniletano, foi utilizado análise cromatográfica (GC-MS).

Foi utilizado um sistema cromatográfico SHIMADZU modelo GC-2010 com injeção manual acoplado com um sistema SHIMADZU-GCMS-QP2010 (espectrômetro de massa).

O padrão de DDT foi pesado e diluído para uma concentração de 1 mg/mL em acetona e armazenado em geladeira. 100 µL da solução padrão foram diluídos no sistema de solvente água/acetona (1:1) para um volume final de 10 mL; 1000 µL dessa solução foram diluídos em acetona na proporção 1:1; 2 µL dessa solução foram injetados no GC-MS.(Figuras 32 e 33)

A análise foi feita usando o modo SCAN a fim de se obter o tempo de retenção e os íons de identificação do DDT.

As Figuras 32 e 33 mostram, respectivamente, o cromatograma e o espectro de massa do DDT antes da reação de dechlorinação. A Figura 33 também mostra o resultado da comparação do espectro obtido com a “biblioteca” de espectros de massa, software que acompanha o equipamento. O espectro de massa da biblioteca que mais se aproximou do espectro obtido foi para a molécula de DDE, conforme foi mostrado na Figura 33.

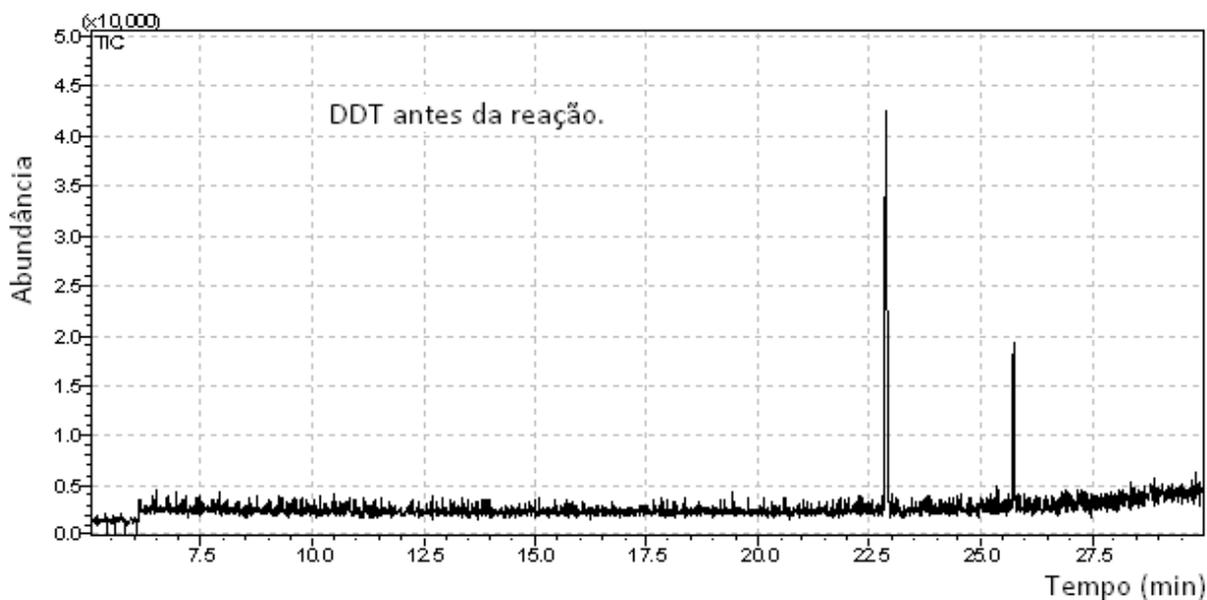


Figura 32: Cromatograma do DDT antes da reação de dechlorinação.

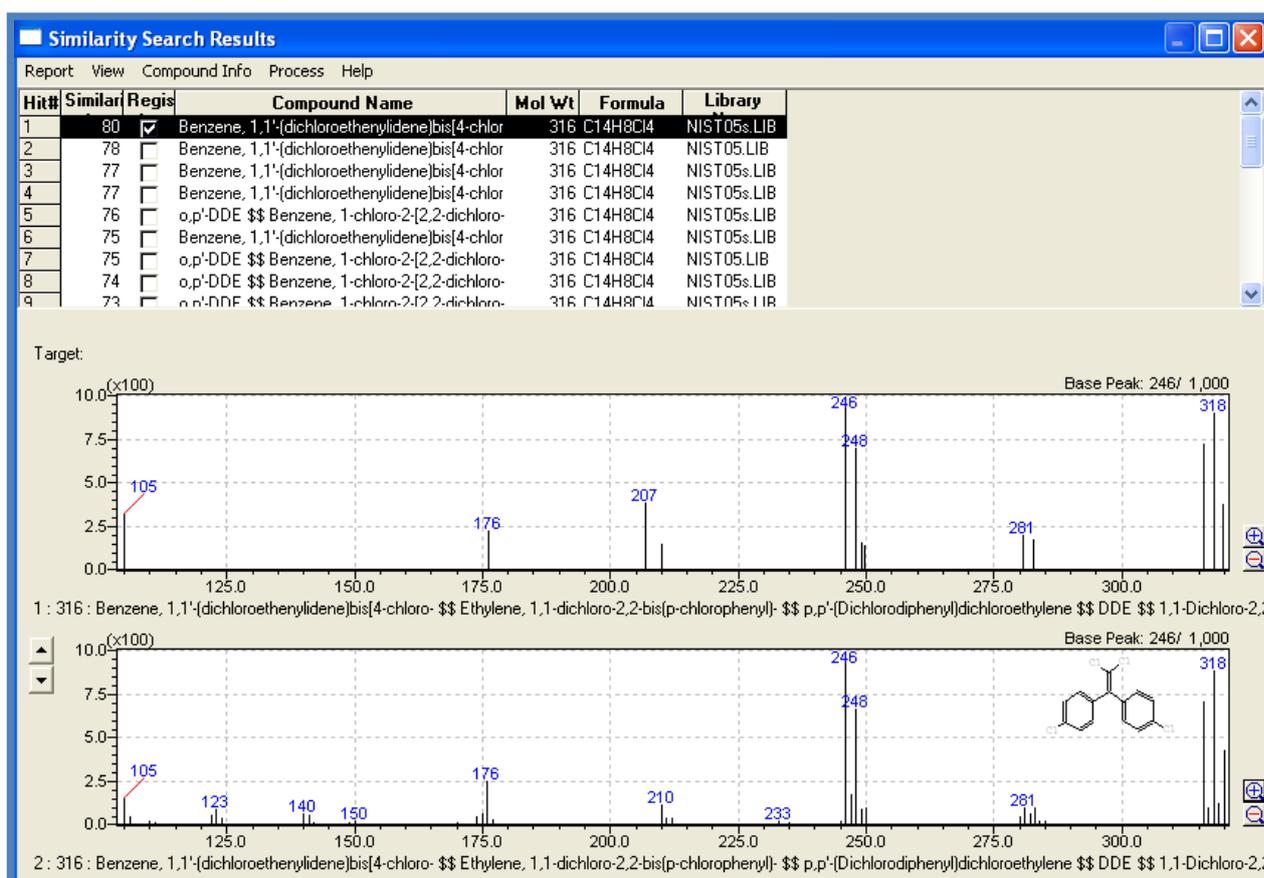


Figura 33: Espectro de massa do DDT antes da reação de dechlorinação e resultado da comparação com a biblioteca de espectros do equipamento.

O íon de identificação da amostra antes da reação de dechlorinação é o $m/z = 246$ de acordo com o espectro de massa mostrado na Figura 33.

100 μL da solução padrão de DDT foram catalisados e levados a um volume final de 10 mL; 1000 μL da solução catalisada foi diluída em acetona na proporção 1:1; 2 μL dessa solução foram injetados no GC-MS.

As Figuras 34 e 35 mostram, respectivamente, o cromatograma e o espectro de massa do DDT após a reação de dechlorinação. A Figura 35 mostra também o resultado da comparação do espectro obtido com a “biblioteca” de espectros de massa do equipamento. O espectro de massa da biblioteca que mais se aproximou do espectro obtido foi para a molécula de difeniletano, conforme foi mostrado na Figura 35.

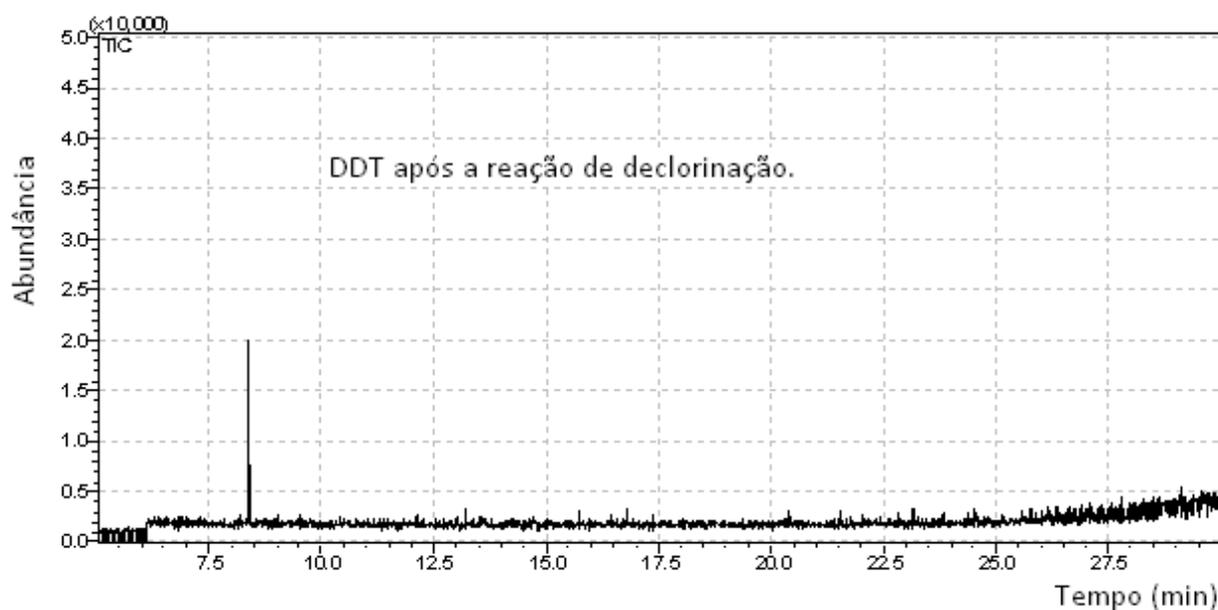


Figura 34: Cromatograma do DDT após a reação de dechlorinação.

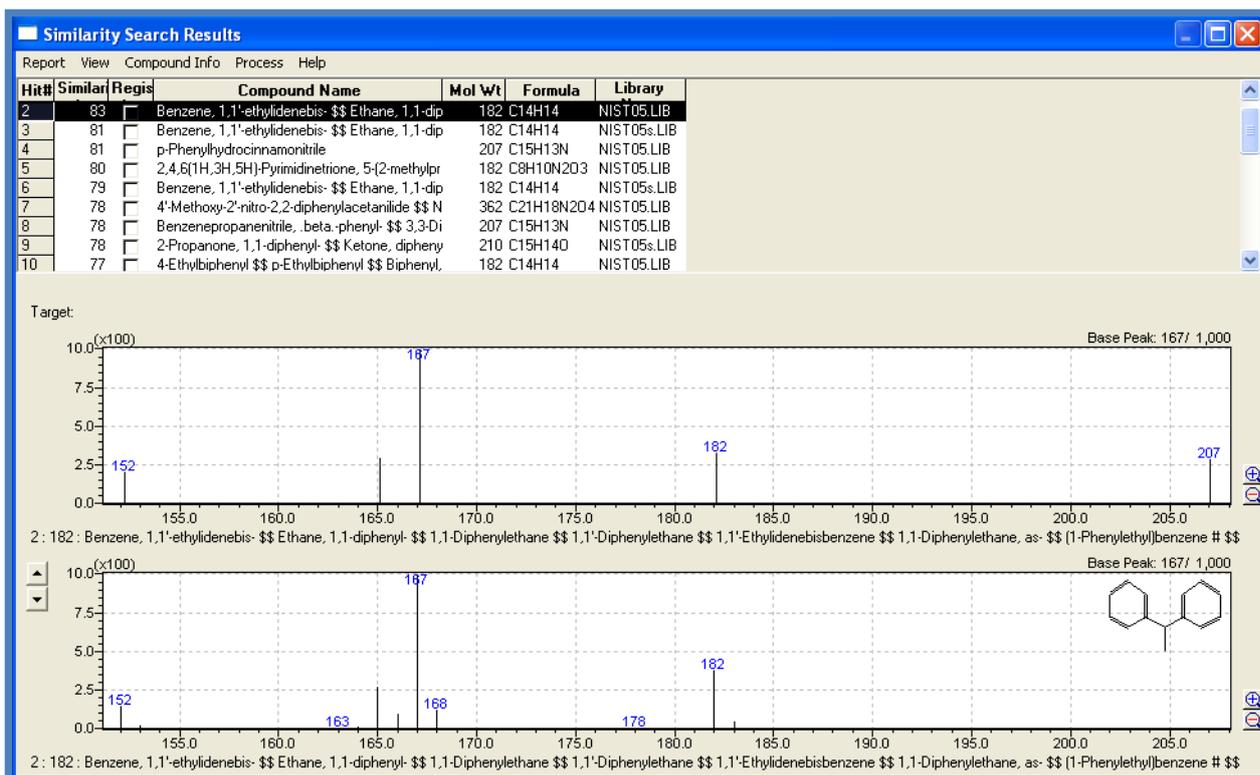


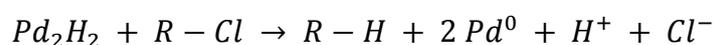
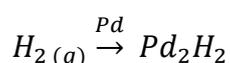
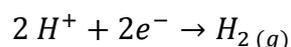
Figura 35: Espectro de massa do DDT após a reação de decloração e resultado da comparação com a biblioteca de espectros do equipamento.

O íon de identificação da amostra após a reação de decloração é o $m/z = 167$ de acordo com o espectro de massa mostrado na Figura 35.

A identificação do difeniletano (Figura 35) utilizando a análise cromatográfica acoplada a um espectrômetro de massa confirma a reação de decloração do DDT e os resultados obtidos são mostrados nos cromatogramas e espectros de massa do DDT antes e após a reação de decloração. Os resultados mostram que o sistema bimetalúrgico desalogeno o DDT de forma completa até difeniletano.

3.11 Mecanismo proposto para a reação catalítica

Baseando-se nos resultados obtidos e em estudos publicados por outros autores foi proposto um mecanismo para a reação catalítica apresentado na Figura 36. Magnésio metálico é oxidado a íon Mg^{2+} e libera elétrons. Esses elétrons são capturados por prótons e há produção de hidrogênio molecular que é adsorvido pelo paládio formando hidreto. O hidreto metálico catalisa a declorinação do DDT para difeniletano e íons cloreto. Estes são quantificados por eletrodos íon seletivos.



O meio ácido fornece prótons para a produção de hidrogênio molecular além de evitar grande deposição de hidróxido de magnésio sobre seus grânulos e sua passivação.

Durante a reação catalítica parte do paládio é lixiviado como foi mostrado nos experimentos de DRX e EDX.

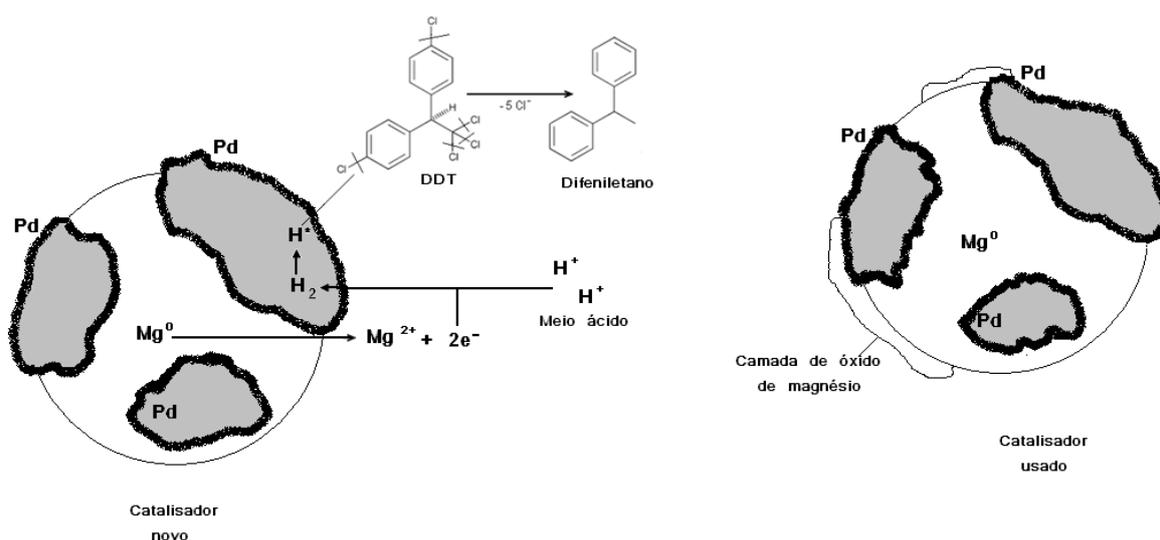


Figura 36: Mecanismo proposto para a reação catalítica de declorinação do DDT com o sistema bimetálico Pd / Mg.⁵⁹

Conclusões

4.1 Conclusões

A elevada estabilidade química e lipossolubilidade fazem dos compostos organoclorados substâncias persistentes que se acumulam na cadeia alimentar e no tecido adiposo. Embora banidos em muitos países para uso na agricultura, esses compostos são permitidos para controle de vetores de doenças em alguns países, por isso, existe uma preocupação com a presença desses compostos no meio ambiente. Por isso a importância do desenvolvimento de tecnologias eficientes de descontaminação e monitoramento dos resíduos já existentes.

De modo geral, as análises de resíduos de agrotóxicos, apesar da maior sensibilidade, são demoradas e dispendiosas. O uso do sistema bimetálico paládio/magnésio 0,27% (p/p) para decloração do composto organoclorado é uma metodologia rápida e eficiente para o monitoramento desses resíduos.

Neste trabalho foi desenvolvido um método de separação de cloreto derivado de compostos organoclorados. A reação de decloração do composto ocorre em temperatura ambiente sobre a superfície de um sistema bimetálico Pd/Mg.

Foram otimizados as concentrações de paládio e magnésio no sistema bimetálico, o tempo de reação e a quantidade de catalisador utilizado que resultasse em uma maior eficiência da reação de decloração. Os resultados mostraram que as melhores condições para a reação de decloração do DDT são uma solução acetona / água (1:1) contendo o organoclorado reagindo com 0,25g de um sistema 0,27% (p/p) Pd/Mg em temperatura ambiente por 10 minutos.

Os íons cloreto provenientes do DDT são quantificados por Potenciometria com eletrodo íon-seletivo. O outro produto da reação de decloração do DDT, o difeniletano, foi identificado utilizando análise cromatográfica confirmando assim a reação de decloração. O sistema bimetálico desalogena o DDT de forma rápida e completa até difeniletano.

Após estabelecer as melhores condições para a reação de decloração foram obtidas correlações entre a concentração de íons cloreto como uma função da concentração conhecida do analito (DDT). O resultado obtido ($R^2 = 0,9991$) reflete a reprodutibilidade da reação de decloração. O método foi aplicado em músculo de peixes dopados com DDT. A extração do composto organoclorado foi realizada em extrator Soxhlet, com uma mistura de n-hexano e acetona. Na escolha

do solvente usado na extração levou-se em consideração a composição do solvente utilizado na catálise, além do fato de que os solventes utilizados são bastante empregados na extração de compostos organoclorados em tecidos animais. A média dos resultados da recuperação da concentração de DDT nas amostras de peixe obtida foi de 104,2%, o que evidencia a eficiência da extração.

Os resultados mostram que a metodologia pode ser empregada em matrizes biológicas e que podemos obter correlações entre quantidade de halogênio e acúmulo de compostos organoclorados em tecidos gordurosos.

Experimentos mostraram que o sistema bimetálico usado na reação de decoloração pode ser reutilizado até três vezes com um rendimento de cerca de 90%. Estudos de Difração de Raios-X e Fluorescência de Raios-X mostraram que há um decréscimo da quantidade de paládio no sistema bimetálico reutilizado e que este metal é lixiviado para a solução à medida que esse sistema é utilizado. De acordo com os resultados obtidos neste trabalho e com o levantamento bibliográfico, foi proposto o mecanismo da reação catalítica de decoloração do DDT.

Neste trabalho foi desenvolvido um método simples e relativamente rápido para determinar cloreto de compostos organoclorados. Os íons cloreto derivados de compostos organoclorados podem ser quantificados por Potenciometria com eletrodo íon-seletivo usando o sistema bimetálico Pd/Mg para completa decoloração desses compostos. As vantagens desse método são seu baixo custo comparado com outros métodos analíticos, a sua rapidez e a facilidade do procedimento não requerendo pessoal especializado.

Apesar dos bons resultados obtidos, o método desenvolvido apresentou como desvantagens o longo tempo necessário para a estabilização do eletrodo, fazendo com que o tempo de análise seja muito superior a 10 minutos. Contudo, uma vez que a resposta do eletrodo é estável após decorridos aproximadamente 200 minutos, pode-se adotar como procedimento a realização de reações catalíticas em seqüência ou batelada a cada 10 minutos e deixar essas amostras em repouso enquanto outras reações catalíticas estão sendo realizadas. Dessa forma, depois de decorridos os 200 minutos de espera para a primeira amostra, as demais podem ser analisadas pelo plón a cada 10 minutos. Outra desvantagem do método é a falta de seletividade da reação de decoloração, que é inerente ao método catalítico. O que

faz com que a determinação de DDT somente seja possível após a retirada de outras fontes de cloreto que possam estar presentes na amostra.

4.2 Perspectivas Futuras

Além da contaminação ambiental pelo uso indiscriminado do DDT após a Segunda Guerra Mundial e, ainda pelo uso em campanhas de saúde pública, existe a contaminação pelo uso do dicofol. Este acaricida, sintetizado a partir de DDT, pode conter altos teores desse organoclorado como impureza. Grandes aplicações de dicofol na prática da agricultura podem resultar em grave poluição ambiental, como pode ser comprovado por estudos feitos na China, grande consumidor do produto. No Brasil, são raros os registros de estudos sobre a contaminação ambiental por DDT originado de impurezas de dicofol. Também são poucos os registros de um levantamento dos teores de DDT em produtos formulados comercializados no Brasil. O limite máximo permitido de DDT em formulações de dicofol é de 1000 mg Kg^{-1} . A metodologia desenvolvida neste trabalho pode ser aplicada na determinação de impurezas de DDT em produtos formulados de dicofol comercializados no Brasil. Além disso, a metodologia pode ser empregada na quantificação de DDT em alimentos. Sugere-se também um estudo da cinética da reação e aplicação da metodologia em outros compostos organoclorados.

Em relação ao sistema bimetálico, sugere-se como perspectiva futura um novo estudo para a avaliação de novas formas de produção do sistema bimetálico, de forma que a ligação ou interação química entre o Pd e Mg sejam fortalecidas para evitar o lixiviamento observado. Sugere-se ainda que nesses estudos, após três ciclos, fazer DRX, CHN e TG-DTA para verificar quanto de DDT ficou adsorvido no catalisador (capacidade adsortiva) e obter medida de área superficial (ASAP), volume de poro e diâmetro de poro do Mg puro, do sistema bimetálico novo e do sistema após três ciclos.

Referências

1. Yogui, G. T.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade de São Paulo, Brasil, **2002**.
2. Smith, A. G.; Gangolli, S. D.; *Food Chem. Toxicol.* **2002**, *40*, 767.
3. Vieira, E. D. R.; Torres, J. P. M.; Malm, O.; *Environ. Res.* **2001**, *86*, 174.
4. Fisk, A. T.; Stern, G. A.; Hobson, K. A.; Strachan, W. J.; Loewen, M. D.; Norstrom, R. J.; *Mar. Pollut. Bull.* **2001**, *43*, 93.
5. Sarcinelli, P. N.; Pereira, A. C. S.; Mesquita, S. A.; Oliveira-Silva, J. J.; Meyer, A.; Menezes, M. A. C.; Alves, S. R.; Mattos, R. C. O. C.; Moreira, J. C.; Wolff, M.; *Environ. Res.* **2003**, *91*, 143.
6. Fernícola, N. A. G. G.; Oliveira, S. S.; *Poluentes Orgânicos Persistentes: POPs*, Centro de Recursos Ambientais: Salvador, **2002**.
7. D'Amato, C.; Torres, J. P. M.; Malm, O.; *Quim. Nova* **2002**, *25*, 995.
8. Barbosa, L. C. A.; *Os pesticidas, o homem e o meio ambiente*, Editora UFV: Viçosa, **2004**.
9. Stoppelli, L. M. B. S.; Magalhães, C. P.; *Ciência e Saúde Coletiva* **2005**, *10* (9sup), 91.
10. [WHO] World Health Organization. *Environmental Health Criteria 83: DDT and its derivatives – environmental aspects*. Geneva, **1989**.
11. Dorea, J. G.; Cruz-Granja, A. C.; Lacayo-Romero, M. L.; Leal, J. C.; *Environ. Res.* **2001**, *86*, 229.
12. Eskenazi, B.; Chevrier, J.; Rosas, L. G.; Anderson, H. A.; Bornman, H.; Chen, A.; Cohn, B. A.; Jager, C.; Henshel, D. S.; Leipzig, F.; Leipzig, J. S.; Lorenz, E. C.; Snedeker, S. M.; Stapleton, D.; *Environmental Health Perspectives* **2009**, *117*, 1359.
13. Villa, R. D.; Dores, E. F. G. C.; Carbo, L.; Cunha, M. L. F.; *Chemosphere* **2006**, *64*, 549.
14. Gautam, S. K.; Suresh, S.; *J. Hazard. Mater.* **2007**, *139*, 146.
15. Torres, J. P. M.; Pfeifer, W. C.; Markowitz, S.; Pause, R.; Malm, O.; Japenga, J.; *Environ. Res.* **2002**, *88*, 134.
16. Rattner, B. A.; *Ecotoxicology* **2009**, *18*, 773.
17. Barriada-Pereira, M.; Gonzáles-Castro, M. J.; Muniategui-Lorenzo, S.; López-Mahía, P.; Prada-Rodrigues, D.; Fernández-Fernández, E.; *Chemosphere* **2005**, *58*, 1571.
18. Almeida, F. V.; Centeno, A. J.; Bisinoti, M. C.; Jardim, W. F.; *Quim. Nova* **2007**, *30* (8), 1976.
19. Grisolia, C. K.; *Agrotóxicos – mutações, câncer e reprodução*, Editora Universidade de Brasília: Brasília, **2005**.
20. UNEP (2008) Global status of DDT and its alternatives for use in vector control to prevent disease. UNEP/POPS/DDTBP. 1/2/2008.
21. Qiu, X.; Zhu, T.; Yao, B.; Hu, J.; Hu, S.; *Environ. Sci. Technol.* **2005**, *39*, 4385.

22. Hoekstra, P. F.; Burnison, B. K.; Garrison, A. W.; Neheli, T.; Muir, D. C. G.; *Chemosphere* **2006**, 64, 174.
23. Yang, X.; Wang, S.; Bian, Y.; Chen, F.; Yu, G.; Gu, C.; Jiang, X.; *J. Hazard. Mater.* **2008**, 150, 92.
24. Yu, B.; Zeng, J.; Gong, L.; Yang, X. Q.; Zhang, L.; Chen, X.; *Chinese Science Bulletin* **2008**, 53 (1), 27.
25. <http://agrofit.agricultura.gov.br>, acessada em Julho 2009.
26. Turgut, C.; Gokbulut, C.; Cutright, T. J.; *Environ. Sci. Pollut. Res.* **2009**, 16, 214.
27. <http://www.anvisa.gov.br>, acessada em Julho 2009.
28. Wurl, O.; Obbard, J. P.; *Chemosphere* **2005**, 58, 925.
29. Cheevaporn, V.; Duangkaew, K.; Olan, N. T.; *J. Health Sci.* **2005**, 51, 80.
30. Bayen, S.; Koroleva, E.; Lee, H. K.; Obbard, J. P.; *J. Toxicol. Environ. Health, Part A* **2005**, 68, 151.
31. Schlenk, D.; Sapozhnikova, Y.; Cliff, G.; *Mar. Pollut. Bull.* **2005**, 50, 208.
32. Matuo, Y. K.; Lopes, J. N. C.; Casanova, I. C.; Matuo, T.; Lopes, J. L. C.; *Arch. Environ. Toxicol.* **1992**, 22, 167.
33. Paumgarten, F. J. R.; Cruz, C. M.; Chahoud, I.; Palavinskias, R.; Mathar, W.; *Environ. Res.* **2000**, 88, 293.
34. Heck, M. C.; Santos, S.; Júnior, S. B.; Costabeber, I.; Emanuelli, T.; *Food Chem.* **2007**, 102, 288.
35. Torres, J. P. M.; Lailson-Brito, J.; Saldanha, G. C.; Dorneles, P.; Silva, C. E. A.; Malm, O.; Guimarães, J. R.; Azeredo, A.; Bastos, W. R.; Silva, V. M. F.; Martin, A. R.; Cláudio, L.; Markowitz, S.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2009**, 20, 1175.
36. Kajiwara, N.; Matsuoka, S.; Iwata, H.; Tanabe, S.; Rosas, F. C. W.; Fillmann, G.; Readman, J. W.; *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* **2004**, 46, 124.
37. Oh, J. R.; Choi, S. H.; Yim, U. H.; Shim, W. J.; Kannan, N.; *Mar. Pollut. Bull.* **2005**, 50, 208.
38. Feng, K.; Yu, B. Y.; Ge, D. M.; Wong, M. H.; Wang, X. C.; Cao, Z. H.; *Chemosphere* **2003**, 50, 683.
39. Manirakiza, P.; Covaci, A.; Nizigiymana, L.; Ntakimazi, G.; Schepens, P.; *Environ. Pollut.* **2002**, 117, 447.
40. Laabs, V.; Amelung, W.; Pinto, A. A.; Wantzen, M.; Silva, C. J.; Zech, W.; *J. Environ. Qual.* **2002**, 31, 1636.
41. Miranda, K.; Cunha, M.; Dores, E.; Calheiros, D.; *J. Environ. Sci. Health, Part B*, **2008**, 43, 17.
42. Caldas, E. D.; Coelho, R.; Souza, L. C. K. R.; Silva, S. C.; *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* **1999**, 62, 199.
43. Filho, E. S.; Silva, R. S.; Barreto, H. H.; Inomata, O. N. K.; Lemes, V. R. R.; Kussumi, T. A.; Rocha, S. O. B.; *Rev. Saúde Pública* **2003**, 37, 551.
44. Ueno, D.; Takahashi, S.; Tanaka, H.; Subramanian, A. N.; Fillmann, G.; Nakata, H.; Lam, P. K. S.; Zheng, J.; Mughtar, M.; Prudente, M.; Chung, K. H.; Tanabe, S.; *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* **2003**, 45, 378.

45. Yogui, G. T.; Santos, M. C. O.; Montone, R. C.; *Sci. Total Environ.* **2003**, 312, 67.
46. Zinovyev, S. S.; Shinkova, N. A.; Perosa, A.; Tundo, P.; *Appl. Catal., B* **2005**, 55, 39.
47. Piechocki, W.; Gryglewicz, G.; Gryglewicz, S.; *J. Hazard. Mater.* **2009**, 163, 1397.
48. Wafo, W.; Coen, S.; Bruschini-Chircop, C.; Perichaud, A.; Rossi, C.; *Analisis*, **1997**, 25, 230.
49. Chuang, F. W.; Larson, R. A.; Wessman, M. S.; *Environ. Sci. Technol.* **1995**, 29, 2460.
50. Tian, H.; Li, J.; Mu, Z.; Li, L.; Hao, Z.; *Sep. Purif. Technol.* **2009**, 66, 84.
51. Urbno, F. J.; Marinas, J. M.; *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2001**, 173, 329.
52. Morales, J.; Hutcheson, R.; Cheng, I. F.; *J. Hazard. Mater.* **2002**, 90, 97.
53. Grittini, C.; Malcomson, M.; Fernando, Q.; Korte, N.; *Environ. Sci. Technol.* **1995**, 29, 2898.
54. Sayles, G. D.; You, G.; Wang, M.; Kupferle, M. J.; *Environ. Sci. Technol.* **1997**, 31, 3448.
55. Doyle, J. G.; Miles, T.; Parker, E.; Cheng, I. F.; *Microchem. J.* **1998**, 60, 290.
56. Engelmann, M.; Cheng, I. F.; *LCGC* **2000**, 18, 154.
57. Engelmann, M. D.; Doyle, J. G.; Cheng, I. F.; *Chemosphere* **2001**, 43, 195.
58. Engelmann, M. D.; Hutcheson, R.; Henschied, K.; Neal, R.; Cheng, I. F.; *Microchem. J.* **2003**, 74, 19.
59. Gautam, S.; Suresh, S.; *J. Colloid Interface Sci.* **2006**, 304, 144.
60. Monguchi, Y.; Kume, A.; Sajiki, H.; *Tetrahedron* **2006**, 62, 8384.
61. Ukisu, Y.; *J. Hazard. Mater.* **2008**, 152, 287.
62. Kume, A.; Monguchi, Y.; Hattori, K.; Nagase, H.; Sajiki, H.; *Appl. Catal., B* **2008**, 81, 274.
63. Agarwal, S.; Al-Abed, S. R.; Dionysiou, D. D.; *Environ. Sci. Technol.* **2007**, 41, 3722.
64. Skoog, D. A.; West, D. M.; Holler, F. J.; Crouch, S. R.; *Fundamentos de Química Analítica*, Pioneira Thomson Learning: São Paulo, **2006**.
65. Wang, J.; *Analytical Electrochemistry*. New York: Vch, **1994**. 198p.
66. Willard, H. H.; *Instrumental Methods of Analysis*. 7ed. Belmont: Wadsworth, **1997**. 875p
67. Dahmen, E. A. M. F.; *Electroanalysis: Theory and applications in aqueous and nonaqueous media and in automated chemical control*. Amsterdam: Elsevier, **1986**. 383p.
68. Galli, A.; Souza, D.; Garbellini, G. S.; Coutinho, C. F. B.; Mazo, L. H.; Avaca, L. A.; Machado, S. A. S.; *Quim. Nova* **2006**, 29, 105.
69. Gioia, S. M. C. L.; Pimentel, M. M.; Tessler, M.; Dantas, E. L.; Campos, J. E. G.; Guimarães, E. M.; Maruoka, M. T. S.; Nascimento, E. L. C.; *Sci. Total Environ.* **2006**, 356, 125.

70. Nardelli V, Palermo C, Centonze D.; *J Chromatogr A*. **2004**, 1034, 33.
71. Miller, J. C.; Miller, J. N.; *Statistics for Analytical Chemistry*, 5^a ed., Ellis Horwood Series in Analytical Chemistry, **1989**.

Anexo A

Estrela, M. A. A.; Souza, J. R.; Dórea, J. G.; Determinação de DDT utilizando a Potenciometria com Eletrodo Íon Seletivo para Cloreto. **30ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química**, Águas de Lindóia, SP, maio de 2007.

Determinação de DDT utilizando a Potenciometria com Eletrodo Íon Seletivo para Cloreto.

Maria Amélia Albergaria Estrela¹ (PG)*, José Garrofe Dórea¹ (PQ) e Jurandir Rodrigues de Souza¹ (PQ) amelia@unb.br

1 - UnB – IQ – Grupo de Química Analítica e Ambiental - Laboratório de Química Analítica e Ambiental – CP 4394 – CEP 70.919-970 – Brasília - D.F.

Palavras Chave: DDT, Pd, Mg, cloreto, potenciometria.

Introdução

Pesticidas organoclorados foram amplamente utilizados na agropecuária e em programas de saúde pública devido ao baixo custo e elevada eficiência. Possuem elevada lipossolubilidade e grande estabilidade química, podendo assim acumular-se na cadeia alimentar e no tecido adiposo. Atualmente são proibidos para uso agrícola na maioria dos países, entretanto, em alguns outros, são ainda utilizados para controle de vetores de doenças. Apesar de banidos como agrotóxicos, sua alta persistência no meio ambiente e seu amplo uso após a Segunda Guerra Mundial fazem que resíduos de seus metabólitos estejam ainda presentes em muitos organismos. De modo geral, as análises de resíduos de pesticidas constituem-se em processos comumente trabalhosos e que demandam muito tempo. Apesar da maior sensibilidade das técnicas cromatográficas modernas, essas análises ainda são muito demoradas e caras. É desejável ter métodos simples e rápidos para detectar a presença de pesticidas em tecidos adiposos. A quantificação de halogênio em pesticidas acumulados em matrizes biológicas pode ser usada para prever a contaminação ambiental.

Metodologias para a mineralização de compostos organoclorados têm sido desenvolvidas e a utilização de sistemas bimetálicos estudada na tentativa de alcançar uma rápida e completa desalogenação de DDT para produzir compostos menos tóxicos¹.

O presente trabalho tem como objetivo determinar cloreto de pesticidas por meio de uma reação de desalogenação. Um dos produtos formados, o íon cloreto, é quantificado por Potenciometria com eletrodo Íon seletivo.



Figura 1: Fotografia do pión usado.

Resultados e Discussão

A reação de desalogenação do DDT ocorre em temperatura ambiente sobre a superfície de um sistema bimetálico Pd/Mg em meio acetona/água (1:1) contendo DDT. Para uma concentração de DDT conhecida verificou-se o rendimento da reação em relação ao tempo e à porcentagem p/p de Pd⁰ depositado sobre as partículas de magnésio. Os resultados são apresentados na tabela 1.

Tabela 1: Condições experimentais e recuperação da reação de desalogenação do DDT. T = 25°C; H₂O/Acetona (1:1).

Exp. Nº	DDT (µg)	% catalisador	Tempo de reação (min)	Recuperação %
1	100	0,27	30	100
2	100	0,27	20	100
3	100	0,27	10	100
4	100	0,05	10	80
5	100	0,1	10	80

Conclusões

Conclui-se que as melhores condições para a reação são meio acetona/água (1:1) contendo DDT reagindo com 0,25 g de um sistema 0,27% Pd/Mg em temperatura ambiente por 10 minutos. Nos resultados das análises de soluções padrão de DDT observou-se uma média de recuperação de 100%.

Agradecimentos

UnB – FAPDF – FINATEC

¹ Engelman, M. D., Doyle, J. G., Cheng, I. F. Chemosphere. **2001**, 43 , 195-198.

Anexo B

Anexo B: Referências completas

1. Yogui, G. T.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade de São Paulo, Brasil, **2002**.
2. Smith, A. G.; Gangolli, S. D.; **2002**. Organochlorine Chemicals in Sea Food: occurrence and health concerns. *Food and Chemical Toxicology*, *40*, 767-779.
3. Vieira, E. D. R.; Torres, J. P. M.; Malm, O.; **2001**. DDT Environmental Persistence from Its Use in a Vector Control Program: A Case Study. *Environmental Research Section A.*, *86*, 174-182.
4. Fisk, A. T.; Stern, G. A.; Hobson, K. A.; Strachan, W. J.; Loewen, M. D.; Norstrom, R. J.; **2001**. Persistent Organic Pollutants (POPs) in a Small, Herbivorous, Arctic Marine Zooplankton (*Calanus hyperboreus*): Trends from April to July and the Influence of Lipids and Trophic Transfer. *Marine Pollution Bulletin*, *43*, 93-101.
5. Sarcinelli, P. N.; Pereira, A. C. S.; Mesquita, S. A.; Oliveira-Silva, J. J.; Meyer, A.; Menezes, M. A. C.; Alves, S. R.; Mattos, R. C. O. C.; Moreira, J. C.; Wolff, M.; **2003**. Dietary and reproductive determinants of plasma organochlorine levels in pregnant women in Rio de Janeiro. *Environmental Research*, *91*, 143-150.
6. Fernícola, N. A. G. G.; Oliveira, S. S.; *Poluentes Orgânicos Persistentes: POPs*, Centro de Recursos Ambientais: Salvador, **2002**.
7. D'Amato, C.; Torres, J. P. M.; Malm, O.; **2002**. DDT (*Dicloro Difenil Tricloroetano*): *Toxicidade e Contaminação Ambiental – Uma Revisão*. *Química Nova.* , *25*, 995-1002.
8. Barbosa, L. C. A.; *Os pesticidas, o homem e o meio ambiente*, Editora UFV: Viçosa, **2004**.
9. Stoppelli, L. M. B. S.; Magalhães, C. P.; **2005**. Saúde e segurança alimentar: a questão dos agrotóxicos. *Ciência e Saúde Coletiva*, *10* (sup), 91-100.
10. [WHO] World Health Organization. *Environmental Health Criteria 83: DDT and its derivatives – environmental aspects*. Geneva, **1989**.
11. Dorea, J. G.; Cruz-Granja, A. C.; Lacayo-Romero, M. L.; Leal, J. C.; **2001**. Perinatal Metabolism of Dichlorodiphenyldichloroethylene in Nicaraguan Mothers. *Environmental Research Section A*, *86*, 229-237.
12. Eskenazi, B.; Chevrier, J.; Rosas, L. G.; Anderson, H. A.; Bornman, H.; Chen, A.; Cohn, B. A.; Jager, C.; Henshel, D. S.; Leipzig, F.; Leipzig, J. S.; Lorenz, E. C.; Snedeker, S. M.; Stapleton, D.; **2009**. The Pine River Statement: Human Health consequences of DDT use. *Environmental Health Perspectives*, *117*, 1359-1367.
13. Villa, R. D.; Dores, E. F. G. C.; Carbo, L.; Cunha, M. L. F.; **2006**. Dissipation of DDT in a heavily contaminated soil in Mato Grosso, Brazil. *Chemosphere*, *64*, 549-554.

14. Gautam, S. K.; Suresh, S.; **2007**. Studies on dechlorination of DDT (1,1,1-trichloro-2,2-bis(4-chlorophenyl)ethane) using magnesium/palladium bimetallic system. *Journal of Hazardous Materials B*, 139, 146-153.
15. Torres, J. P. M.; Pfeifer, W. C.; Markowitz, S.; Pause, R.; Malm, o.; Japenga, J.; **2002**. Dichlorodiphenyltrichloroethane in soil, river sediment, and fish in the Amazon in Brazil. *Environmental Research Section A*, 88, 134-139.
16. Rattner, B. A.; **2009**. History of wildlife toxicology. *Ecotoxicology*, 18, 773-783.
17. Barriada-Pereira, M.; Gonzáles-Castro, M. J.; Muniategui-Lorenzo, S.; López-Mahía, P.; Prada-Rodrigues, D.; Fernández-Fernández, E.; **2005**. Organochlorine pesticides accumulation and degradation products in vegetation samples of a contaminated area in Galicia (NW Spain). *Chemosphere*, 58, 1571-1578.
18. Almeida, F. V.; Centeno, A. J.; Bisinoti, M. C.; Jardim, W. F.; **2007**. Substâncias Tóxicas Persistentes (STP) no Brasil. *Quimica Nova*, 30 (8), 1976-1985.
19. Grisolia, C. K.; *Agrotóxicos – mutações, câncer e reprodução*, Editora Universidade de Brasília: Brasília, **2005**.
20. UNEP (2008) Global status of DDT and its alternatives for use in vector control to prevent disease. UNEP/POPS/DDTBP. 1/2/2008.
21. Qiu, X.; Zhu, T.; Yao, B.; Hu, J.; Hu, S.; **2005**. Contribution of dicofol to the current DDT pollution in China. *Environmental Science and Technology*, 39, 4385-4390.
22. Hoekstra, P. F.; Burnison, B. K.; Garrison, A. W.; Neheli, T.; Muir, D. C. G.; **2006**. Estrogenic activity of dicofol with the human estrogen receptor: Isomer- and enantiomer- specific implications. *Chemosphere*, 64, 174-177.
23. Yang, X.; Wang, S.; Bian, Y.; Chen, F.; Yu, G.; Gu, C.; Jiang, X.; **2008**. Dicofol application resulted in high DDT residue in cotton fields from northern Jiangsu province, China. *Journal of Hazardous Materials*, 150, 92-98.
24. Yu, B.; Zeng, J.; Gong, L.; Yang, X. Q.; Zhang, L.; Chen, X.; **2008**. Photocatalytic degradation investigation of dicofol. *Chinese Science Bulletin*, 53 (1), 27-32.
25. <http://agrofit.agricultura.gov.br>, acessada em Julho 2009.
26. Turgut, C.; Gokbulut, C.; Cutright, T. J.; **2009**. Contents and sources of DDT impurities in dicofol formulations in Turkey. *Environmental Science Pollution Research*, 16, 214-217.
27. <http://www.anvisa.gov.br>, acessada em Julho 2009.
28. Wurl, O.; Obbard, J. P.; **2005**. Organochlorine pesticides, polychlorinated biphenyls and polybrominated diphenyl ethers in Singapore's coastal marine sediments. *Chemosphere*, 58, 925-933.
29. Cheevaporn, V.; Duangkaew, K.; Olan, N. T.; **2005**. Environmental Occurrence of Organochlorines in the East Coast of Thailand. *Journal of Health Science*, 51, 80-88.

30. Bayen, S.; Koroleva, E.; Lee, H. K.; Obbard, J. P.; **2005**. Persistent Organic Pollutants and Heavy Metals in Typical Seafoods Consumed in Singapore. *Journal of Toxicology and Environmental Health, Part A*, 68, 151-166.
31. Schlenk, D.; Sapozhnikova, Y.; Cliff, G.; **2005**. Incidence of organochlorine pesticides in muscle and liver tissues of South American great white sharks *Carcharodon carcharias*. *Marine Pollution Bulletin*, 50, 208-236.
32. Matuo, Y. K.; Lopes, J. N. C.; Casanova, I. C.; Matuo, T.; Lopes, J. L. C.; **1992**. Organochlorine Pesticide Residues in Human Milk in the Ribeirão Preto Region, State of São Paulo, Brazil. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 22, 167-175.
33. Paumgarten, F. J. R.; Cruz, C. M.; Chahoud, I.; Palavinskas, R.; Mathar, W.; **2000**. PCDDs, PCDFs, PCBs, and Other Organochlorine Compounds in Human Milk from Rio de Janeiro, Brazil. *Environmental Research Section A*, 88, 293-297.
34. Heck, M. C.; Santos, S.; Júnior, S. B.; Costabeber, I.; Emanuelli, T.; **2007**. Estimation of children exposure to organochlorine compounds through milk in Rio Grande do Sul, Brazil. *Food Chemistry*, 102, 288-294.
35. Torres, J. P. M.; Lailson-Brito, J.; Saldanha, G. C.; Dorneles, P.; Silva, C. E. A.; Malm, O.; Guimarães, J. R.; Azeredo, A.; Bastos, W. R.; Silva, V. M. F.; Martin, A. R.; Cláudio, L.; Markowitz, S.; **2009**. Persistent Toxic Substances in the Brazilian Amazon: contamination of Man and the Environment. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 20, 1175-1179.
36. Kajiwara, N.; Matsuoka, S.; Iwata, H.; Tanabe, S.; Rosas, F. C. W.; Fillmann, G.; Readman, J. W.; **2004**. Contamination by Persistent Organochlorines in Cetaceans Incidentally Caught Along Brazilian Coastal Waters. *Archives Environmental Contamination and Toxicology*, 46, 124-134.
37. Oh, J. R.; Choi, S. H.; Yim, U. H.; Shim, W. J.; Kannan, N.; **2005**. A preliminary report of persistent organochlorine pollutants in the Yellow Sea. *Marine Pollution Bulletin*, 50, 208-236.
38. Feng, K.; Yu, B. Y.; Ge, D. M.; Wong, M. H.; Wang, X. C.; Cao, Z. H.; **2003**. Organochlorine pesticide (DDT and HCH) residues in the Taihu Lake Region and its movement in soil-water system I. Field survey of DDT and HCH residues in ecosystem of the region. *Chemosphere*, 50, 683-687.
39. Manirakiza, P.; Covaci, A.; Nizigiyimana, L.; Ntakimazi, G.; Schepens, P.; **2002**. Persistent chlorinated pesticides and polychlorinated biphenyls in selected fish species from Lake Tanganyika, Burundi, Africa. *Environmental Pollution*, 117, 447-455.
40. Laabs, V.; Amelung, W.; Pinto, A. A.; Wantzen, M.; Silva, C. J.; Zech, W.; **2002**. Pesticides in Surface Water, Sediment, and Rainfall of the Northeastern Pantanal Basin, Brazil. *Journal of Environmental Quality*, 31, 1636-1648.
41. Miranda, K.; Cunha, M.; Dores, E.; Calheiros, D.; **2008**. Pesticide residues in river sediments from the Pantanal Wetland, Brazil. *Journal of Environmental*

- Science & Health, Part B - Pesticides, Food Contaminants, & Agricultural Wastes*, 43, 717-722.
42. Caldas, E. D.; Coelho, R.; Souza, L. C. K. R.; Silva, S. C.; **1999**. Organochlorine Pesticides in Water, Sediment, and Fish of Paranoá Lake of Brasília, Brazil. *Bulletim of Environmental Contamination and Toxicology*, 62, 199-206.
 43. Filho, E. S.; Silva, R. S.; Barreto, H. H.; Inomata, O. N. K.; Lemes, V. R. R.; Kussumi, T. A.; Rocha, S. O. B.; **2003**. Grau de exposição a praguicidas organoclorados em moradores de aterro a céu aberto. *Revista de Saúde Pública*, 37, 55-522.
 44. Ueno, D.; Takahashi, S.; Tanaka, H.; Subramanian, A. N.; Fillmann, G.; Nakata, H.; Lam, P. K. S.; Zheng, J.; Muchtar, M.; Prudente, M.; Chung, K. H.; Tanabe, S.; **2003**. Global Pollution Monitoring of PCBs and Organochlorine Pesticides Using Skipjack Tuna as a Bioindicator. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 45, 378-389.
 45. Yogui, G. T.; Santos, M. C. O.; Montone, R. C.; **2003**. Chlorinated and polychlorinated biphenyls in marine tucuxi dolphins (*Sotalia fluviatilis*) from the Cananéia estuary, southeastern Brazil. *The Science of the Total Environment*, 312, 67-78.
 46. Zinovyev, S. S.; Shinkova, N. A.; Perosa, A.; Tundo, P.; **2005**. Liquid phase hydrodechlorination of dieldrin and DDT over Pd/C and Raney-Ni. *Applied Catalysis, B*, 55, 39-48.
 47. Piechocki, W.; Gryglewicz, G.; Gryglewicz, S.; **2009**. Hydrodechlorination of DDT and chloroalkanes over carbon-supported Ni-Mo catalyst. *Journal of Hazardous Materials*, 163, 139-1402.
 48. Wafo, W.; Coen, S.; Bruschini-Chircop, C.; Perichaud, A.; Rossi, C.; **1997**. Palladium-catalyzed dechlorination of polychlorobiphenyls: a study of the kinetic mechanism. *Analisis*, 25, 230-236.
 49. Chuang, F. W.; Larson, R. A.; Wessman, M. S.; **1995**. Zero-Valent Iron-Promoted Dechlorination of Polychlorinated Biphenyls. *Environmental Science and Technology*, 29, 2460-2463.
 50. Tian, H.; Li, J.; Mu, Z.; Li, L.; Hao, Z.; **2009**. Effect of pH on DDT degradation in aqueous solution using bimetallic Ni/Fe nanoparticles. *Separation and Purification Technology*, 66, 84-89.
 51. Urbano, F. J.; Marinas, J. M.; **2001**. Hydrogenolysis of organohalogen compounds over palladium supported catalysts. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 173, 329-345.
 52. Morales, J.; Hutcheson, R.; Cheng, I. F.; **2002**. Dechlorination of chlorinated phenols by catalyzed and uncatalyzed Fe(0) and Mg(0) particles. *Journal of Hazardous Materials*, 90, 97-108.
 53. Grittini, C.; Malcomson, M.; Fernando, Q.; Korte, N.; **1995**. Rapid Dechlorination of Polychlorinated Biphenyls on the surface of a Pd/Fe Bimetallic System. *Environmental Science and Technology*, 29, 2898-2900.

54. Sayles, G. D.; You, G.; Wang, M.; Kupferle, M. J.; **1997**. DDT, DDD, and DDE Dechlorination by Zero-Valent Iron. *Environmental Science & Technology*, *31*, 3448-3454.
55. Doyle, J. G.; Miles, T.; Parker, E.; Cheng, I. F.; **1998**. Quantification of Total Polychlorinated Biphenyl by Dechlorination to Biphenyl by Pd/Fe and Pd/Mg Bimetallic Particles. *Microchemical Journal*, *60*, 290-295.
56. Engelmann, M.; Cheng, I.; F.; **2000**. Total polychlorinated biphenyl quantification by rapid dechlorination under mild conditions. *LCGC North America*, *18*, 154.
57. Engelmann, M. D.; Doyle, J. G.; Cheng, I. F.; **2001**. The complete dechlorination of DDT by magnesium/palladium bimetallic particles. *Chemosphere*, *43*, 195-198.
58. Engelmann, M. D.; Hutcheson, R.; Henschied, K.; Neal, R.; Cheng, I. F.; **2003**. Simultaneous determination of total polychlorinated biphenyl and dichlorodiphenyltrichloroethane (DDT) by dechlorination with Fe/Pd and Mg/Pd bimetallic particles and flame ionization detection gas chromatography. *Microchemical Journal*, *74*, 19-25.
59. Gautam, S.; Suresh, S.; **2006**. Dechlorination of DDT, DDD and DDE in soil (slurry) phase using magnesium/palladium system. *Journal of Colloid Interface Science*, *304*, 144-151.
60. Monguchi, Y.; Kume, A.; Sajiki, H.; **2006**. Facile and catalytic degradation method of DDT using Pd/C-Et₃N system under ambient pressure and temperature. *Tetrahedron*, *62*, 8384-8392.
61. Ukisu, Y.; **2008**. Complete Dechlorination of DDT and its metabolites in alcohol mixture using NaOH and Pd/C-catalyst. *Journal of Hazardous Materials*, *152*, 287-292.
62. Kume, A.; Monguchi, Y.; Hattori, K.; Nagase, H.; Sajiki, H.; **2008**. Pd/C-catalyzed practical degradation of PCBs at room temperature. *Applied Catalysis B: Environmental*, *81*, 274-282.
63. Agarwal, S.; Al-Abed, S. R.; Dionysiou, D. D.; **2007**. Enhanced Corrosion-Based Pd/Mg Bimetallic System for Dechlorination of PCBs. *Environmental Science & Technology*, *41*, 3722-3727.
64. Skoog, D. A.; West, D. M.; Holler, F. J.; Crouch, S. R.; *Fundamentos de Química Analítica*, Pioneira Thomson Learning: São Paulo, **2006**.
65. Wang, J.; *Analytical Electrochemistry*. New York: Vch, **1994**. 198p.
66. Willard, H. H.; *Instrumental Methods of Analysis*. 7ed. Belmont: Wadsworth, **1997**. 875p
67. Dahmen, E. A. M. F.; *Electroanalysis: Theory and applications in aqueous and nonaqueous media and in automated chemical control*. Amsterdam: Elsevier, **1986**. 383p.
68. Galli, A.; Souza, D.; Garbellini, G. S.; Coutinho, C. F. B.; Mazo, L. H.; Avaca, L. A.; Machado, S. A. S.; **2006**. Utilização de técnicas eletroanalíticas na determinação de pesticidas em alimentos. *Química Nova*, *29*, 105-112.

69. Gioia, S. M. C. L.; Pimentel, M. M.; Tessler, M.; Dantas, E. L.; Campos, J. E. G.; Guimarães, E. M.; Maruoka, M. T. S.; Nascimento, E. L. C.; **2006**. Sources of anthropogenic lead in sediments from an artificial lake in Brasilia-central Brazil. *Science of the Total Environment*, 356, 125-142.
70. Nardelli V, Palermo C, Centonze D.; **2004**. Rapid multiresidue extraction method of organochlorinated pesticides from fish feed. *Journal of Chromatography A*, 1034, 33-40.
71. Miller, J. C.; Miller, J. N.; *Statistics for Analytical Chemistry*, 5^a ed., Ellis Horwood Series in Analytical Chemistry, **1989**.

Anexo C

Indirect Determination of Dichlorodiphenyltrichloroethane (DDT) After Dechlorination with Magnesium/Palladium Bimetallic Particles and Potentiometric Measurements

Maria Amélia A. Estrela · Jurandir R. SouzaDe ·
Sílvia C. L. Dias · José G. Dórea

Received: 6 October 2009 / Accepted: 7 April 2010
© Springer Science+Business Media, LLC 2010

Abstract Determination of chlorine ions of pesticides was performed after dechlorination reaction using a palladium/magnesium system. Chlorine ions were quantified by potentiometry with ion-specific electrode. Rates of dechlorination of 100 µg of DDT as a function of reaction time and percent (wt/wt) of palladium deposited on the magnesium particles were determined. The best reaction conditions to DDT dechlorination were achieved with an acetone/water (1:1) solution and DDT reaction with a 0.27% (wt/wt) palladium/magnesium bimetallic system at room temperature for 10 min. The detection limit was of 0.24 µg/mL. This low cost method showed an efficiency of 92% in determining chlorine ions derived from DDT, it is fast, requiring no specialized laboratory equipment.

Keywords DDT · Bimetallic particles · Potentiometry

DDT is highly stable, lipophilic and bioaccumulative in animal and human food webs. Although the production and use of DDT has been banned for some decades in most countries, it still can be used in sanitation programs to combat vectors that transmit diseases (Manirakiza et al. 2002; Dorea et al. 2001). This has led governments and researchers to be concerned with its presence in the environment (Caldas et al. 1999).

Specific and sensitive procedures for many chlorinated insecticides are available, but they are expensive and time consuming. The purpose of this study is to evaluate DDT residues using an analytical procedure requiring no specialized equipment. An emerging technology is the use of bimetallic systems for the dechlorination of pollutants (Doyle et al. 1998; Engelmann et al. 2003; Kume et al. 2008; He et al. 2009), and there are already many studies in literature indicating the success of this technology with compounds such as DDT (Zinovyev et al. 2005; Ukisu 2008; Piechocki et al. 2009; Tian et al. 2009). The use of magnesium/palladium bimetallic particles for dechlorination of DDT has been studied by many scientists in an attempt to remediate this pollutant under natural environmental conditions (Gautam and Suresh 2007). The method is based on the reduction potential of magnesium metal coupled with the catalytic activity of small amounts of palladium. This system reduces the chlorinated organic compound to its hydrocarbon skeleton and chlorine ions (Gautam and Suresh 2006, 2007; Engelmann et al. 2001). In this study, we propose a methodology for the indirect determination of DDT after dechlorination catalyzed by bimetallic particles of Pd/Mg using potentiometry with ion selective electrode for chloride.

M. A. A. Estrela · J. R. SouzaDe (✉)
Laboratório de Química Analítica e Ambiental, Instituto de
Química, Universidade de Brasília, P.O. 4478, Brasília,
DF 70.904-970, Brazil
e-mail: rodsouza@unb.br

M. A. A. Estrela
e-mail: amelia@unb.br

S. C. L. Dias
Laboratório de Catálise, Instituto de Química, Universidade de
Brasília, P.O. 4478, Brasília, DF 70.904-970, Brazil
e-mail: scdias@unb.br

J. G. Dórea
Departamento de Nutrição, Faculdade de Ciências da Saúde,
Universidade de Brasília, Brasília, DF, Brazil
e-mail: dorea@rudah.com.br